

**О. М. Сабадаш\*****ПАЙКА АЛЮМИНИЯ ПРИПОЯМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКТИВНЫХ ФЛЮСОВ**

Исследованы процессы пайки алюминия с применением оловянных припоев и флюсов, содержащих активаторы — комплексные тетрафторбораты (ТФБ) металлов с азотсодержащими основаниями. Показано, что синтезированные комплексные ТФБ свинца, цинка, кадмия с бензотриазолом и морфолином при взаимодействии с алюминием образуют на его поверхности покрытие из металла-комплексобразователя, которое улучшает растекание и заполнение припоем капиллярного зазора. Пайка с использованием разработанных флюсов обеспечивает высокие свойства соединений.

***Введение***

Легкоплавкие припои (сплавы на основе олова, кадмия, свинца и цинка) не смачивают алюминий из-за наличия прочного и плотного оксида на его поверхности. При термической активации процессов химического взаимодействия и массопереноса в системе припой—алюминий в интервале температур 200—450 °С для разрушения оксида  $Al_2O_3$  часто используют реактивные низкотемпературные флюсы. Восстановленные алюминием из флюсов металлы активируют поверхность паяемого материала и легируют припой, а химические соединения, диссоциирующие при температуре пайки, могут создавать газовую среду, способную восстанавливать оксид и защищать паяный шов от окисления [1—3]. Необходимыми компонентами неорганических реактивных флюсов являются солевые смеси хлоридов аммония, олова, цинка [4—6], бромида висмута [7] с активными добавками фторидов калия и алюминия [8—10]. Слой осажденного металла служит покрытием и способствует повышению прочностных и коррозионных свойств паяных соединений. Однако пайка алюминия с применением галогенидных флюсов приводит к загрязнению атмосферы токсичными  $AlCl_3$  и  $AlBr_3$  и их коррозионно-активными остатками, которые необходимо тщательно удалять.

Возможность восстановления металлов: олова, цинка, кадмия, свинца, висмута из активаторов органических реактивных флюсов (галогенидов [11, 12] и тетрафторборатов (ТФБ) [13—15]) на поверхности алюминия определяется активностью металлов для этих условий. Эффективность ТФБ флюсов на основе органических соединений (амино- или многоатомные спирты, органические кислоты) при пайке алюминия обусловлена способностью газообразного трифторида бора ( $BF_3$ ) восстанавливать его оксид [16] и осаждать на паяемую поверхность алюминия металл в виде тонкого слоя [3]. Флюсы на основе амино- и многоатомных спиртов и их остатки после пайки слабо коррозионно-активны, однако они менее активны и термостойкие при пайке по сравнению с хлоридно-фторидными флюсами. Самопроизвольное вос-

\* О. М. Сабадаш — младший научный сотрудник, Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев.

становление металлов и осаждение на поверхности алюминия происходит при температуре 240—300 °С, что значительно выше температуры 100—160 °С начала термического разложения большинства ТФБ металлов [17, 18] и аминов [19]. В условиях пайки паяльником (горелкой) припой распределяется только по поверхности, поскольку газообразные продукты разложения этих химических соединений препятствуют его проникновению в капиллярный зазор. Поэтому ТФБ флюсы используют для предварительного нанесения слоя припоя на поверхность алюминия и последующей пайки по облуженному слою.

Степень химического взаимодействия с алюминием и термостойкость активаторов флюсов определяют технологическую совместимость флюсов с припоями разного состава, температурный интервал пайки и свойства паяных соединений. Для совершенствования составов низкотемпературных флюсов для пайки алюминия используют в качестве активаторов некоррозионно-активные и термостойкие ТФБ металлы с органическими азотсодержащими основаниями.

Настоящая работа посвящена исследованию эффективности нового класса активаторов — ТФБ с азотсодержащими основаниями: бензтриазол (БТА), бензимидазол (БИА), морфолин (Mr), бензиламин (БА), трет-бутиламин (тр-БА), пиперидин (ПП) и комплексных ТФБ Pb(II), Zn(II), Cd(II) с азотсодержащими основаниями БТА и Mr в составе низкотемпературных флюсов при пайке алюминия легкоплавкими припоями на основе олова.

