

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВНОГО ФЛЮСА
С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕДИ**

**Д. М. Мордасов¹, В. А. Езерский², А. Ф. Зубков³,
П. В. Монастырев⁴, М. Д. Мордасов¹, К. А. Андрианов³**

*Кафедры: «Материалы и технология» (1), mit@istu.ru;
«Архитектура и градостроительство» (2); «Городское строительство
и автомобильные дороги» (3); «Конструкции зданий и сооружений» (4),
ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия*

Ключевые слова: активность; низкотемпературная пайка; феноменологическая модель; флюс; хлорид аммония; хлорид цинка.

Аннотация: Рассмотрены физико-химические основы взаимодействия активного кислотного флюса с поверхностью окисленной меди. Получена химическая модель процесса взаимодействия в виде совокупности химических уравнений. Создана феноменологическая модель процесса взаимодействия флюса на основе хлоридов цинка и аммония с поверхностью меди, представляющая собой ориентированный граф, вершинами которого являются компоненты флюса, поверхности, на которую он наносится, а также вещества, образующиеся как при их взаимодействии между собой, так и в ходе реакций данных веществ с поверхностью металла; ребра графа соединяют исходные вещества с образующимися в ходе химических реакций и ориентированы в направлении продукта реакции.

Введение

При производстве технологического оборудования химической и смежных с ней отраслей [1] широко применяются технологии низкотемпературной пайки [2], преимущества которой – возможность неразъемного соединения разнородных материалов, отсутствие температурных деформаций соединяемых деталей, высокая производительность и относительно низкая себестоимость.

Реализация технологий пайки предусматривает использование флюсов, основным назначением которых является удаление оксидных пленок с поверхностей соединяемых деталей, защита зоны пайки от окисления при нагреве, а также обеспечение лучшей смачиваемости паяемых деталей припоем. Наилучшими технологическими свойствами обладают кислотные активные флюсы [3]. При пайке изделий из меди и ее сплавов широко применяются флюсы на основе хлоридов цинка и аммония.

Научно обоснованный подход к разработке флюсов требует всестороннего выявления и изучения физико-химических процессов, происходящих как в процессе смешивания компонентов, так и при их взаимодействии с паяемыми материалами.

При приготовлении флюсов между различными их компонентами происходит большое количество химических реакций, в результате чего окончательный компонентный состав сильно отличается от первоначально добавленных составляющих.

Цель работы – выявление механизмов взаимодействия флюса на основе водного раствора хлоридов цинка и аммония с поверхностью меди.

Материалы и методы

Исследования проводились с применением инфракрасной и рамановской спектроскопии продуктов взаимодействия флюсов следующего состава:

– флюс Ф1 – 5 %-й водный раствор $ZnCl_2$;

– флюс Ф2 – $ZnCl_2$ (200 мг), NH_4Cl (10 мг), H_2O (0,79 мл),

с поверхностью пластины из меди марки МЗр.

ИК-спектры поглощения получены в области $500...4000\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье-спектрометре JascoFT/IR 6700; фиксация спектров комбинационного рассеяния материалов осуществлялась при помощи DXR Raman Microscope (Thermo Scientific) (длина волны лазера 532 нм).

Результаты исследований и их обсуждение

На рисунке 1 представлены ИК-спектры пропускания продуктов взаимодействия флюсов Ф1 и Ф2 с медью; рис. 2 – спектр комбинационного рассеяния (КР) для продукта взаимодействия флюса Ф2 с медью.

Широкая полоса поглощения при 1990 см^{-1} принадлежит гидроксогруппе в соединении $ZnOHCl$, полоса $505...508\text{ см}^{-1}$ относится к ОН-группе, сильно координированной с цинком, полоса 525 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи $Zn-O$ (см. рис. 1). Полоса поглощения при 878 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связей $Zn-O-H$ в гидроксохлориде цинка. В гидроксиде цинка (II) эта полоса находится при 1080 см^{-1} , а ее сдвиг, согласно [4], обусловлен индуктивным влиянием связи $Zn-Cl$.

