

УДК 621.791.3

Ю. А. Цумарев, канд. техн. наук, доц., Т. С. Латун, В. К. Шелег, д-р техн. наук, проф.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА КАПРОЛ НА СВОЙСТВА КАНИФОЛЬНЫХ ФЛЮСОВ

В статье рассмотрена проблема повышения активности канифоли в паяльных флюсах. Предложено в качестве активатора использовать кубовый продукт установки периодической дистилляции капролактама, который (капрол). Проведены испытания предложенного активатора, которые показали, что он улучшает паяемость меди оловянно-свинцовым припоем, позволяет создавать композиционные припои на основе сплава олово-свинец, что обеспечивает повышение характеристик работоспособности паяных соединений.

Пайка широко применяется в современной промышленности. Она относится к перспективным технологическим процессам. Однако для расширения объемов ее применения необходимо повышать характеристики работоспособности паяных соединений. Это особенно относится к низкотемпературной пайке, которая характеризуется меньшими значениями характеристик работоспособности, чем высокотемпературная.

Анализ литературных источников показывает, что на работоспособность паяных соединений большое влияние оказывают как внутренние дефекты паяных швов, так и дефекты, выходящие наружу. Например, в [1] приведены данные, которые показывают, что предел прочности паяных соединений монотонно снижается с увеличением общей площади, занимаемой дефектами. При этом наличие дефектов, выходящих на поверхность, вызывает более резкое снижение прочности [1]. Здесь же указывается и на заметное снижение циклической прочности паяных соединений при наличии в них непропаев. По данным [2] наиболее эффективным способом устранения непропаев является повышение активности применяемого паяльного флюса. Все эти данные позволяют сделать вывод о том, что активность флюса оказывает значительное влияние не только на статическую прочность паяных соединений, но и на их способность сопротивляться воздействию циклически изменяющихся нагрузок.

В современной промышленности широко используется капиллярная пайка с использованием канифольных флюсов. Для повышения активности канифоли в [3] было предложено использовать кубовый остаток производства диметилтерефталата (ДМТ). При этом активирующее действие данного компонента объясняется наличием в кубовом остатке производства ДМТ значительного количества химически активных веществ, в частности, органических кислот и их эфиров в количестве, превышающем 60 %. Однако в настоящее время на Могилевском ПО «Химволокно», которое является производителем диметилтерефталата, проведены мероприятия, направленные на повышение эффективности работы предприятия. Это привело к полной остановке практически всех производств по выпуску ДМТ и существенной модернизации единственного действующего производства данного продукта. Поэтому в настоящее время отсутствуют ресурсы кубовых остатков производства ДМТ, имеющих химический состав, соответствующий данным [3]. Таким образом, весьма актуальными являются исследования, направленные на разработку составов канифольных флюсов, обеспечивающих высокую их активность при небольшой стоимости.

Ввиду остановки производства ДМТ на Могилевском ПО «Химволокно», нами был произведен поиск других продуктов, в основу которых положено

наличие в них органических кислот. В качестве перспективного продукта для использования в процессе низкотемпературной пайки нами был предложен кубовый продукт установки периодической дистилляции капролактама, который вырабатывается Гродненским ПО «Азот» и поставляется под названием капрол. По данным предприятия-изготовителя образующийся в процессе дистилляции капролактама кубовый продукт дистилляции капролактама (капрол) состоит из ϵ -аминокапроновой кислоты и тяжелокипящих примесей. Каждый из указанных компонентов может выполнять важные полезные функции в составах флюсов на основе канифоли. Компонент, обеспечивающий активность, – ϵ -аминокапроновая кислота. Высокотемпературные соединения могут способствовать расширению температурного интервала активности путем предотвращения обугливания канифоли.

Требования к качеству кубового продукта дистилляции капролактама (капрола) регламентируются техническими условиями ТУ 113-03-05-12-85 *Модификатор капрол (отход производства капролактама)* с изменениями от 01.04.99 г. В соответствии с ними массовая доля капролактама и ϵ -аминокапроновой кислоты составляет в продукте марки В 80...95 %. Другие параметры химического состава техническими условиями ТУ 113-03-05-12-85 не нормируются. Данные по химическому составу показывают, что капрол имеет все свойства, которые необходимы для активирования канифоли. Поэтому нами была произведена всесторонняя экспериментальная проверка возможности использования этого продукта в составах канифольных флюсов. Первые результаты экспериментов показали, что капрол физически хорошо совместим с канифолью и другими типовыми компонентами канифольных флюсов. При сплавлении с канифолью он образует однородную массу в виде пасты, которая хорошо растворяется в этиловом спирте и других растворителях канифоли. Результаты сравнительных испытаний на растекание дозированной навески сплава

