

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Supérieure Polytechnique



Département de Génie Chimique

Mémoire de Magister

Intitulé :

**Formulation et Evaluation d'Agents Fluxants
Utilisés pour le Brasage Tendre**

Présenté par :

Mlle HARICHANE Alya
Ingénieure en Génie Chimique de l'Université de Blida

Soutenue le 10 Mars 2009 devant la commission d'examen :

C.E. CHITOUR	Professeur à l'ENP	Président
A. BOUABDALLAH	Professeur à l'ENP	Examineur
A. MEFTI	Chargée de Cours à l'ENP	Examinatrice
S. CHARHARI	Professeur à l'ENP	Examinatrice
T. AHMED ZAÏD	Professeur à l'ENP	Rapporteur

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord DIEU de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme ce mémoire.

Ce modeste travail a été réalisé au sein du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (ENSP) sous la direction du Monsieur T. AHMED ZAID, Professeur à l'ENSP à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude d'avoir assuré l'encadrement scientifique de ce travail.

Je le remercie sincèrement pour sa patience et sa confiance et je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour ses encouragements et précieux conseils.

Je remercie du fond du cœur ma tante Maître de conférences à l'université Hassiba Ben Bouali de Chlef pour leurs encouragements, affection et soutien permanent.

Je tiens également à remercier Monsieur le président de jury et messieurs les membres de jury de m'avoir honorée d'examiner le présent travail.

Nous tenons à remercier Monsieur le Directeur de l'Unité Peintures de Lakhdaria (ENAP) ainsi que ses collaborateurs, Messieurs FERSADOU, KHODJA et DOUKARI qui nous ont fait visiter cette unité et remis gracieusement des échantillons de colophane ayant servi à la formulation de nos agents fluxants. Nous tenons également à remercier Monsieur AKRETCHÉ du CREDEG pour les analyses de l'alliage Plomb-étain ayant servi aux tests de brasage.

Enfin nous tenons à rendre hommage à M. HAMIANE Salem, pour les efforts qu'il a déployés pour mettre en œuvre des tests de brasabilité « maison » sans lesquels aucune caractérisation de nos produits n'était possible, en l'absence de techniques normalisées auprès des laboratoires que nous avons sollicités à cet effet.

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père qui nous a quittés
A ma mère, mes frères, mes sœurs et à toute ma famille.*

Formulation et évaluation d'agents fluxants utilisés pour le brasage tendre

Formulation and characterization of soldering fluxes

تركيب و تقدير عوامل السيولة المستعملة في التلحيم اللدن

ملخص

هذا العمل يقودنا إلى دراسة عوامل السيولة المستعملة في التلحيم و التلحيم اللدن و كذلك مبادئ تركيبها . إن تكوين هذه العوامل و الخصائص الفيزيوكيميائية لها تتمثل في توضيح دور مختلف العناصر المركبة لها . القسم الاول يتضمن دراسة عوامل السيولة المركبة للموصلات المغلفة المستعملة في التلحيم المقوس أما القسم الثاني فيشمل عوامل السيولة في حالة التلحيم اللدن . القسم التجريبي يتضمن تركيب بعض عوامل السيولة ذات قاعدة الكلوفان الفعالة . المركبات المحصل عليها ميزت حسب مدى تلحيمها و ذلك عن طريق تقني خبير في مجال التلحيم . قمنا بإجراء أبحاث حول تأثير مختلف العناصر على مدى صلاحية المركبات المشكلة , النتائج أثبتت انه ليس من السهل توقع هذه الصلاحية و ذلك لأن تفاعلات العوامل التي تجري أثناء درجة حرارة التلحيم نوعا ما مجهولة .

