

**Висновки.** З використанням зондової методики проведені систематичні дослідження плазми ТРПК як у радіальному напрямку, так і по висоті катодної порожнини з визначення концентрації швидких електронів; встановлено, що концентрація електронів при радіальному дослідженні від внутрішньої стінки катода до негативного тліючого світіння зростає в 2 ... 3 рази, у той час як по висоті катода не більше ніж на 20 %, що обумовлює рівномірність і інтенсивність нагріву в ТРПК та дає підставу вважати ТРПК поверхневим рівномірно розподіленим джерелом зварювальної теплоти.

#### Список використаних джерел

1. Дятлов В. И. Диффузионная сварка в тлеющем разряде / Дятлов В. И. – Л. : ЛДНТП, 1968. – 26 с.
2. Котельников Д. И. Технологические особенности применения тлеющего разряда при сварке / Д. И. Котельников // Технология и организация производства. – 1976. – № 7. – С. 57-59.
3. Бабад-Захряпин А. А. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде / А. А. Бабад-Захряпин, Г. Д. Кузнецов. – М. : Атомиздат, 1975. – 176 с.
4. Козлов О. В. Электрический зонд в плазме / О. В. Козлов. – М. : Атомиздат, 1969. – 144 с.

УДК 621.793.3

С.В. Олексієнко, канд. техн. наук

О.М. Савченко, канд. техн. наук

С.М. Ющенко, студент

Чернігівський державний технологічний університет, м. Чернігів, Україна

### ФЛЮСОВЕ ВИДАЛЕННЯ ОКСИДНИХ ПЛІВОК ПІД ЧАС ПАЯННЯ АЛЮМІНІЮ ТА СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

*Розглянуті можливі способи флюсового видалення оксидних плівок під час паяння алюмінію та його сплавів та визначені найбільш оптимальні з них.*

**Ключові слова:** алюміній, оксидна плівка, флюс, припой, фізичний контакт, змочування, розтікання.

*Рассмотрены возможные способы флюсового удаления оксидной пленки при пайке алюминия и его сплавов и определены наиболее оптимальные из них.*

**Ключевые слова:** алюминий, оксидная пленка, флюс, припой, физический контакт, смачивание, растекание.

*Possible ways of oxide film removal by flux brazing of aluminium and alloys are examined. The most optimal ways are defined.*

**Key words:** aluminium, oxide film, flux, braze, physical contact, wetting, spreading.

**Постановка проблеми.** Впровадження алюмінію та його сплавів як конструкційних матеріалів у промисловість обумовлене їх перевагами порівняно з іншими конструкційними матеріалами: невелика питома вага, порівняно висока міцність, гарна оброблюваність різанням, висока корозійна стійкість, здатність легко деформуватися. Все це має велике значення у галузях машинобудування, авіа- та суднобудування, будівництва, електроніки та електротехніки.

Широке впровадження алюмінію та його сплавів викликало необхідність удосконалення методів отримання їх нероз'ємних з'єднань. Останнім часом розповсюдження набув процес паяння алюмінію, який має суттєві переваги перед його зварюванням: паяння дозволяє виготовляти складні за конфігурацією вузли та конструкції; отримувати роз'ємні та нероз'ємні з'єднання і з'єднання у малодоступних місцях; застосовувати температури та тиски на порядок менші, ніж під час зварювання; за рахунок рівномірного нагріву та охолодження під час паяння в печах та ваннах зменшувати залишкові напруження та деформації [1].

Відомо, що на поверхні алюмінію завжди є стійка тугоплавка оксидна плівка  $Al_2O_3$  з температурою плавлення 2323 К. Вона характеризується високою питомою вагою ( $\rho = 3,97 \text{ г/см}^3$ ), високою адсорбційною здатністю до парів води та міцним зчепленням з

алюмінієм, викликаним подібністю кристалічних структур плівки та алюмінію. Все це перешкоджає утворенню контакту рідкого розплавленого припою з металом.