### *Методика исследований*

#### *Свойства синтезированных комплексных ТФБ и ТФБ металлов с азотсодержащими органическими основаниями*

Комплексные соединения ТФБ металлов получены препаративным синтезом и представляют собой белые порошки, слабо гидролизующиеся на воздухе и ограниченно растворимые в растворителях различной природы. В соответствии с данными элементного, атомно-адсорбционного и титриметрического анализов для ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Mr, БА, тр-БА, ПП определен состав комплекса  $\text{HBF}_4 \cdot \text{L}$  с мольным соотношением  $\text{HBF}_4$  : органический лиганд 1 : 1, а для соединений Pb(II) с БТА и Zn(II), Cd(II) с Mr установлен состав комплекса  $\text{MeL}_2(\text{BF}_4)_2$  с мольным отношением металл : органический лиганд 1 : 2 [20—22].

Для синтезированных комплексных соединений характерны достаточно сложные термохимические процессы, происходящие при нагреве в интервале температур 100—350 °С: плавление, возгонка фтористого водорода и трифторида бора, разложение органического лиганда, окисление продуктов реакции [23, 24]. В табл. 1 и 2 приведены температуры начала разрушения активаторов низкотемпературных флюсов: простых ТФБ металлов, комплексных ТФБ с азотсодержащими органическими основаниями и комплексных ТФБ Zn(II), Cd(II), Pb(II) с азотсодержащими органическими основаниями.

Тетрафторборсодержащие соединения имеют разные интервалы термического разложения: простые ТФБ металлов — 100—160 °С, ТФБ с

Т а б л и ц а 1. Температура начала разложения  $T_{н.р.}$  комплексных ТФБ с различными основаниями [23]

Table 1. Temperature of beginning of decomposition  $T_{b. d.}$  of complex TFB with different bases [23]

Основание	БТА	БИА	Мг	БА	Тр-БА	ПП
$pK\alpha^*$	1,61	5,50	8,33	9,33	10,78	11,12
$T_{кип}$ лиганда, °С [22]	201—204	172	128,9	184,5	44,5	106
$T_{н.р.}$ $HF_4 \cdot L$ , °С	130	145	290	120	220	200

\* $pK\alpha$  — модуль показателя степени константы ионизации кислоты.

Т а б л и ц а 2. Температура начала разложения простых и комплексных ТФБ металлов с различными основаниями [18, 20, 23, 24]

Table 2. Temperature of beginning of decomposition of simple and complex TFB of metals with different bases [18, 20, 23, 24]

ТФБ металлов, лиганд	Температура кипения, лиганда, °С	Металл-комплексобразователь		
		Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
$MeBF_4$ [20]	—	152	160	100
Бензтриазол	201—204	215	140	220
Морфолин	128—130	215	280	300

азотсодержащими основаниями — 120—290 °С, комплексные ТФБ металлов — 140—300 °С. Исследуемые флюсы представляют собой жидкие при комнатной температуре иммерсионные среды: растворитель — амино- и многоатомные спирты, активаторы — термостойкие комплексные ТФБ металлов с азотсодержащими основаниями.

#### *Материалы, образцы, условия пайки*

Пайку алюминия марки 1350 (99,5% Al) по ДСТУ ISO 209-1:2002 проводили в интервале температур 220—320 °С припоями: Sn24Pb5Zn (эвт. с  $T_{пл} = 177$  °С), П200А (Sn10Zn с  $T_{пл} = 199—200$  °С) и флюсами (табл. 3). После химической обработки в 15%-ном растворе NaOH при 65—75 °С, промывки в воде и сушки горячим воздухом плоские (25x25x0,5 мм), тавровые (верхняя — 15x40x0,5 мм и нижняя — 5x40x0,5 мм пластины) и нахлесточные (верхняя — 5x20x0,5 мм и нижняя 25x25x0,5 мм пластины) образцы с навесками из припоя и флюса рас-