مفاتيح : عوامل السيولة , التلحيم , التلحيم اللدن , تركيب

RESUME

Le présent travail porte sur l'étude des agents fluxants utilisés en soudage et brasage ainsi que les principes de leur formulation. La composition et les propriétés physicochimiques de ces produits sont présentées en mettant l'accent sur le rôle des différents ingrédients. Dans une première partie, les produits utilisés dans la formulation des électrodes enrobées pour soudage à l'arc sont décrits. Dans une deuxième partie, l'accent est mis sur les produits utilisés dans le cas du brasage tendre. La partie expérimentale a porté sur la formulation de quelques agents fluxants à base de colophane activée. Les produits ont été caractérisés sommairement du point de vue de la brasabilité en faisant appel à l'expérience d'un technicien qualifié dans le domaine. L'influence des différents ingrédients sur la performance des produits formulés a été recherchée. Les résultats montrent qu'il est difficile de prévoir cette performance d'autant plus que les réactions de fluxation qui ont lieu aux températures de brasage sont encore peu connues.

Mots-clés : Agents fluxants, soudage, brasage tendre, formulation.

ABSTRACT

The present work deals with the study and formulation of welding and brazing fluxes. Composition and physicochemical properties of these products are basically described and the role of each ingredient precised as clearly as possible. In the first part, the study focused on the description of the products used in flux coated electrodes, especially those used in shielded metal arc welding. The second part is devoted to the study of the fluxes used in soft soldering. The experimental work deals with the formulation and characterization of activated rosin based fluxes using various organic acids as activators. The products performances are based on solderability tests conducted by a highly qualified operator. Influence of the ingredients used in the formulation on the solderability was investigated. Results show a fairly complex predictability knowing that actual chemical reactions that occur during the fluxing process are not well understood.

Key-words: Fluxing agents, welding, soldering, formulation.

SOMMAIRE

	<i>Page</i>
Introduction générale	1
1ère Partie : Les agents fluxants utilisés dans le soudage des métaux	
Chapitre I : Bref aperçu sur les techniques de soudage	
I-1 Introduction	2
I-2 Réactions chimiques dans les bains de fusion	2
I-3 Réactions gaz-métal	3
I-4 Protection du bain de fusion	4
I-4.1 Gaz de protection	4
I-4.2 Laitiers	5
I-4.3 Application de vide	5
I-4.4 Action auto-fluxante	6
I-5 Réactions métal-laitier	6
I-6 Les procédés de protection par flux	8
Chapitre II : Comportement physique et chimique des agents fluxants	
II-1 Introduction	12
II-2 Les différents types de flux	12
II-3 Viscosité des agents fluxants	15
II-4 Chimie du métal à l'état fondu	22
II-4.1 Concept de basicité	22
II-4.2 Réactions du carbone et réactions bain de fusion-métal de base	24
II-5 Phénomènes de capillarité	24
Chapitre III : Influence des paramètres de soudage sur la performance des flux	
III-1 Introduction	25
III-2 Stabilité de l'arc	25
III-3 Profondeur de pénétration	26
III-4 Détachabilité du laitier	28
Conclusion du parie I	29
2 ^{ème} Partie : Les agents fluxants utilisés dans les techniques de brasage	
Chapitre IV : Brasage des métaux	
IV-1 Introduction	30
IV-2 Principe physique du brasage	30
IV-3 Un peu d'histoire	31
IV-4 Avantages du brasage par rapport aux autres méthodes de soudage	32
IV-5 Principaux matériaux utilisés en brasage doux : le binaire plomb/étain	33
IV-6 Brasage doux et microstructures	35
IV-7 Effet du mouillage sur la brasabilité	36
IV-8 Retour sur le principe physique du brasage	39

Chapitre V : Agents fluxants et réactions chimiques

V-1 Introduction	42
V-2 Réactions acido-basiques	42
V-3 Réactions d'oxydo-réduction	45
V-4 Les principaux types de fluxants utilisés en brasage tendre	48
V-4.1 Les produits à base de colophane (<i>rosin fluxes</i>)	48
V-4.2 Les activateurs	50
V-4.3 Les autres agents fluxants utilisés en brasage doux	53