Утворення оксидної плівки на алюмінії під час контакту металевої поверхні алюмінію з киснем повітря відбувається дуже швидко. Природна оксидна плівка на алюмінії вже протягом перших декількох секунд досягає товщини близько 0,3 нм, а далі, хоча її ріст сповільнюється, через 30 хв вона вже становить 0,7 нм.

Для забезпечення фізичного контакту поверхонь, що паяються, під час паяння алюмінію та його сплавів необхідно зруйнувати оксидну плівку безпосередньо у процесі паяння.

У промисловості найбільш широко для видалення оксидної плівки у процесі паяння використовують флюси. Вони дозволяють видалити оксидну плівку з поверхні деталей, захищають метал від окислення, сприяють кращому розтіканню припою по поверхні, що паяється. Флюсове паяння є найбільш відомим, простим та доступним способом.

**Мета статті.** На основі узагальнення виробничого досвіду та огляду технічної літератури визначити найбільш перспективні засоби флюсового видалення оксидних плівок під час паяння алюмінію та сплавів на його основі.

**Виклад основного матеріалу.** У багатьох випадках велике значення має здатність флюсу взаємодіяти з металом, що паяється. Флюс, проникаючи через пори та тріщини в оксидній плівці та взаємодіючи з основним металом, сприяє видаленню оксидів [2]. Дослідження взаємодії флюсів з алюмінієвими сплавами показали, що алюміній вступає у реакцію заміщення з солями металів, що стоять нижче його у ряду активності, витісняючи та відновлюючи ці метали з їх з'єднань [3].

Нині існуючі неорганічні флюси складаються в основному з хлоридів та фторидів. Для створення флюсів використовують солі слабких кислот: соляної, плавикової, фосфорної. Для флюсів непридатні сильні розчинники оксидів, сульфати, нітрати, хлорати [4].

Броміди та йодиди мають низьку хімічну стійкість, тому не можуть бути застосовані як основа флюсу. Найбільш придатними солями для використання їх як флюсу є галоїдні солі лужних металів, зокрема їх хлориди [4].

Використання у флюсах хлоридів лужних металів, що слабо розчинюють оксиди алюмінію, як складових під час паяння алюмінію та його сплавів засноване переважно на їх здатності офлюсовувати (змочувати) оксидну плівку та утворювати між собою легкоплавкі евтектики, що слугують основою флюсів.

Найбільше застосування у ролі флюсів знайшли суміші хлоридів літію, натрію та калію, які завдяки невисокому поверхневому натягу добре змочують поверхню алюмінію та його сплавів.

Частіше за все за основу флюсу беруть евтектику LiCl-KCl або суміш цих солей [4]. Між собою вони утворюють легкоплавку евтектику з температурою плавлення 625 К, що дозволяє вводити у флюси на її основі більш тугоплавкі солі, зберігаючи при цьому мінімальну температуру плавлення. Хлориди інших лужних та лужноземельних металів утворюють між собою більш тугоплавкі евтектики.

Оскільки LiCl та KCl мають високу температуру кипіння (1653 та 1679 К відповідно), то евтектика LiCl-KCl стійка при температурі 873 К і не змінює своїх фізико-хімічних властивостей, що сприятливо впливає на процес паяння виробів у флюсових ваннах і великогабаритних виробів з алюмінію та його сплавів у печах.

Дослідження показали, що під час витримки зразків протягом 30-60 хв під шаром розчиненої евтектики LiCl-KCl при температурах 773-873 К хімічної взаємодії між основним металом та припоєм не виникає, евтектика розтікається по поверхні алюмінію рівномірно [4].

У роботі [4] вказується, що LiCl характеризується гігроскопічністю та більш високою вартістю, ніж NaCl та KCl, тому його вміст у флюсі намагаються зменшити, але

при цьому підвищується температура плавлення флюсу. Введення в евтектику LiCl-KCl хлориду натрію NaCl забезпечує утворення потрібної евтектики з дещо пониженою температурою плавлення (619 K) при зниженому вмісті високовартісного LiCl.