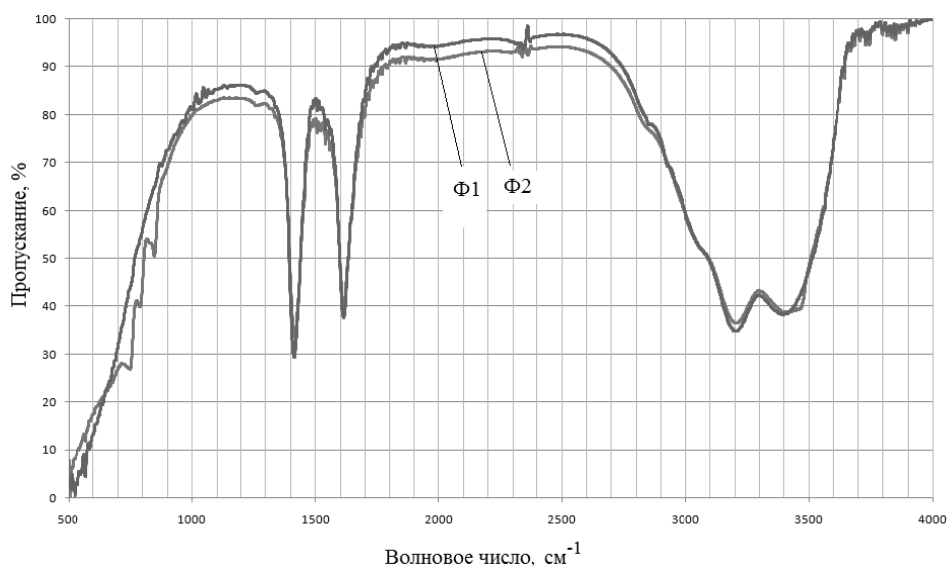


Рис. 1. ИК-спектры пропускания продуктов взаимодействия флюсов Ф1 и Ф2 с медью

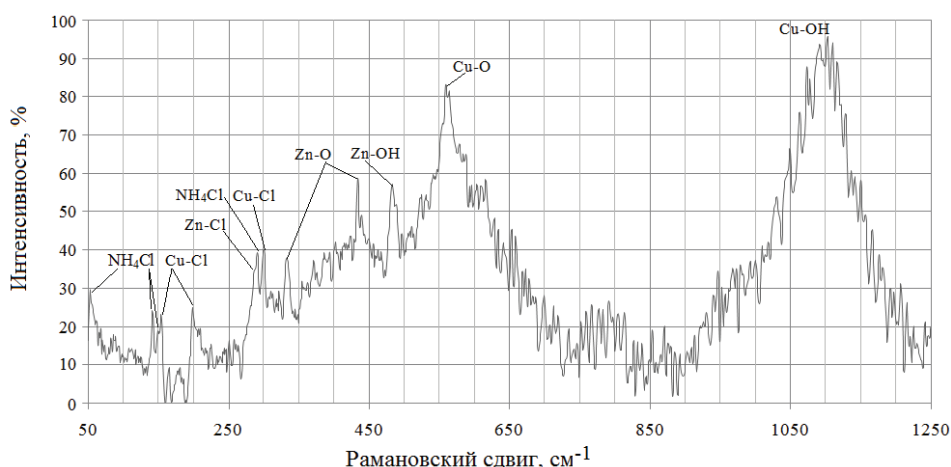


Рис. 2. КР-спектр продукта взаимодействия флюса Ф2 с медью

Наличие описанных выше полос поглощения указывает на протекание реакции гидролиза хлорида цинка

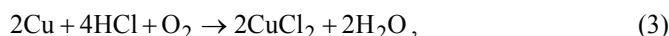


При растворении хлорида аммония в воде происходит его гидролиз в соответствии с уравнением

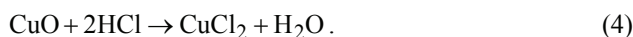


В результате анализа ИК-спектров пропускания установлено наличие незначительного количества ZnCl_2 , что связано с его неполным расходом вследствие протекания конкурирующих реакций NH_4Cl . Наличие в продуктах реакции катионов аммония NH_4^+ обуславливает увеличение ширины полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $3390 \dots 3470 \text{ cm}^{-1}$.

Солянокислый раствор, образующийся в результате гидролиза ZnCl_2 и NH_4Cl , взаимодействует в присутствии кислорода воздуха с медью



а также с пленкой оксида меди (II)



Хлорид меди (II) в присутствии меди вступает в реакцию с соляной кислотой



Согласно [5] в ИК-спектре водного раствора хлорида меди характерными полосами поглощения являются $806, 1149, 1604, 1745, 2576, 2719, 2991$, дублет 3140 и 3192 cm^{-1} . На рисунке 1 все вышеперечисленные полосы поглощения отсутствуют, что говорит о полном протекании реакции (5), полосы при 1615 cm^{-1} , дублет 3205 и 3399 cm^{-1} , относящиеся к деформационным и валентным колебаниям воды, смещены в сторону более высоких волновых чисел и принадлежат другим соединениям.