Т а б л и ц а 3. Составы низкотемпературных ТФБ флюсов

T a b l e 3. Compositions of low-temperature TFB fluxes

Номер флюса	Флюс	Растворитель	Активатор
1—6	Опытные образцы	Триэтаноламин	$\text{HBF}_4\text{-L, (L)}$ — БТА, БИА, Мг, БА, тр-БА, ПП
7	Ф59А	Триэтаноламин	ТФБ цинка и кадмия
8	ФТФА220	Триэтаноламин	Комплекс свинца с бензтриазолом
9	ФТФА280	Глицерин	Комплексы кадмия и цинка с морфолином

полагали на нагревательной плите и проводили пайку. Активность флюсов оценивали по результатам пяти испытаний для определенной температуры пайки, отдельных составов припоев и флюсов: по фактору растекания припоя и способности формировать паяные соединения. Согласно стандарту JIS Z 3197-1986 (Япония), фактор растекания  $\Phi_p(\%)$  определяется по зависимости  $\Phi_p = (D - H)/D \cdot 100\%$ , где  $D$  — расчетный диаметр сферы, равной по объему пробе испытуемого припоя, мм;  $H$  — высота застывшей капли, измеренная после растекания припоя, мм.

Методом оптической и электронной микроскопии исследовали застывшую каплю припоя на поверхности алюминия после удаления остатков флюса и паяные соединения тавровых и нахлесточных образцов.

### *Результаты и их обсуждение*

#### *Исследование активности флюсов при пайке алюминия*

При пайке алюминия в интервале температур 230—320 °С факторы растекания припоев и свойства паяного соединения существенно отличаются для различных составов ТФБ флюсов (рис. 1, табл. 3). Исследования показали, что на растекание по алюминию припоев с разной системой легирования существенное влияние оказывают термостойкость и состав активных химических соединений во флюсе. Например, фактор растекания для припоя П200А составляет (%): для флюса № 7 (простые ТФБ металлов) — 71,2; для флюса № 1—6 (комплексные ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Мг, БА, тр-БА, ПП) — 61,2—69; для флюса № 8 (комплексные ТФБ Pb(II) с основанием БТА) — 89,1; для флюса № 9 (комплексные ТФБ Zn(II) и Cd(II) с основанием Мг) — 78,8.

В ходе экспериментов также установлено, что припои смачивают верхнюю пластину таврового образца на участке менее 10% ее длины, но не заполняют горизонтальный зазор шириной 0,1—0,5 мм из-за низкой термостойкости активаторов флюсов № 1—7 и образования газообразных продуктов при их разложении.

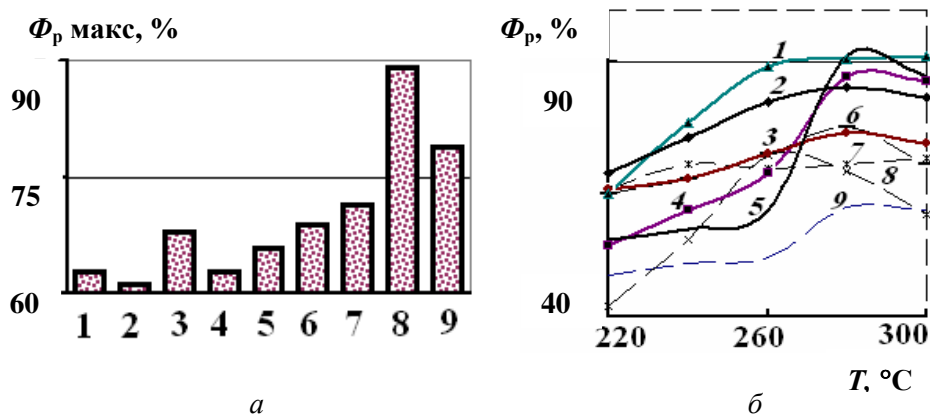


Рис. 1. Фактор растекания  $\Phi_p$  оловянных припоев по алюминию 1350: *a* — П200А, активатор (г-моль/л) от 0,063 до 0,5 во флюсах (1—9, табл. 4),  $T_n = 260—280$  °С; *б* — 1—4 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26]), ФТФА200; 5 — Sn24Pb5Zn, ФТФА280; 6—9 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26], Ф59А, активатор (0,3 г-моль/л)

