

Д. ф.-м. н. Ш. Д. КУРМАШЕВ, Т. И. ЛАВРЕНОВА,
Т. Н. БУГАЁВА

Украина, Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
E-mail: kurm@mail.css.od.ua

Дата поступления в редакцию
22.09 2009 г.

Оппонент к. т. н. Л. И. ПАНОВ
(ОНПУ, г. Одесса)

МЕТОД ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВЛЕННОГО ПРИПОЯ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

Разработаны смеси для защиты поверхности расплава припоя от окисления на основе глицерина, мочевины, порошков оксидов, карбидов (Al_2O_3 , TiO_2 , SiC), графита.

В процессе низкотемпературной пайки элементов радиоэлектронной аппаратуры, особенно при пайке плат печатного монтажа и при лужении через защитный слой в стационарных ваннах, значительную актуальность приобретают смеси для защиты жидкого припоя от окисления.

При эксплуатации расплава припоя на его поверхности образуется пленка тугоплавких оксидов металлов, входящих в состав припоя. Толщина пленки растет с увеличением температуры и времени использования расплава. Указанная пленка ухудшает реологические характеристики припоя (растекаемость и смачивающую способность), налипает на поверхности паяных узлов, образуя перемычки между токоведущими цепями. Это требует периодического удаления окисленного припоя с поверхности, что приводит к большому его расходу. В связи с этим возникает необходимость защиты поверхности расплавленного припоя от окисления.

Целью данной работы является разработка методов защиты зеркала припоя в процессе низкотемпературной пайки и лужения в стационарных ваннах.

Проанализируем известные методы.

В промышленном производстве из-за интенсивного окисления расплавленного припоя вынужденно используют высокоактивные флюсы на основе хлористых соединений [1, с. 134]. Однако они вызывают коррозию и неприемлемы для пайки изделий с высокой плотностью печатного монтажа. При горячем лужении медной проволоки с диффузионным барьерным слоем никеля используют флюс на основе хлоридов цинка и аммония. В результате взаимодействия активных составляющих флюса с компонентами припоя к атмосферной коррозии добавляется интенсивная химическая коррозия, из-за чего поверхность расплава покрывается массивным слоем солей, которые практически не поддаются восстановлению. Возникает необходимость периодического удаления окисленного припоя с поверхности. Кроме того, такие флюсы способствуют внесению в припой коррозионно-активных соединений хлора, которые при кри-

сталлизации расплава сегрегируются по границам зерен, вызывая охрупчивание и межзеренное разрушение структуры [2].

Исследования показали, что использование флюса, содержащего, например, до 200 г хлоридов ($ZnCl_2$, NH_4Cl) на литр, приводит к тому, что на поверхности расплава припоя постоянно находится слой хлористых соединений толщиной 1—2 см [1, с. 247]. После эксплуатации ванны с 3-я литрами расплава припоя с таким флюсом за 24 часа на его поверхности выделяется до 600 г хлоридов. Наличие их на поверхности расплава нежелательно, т. к. основную роль при горячем лужении проволоки играют именно приповерхностные слои припоя. Применение смеси какого-либо состава для восстановления окисленной поверхности расплава возможно лишь при периодической очистке зеркала припоя от остатков флюса.

Снижение окисляемости расплава припоя достигается введением в него галлия и фосфора [3, с. 79]. Однако эти добавки не обеспечивают полной защиты от окисления, т. к. их действие кратковременно. Кроме того, как показали исследования, в процессе работы с расплавом припоя происходит выделение добавок на поверхности расплава, где содержание фосфора достигает иногда 2%, что в дальнейшем может препятствовать пайке вследствие плохой смачиваемости металлов при повышенном содержании фосфора.

Известны попытки предотвращения окисления припоя с помощью создания над поверхностью расплава безокислительной атмосферы проточного газа [4, с. 115].

В качестве химических методов защиты предлагаются смеси, содержащие различные виды высокотемпературных масел [5—7]. Например, предлагается использовать смесь, включающую плавный янтарь, хлористый метилен, ионол, закалочное масло [5]. Основным недостатком таких смесей является необходимость отмывки изделий органическими растворителями.

Для защиты расплавленных припоев от окисления применяются смеси на основе полиметилфенилсилоксановых жидкостей [8, 9], хотя большинство кремнийорганических соединений взрывоопасны и ядовиты и это затрудняет их применение. Также применяют силоксановые соединения в сочетании с полимерами, например алкилфениламинной смолой [9].

Однако применение таких смесей осложняется не только недостатками, присущими кремнийорганическим жидкостям, но и наличием на паяемых деталях трудноудаляемых остатков полимерных соединений.

Рекомендуются также смеси на основе монофосфатов щелочных и щелочноземельных металлов [10]. Их недостатком является растворение компонентов в расплаве припоя.

Известен также состав на основе простых олигоэфиров, содержащий тиодифениламин и триэтанолламин [11]. Недостатками такого состава является низкая термическая устойчивость и необходимость дополнительной отмывки изделий органическими растворителями.