Вуда объемом 64 мм^3 по поверхности образцов из меди М1 представлены в табл. 1. Как следует из этих данных, капрол даже при содержании 5 % по массе значительно повышает флюсующую активность канифоли при низких температурах пайки. Высота капли уменьшилась с 1,63 до 1,22 мм. Соответственно площадь, занимаемая каплей, увеличилась с 76 до 104 мм^2 , а краевой угол смачивания уменьшился с 36,7 до 24 град. С увеличением концентрации кубового продукта дистилляции капролактама до 10 % его влияние на флюсующую активность возросло еще больше. Высота капли уменьшилась до 1,02 мм, а краевой угол θ – до 18,4 град.

Сравнение с другими активаторами, вводимыми в состав канифоли, – гидразином солянокислым и анилином солянокислым – показало более высокие результаты капрола в сравнении с типичными компонентами канифольных флюсов. Таким образом, установлено, что капрол обладает ярко выраженным активирующим действием в композиции с канифолью.

Для определения технологических свойств капрола в составах флюсов на основе канифоли были проведены эксперименты по исследованию влияния концентрации капрола на растекание припоев системы Pb-Sn, в частности, припоя ПОС 61. Полученные результаты приведены в виде графиков на рис. 1. Из графика следует, что увеличение содержания капрола до концентрации 30 % способствует повышению активности канифольного флюса, а при увеличении концентрации сверх 60 % активность резко снижается. При этом имеется такой интервал изменения концентрации, в котором площадь растекания сравнительно мало зависит от содержания капрола.

По полученным данным этот интервал концентраций находится в пределах от 10 до 50 % по массе. Его можно рекомендовать для выбора основы состава канифольного флюса.

Табл. 1. Влияние различных добавок на активность канифоли

Активатор и его концентрация, % по массе	Высота капли, мм	Площадь смачивания, мм ²	Краевой угол смачивания, град
1 Чистая канифоль	1,63	76	36,7
2 Гидразин солянокислый, 5 %	1,41	89	29,75
3 Анилин солянокислый, 5 %	1,32	96	26,7
4 Куб. продукт (КПД), 5 %	1,22	104	24
5 Куб. продукт (КПД), 10 %	1,02	124	18,4

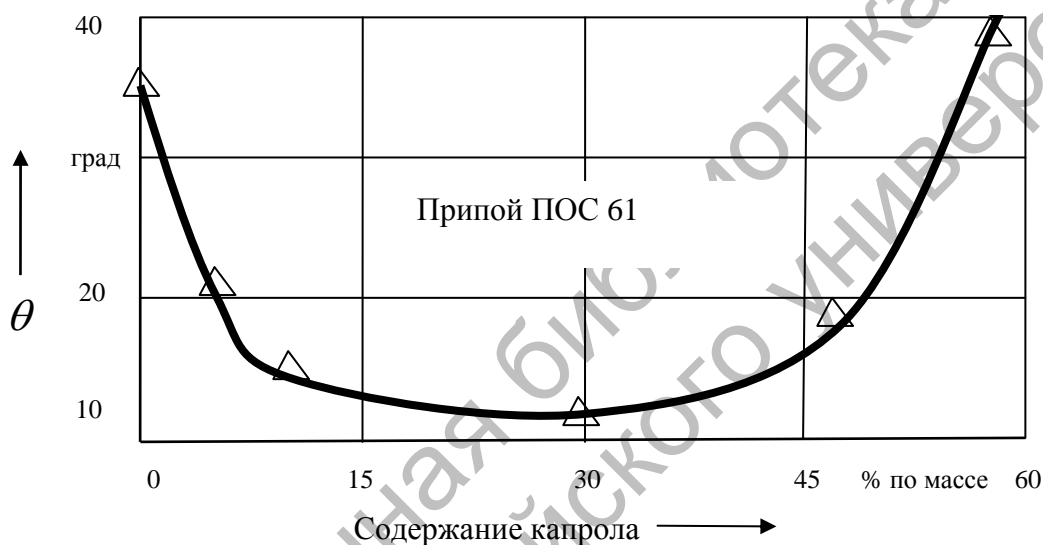


Рис. 1. Влияние концентрации капрола на величину краевого угла при растекании припоя