Chapitre VI : Spécification et contrôle de qualité des agents

VI-1 Les spécifications des agents fluxants utilisés en brasage tendre	55
VI-1.1 Spécification fédérale (USA) QQ-S-571 E (1986)	56
VI-1.2 La spécification militaire MIL-F-14256	57
VI-2 Le contrôle de qualité des agents fluxants	58
VI-2.1 Efficacité de brasage et test d'étalement	58
VI-2.2 Test de corrosion : essai au miroir de cuivre (<i>copper mirror</i>)	59
VI-2.3 Teneur en halogénures	60
VI-2.4 Test de résistivité en surface (SIR, <i>Surface Insulation Resistance</i>)	60
VI-2.5 Pouvoir collant (<i>Tackiness</i>) du résidu de fluxant	61

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Introduction	62
II- Produits et matériels	63
III- Protocoles opératoires	64
III.1- Préparation de l'agent fluxant	64
III.2- Essais de brasage	66
IV- Méthodologie	67
V- Résultats et interprétations	69

Conclusions	77
-------------	----

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION GENERALE

D'après la norme ISO 9454-1 (1990), les **flux de brasage tendre** sont des produits qui favorisent le mouillage des surfaces métalliques à assembler en éliminant de la brasure et de la surface des pièces les oxydes et autres polluants qui peuvent gêner le brasage. Les flux protègent également les surfaces de l'oxydation et favorisent le mouillage du métal de base par la brasure en fusion.

Toujours d'après les recommandations de cette norme, le choix du flux doit se faire avec soin, en fonction de l'application envisagée, de façon à garantir une durée de vie suffisante de l'assemblage en service. Sont à prendre en considération pour ce choix, des facteurs tels que la facilité d'élimination des résidus, le pouvoir corrosif, les risques éventuels encourus en matière d'hygiène et de sécurité et l'efficacité du flux.

Considérés du point de vue formulation, les flux sont des adjuvants destinés à faciliter le processus de soudage ou de brasage. Les rôles attribués à ces adjuvants sont souvent multiples. La multiplicité des techniques de soudage/brasage existantes explique la grande variété des mélanges utilisés, mélanges dont la composition est bien entendu tenue secrète par les fabricants de produits.

Objectifs de l'étude

Dans la présente étude, nous nous sommes fixés comme objectifs la présentation des différents produits fluxants utilisés dans les procédés de soudage et de brasage des métaux. Un intérêt particulier est porté sur les agents fluxants utilisés en brasage tendre et plus particulièrement sur les produits à base de colophane activée qui feront l'objet de notre partie expérimentale. Pour des raisons de commodité, nous avons divisée notre partie bibliographique en deux parties, la première traitant des produits utilisés en soudage, et plus précisément dans le soudage à l'arc, la deuxième traitant des agents fluxants utilisés en brasage tendre. Une brève intrusion dans le domaine de la métallurgie nous est apparue nécessaire afin de pouvoir appréhender les phénomènes qui ont lieu dans les bains de fusion. Nous nous sommes limités toutefois aux phénomènes chimiques et physicochimiques qui ont lieu dans le bain de fusion durant le procédé de soudage.

La partie expérimentale portera sur la formulation d'agents fluxants à base de résine de colophane, utilisés essentiellement pour le brasage tendre des composants de l'industrie électronique.

PARTIE I

LES AGENTS FLUXANTS UTILISÉS DANS LE **SOUDEGE DES MÉTAUX**

Chapitre I : Bref aperçu sur les techniques de soudage

Chapitre II : Comportement physique et chimique des agents fluxants

Chapitre III : Influence des paramètres de soudage sur la performance des flux

CHAPITRE I

Bref aperçu sur les techniques
de soudage

I-1 Introduction

Il existe une grande variété de procédés de soudage. Cependant, tous ne sont pas utilisables dans tous les cas. Le choix d'un procédé de soudage se fait en prenant en compte un certain nombre de paramètres :

- Taille et épaisseur de la pièce;
- Problèmes de soudabilité métallurgique;
- Problèmes de soudabilité opératoire;
- Problèmes d'oxydation à chaud de la liaison;
- Problèmes de vitesse d'exécution;
- Problèmes de contraintes de déformations.