В [12] предложена защитная жидкость для предотвращения окисления зеркала припоя, содержащая глицерин и натриевые соли жирных кислот. Такая смесь, кроме неудовлетворительной растворимости в воде, отличается низкой термической стабильностью и высокой испаряемостью. Это ограничивает время ее эксплуатации (в среднем 2—3 часа) и требует частой замены и отмывки паяных узлов и ванны от продуктов осмоления. Температура вспышки смеси — 447 К. Эту защитную жидкость можно использовать при пайке и лужении лишь тогда, когда температура расплава не превышает 453 К. Применение жидкости при температуре выше 453 К невозможно вследствие опасности вспышки, высокого осмоления и больших потерь жидкости. Между тем, при пайке требуется температура нагрева выше 503 К.

Таким образом, применяемые и предлагаемые к применению в электронной промышленности смеси и методы защиты зеркала припоя от окисления мало пригодны для использования и обладают различными недостатками.

Выбор оптимального защитного состава усложняется тем, что предлагаемые неорганические материалы вносят в припой нежелательные примеси, неэффективно защищают расплав от окисления, а органические — не выдерживают температурных режимов пайки. Высокотемпературная органика практически не смывается водой.

Авторами разработан ряд опытных составов для защиты припоя от окисления на основе смеси глицерина, мочевины и порошков тугоплавких оксидов, карбидов (Al_2O_3 , TiO_2 , SiC) и графита. Было изготовлено 4 типа составов на основе смеси глицерина и мочевины (в соотношении 2:1), массовая доля которой составляла 10—25%, остальное — ингредиенты-наполнители: Al_2O_3 (состав 1), TiO_2 (состав 2), SiC (состав 3), TiO_2 и графит (5—15%) (состав 4). Составы готовились следующим образом. Мочевина растворялась в глицерине в соотношении 1:2. Далее полученный раствор смешивался с окислом или карбидом металла. После перемешивания состав выливался на поверхность расплавленного припоя. Смеси наносились на припой и выдерживались на поверхности расплава при температуре 447—573 К в течение 30 ч. Количественный рентгеноспектральный анализ проб припоя, защищенного разработанными составами, после 30 часов испытаний показал полное

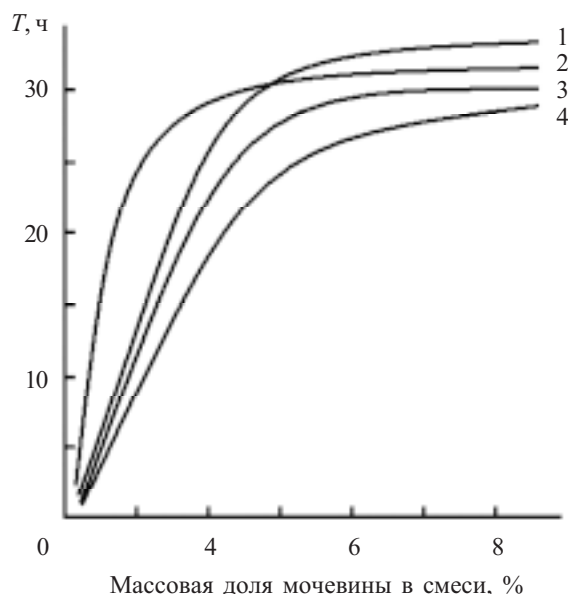
отсутствие растворения Al_2O_3 , TiO_2 , SiC и графита в припое и на поверхности паяных соединений.

Порошки Al_2O_3 , TiO_2 , SiC и графита легче компонентов припоя и находятся на поверхности расплава. Они тугоплавкие, химически стойкие и способствуют механической защите расплава от окисления, препятствуя доступу кислорода. В качестве органического восстановителя окислов припоя используют раствор глицерина и мочевины, которые в процессе эксплуатации расплава частично (10%) выгорают и осмоляются. Соотношение массовых долей мочевины и глицерина 1:2 выбрано с учетом максимальной растворимости мочевины в глицерине.

Оставшиеся продукты органики собираются на частицах Al_2O_3 , TiO_2 , SiC и графита и образуют на поверхности расплава твердую однородную пленку, которая легко удаляется (при необходимости). Такая пленка легко растворяется в воде и глицерине и пригодна для дальнейшего использования. Особенностью предлагаемых составов является то, что тугоплавкие частицы порошков играют две роли — защиты расплава припоя от доступа кислорода и удаления остатков органики. Кроме того, защитный слой собирает также остатки флюсов, которые используются при пайке или лужении.