В практике пайки большую роль играют процессы заполнения зазоров расплавленным припоем. Поэтому для получения более полных данных о технологических свойствах флюсов, содержащих капрол, были проведены исследования заполнения горизонтальных зазоров. Результаты исследований приведены на рис. 2. При исследовании заполнения горизонтального зазора в качестве информационного параметра использовалась длина затекания L в Т-образном соединении пластин (рис. 3). Было установлено, что концентрации капрола в пределах 10...50 % по массе соответствует и хорошее заполнение зазора расплавленным припоем, т. к. длина затекания L возросла в 2...2,2 раза по сравнению с флюсом, не содержащим этого

модификатора.

Дальнейшее экспериментальное исследование технологических свойств показало, что флюсы с капролом обеспечивают более широкий интервал активности за счет уменьшения обугливания канифоли при температурах выше 300 °С, легко растворяются в этиловом спирте, а их остатки оказывают слабое коррозионное воздействие на готовое изделие и легко удаляются после пайки.

Важным свойством капрола, полезным при использовании его в качестве флюсующей добавки, является пастообразная консистенция смеси этого продукта с канифолью. Такая консистенция способствует более быстрому растворению флюсующих ингредиентов

в спирте и улучшает условия для изготовления композиционных припоев.

На основании проведенных исследований был разработан ряд новых кани-

фольных флюсов, содержащих капрол. Химический состав некоторых из них приведен в табл. 2.

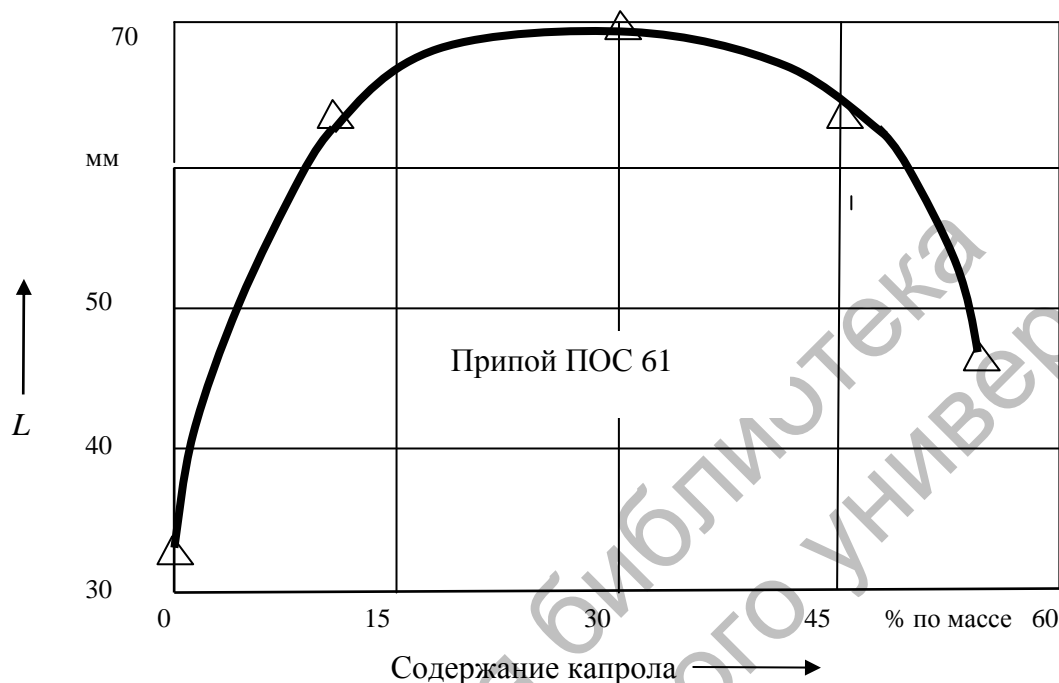


Рис. 2. Зависимость длины затекания припоя от содержания капрола в канифольном флюсе