Ainsi, on distingue les procédés de soudage par **pression**, par **diffusion** et par **fusion**. Nous ne mentionnerons que ce dernier type de procédé car c'est celui qui utilise les agents fluxants objet de notre étude. Il existe cinq types de procédés de soudage par fusion :

- ❖ Avec électrode enrobée (SAEE, *SMAW en anglais*);
- ❖ Avec fil électrode fusible (MIG ou MAG, *FCAW*);
- ❖ Sous flux en poudre (SAFP, *SAW*);
- ❖ Avec électrode réfractaire (TIG);
- ❖ Soudage à forte énergie (plasma, faisceau d'électrons, laser).

Seuls les trois premiers procédés utilisent les flux pour protéger le métal des réactions indésirables qui ont lieu à haute température.

I-2 Réactions chimiques dans les bains de fusion

La plupart des composés métalliques sont intrinsèquement réactifs bien que quelques-uns sont beaucoup moins. Les métaux nobles ou précieux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt) et le palladium (Pd) ainsi que quelques-uns moins bien connus tels que le rhénium (Re), l'iridium (Ir) et encore d'autres, sont quasiment inertes. Ils présentent tous une excellente résistance à l'oxydation, à la corrosion même lorsqu'ils sont chauds ou à l'état fondu. D'autres, tels que le béryllium (Be), le niobium (Nb), le titane (Ti), et le zirconium (Zr) ainsi que des métaux réfractaires tels que le molybdène (Mo), le hafnium (Hf) et le tungstène (W) et des métaux légers tels que le lithium (Li), l'aluminium (Al) et le magnésium, sont au contraire très réactifs. Ces métaux réagissent avec les gaz, les éléments non métalliques et

même avec d'autres métaux. Tous les autres métaux tels que le cuivre (Cu), le fer (Fe), le nickel (Ni), et le cobalt (Co) qui entrent dans la composition des alliages présentent une réactivité qui croît avec la température et, très souvent, une réactivité très élevée (agressive) à l'état fondu.

Aussi, il n'est pas surprenant que les hautes températures associées aux processus de fusion dans les opérations de soudage soient responsables de réactions chimiques entre le métal fondu et les matières environnantes, à moins bien entendu qu'une protection appropriée ne soit assurée. Pour certains métaux, cette protection doit être effective aussi bien durant la phase de chauffage destinée à fondre le métal que durant la phase de refroidissement et de solidification.

Le besoin de protection des métaux durant le processus de soudage (à l'état fondu) devint évident lorsque l'arc électrique a commencé à remplacer le chalumeau pour le soudage des métaux. En effet, la combustion des mélanges oxygène-acétylène assure une certaine protection du métal par l'intermédiaire des gaz de combustion (CO, CO₂, H₂) relativement moins réactifs qui s'interposent entre le métal en fusion et l'air environnant.

Plusieurs techniques existent pour assurer la protection du bain de fusion : protection par gaz inertes, par laitier recouvrant la surface du métal en fusion, ou en créant le vide. Toute une panoplie de techniques de soudage, mettant en œuvre ces protections existent pour répondre aux besoins spécifiques de chaque cas particuliers. Chaque technique procure un certain degré de protection. Quelque soit la technique adoptée, la clé réside dans la prévention ou la minimisation des réactions gaz-métal. Certaines techniques comptent également sur les réactions qui ont lieu entre le métal et le laitier au-dessus du métal pour fournir la protection un traitement métallurgique particulier ou les deux à la fois.

I-3 Réactions gaz-métal

Les métaux portés à haute température réagissent presque avec tous les gaz à l'exception des gaz inertes. C'est la raison pour laquelle l'argon (Ar) et l'hélium (He) sont largement utilisés pour assurer la protection du métal dans les techniques de soudage avec gaz inerte comme celle dénommée TIG (Tungstène Inert Gas).