Fig. 1. Factor of spreading  $F_s$  of tin solders over aluminium 1350: *a* — P200A, activator (g-mole/l) from 0,063 to 2,5 in fluxes (1—9, Table 4),  $T_s = 260—280$  °С; *б* — 1—4 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26]), FTFA200; 5 — Sn24Pb5Zn, FTFA280; 6—9 — Sn10Zn, Sn24Pb5Zn, Sn39Pb [25], Sn25Cd20Zn [26], F59A, activator (0,3 g-mole/l)

В процессе пайки с флюсами № 1—6 образуется фтороводород HF из комплексных ТФБ с азотсодержащими основаниями ( $\text{HBF}_4 \cdot \text{БТА}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{тр-БА}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{ПП}$ ), при их плавлении ( $>120—220$  °С) и разложении ( $>120—290$  °С) —  $\text{HBF}_4 \cdot \text{БИА}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Мг}$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{БА}$ . Как установлено в работах [20, 22], даже при полном разложении комплексных ТФБ Pb(II), Zn(II), Cd(II) с основаниями бензтриазолом и морфолином газ HF не образуется. При этом температурные интервалы активного взаимодействия флюсов № 8 (ФТФА200) и № 9 (ФТФА280) с алюминием больше, чем у флюсов № 1—7, и составляют: 240 °С — нижняя и 280—300 °С — верхняя границы. Трифторид бора может частично поглощаться растворителем.

Флюсы № 8 и 9, содержащие термостойкие комплексные ТФБ металлов с основаниями БТА и Mg, существенно улучшают смачивание припоями алюминия и заполнение капиллярных зазоров. При пайке с ограниченным объемом флюса или с флюсом, не содержащим простые или комплексные ТФБ металлов, восстанавливаемые в контакте с алюминием, а только ТФБ азотсодержащих оснований эффект смачивания припоями паяемого материала проявляется намного слабее.

### Металлографические исследования

Исследования поверхности плоских образцов после пайки методом оптической и электронной микроскопии показали, что при нагреве в результате химического взаимодействия флюса с алюминием на его поверхности образуется покрытие из металла (сплава), осажденного на

поверхности алюминия из соответствующих комплексных ТФБ Pb(II), Zn(II), Cd(II) с основаниями БТА и Мг. Покрытие из металла-комплексобразователя формируется на контактной границе между припоем и алюминием, на поверхности паяемого материала вокруг капли (рис. 2). Максимальная ширина отдельных участков покрытия на алюминии достигает нескольких миллиметров. Характерные области покрытия отличаются по элементному составу и содержат свинец, кадмий и цинк, восстановленные алюминием из соответствующих комплексных ТФБ.

Микрорентгеноспектральным анализом паяных соединений на межфазной границе припой—алюминий выявлены металлы-комплексобразователи, восстановленные при контакте с алюминием из ТФБ флюсов (табл. 4).

При комнатной температуре прочность паяных припоев П200А соединений из алюминия 1350 при испытании на срез составляет 0,4—0,5  $\tau_{ср}$  от прочности алюминия.