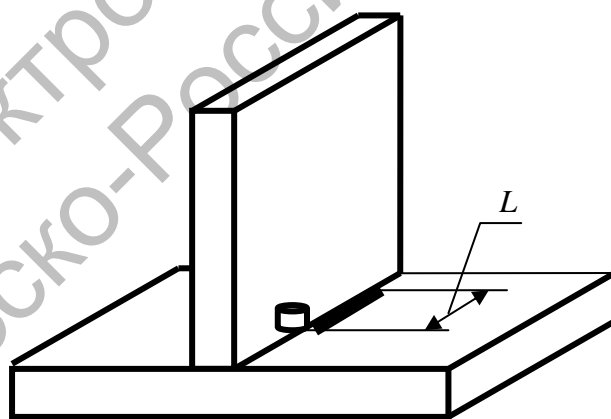


Рис. 3. Схема проведения испытаний на затекание припоя в горизонтальный зазор Т-образного соединения

В Республике Беларусь основными потребителями канифольных флюсов являются предприятия, выпускающие радиоэлектронную аппаратуру (ПО «Горизонт»,

ПО «Витязь», АО «Зенит»). Канифольные флюсы здесь чаще всего используют в виде чистой канифоли, в виде специальных прутков припоя, заполненных

внутри канифолью, а также в виде спиртового раствора канифоли. В последнем случае флюс содержит 30 % канифоли, остальное – спирт. Использование флюсов в виде спиртового раствора облегчает их на-

несение на паяемую поверхность и дозирование, что в производственных потоках имеет большое значение, особенно в массовом производстве.

Табл. 2. Химический состав паяльных флюсов с капролом

Номер состава	Компонент	Содержание компонентов, вес. %
1	Канифоль	65
	Кубовый остаток колонны дистилляции капролактама (КПД)	35
2	Канифоль	20
	КПД	10
	Этиловый спирт	Остальное

Технологический процесс пайки с использованием флюса, содержащего капрол, прошел производственные испытания, а затем был внедрен на Могилевском заводе полимерных труб для пайки медных проводов системы оперативного дистанционного контроля предварительно изолированных труб.

Проведенный нами сравнительный анализ стоимости флюса показал, что при использовании кубового остатка имеет место снижение стоимости флюса на 35 %.

Как было показано выше, применение низкотемпературных оловянно-свинцовых припоев в различных отраслях промышленности ограничено из-за низких прочностных характеристик спаев. Одним из перспективных направлений повышения прочностных свойств паяных соединений является разработка композиционных припоев [4–6]. В таких припоях легкоплавкая матрица обеспечивает смачивание, монолитность и герметичность шва, а более тугоплавкий наполнитель – соответствующее повышение стойкости к различным видам нагрузки. Часто в такие композиции вводят и флюс, что обеспечивает значительное удобство при промышленном применении припоя. Поэтому нами было проведено экспериментальное исследование возможности использования капрола в виде модификатора по ТУ 113–03–05–12–85 в композиционном припое, состоящем из порошкооб-

разного припоя ПОС 40, медного порошка марки ПМС-н (ГОСТ 4960–75) и флюса в виде смеси канифоли с капролом. Для экспериментальной оценки технологических свойств такой композиции нами были использованы статистические методы обработки экспериментальных данных, в частности, метод многофакторного эксперимента.

В данном исследовании для успешного решения поставленной задачи математическая модель должна отражать связь между содержанием ингредиентов, с одной стороны, и способностью припоя к смачиванию и заполнению паяльного зазора, с другой стороны. Поэтому в качестве факторов эксперимента были выбраны следующие параметры:

- содержание капрола во флюсе X_1 ;
- содержание наполнителя (медного порошка ПМС-н) X_2 ;
- содержание флюса в композиции X_3 .

Указанные факторы удовлетворяют требованиям управляемости и однозначности, а также могут быть определены операционально, что позволяет произвести факторное планирование эксперимента и построить математическую модель процесса. Ввиду того, что для физической интерпретации математической модели необходима информация об эффектах взаимодействия факторов, при

определении коэффициентов уравнения регрессии был реализован полный фактор-

ный эксперимент, условия проведения которого представлены в табл. 3.

Табл. 3. Условия проведения многофакторного эксперимента

Фактор	Нижний уровень		Верхний уровень	
	Натуральное значение фактора	Кодированное значение фактора	Натуральное значение фактора	Кодированное значение фактора
Содержание капрола X_1	5 %	-1	30 %	+1
Содержание меди X_2	5 %	-1	20 %	+1
Содержание флюса X_3	4 %	-1	6 %	+1

Для количественной оценки технологичности нами в качестве функции отклика было принято отношение высоты капли к ее диаметру: $\psi = h/d$. Применение этого параметра было обосновано и предложено нами в [7, 8]. Такой выбор функции отклика обусловлен тем, что при проведении исследований любые изменения концентрации флюса (фактор X_3) приведут к изменению объема припоя, содержащегося в испытываемой навеске. Поэтому такие параметры, как радиус капли r , площадь смачивания S , высота капли h будут изменяться вместе с изменением объема припоя, что повлияет на точность оценки результатов. Использование параметра ψ , как это было показано в [7], исключает погрешность, связанную с изменением объема растекающегося припоя.