Les réactions gaz-métal peuvent prendre deux formes : réaction chimique ou simple dissolution, ces deux phénomènes conduisant aux effets suivants : (1) le gaz peut se dissoudre jusqu'à une certaine solubilité limite et y demeurer à l'état dissous ; (2) le gaz peut éventuellement être incorporé à une teneur au-dessus de la solubilité limite et apparaître

comme une porosité ; (3) le gaz peut réagir chimiquement et former une couche ou des inclusions de composés plus fragiles. En réalité, les gaz restant en solution conduisent aux deux effets suivants : (1) augmentation de la dureté de la solution solide ; (2) stabilisation de phase préférentielle. Les aspects métallurgiques liés à ces phénomènes ne seront pas traités ici et sont décrits dans des ouvrages de référence [1].

I-4 Protection du bain de fusion

Etant donné sa très grande réactivité, il est essentiel de protéger le bain de métal en fusion durant le processus de soudage. Il est également important d'assurer une certaine protection après le soudage, lors du refroidissement du joint de soudure, car la réactivité du métal chaud est aussi élevée. La protection consiste avant tout à extraire les gaz (réactifs) de la zone entourant l'endroit de la soudure. C'est la pratiquement la seule condition exigée pour peu que les surfaces à souder soient préalablement bien nettoyées. Cependant, pour certaines techniques de soudure, le nettoyage et la protection doivent être conduits simultanément.

En fait, on distingue quatre approches fondamentales pouvant être utilisées : (1) application de gaz inerte, (2) utilisation d'agents réducteurs et de laitiers protecteurs fondu, (3) application de vide à proximité de la région à souder, (4) action auto-fluxantes dans certaines techniques qui assurent une certaine « auto-protection ».

I- 4.1 Gaz de protection

Le métal fondu peut être protégé contre les réactions indésirables avec les gaz de l'air notamment l'oxygène et l'azote. Une façon simple de réaliser cette protection est de déplacer les gaz atmosphériques avec un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon. L'avantage d'utiliser ce dernier réside dans le fait qu'il est plus dense que l'air et qu'il est relativement plus abondant (prix plus modéré). Un net inconvénient pour l'utilisation de l'hélium est son extrêmement faible densité par rapport à celle de l'air, le rendant difficile à garder au-dessus de l'ouvrage. D'autre part, étant plus petit (avec une seule couche d'électrons $1s^2$), l'atome d'hélium présente un potentiel d'ionisation plus élevé que celui de l'argon, permettant d'obtenir des arcs plus chauds. Des mélanges d'hélium et d'argon sont donc utilisés pour l'obtention de niveaux intermédiaires d'intensités d'arc et pour d'autres aspects bénéfiques : coûts réduits, meilleure ouverture de la zone traitée.

I-4.2 Laitiers

Dans les processus d'extraction de métaux à partir de leurs minerais et la production subséquente de divers alliages à partir de ces métaux, des mélanges d'oxydes et d'halogénures d'alcalins ou d'alcalino-terreux fondus sont utilisés pour éliminer les impuretés non métalliques par des processus d'oxydo-réduction. Les ingrédients de départ sont appelés **flux** ou **agents fluxants**, tandis que ces agents une fois réagis sont désignés sous le terme de **laitier** (**slag** en anglais). En métallurgie, et en particulier dans les techniques de soudage incorporant ces ingrédients, le terme de laitier est souvent utilisé indépendamment de la phase du processus considéré.

Il n'est pas surprenant, par conséquent que les laitiers en fusion soient utilisés dans les processus de soudage par fusion pour remplir deux fonctions essentielles, en plus de quelques fonctions secondaires pour certaines techniques.