При достаточном количестве HCl в реакционной среде будет протекать обратимая реакция



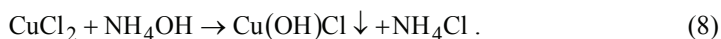
которая завершается при недостатке соляной кислоты. Образующийся при этом хлорид меди (I), взаимодействуя с водой в присутствии кислорода воздуха, переходит в нерастворимую в воде основную соль – гидроксохлорид меди, имеющую светло-зеленый цвет,



В присутствии воды гидроксохлорид меди образует кристаллогидраты вида $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

О завершении реакции (6) и полноте протекания реакции (7) можно судить по отсутствию в ИК-спектре (см. рис. 1) полос поглощения в средней области волновых чисел при 1093 см^{-1} и в диапазоне $1370 \dots 1380 \text{ см}^{-1}$, относящихся к колебаниям связи $\text{Cu}-\text{Cl}$. Согласно [6] полоса поглощения на ИК-спектре (см. рис. 1) при 3399 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи $\text{O}-\text{H}$ в соединении $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$.

По мере расходования соляной кислоты на реакции с другими компонентами системы (Cu , CuO , CuCl_2) прекращается ход реакции (2) в обратном направлении, а оставшийся гидроксид аммония, взаимодействуя с CuCl_2 , приводит к образованию гидроксохлорида меди $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$



Присутствие хлорида аммония в продуктах реакции идентифицируется по полосам поглощения 750 , 790 и 850 см^{-1} в ИК-спектре Ф2 (см. рис. 1), характерным для угловых колебаний связи $\text{N}-\text{H}$, а также по колебаниям 53 , 142 , 290 см^{-1} в КР-спектре (см. рис. 2).

Спектроскопия КР-продуктов взаимодействия флюса Ф2 с поверхностью меди позволила установить наличие связей $\text{Cu}-\text{O}$ (деформационные колебания 560 см^{-1}), $\text{Cu}-\text{OH}$ (деформационные колебания 1100 см^{-1}) и $\text{Cu}-\text{Cl}$ (154 , 192 , 300 см^{-1}) (см. рис. 2), относящихся к основному соединению, содержащемуся в продуктах реакции, гидроксохлориду меди $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$.

Таким образом, совокупность уравнений (1) – (8) представляет собой химическую модель процесса взаимодействия флюса с поверхностью меди.

В целях наглядного представления процесса взаимодействия активного флюса на основе хлоридов цинка и аммония с поверхностью меди, построена его феноменологическая модель (рис. 3). Данная модель представляет собой ориентированный граф, вершинами которого являются компоненты флюса (ZnCl_2 , NH_4Cl) и поверхности, на которую он наносится (Cu , CuO), а также вещества, образующиеся как при их взаимодействии между собой ($\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, HCl , NH_4OH), так и в ходе реакций этих веществ с поверхностью металла. Ребра графа соединяют исходные вещества

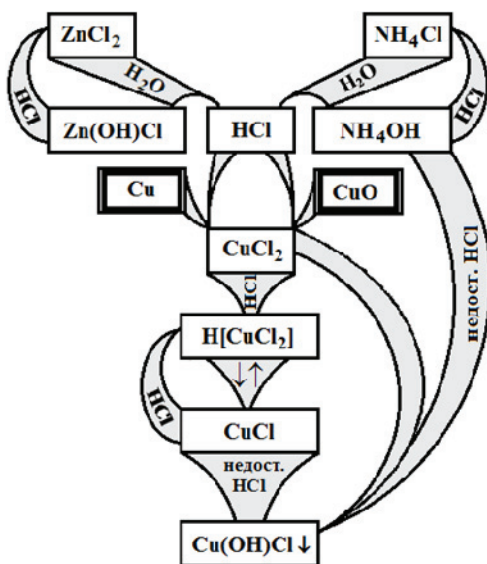


Рис. 3. Феноменологическая модель процесса взаимодействия флюса на основе хлоридов цинка и аммония с поверхностью меди

с образующимися в ходе химических реакций и ориентированы в направлении продукта реакции. Условия протекания реакций учтены путем их указания в ребрах графа.