Додавання до хлоридів невеликої кількості фторидів дещо підвищує їх поверхневий натяг на межі з повітрям та оксидом алюмінію, збільшує крайовий кут змочування і погіршує змочуваність флюсом оксидної плівки [5].

У той же час ні один флюс для паяння алюмінію та його сплавів не може обійтися без фторидів, оскільки при їх відсутності у флюсах припої не розтікаються і паяння не відбувається [4].

Процес взаємодії алюмінію та його сплавів з розплавленими флюсами під час паяння обумовлений його розчиненням у розплавлених солях флюсу. Розчинення металу залежить від міжфазного натягу між металом і флюсом, зі збільшенням якого розчинення металу в розплавлених солях зазвичай знижується. Введення фторидів у флюс, незначно підвищуючи час розтікання флюсу по оксидній плівці, різко зменшує міжфазний натяг між алюмінієм та флюсом. Завдяки цьому покращуються умови для проникнення флюсу між алюмінієм та оксидною плівкою, а отже, і для її видалення, що є основним завданням флюсу [4; 6].

Витрати алюмінію, викликані його розчиненням у флюсі чи припої під час підвищення температури, можуть спричинити ерозію алюмінію та його сплавів.

Результати дослідів по розчиненню алюмінію у розплавах хлоридів з додаванням фторидів показали, що витрати алюмінію при температурі паяння 833-883 K незначні та не здійснюють значного впливу на зменшення товщини паяних виробів навіть під час паяння тонкостінних виробів з товщиною стінки 0,1 мм [4].

Однак виробнича практика показує, що під час паяння великогабаритних конструкцій з алюмінієвих сплавів у печах з флюсом 34А у місцях стікання флюсу спостерігається значне місцеве розчинення металу, що паяється, іноді наскрізне при товщині стінок 1-2 мм, тобто хімічна ерозія [4].

Здатність розчиняти оксиди металів мають фториди лужних та лужноземельних металів, які широко використовуються у складі флюсів [4]. З цією метою у флюси для паяння алюмінію та його сплавів вводять NaF, KF, LiF та кріоліт  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Кріоліт нерозчинний у воді, утворює з оксидом алюмінію просту евтектику з вмістом 14,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при температурі 1223 K. Додавання 8-10 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  у флюси з хлоридів підвищує їх активність та збільшує розтікання [4].

Фтористий калій з температурою плавлення 1130 K добре розчинний у воді, а фтористий натрій ( $T_{\text{пл}} = 1270 \text{ K}$ ) – малорозчинний у воді та менш отруйний, ніж KF.

Дослідження флюсів, що складаються з одних лише хлоридів лужних металів, зокрема потрібної евтектики LiCl-KCl-NaCl, показали, що припої П34 та евтектичний силумін зовсім не розтікаються по поверхні алюмінію, хоча така евтектика добре змочує поверхню алюмінію. Це пояснюється тим, що при цьому не відбувається видалення оксидної плівки з припою та металу. Введення навіть невеликої кількості NaF або KF у розплав хлоридів надає розплаву флюсуючі властивості й оксидна плівка видаляється [4].

При відсутності фторидів у флюсі видалення оксидів з поверхні алюмінію практично не відбувається. Фтористий натрій та кріоліт, додані до хлоридів, сприяють швидкому видаленню оксидної плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При вмісті кріоліту у кількості 10 % час видалення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить лише 2 хв (табл.) [4].

При відсутності NaF у флюсі припої абсолютно не розтікається по алюмінію. Під час введення 2 % NaF – припої розтікається добре. Площа розтікання припою швидко зростає при вмісті NaF у флюсі до 8 %; подальше підвищення вмісту NaF суттєво не впливає на зміну площі розтікання [6]. Це пов'язано з підвищенням температури плавлення та зниженням рідкотекучості флюсу.