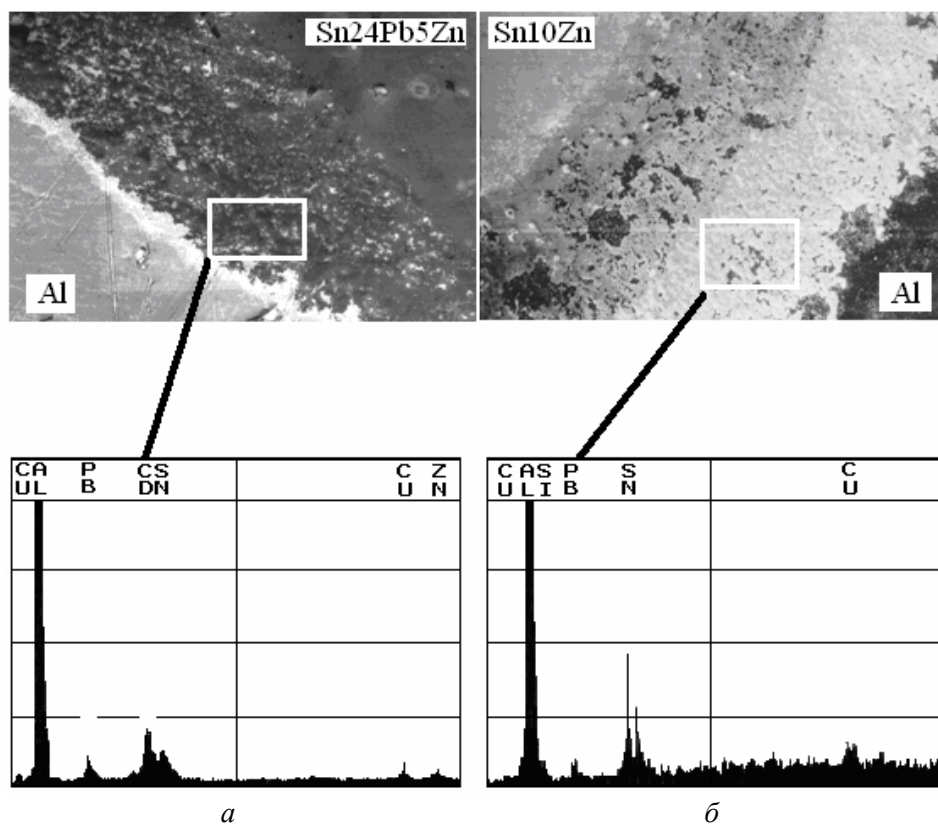


Рис. 2. Результаты анализа (микроскоп JSM-840) участка застывшей капли припоя на поверхности алюминия и спектры элементов покрытия: *a* — припой Sn24Pb5Zn и флюс с комплексным ТФБ Cd(II) с основанием Мг; *б* — припой Sn10Zn и флюс с комплексным ТФБ Pb(II) с основанием БТА

Fig. 2. Results of analysis (microscope JSM-840) of the region with a solidified solder droplet on the surface of aluminium, and spectra of elements of the coating: *a* — solder Sn24Pb5Zn and flux with complex TFB Cd(II) with Mr base; *b* — solder Sn10Zn and flux with complex TFB Pb(II) with BTA base

Т а б л и ц а 4. Количественный анализ элементов (% (мас)) в микрообъемах переходной зоны припой—алюминий при  $T_n = 280\text{ }^\circ\text{C}$

Table 4. Quantitative analysis of elements (% (mass)) in micro volumes of the solder—aluminium transition zone at  $T_s = 280\text{ }^\circ\text{C}$

Припой	Флюс	Sn	Zn	Pb	Cd	Al
П200А Sn10Zn	ФТФА200	94,28	4,48	0,73	—	0,54
П200А Sn10Zn	ФТФА280	94,43	4,91	—	0,12	0,54
Sn24Pb5Zn	Комплекс ТФБ Cd(II) с Mg	72,81	2,93	23,66	0,1	0,50

На основании полученных результатов разработаны флюсы ФТФА200 и ФТФА280 и технология пайки алюминиевой фольги, радиоэлементов систем сигнализации с контактным нагревом паяльником и гермовводов корпуса электронного модуля, опробована ремонтная пайка тонкостенных трубок радиаторов из алюминиевых сплавов при нагреве горячим воздухом или в пламени горелки. Паяные соединения радиоэлементов имеют необходимую электропроводность, алюминиевые корпуса успешно прошли испытания на герметичность при давлении 1 МПа.