Заключение

Анализ феноменологической модели показывает, что конечными продуктами, образующимися после взаимодействия флюса с поверхностью окисленной меди, являются $Zn(OH)Cl$ и $Cu(OH)Cl$. Наличие следов исходных компонентов флюса ($ZnCl_2$, NH_4Cl) может быть вызвано неправильным выбором концентраций при приготовлении, вследствие чего наблюдается их неполное расходование из-за протекания конкурирующих реакций.

Полученная модель позволяет наглядно представить физико-химические процессы, протекающие при подготовке и нанесении флюса на основе хлоридов цинка и аммония на поверхность окисленной меди и выделить вещества, образующиеся в ходе их реакции, с целью дальнейшего анализа их влияния на качество паяного соединения, а также корректировки составов активных флюсов.

Работа выполнена в рамках программы конкурса «Гранты для поддержки прикладных научных исследований молодых ученых 2022 года» управления образования и науки Тамбовской области, проект № МУ2022-02/27.

Список литературы

1. Мордасов, Д. М. Обзор технологий низкотемпературной пайки крупногабаритных деталей / Д. М. Мордасов, Д. О. Завражин, М. Д. Мордасов // Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент : материалы XIV Междунар. науч.-инновац. молодежной конф. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2022. – С. 80 – 82.
2. Борисенко, А. Б. Разработка конструкции установки химического никелирования, функционирующей в составе гальванической линии / А. Б. Борисенко, В. В. Храмцов, В. А. Немтинов, А. В. Крылов, М. А. Матрохин // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2021. – Т. 27, № 2. – С. 275 – 284. doi: 10.17277/vestnik.2021.02.pp.275-284
3. Мордасов, Д. М. Физико-химические основы низкотемпературной пайки стали 12Х18Н10Т с медью / Д. М. Мордасов, Д. А. Черных, М. Д. Мордасов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы : материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. – Казань : АО «Казанский научно-исследовательский институт авиационных технологий», 2018. – С. 344 – 346.
4. Srivastava, O. K. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives ϵ - $Zn(OH)_2$, β - $ZnOHCl$, $ZnOHF$, $Zn_5(OH)_8Cl_2$, and $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ / O. K. Srivastava, E. A. Secco // Canadian Journal of Chemistry. – 1967. – V. 45, No. 6. – P. 585 – 588. doi: 10.1139/v67-097
5. Thakurata, D. G. Vibrational IR Active Spectra of Copper (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride: A Combined Experimental and Theoretical Lie Algebraic Study / D. G. Thakurata, A. Kalyan, R. Sen, R. Bhattacharjee // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2014. – V. 11, No. 3. – P. 776 – 780. doi: 10.1166/jctn.2014.3427
6. Cudennec, Y. Synthesis and Crystal Structures of $Cd(OH)Cl$ and $Cu(OH)Cl$ and Relationship to Brucite Type / Y. Cudennec, A. Riou, Y. Gérard, A. Lecerf // Journal of Solid State Chemistry. – 2000. – V. 151, No. 2. – P. 308 – 312. doi: 10.1006/jssc.2000.8659

A Phenomenological Model of the Process of Interaction of Active Flux with Copper Surface

D. M. Mordasov¹, V. A. Ezersky², A. F. Zubkov³,
P. V. Monastyrev⁴, M. D. Mordasov¹, K. A. Andrianov³

Departments: "Materials and Technology" (1), mit@tstu.ru;
"Architecture and Urban Planning" (2); "City Construction and Highways" (3);
"Design of Buildings and Structures" (4), TSTU, Tambov, Russia

Keywords: activity; low temperature soldering; phenomenological model; flux; ammonium chloride; zinc chloride.

Abstract: The physicochemical basis of the interaction of active acid flux with the surface of oxidized copper is considered. A chemical model of the interaction process in the form of a set of chemical equations was obtained. A phenomenological model of the process of interaction of flux based on zinc and ammonium chlorides with the surface of copper has been created, which is an oriented graph, the vertices of which are the components of the flux, the surface on which it is applied, as well as substances formed both during their interaction with each other and during reactions of these substances with the metal surface; the edges of the graph connect the starting substances with those formed during chemical reactions and are oriented in the direction of the reaction product.