Вплив вмісту фторидів у флюсах на час видалення оксиду

Склад флюсу, %				Час видалення оксиду алюмінію
KCl	NaCl	LiCl	NaF	
42,75	37,75	19,5	-	35 % через 2 год
42,65	37,75	19,5	0,1	70 % через 2 год
42,25	37,25	19,5	1	80 % через 2 год
41,75	36,75	19,5	2	100 % через 1,5 год
41,5	36,5	19	3	100 % через 1,25 год
39,75	35,25	18	7	100 % через 20 хв
37,6	33,2	17,2	12	100 % через 3 хв
38,6	34	17,4	3NaF·AlF <sub>3</sub> =10	100 % через 2 хв

У роботі [7] експериментально встановлено, що найбільш ефективно паяння протікає при вмісті у флюсі 34А 5-8 % NaF. Під час збільшення його вмісту вище 8 % він не розчиняється в основі флюсу і випадає в осад. При вмісті у флюсі менше 5 % NaF його активність знижується. Дослідниками [7] було встановлено, що найкращими флюсами виявилися два, в одному з яких містилося 4 % NaF, а в іншому – 4 % NaF+3%CaF<sub>2</sub>.

Однак автори роботи [8] стверджують, що оптимальні властивості, які задовольняють гарному розтіканню по поверхні алюмінію та високій якості паяних з'єднань, має флюс такого складу: 49-51 % KCl, 22-25 % LiCl, 15-17 % NaCl, 8-10 % кріоліту KF·AlF<sub>3</sub>.

Проте розчинення оксидів у флюсі залежно від вмісту в них саме фторидів – порівняно довгий процес, що не приводить до повного видалення оксидної плівки [6]. Тому з метою покращення розтікання розплавленого припою по поверхні алюмінію у флюси вводять спеціальні активні речовини, які при температурі паяння вступають у хімічні реакції з оксидною плівкою чи основним металом. До таких речовин відносять солі важких металів (ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> та ін.) та оксиди (наприклад, В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>), які, взаємодіючи з оксидною плівкою, утворюють легкоплавку евтектику та переводять її у шлак.

Взаємодія алюмінію з хлоридами важких легкоплавких елементів відбувається за реакцією [4]:



Витіснений алюмінієм легкоплавкий метал висаджується на поверхні металу і, якщо при цьому температура металу, що паяється, вище температури плавлення флюсу, облуджує поверхню металу.

Деякі дослідники [4] вважають, що оксидну плівку алюмінію, окрім її розчинення, можна відновити хлористим воднем. З цією метою у суміш хлористих та фтористих солей лужних металів рекомендували вводити у невеликій кількості кислоти, сірчанокислі солі калію та натрію, які при реакції з хлоридами та фторидами дають сульфати та хлористий і фтористий водень. Газоподібні HCl та HF відновлюють плівку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до хлористого та фтористого алюмінію:



Причому у цій роботі зазначається, що газоподібний AlCl<sub>3</sub>, у силу свого високого парціального тиску, тисне на оксидну плівку та відриває її від рідкого алюмінію.

Експериментально встановлено, що наявність вологи, яка завжди міститься у флюсі та на поверхні деталей, що паяються, сприяє флюсуванню поверхні алюмінію. Фтористий водень при цьому стає реакційно здатним і може взаємодіяти з оксидом алюмінію, причому така взаємодія відбувається з самоприскоренням зі збільшенням води у системі:





Відомо, що хлористий цинк у складі флюсів може призводити до ерозії алюмінію [4]. Оскільки у більшості вітчизняних та зарубіжних флюсів для паяння алюмінію та його сплавів використовують хлористий цинк, необхідно застосовувати шляхи запобігання ерозії паяних виробів.

Згідно з даними [6] площа розтікання припою 34А на алюмінії до вмісту 6-8 %  $\text{ZnCl}_2$  зростає інтенсивно, подальше збільшення його вмісту суттєво не впливає на розтікання припою. Причому оптимальний вміст  $\text{ZnCl}_2$  у флюсах для паяння алюмінію та його сплавів становить ~10 %. Збільшення його вмісту до 20 % і вище дозволяє зменшити температуру плавлення флюсу, але призводить до зниження корозійної стійкості паяних з'єднань, а також до ерозії поверхні алюмінію.