На основании проведенных экспериментов было получено усеченное уравнение регрессии, позволяющее оценить степень влияния концентрации каждого компонента на характер растекания, в виде

$$Y = 0,082 - 0,061X_1 + 0,027X_2 + 0,014X_1X_2. \quad (1)$$

Проверка по критерию Фишера показала адекватность полученной математической модели (расчетное значение критерия Фишера – 2,78, табличное – 6,4). Из выражения (1) следует, что содержание флюса в рассмотренных преде-

лах не оказывает существенного влияния на смачивание припоем паяемой поверхности. Можно также заметить, что более сильное влияние на процесс растекания оказывает содержание капрола.

Для физической интерпретации математической модели важна информация о взаимодействии факторов. В данной математической модели на процесс смачивания и растекания значительное влияние оказывает взаимодействие факторов X_1 и X_2 . Это означает, что влияние капрола зависит от того, как велико содержание наполнителя в исследуемой композиции. При малом содержании наполнителя припой растекается практически так же, как обычная жидкость, поэтому влияние капрола проявляется таким же образом, как и при испытании обычного оловянно-свинцового припоя. При содержании медного порошка выше 20 % жидкость становится вязкой и плохо растекается даже с высокоактивным флюсом.

На втором этапе содержание флюса было принято постоянным в количестве 5 % и проведено исследование флюсующей активности системы с двумя переменными (X_1 и X_2). Результаты исследования показали, что при увеличении содержания наполнителя параметр ψ вначале остается практически постоянным. Начиная с концентрации наполнителя в 10 %, вплоть до 20 % параметр ψ постепенно возрастает (рис. 4). При увели-

чении его сверх значения 20 % было отмечено резкое ухудшение растекания, которое обусловлено значительным ростом вязкости припоя, находящегося в

твердожидком состоянии. Таким образом, было установлено, что оптимальное содержание медного порошка не должно превышать 20 %.

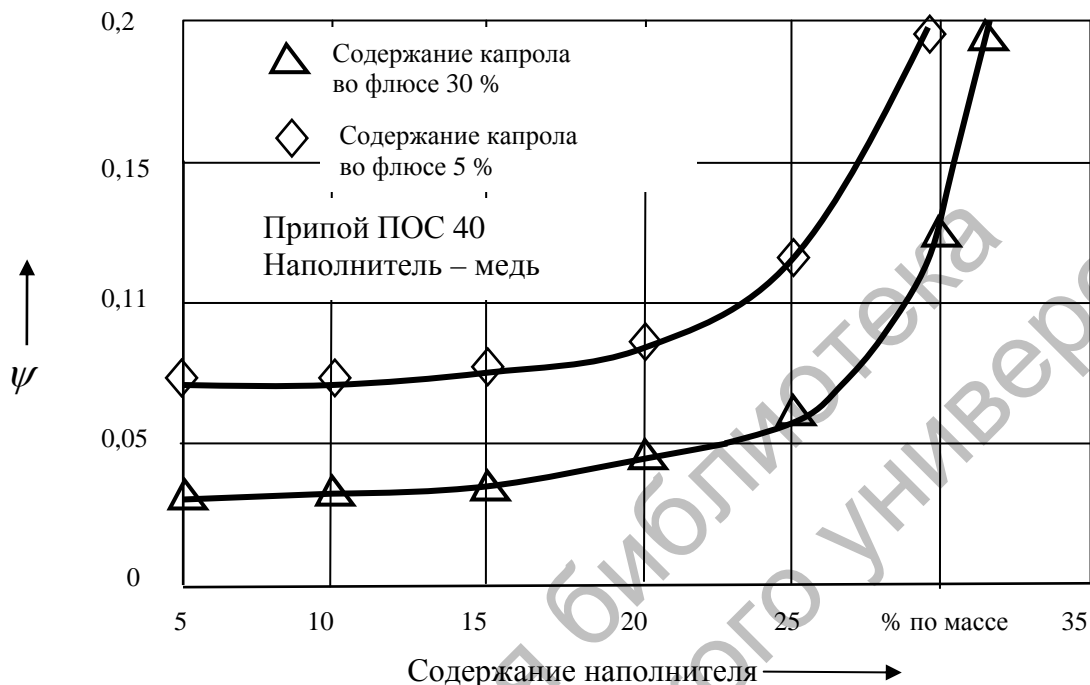


Рис. 4. Влияние содержания наполнителя и капрола на смачивание паяемого материала припоем