Ainsi, des produits minéraux sont utilisés pour l'enrobage d'électrodes pour la soudure à l'arc. Ces substances agissent sur les caractéristiques de fusion, contribuent à la protection du bain liquide vis-à-vis de l'atmosphère environnante en se décomposant avec un dégagement gazeux sous l'effet de la chaleur de l'arc. En même temps, elles contribuent à l'élimination d'impuretés non métalliques qui remontent par convection à la surface du bain en fusion. Ce laitier se solidifie progressivement pour former une couche vitreuse friable au dessus du bain de fusion qu'il continue de protéger des gaz environnants. Cette couche constitue en outre une sorte de moule qui donnera sa forme régulière au joint de soudure. Enfin, dans certaines techniques de soudage (arc submergé), ce laitier contribue également au transfert de métal fondu de l'électrode vers le bain de fusion.

I-4.3 Application de vide

Une façon sûre d'exclure les gaz de l'atmosphère entourant la soudure est de conduire la soudure sous vide. Le vide, assurément, élimine toute possibilité de réactions gaz-métal. Mais en même temps, il empêche aussi toute possibilité de produire une flamme ou même un arc électrique. Dans le premier cas, tout simplement parce qu'il ne peut y avoir ni d'oxygène ni de gaz combustible dans le vide, dans le second, il n'y a plus assez d'atomes à partir desquels on pourrait produire le plasma ou l'arc électrique. Aussi la possibilité d'utiliser le vide est limitée aux techniques n'utilisant ni la flamme ni l'arc électrique, telle que celle qui utilise un faisceau d'électron à haute énergie (EBW, Electron beam welding).

I-4.4 Action auto-fluxante

Il existe un certain nombre de techniques pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'utiliser les protections décrites plus haut (laitier, vide). De tels procédés possèdent une action auto-fluxante. L'action auto-fluxante a lieu lorsque du métal fondu, donc très réactif, formé lors de la phase de chauffage (partie du cycle du soudage) sert à réduire la couche superficielle de contaminants au-dessus du bain de métal en fusion. Il est évident que cette forme de protection n'est pas aussi efficace que les dispositions décrites plus haut, mais cela est « mieux que rien » pour les procédés de soudure qui ne comptent que sur cette forme de protection soit en raison de la manière dont ils sont conduits, soit parce qu'il n'y a pas d'autre choix.

I-5 Réactions métal-laitier

Comme indiqué précédemment, deux approches peuvent être adoptées pour la protection du métal en fusion lors du processus de soudage :

- (1) exclusion de l'air autour de la zone de soudage par application de vide,
- (2) incorporation de quantités suffisantes de composés chimiques dont l'affinité pour l'oxygène et l'azote est plus grande que celle du métal de base. En pratique, l'exclusion totale de l'air de la zone de soudure est souvent impossible. L'utilisation de gaz de protection, que ce dernier soit généré lors du procédé de soudage par des composés incorporés à l'électrode (comme dans les procédés SMAW, FCAW, SAW ou ESW) ou apporté par une source externe (comme dans les procédés GTAW, PAW, GMAW et EGW), de l'oxygène et de l'azote résiduels se retrouvent toujours présents dans le métal de base ainsi que dans le métal d'apport. Pour cette raison, des éléments désoxydants et dénitrifiants tels que Mn, Si, Al, Ti, Zr, Ca, Mg et des terres rares sont utilisés par beaucoup de procédés. Dans les procédés de soudage SMAW, FCAW, SAW et ESW, l'usage d'éléments désoxydants/dénitrifiants prédomine sur celui des gaz de protection, tandis que pour les procédés GTAW, PAW, GMAW et EGW (procédés utilisant des gaz inertes), l'usage de désoxydants/dénitrifiants est habituellement limité à de petits ajouts de Si, Mn, Al ou Ti. Ces éléments sont incorporés aussi bien dans le métal d'apport que dans les enrobages des électrodes ou dans les fluxants des fils fourrés pour éliminer (« killing » en anglais) l'oxygène ou l'azote en les transformant en composés inactifs qui seront flottés dans le laitier en fusion. En pratique, une façon

d'évaluer quantitativement le degré de protection par opposition à l'élimination ou scorification (killing) pour un procédé particulier est de considérer l'échelle d'azote.