References

1. Mordasov D.M., Zavrazhin D.O., Mordasov M.D. *Sovremennyye tverdogaznyye tekhnologii: teoriya, praktika i innovatsionnyy menedzhment: materialy XIV Mezhdunar. nauch.-innovats. molodezhnoy konf.* [Modern solid-phase technologies: theory, practice and innovative management: materials of the XIV Intern. scientific-innovative youth conf.], Tambov: TSTU, 2022, pp. 80-82. (In Russ.)
2. Borisenko A.B., Khramtsov V.V., Nemtinov V.A., Krylov A.V., Matrokhin M.A. [Development of the design of a chemical nickel-plating plant operating as part of a galvanic line. Matrokhin], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 2, pp. 275-284. doi: 10.17277/vestnik.2021.02.pp.275-284 (In Russ., abstract in Eng.)
3. Mordasov D.M., Chernykh D.A., Mordasov M.D. *Innovatsionnyye mashinostroitel'nyye tekhnologii, oborudovaniye i materialy: materialy IKH Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Innovative machine-building technologies, equipment and materials: materials of the IX Intern. sci.-tech. conf.], Kazan': Kazanskiy nauchno-issledovatel'skiy institut aviatsionnykh tekhnologiy, 2018, pp. 344-346. (In Russ.)
4. Srivastava O.K., Secco E.A. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives ϵ -Zn(OH)₂, β -ZnOHCl, ZnOHF, Zn₅(OH)₈Cl₂, and Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O. *Canadian Journal of Chemistry*, 1967, vol. 45, no. 6, pp. 585-588. doi:10.1139/v67-097
5. Thakurata D.G., Kalyan A., Sen R., Bhattacharjee R. Vibrational IR Active Spectra of Copper (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride: A Combined Experimental and Theoretical Lie Algebraic Study, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 2014, vol. 11, no. 3, pp. 776-780. doi: 10.1166/jctn.2014.3427
6. Cudennec Y., Riou A., G erault Y., Lecerf A. Synthesis and Crystal Structures of Cd(OH)Cl and Cu(OH)Cl and Relationship to Brucite Type, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, vol. 151, no. 2, pp. 308-312. doi: 10.1006/jssc.2000.8659

Phänomenologisches Modell des Prozesses der Interaktion des aktiven Flussmittels mit Kupferoberfläche

Zusammenfassung: Es sind die physikalisch-chemischen Grundlagen der Wechselwirkung des aktiven Säureflusses mit der Oberfläche von oxidiertem Kupfer untersucht. Das chemische Modell des Interaktionsprozesses ist in Form einer Reihe chemischer Gleichungen erhalten. Es ist ein phänomenologisches Modell des Flussmittelinteraktionsprozesses auf der Basis von Zinkchloriden und Ammonium mit einer Kupferoberfläche erstellt, das einen orientierten Graphen darstellt, dessen Spitzen die Flussmittelkomponenten sind, die Oberfläche, auf die er aufgetragen wird, sowie Substanzen, die sowohl durch ihre Wechselwirkung als auch durch Reaktionen dieser Substanzen auf der Oberseite des Metalls gebildet werden. Die Kanten des Graphen verbinden die Ausgangsmaterialien mit den resultierenden Substanzen im Laufe der chemischen Reaktionen und sind in Richtung des Reaktionsprodukts ausgerichtet.

Modèle phénoménologique du processus d'interaction du flux actif avec la surface du cuivre

Résumé: Sont examinées les bases physico-chimiques de l'interaction du flux acide actif avec la surface du cuivre oxydé. Est reçu un modèle chimique du processus d'interaction sous la forme d'un ensemble d'équations chimiques. Est créé le modèle phénoménologique du processus d'interaction de flux à base des chlorures de zinc et d'ammonium avec la surface du cuivre, qui est un graphe orienté dont les sommets sont les composants du flux, surfaces sur lesquelles il est appliqué ainsi que substances qui se forment lors de leur interaction entre eux et lors des réactions de ces éléments avec la surface du métal au cours des réactions chimiques et orientés dans la direction du produit de la réaction.

Авторы: *Мордасов Денис Михайлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология»; *Езерский Валерий Александрович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Архитектура и градостроительство»; *Зубков Анатолий Федорович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Городское строительство и автомобильные дороги»; *Монастырев Павел Владиславович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Конструкции зданий и сооружений»; *Мордасов Михаил Денисович* – ассистент кафедры «Материалы и технология»; *Андреанов Константин Анатольевич* – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Городское строительство и автомобильные дороги», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.