#### **Выводы**

В результате исследований установлено, что при химическом взаимодействии флюсов, содержащих активаторы — комплексные ТФБ Zn(II), Cd(II), Pb(II), с алюминием проходят три основных процесса: 1) трифторид бора разрушает оксидную плёнку на поверхности алюминия (выше температуры начала разложения соответствующего комплекса 215—280 °C); 2) в результате реакции алюмотермического восстановления (250—300 °C) металл, входящий в состав комплексного ТФБ, осаждается в виде сплошного металлического покрытия на поверхности алюминия; 3) расплавленный припой смачивает покрытие и растекается по нему под слоем флюса и заполняет капиллярный зазор.

Возможность изменять в широком интервале температуру плавления и начала разложения, а также флюсующую активность таких соединений достигается за счет замены органического лиганда или металла-комплексобразователя. Это позволяет получать оптимальную технологическую совместимость припоев с разными системами легирования с низкотемпературными флюсами и обеспечивать высокое качество паяных соединений из алюминия.

Флюсы, содержащие ТФБ с азотсодержащими основаниями БТА, БИА, Mg, БА, тр-БА, ПП, обладают меньшей флюсующей активностью и пригодны для лужения поверхности алюминия легкоплавкими припоями при контактном нагреве.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси паяння алюмінію з використанням олов'яних припоїв та флюсів, які містять активатори — комплексні тетрафторборати (ТФБ) металів з азотвміщуючими основами. Показано, що синтезовані комплексні ТФБ свинцю, цинку, кадмію з бензтриазолом і морфоліном при взаємодії з алюмінієм створюють на його поверхні покриття з метала-комплексоутворювача, яке покращує розтікання і наповнення припоєм капілярного зазору. Паяння з використанням розроблених флюсів забезпечує високі властивості з'єднань.

1. *Никитинский А. М.* Пайка алюминия и его сплавов. — М.: Машиностроение, 1983. — 192 с.
2. *Лашко Н. Ф., Лашко С. В.* Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1967. — 367 с.
3. *Максимихин Б. А.* Пайка металлов в приборостроении / Под ред. П. И. Петрова. — Л.: ЦБТИ, 1959. — 116 с.
4. *Пат. 3988175 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34.* Soldering flux and method / Rutledge, L. Dewayne, G. T. Ozaki; Bethlehem Steel Co. (США). — Оубл. 26.10.76.
5. *Пат. 4496612 США, МКІ<sup>3</sup> В 05 D 3/04, В 23 К 35/34.* Aqueous flux for hot dip metallizing process / E. James, Mc. Nutt, Robert J. Scott; E. I. Pont de Nemous and Co. (США). — Оубл. 29.01.85.
6. *Пат. 4802932 США, МКІ<sup>4</sup> В 23 К 35/34.* Fluoride-free flux compositions for hot galvanization in aluminum-modified zinc bath / Jeannine Billiet (Бельгия); Dionne & Cantor (США). — Оубл. 07.02.89.
7. *Пат. 3074158 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34.* Flux composition and method of using same to solder aluminum / Walter D. Finnagan (США); Kaiser Aluminum & Chemical Co. (США). — Оубл. 22.01.63.
8. *Пат. 3330028 США, МКІ<sup>3</sup> В 05 D 3/04, В 23 К 35/34.* Soldering flux and method of soldering with same / Charles H. Elbreder (США), Frontenac Mo. (США), D. Berryman, Gail Garner (США); both of Lemay Mo. — Оубл. 11.07.67.
9. *Пат. 2801943 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34.* Composition of matter for soldering aluminum / Meyer L. Freedman (США); Horizons Inc. (США). — Оубл. 06.08.57.
10. *Хрятин В. Е.* Справочник паяльщика. — М.: Машиностроение, 1981. — 348 с.
11. *Пат. 2788303 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34.* Soldering flux / Robert L. Ballard, Donald C. Burch (США); Essex Wire Co. (США). — Оубл. 09.04.57.
12. *Лашко С. В., Лашко Н. Ф.* Пайка металлов. — М.: Машиностроение, 1988. — 376 с.
13. *Справочник по пайке* / Под ред. И. Е. Петрунина. — М.: Машиностроение, 2003. — 480 с.
14. *Пат. 22286298 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34.* Aluminum soldering flux / Mike E. Miller (США); Aluminum Company of America (США). — Оубл. 16.06.42.
15. *Пат. 3655461 США, МКІ<sup>2</sup> В 23 К 35/34; В 23 К 35/36.* Flux for aluminum soldering / Rutledge, L. Dewayne, G. T. Ozaki; (США); Sanyo Electric Works Ltd. (США). — Оубл. 26.10.76.
16. *Рысс И. Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Гостехнаучиздат, 1956. — 718 с.
17. *Островская Т. В.* Химические превращения кристаллогидратов гексафтор-силикатов и тетрафторборатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Fe, Co, Ni и фторидов группы Fe при нагревании: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Пермь: Пермский политехн. ин-т, 1970. — 17 с.
18. *Островская Т. В., Азмирова С. А.* Химические превращения тетрафторборатов магния, кальция, стронция, цинка и кадмия при нагревании // Журн. неорган. химии. — 1970. — 15, № 3. — С. 657—660.