Dans cette échelle, le critère d'évaluation est basé sur l'azote résiduel dans le métal soudé. On préfère baser cette évaluation sur l'azote plutôt que sur l'oxygène résiduel pour les raisons suivantes : Premièrement, l'oxygène résiduel dans le métal soudé peut provenir de nombreuses sources (inclusions d'oxydes dans le métal d'apport ou le métal de base, oxydes dans le flux, gaz de protection oxydant tel que CO_2). Deuxièmement, des quantités non négligeables de produits de désoxygénation (oxydes) se séparent du métal soudé avant solidification contrairement aux composés azotés qui ont tendance à rester dans le métal soudé. Ces derniers se forment généralement aux températures inférieures à la température de solidification, et de ce fait restent piégés dans le métal solidifié, contrairement aux oxydes qui se forment à plus haute température (métal en fusion) et qui sont donc facilement flottés. Ainsi, l'oxygène résiduel ne fournit pas une réelle indication sur le degré de protection (contre les effets de l'air). Troisièmement, plus les quantités d'oxydes qui se forment sont importantes, plus ces oxydes ont tendance à s'agglomérer et à flotter en raison de leur faible densité par rapport à celle du métal, laissant par conséquent une teneur en oxygène résiduel faible combien même l'exposition à l'oxygène aurait été élevée.

A titre d'exemple, la figure I.1 montre les positions relatives de différents procédés de soudage et de consommables (électrodes) sur cette échelle de l'azote résiduel. Cette figure récapitule la teneur en azote résiduel de nombreux aciers soudés mesurée durant une période de plus de 20 ans. A gauche de la figure se rencontrent les procédés qui assurent une protection maximale avec les flux (SAW), les gaz inertes (GTTAW, GMAW avec électrode enrobée de cellulose E6010/11) où les teneurs en azote résiduel n'excédant pas 100 ppm. A l'autre extrémité se rencontrent les procédés de soudage qui basent leur protection sur l'action autofluxante fondée sur l'élimination (killing) avec des teneurs en azote résiduel tendant vers 1200 ppm. Entre ces deux extrêmes se rencontrent les différents procédés de soudage à l'arc avec les électrodes enrobées ou fourrés de flux.