Відомо, що флюс марки 34А, який містить у своєму складі евтектику  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  та  $\text{NaF}$ , знайшов широке застосування під час паяння алюмінію та його сплавів у силу своїх технологічних властивостей: висока активність, висока здатність до розтікання по поверхні алюмінію та до затікання у зазор [3; 4; 6]. У той же час виробнича практика показує [4], що під час паяння габаритних конструкцій з алюмінієвих сплавів у печах з флюсом 34А в місцях стікання флюсу спостерігається значне місцеве розчинення сплаву, іноді наскрізне, при товщині стінок 1-2 мм.

Щоб запобігти ерозії алюмінію, автори роботи [4] проводили дослідження по можливості заміни  $\text{ZnCl}_2$  хлоридами інших важких легкоплавких металів, що забезпечують розтікання рідкого припою та слабо взаємодіють з алюмінієм при температурах паяння. Серед відомих легкоплавких металів (In, Tl, Ga, Hg, Pb, Bi, Cd, Sn) для досліджень було обрано хлориди кадмію та олова. Хлористий індій і талій дорогі та дефіцитні, галій утворює з алюмінієм дуже крихку евтектику з температурою плавлення 300 К, з'єднання ртуті, як відомо, токсичні та розкладаються при низькій температурі, свинець та вісмут дуже знижують корозійну стійкість паяних з'єднань алюмінію та його сплавів.

Оскільки кадмій та олово малорозчинні в алюмінії, під час розробки флюсу для паяння алюмінію та його сплавів автори [4] вивчали флюси з вмістом 1-10 % Cd та Sn. Кадмій погано змочує поверхню алюмінію, але хлорид кадмію має енергію дисоціації нижче (214 Дж/моль), ніж у інших хлоридів, за рахунок чого взаємодія між Al та  $\text{CdCl}_2$  протікає швидко. При цьому формування паяних галтелей дещо гірше, ніж під час використання  $\text{ZnCl}_2$ .

Олово добре змочує алюміній, а хлорид олова має вищу енергію дисоціації (310,8 Дж/моль). Під час використання  $\text{SnCl}_2$  реакція взаємодії хлориду з алюмінієм протікає повільніше, і на поверхні алюмінію олова висаджується значно менше, ніж кадмію. Тому автори [4] досліджували також флюси, що містять суміш  $\text{CdCl}_2$  та  $\text{SnCl}_2$ . Як показали технологічні випробування флюсів, з погляду утворення у з'єднанні пор, непропаїв, тріщин, забезпечення змочуваності металу, утворення тонких галтелей, найкращим виявився флюс складу: 10 % NaF, 3 %  $\text{SnCl}_2$ , 38 % LiCl, 45 % KCl, 4 %  $\text{CdCl}_2$ . Також технологічним є використання флюсу без хлориду кадмію: 10 % NaF, 5 %  $\text{SnCl}_2$ , 32 % LiCl, 53 % KCl (майже з відсутністю пор у паяному шві).

У роботі [4] наведений склад флюсів для паяння алюмінію та його сплавів, що містять хлориди тугоплавких металів – срібла та міді. Ці елементи використані тому, що вони утворюють з алюмінієм легкоплавкі евтектики з температурою плавлення 838 К та 811 К відповідно. При взаємодії  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{AgCl}_2$  з алюмінієм утворюється хлористий алюміній  $\text{AlCl}_3$ , Cu та Ag, причому у місці контакту з деталями під час нагрівання вище температури плавлення евтектики відновлені метали вступають у контакт-реактивне плавлення з алюмінієм і утворюють облуджуючий шар розплавленого металу-евтектики Al-Cu або Al-Ag.