Оптимальные количественные соотношения компонентов подобраны исходя из того, что минимальная концентрация раствора мочевины в глицерине должна обеспечивать восстанавливающие (флюсующие) свойства защитной смеси. Максимальная концентрация активных компонентов не должна приводить к сильному загрязнению зеркала припоя продуктами осмоления органики. Следует отметить, что концентрация флюсующих компонентов, которые осмоляются, в предлагаемой смеси уменьшена в несколько раз за счет введения тугоплавких оксидов (карбидов) металлов. Это уменьшает количество продуктов осмоления, не поддающихся отмывке. Кроме того, такое уменьшение концентрации органических компонентов при наличии тугоплавких оксидов и карбидов металлов препятствует воспламенению и выгоранию органики, что увеличивает допустимую температуру и длительность эксплуатации защитной смеси. Результаты испытаний предлагаемых смесей показали следующее. Для разработанных нами составов возгорания не происходит при увеличении температуры до 574 К. Допустимое время эксплуатации — до 30 ч. Не требуется очистки расплава. Защитная пленка сплошным слоем легко снимается с поверхности расплава вместе с остатками флюса, который используется при пайке или лужении. Поверхность расплава остается чистой и не требует отмывки (очистки). Наиболее близкие к ним известные составы [5, 12] имеют температуру воспламенения 447 К, допустимое время эксплуатации — 2—5 ч, требуют отмывки смесью органических растворителей и механической очистки.

На рисунке показана зависимость времени эксплуатации защитной смеси от соотношения восстанавливающих компонентов (глицерин и мочевина) и разных типов наполнителя. Видно, что время эксплуата-



Зависимость времени эксплуатации защитной смеси от соотношения восстанавливающих компонентов (мочевина и глицерин) и разных наполнителей
 1 — Al_2O_3 ; 2 — TiO_2 ; 3 — SiC , 4 — TiO_2 и графит

ции состава с ростом концентрации мочевины увеличивается.

Указанные составы для защиты поверхности припоя от окисления дают возможность проводить «скелетную» пайку. Образования «сосулек» и «наплывов» припоя, связанного с наличием на поверхности расплава припоя тугоплавких оксидов его компонентов, не происходит, поскольку предлагаемые составы препятствуют окислению припоя. Паяные соединения сохраняют блеск, белый налет после пайки не появляется. Глицерин на поверхности контактных площадок и выводах не конденсируется. Предлагаемые составы для защиты припоя от окисления не изменяют сопротивления изоляции печатных плат.

Предлагаемые составы могут быть использованы для защиты расплава припоя от окисления в процессе низкотемпературной пайки и лужения проводников, а также электрических выводов элементов радиоэлектронной аппаратуры методом погружения в стационарных ваннах.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина.— М.: Машиностроение, 2003.
2. Курмашев Ш. Д., Садова Н. Н. Лавренова Т. И., Бугаева Т. Н. Влияние легирующих добавок на структурно-фазовые превращения систем Sn-Pb// Тр. XXIII научн. конф. стран СНГ «Дисперсные системы». — Одесса. — 2008. — С. 253—254.
3. Джюд М., Бридли К. Пайка при сборке электронных модулей.— М.: Наука и технологии, 2006.
4. Линь М. Сварка, резка и пайка металлов.— М.: Аделант, 2004.
5. А. с. 1082596А СССР. Состав для защиты припоя от окисления / А. И. Алексеева, О. М. Мирсаитов, В. П. Хан, В. И. Ившин.— 1984.— Бюл. № 12.
6. А. с. 1399045 СССР. Жидкость для защиты расплавленного припоя от окисления / В. Л. Пазынин, Л. М. Захарова, В. С. Шайдулов и др.— 1988.— Бюл. № 20.
7. А. с. 531695 СССР. Жидкость для защиты припоя от окисления / Л. Г. Зинько, Н. И. Бавыкин, Д. И. Новикова и др.— 1976.— Бюл. № 38.
8. А. с. 10161123А СССР. Состав жидкости для защиты расплава припоя от окисления / Л. Г. Зинько, М. Ф. Кривонос А. Г. Шульженко и др.— 1983.— Бюл. № 17.
9. А. с. 664794 СССР. Состав для защиты припоя от окисления / Л. Г. Зинько, А. Г. Шульженко, М. Ф. Кривонос.— 1979.— Бюл. № 20.
10. А. с. 1219300 СССР. Состав для защиты припоя от окисления / Б. А. Пиляев.— 1986.— Бюл. № 11.
11. А. с. 1013179 СССР. Состав для защиты припоя от окисления / И. Ф. Образцов, М. Г. Черный, К. М. Резников и др.— 1983.— Бюл. № 15.
12. А. с. 431978 СССР. Состав для защиты расплава припоя от окисления / А. С. Петров.— 1972.— Бюл. № 20.

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ



Дьяконов В. П. Генерация и генераторы сигналов.— М.: ДМК, 2009.— 384 с.

В книге описано современное состояние техники генерации сигналов различной формы (синусоидальных и импульсных) в широком диапазоне частот (от инфранизких до десятков ГГц) и амплитуд. Особое внимание уделено описанию серийных генераторов синусоидальных и импульсных сигналов, функциональных генераторов, генераторов с цифровым синтезом формы сигналов и генераторов сигналов произвольной формы. Приведено много примеров применения генераторов сигналов в исследовании, тестировании и отладке современной телекоммуникационной, связанной и радиолокационной аппаратуры, а также в технике физического эксперимента.