В данной работе механические испытания проводились с целью получения сравнительных данных по работоспособности разработанных технологических материалов. Механические свойства паяных соединений определяли при растяжении их на машине МР-0,5-1 со скоростью нагружения 18...20 мм/мин. Результаты приведены в табл. 4. Температура нагрева составляла 200...250 °С. Количество флюса во всех опытах составляло 5 % по массе. Состав флюса – 50 % по массе канифоль и 50 % капрол. Для получения сравнительных данных проводилась пайка и испытание аналогичных образцов, для которых в качестве флюса использовалась чистая канифоль, не содержащая модификатора капрол. В числителе – данные для чистой канифоли, в знаменателе – для канифоли, модифицированной капролом. Анализ приведенных в табл. 4 данных показывает, что при одновременном введении медного

порошка в количестве 15 % по массе и 2,5 % капрола предел прочности паяного соединения повышается с 80 до 128 МПа, т. е. на 60 %. Ударная вязкость при этом также возрастает с 0,34 до 0,87 МДж/м² (в 2,56 раза). Таким образом, по результатам механических испытаний можно рекомендовать композиционный припой, состоящий из порошков припоя ПОС 40 (80 %), меди (15 %) и флюса в виде смеси канифоли с капролом (5 %) для широкого практического применения. При этом, благодаря наличию меди, можно ожидать заметного снижения электрического сопротивления материала припоя и паяного шва и успешно применять данный композиционный припой в соединениях электроустановок.

Результаты испытаний на статическое растяжение показали, что замена припоя ПОС 40 композиционным при одинаковом типе паяного соединения

повышает прочность и обеспечивает равнопрочность с основным металлом. Например, нахлесточное соединение без скоса кромок при пайке припоем ПОС 40 обеспечивает предел прочности 42,3 МПа,

а с композиционным припоем его предел прочности увеличился до 61,1 МПа и разрушение произошло по основному металлу. Показатель прочности увеличился в 1,44 раза.

Табл. 4. Влияние наполнителя и состава флюса на механические характеристики паяных стыковых соединений

Номер опыта	Содержание компонентов, % по массе		Ударная вязкость, МДж/м ²	σ_{σ} , МПа
	ПОС 40	ПМС-н		
1	95	0	0,34/0,39	80/98
2	90	5	0,37/0,44	85/95
3	85	10	0,43/0,51	95/110
4	80	15	0,6/0,87	114/128
5	75	20	0,46/0,71	100/119
6	70	25	0,22/0,34	60/77
7	65	30	0,1/0,19	20/33

Аналогичные испытания были проведены для паяных соединений различных типов при длительном их нагружении. Скорость установившейся ползучести за счет применения композиционного припоя уменьшилась на 73,8 %. По нашему мнению, возможной причиной такого повышения длительной прочности является насыщение припоя ПОС 40 медью.

Для паяных соединений ввиду их значительной химической неоднородности важным аспектом работоспособности является коррозионная стойкость. Химическая неоднородность приводит к тому, что паяное соединение становится бинарной, сильно поляризованной системой, где паяный шов и основной металл являются электродами [9]. Чтобы оценить влияние изменений, внесенных нами в технологию изготовления паяных соединений, были проведены сравнительные испытания на коррозионную стойкость. В качестве коррозионной среды использовали 3-процентный раствор NaCl (полное погружение образцов), а коррозионную стойкость оценивали по снижению прочности на срез после испытаний в течение трех месяцев в указанной среде. Результа-

ты показали, что снижение прочности в результате коррозионных испытаний для соединений, паянных припоем ПОС 40 составило 38 %. В аналогичных соединениях, паянных композиционным припоем с 15-процентным содержанием медного порошка, снижение прочности составило 8 %.