Досліди на технологічність флюсів, що містять  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{AgCl}_2$ , показали, що найкращим виявився флюс такого складу: 10 %  $\text{NaF}$ , 38 %  $\text{LiCl}$ , 45 %  $\text{KCl}$ , 7 %  $\text{AgCl}$ . Порівняно з флюсом складу 10 %  $\text{NaF}$ , 38 %  $\text{LiCl}$ , 51 %  $\text{KCl}$ , 1 %  $\text{AgCl}$ , він дає більш грубі галтели, відсутність включень флюсу та точкових непропаїв. При цьому слід враховувати високу вартість  $\text{AgCl}_2$ .

Відомі спроби заміни хлоридів цинку, олова та кадмію фторидами цих металів, але активність флюсів при цьому різко знижується, і якісне з'єднання отримати не вдається [6].

**Висновки і пропозиції.** Найбільше застосування у якості флюсів знайшли суміші хлоридів літію, натрію та калію, які завдяки невисокому поверхневому натягу добре змочують поверхню алюмінію та його сплавів.

Введення фторидів у флюс, незначно підвищуючи час розтікання флюсу по оксидній плівці, різко зменшує міжфазний натяг між алюмінієм та флюсом завдяки чому покращуються умови для проникнення флюсу між алюмінієм та оксидною плівкою і для її видалення. При відсутності фторидів у флюсі (фтористого натрію та кріоліту) видалення оксидів з поверхні алюмінію практично не відбувається.

З метою покращення розтікання розплавленого припою по поверхні алюмінію у флюси вводять спеціальні активні речовини, зокрема  $\text{ZnCl}_2$ , який, однак, може призводити до ерозії алюмінію.

Запобігання ерозії паяних виробів забезпечується через введення у склад флюсів  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  та  $\text{AgCl}_2$ , але, у свою чергу, залежно від складу флюсу, не завжди вдається отримати високу якість паяних з'єднань при мінімальній вартості флюсу.

Компонент неорганічного флюсу  $\text{LiCl}$  характеризується гігроскопічністю та більш високою вартістю, ніж  $\text{NaCl}$  та  $\text{KCl}$ , тому його вміст у флюсі намагаються зменшити.

Нині актуальним завданням є пошук складу флюсу та технологічних прийомів ведення процесу паяння алюмінію та сплавів на його основі, які дозволять забезпечити ефективність видалення оксидної плівки за короткий проміжок часу, що особливо важливо під час отримання прецизійних з'єднань, а також мінімізувати вартість матеріалів під час проведення паяльних робіт.

#### Список використаних джерел

1. Саликов В. А. Специальные методы сварки и пайка: учеб. пособие / В. А. Саликов, М. Н. Шушпанов, В. В. Пешков, А. Б. Коломенский. – Воронеж : ВГТУ, 2000. – 214 с.
2. Лашко С. В. Пайка металлов / С. В. Лашко, Н. Ф. Лашко. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1988. – 376 с.
3. Лашко Н. Ф. Флюсовая пайка в печах алюминиевых сплавов / Н. Ф. Лашко, С. В. Лашко, А. М. Никитинский // Сварочное производство. – 1965. – № 11. – С. 18-20.
4. Никитинский А. М. Пайка алюминия и его сплавов. – М. : Машиностроение, 1983. – 192 с.
5. Альтман М. Б. Плавка и литье легких сплавов / М. Б. Альтман, А. А. Лебедев, М. В. Чухров. – М. : Metallurgiya, 1969. – 680 с.
6. Петрунин И. Е. Пайка металлов / И. Е. Петрунин, С. Н. Лоцманов, Г. А. Николаев. – М. : Metallurgiya, 1973. – 280 с.
7. Петрунин И. Е. Физико-химические процессы при пайке / И. Е. Петрунин. – М. : Высшая школа, 1972. – 280 с.
8. Сторчай Е. И. Флюсовая пайка алюминия / Е. И. Сторчай. – М. : Metallurgiya, 1980. – 124 с.