19. *Справочник химика*. Основные свойства неорганических и органических соединений. Т. 2. — Л.: Химия, 1971. — 1168 с.
20. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Щербакова Т. М. Комплексные тетрафторбораты меди (II) и цинка (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Журн. неорганической химии. — 1993. — **38**, № 2. — С. 273—275.
21. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Комплексные тетрафторбораты свинца (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Укр. хим. журн. — 2000. — **66**, № 6. — С. 88—92.
22. Чеботарёв А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Синтез и физико-химические свойства комплексных тетрафторборатов цинка (II) и кадмия (II) с азотсодержащими органическими основаниями // Там же. — 2000. — **66**, № 8. — С. 81—86.
23. Хорунов В. Ф., Самойленко В. Г., Чеботарев А. Н. и др. Тетрафторборатные флюсы для низкотемпературной пайки // Автоматическая сварка. — 1990. — № 6. — С. 64—66.
24. Чеботарев А. Н., Шестакова М. В., Хорунов В. Ф., Сабадаш О. М. Особенности термических превращений тетрафторборатных солей азотсодержащих органических оснований — перспективных компонентов паяльных флюсов // Тр. 1-й Междунар. науч.-практич. конф. „Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве”, 11—13 сент. 2002, г. Одесса. — Одесса: Астропринт, 2002. — С. 657—664.
25. Khorunov V. F., Sabadash O. M., Chebotarev A. N. Soldering of aluminium using low-temperature fluxes containing tetrafluoroborate activators // Proc. of the 3rd Internat. Seminar in Precision and Electronic Technology “INSEL-99”, Warsaw, 1999. — P. 185—189.
26. Сабадаш О. М., Хорунов В. Ф. Материалы и технология флюсовой пайки алюминия и алюминия с нержавеющей сталью // Автоматическая сварка. — 2005. — № 8. — С. 69—74.

Поступила 21.11.07

### **Sabadash O. M.**

#### **Soldering of aluminium by using tin-based solders and reactive fluxes**

The processes of soldering of aluminium by using tin solders and fluxes containing activators, such as complex tetrafluoroborates (TFB) of metals with nitrogen—containing bases, have been investigated. It is shown that synthesised complex TFB of lead, zinc and cadmium with benzotriazole and morpholine, while interacting with aluminium, form a complex—forming metal coating on its surface, which improves spreading and filling of a capillary gap with the solder. Soldering by using the developed fluxes provides high properties of the joints.