Более высокая коррозионная стойкость соединений, паянных композиционным припоем, который содержит порошок меди, полностью соответствует представлениям о коррозионных процессах в паяных соединениях, изложенных в [10]. В главном выводе этой работы говорится, что основной путь повышения коррозионно-механической прочности паяных соединений заключается в понижении неустойчивости термодинамической системы за счет насыщения металла шва компонентами основного металла. Введение в припой порошка основного металла обеспечивает улучшение коррозионно-механических свойств паяных соединений.

Еще одним важным показателем работоспособности изделий является способность сопротивляться воздей-

вию нагрузки, циклически изменяющейся во времени. В целом, паяные соединения имеют более высокую циклическую прочность, чем сварные. Однако, чтобы оценить степень влияния усовершенствований, разработанных нами, были проведены сравнительные испытания на циклическое нагружение. Для проведения испытаний нами были предложены конструкции образцов, способные реализовать схему нагружения при совместном действии изгиба с кручением. Такая схема нагружения давала возможность учесть касательные напряжения, а значит проводить испытания в условиях, более характерных для паяных соединений, которые чаще работают именно на срез по касательным напряжениям. Чтобы уменьшить расход дорогой меди на изготовление образца, его конструкция была усовершенствована путем введения вставок из паяемого материала (меди). Готовые паяные соединения испытывали на циклическую прочность методом изгиба с вращением на машине УКИ-10М с использованием метода Локати.

Величина предела выносливости испытываемых образцов, паянных припоем ПОС 40, составила 8,6 МПа. Величина предела выносливости образцов, паянных композиционным припоем с капролом при таких же условиях пайки, составила 11,4 МПа, т. е. в 1,3 раза больше.

Таким образом, исследование работоспособности паяных соединений показало, что разработанные нами рекомендации по активированию канифоли капролом обеспечивают повышение всех основных прочностных характеристик – статической, циклической и длительной прочности. Одновре-

менно повышается стабильность показателей прочности при воздействии коррозионно-активной среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрунина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1984. – С. 298–301.
2. Хряпин, В. Е. Справочник паяльщика / В. Е. Хряпин. – М. : Машиностроение, 1981. – С. 303–304.
3. Тарасенко, И. В. Новый флюс для низкотемпературной пайки меди / И. В. Тарасенко, Е. Ю. Латыпова // Сварочные технологии и оборудование. – 2005. – № 4. – С. 28–30.
4. Чекунов, И. П. Композиционные порошкообразные припои для пайки стали / И. П. Чекунов, В. М. Лякин // Сварочное производство. – 1990. – № 1. – С. 23–24.
5. Груздев, Б. Л. Использование порошкового припоя для вакуумной пайки арматуры гибких металлоукавов / Б. Л. Груздев, В. Г. Думанский, Л. С. Цыбина // Сварочное производство. – 1990. – № 2. – С. 7–8.
6. Маркова, Ю. И. Способы экономии припоев в паяльном производстве / Ю. И. Маркова, Н. Б. Певзнер // Сварочное производство. – 2002. – № 2. – С. 33–40.
7. Латыпова, Е. Ю. Анализ критериев оценки смачивающей способности материалов при испытаниях на паяемость / Е. Ю. Латыпова, Ю. А. Цумарев // Сварочное производство. – 2007. – № 2. – С. 11–13.
8. Способ определения краевого угла смачивания / В. К. Шелег [и др.]. – Решение о выдаче патента по заявке № а 20041110, МПК G 01 N 13/00 с приоритетом от 30.11.04.
9. Жиликов, В. П. Коррозионная стойкость припоев ВПр 13 и ВПр 17 / В. П. Жиликов, В. В. Новиков, В. В. Наймушина // Сварочное производство. – 1982. – № 5. – С. 22–23.
10. Стеклов, О. И. Коррозионно-механическая прочность паяных соединений углеродистых сталей / О. И. Стеклов, Л. Н. Лапшин // Сварочное производство. – 1978. – № 2. – С. 26–28.

Белорусско-Российский университет
Материал поступил 17.04.2008

Y. A. Tsumarev, T. S. Latun, V. K. Sheleg
Influence of the kaprol modifier on
the rosin flux characteristics

The problem of rosin activity increasing in soldering flux is considered in the article. It has been suggested to use bottoms product of periodic distillation installation of kaprolactam as an activator. The suggested activator has been tested. The tests have showed that it improves pewter solder of copper and allows creating composition solders based on pewter which increases functionality characteristics of soldered joints.