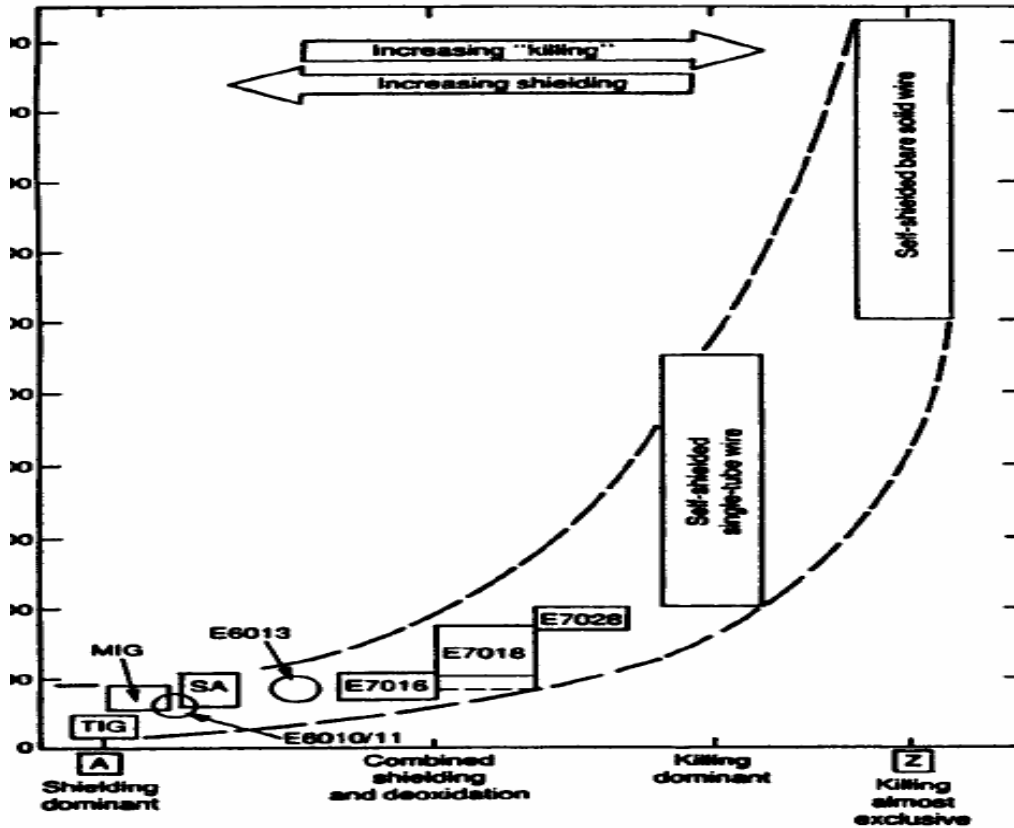


Figure I.1: Teneur en azote résiduel dans le métal soudé (acier ferritique) rencontrée dans différents procédés de soudage utilisant soit le principe de protection ou d'élimination des composés oxygénés et azotés [2].

I-6 Les procédés de protection par flux

Comme indiqué plus haut, certains procédés de soudage à l'arc électrique utilisent des électrodes consommables pour produire un certain degré de protection par gaz ou par flux ainsi qu'une action complémentaire d'affinage du bain de fusion par un processus de scorification de composés indésirables (killing). En fait, il existe trois types principaux de tels consommables et procédés qui leur sont associés :

1. électrodes enrobées de flux utilisées dans les procédés de soudage par fusion (SMAW : shielded metal arc welding) ;
2. Fils fourrés de flux (FCAW : flux-cored arc welding) ;
3. amenée de flux en poudre (procédé de soudage à l'arc sous flux en poudre SAW : Submerged arc welding).

Chacune de ces techniques est schématisée sur les figures I.2 à I.4 ci-dessous.

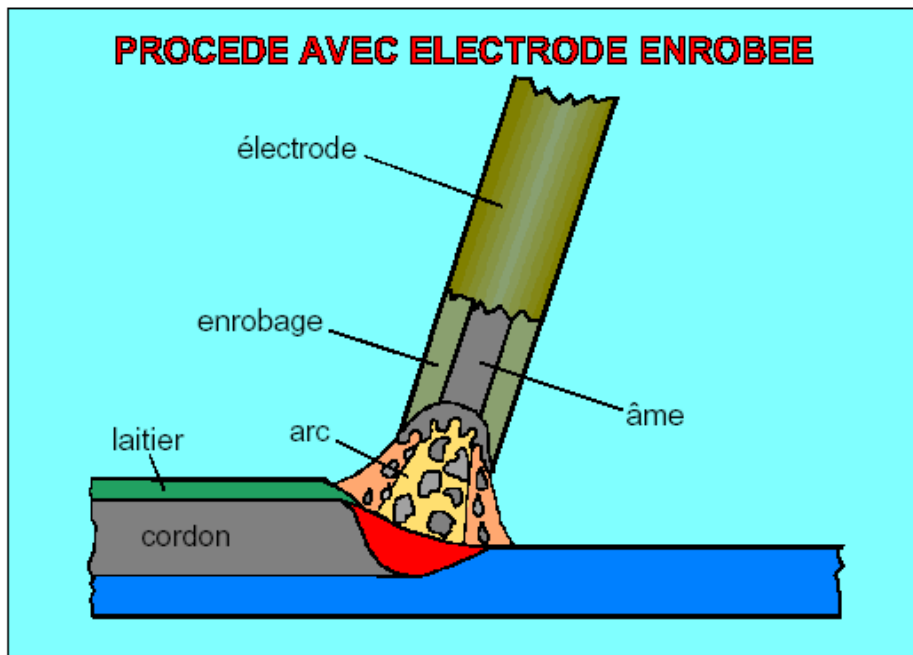


Figure I.2: Procédé de soudage par fusion utilisant des électrodes enrobées (SMAW).

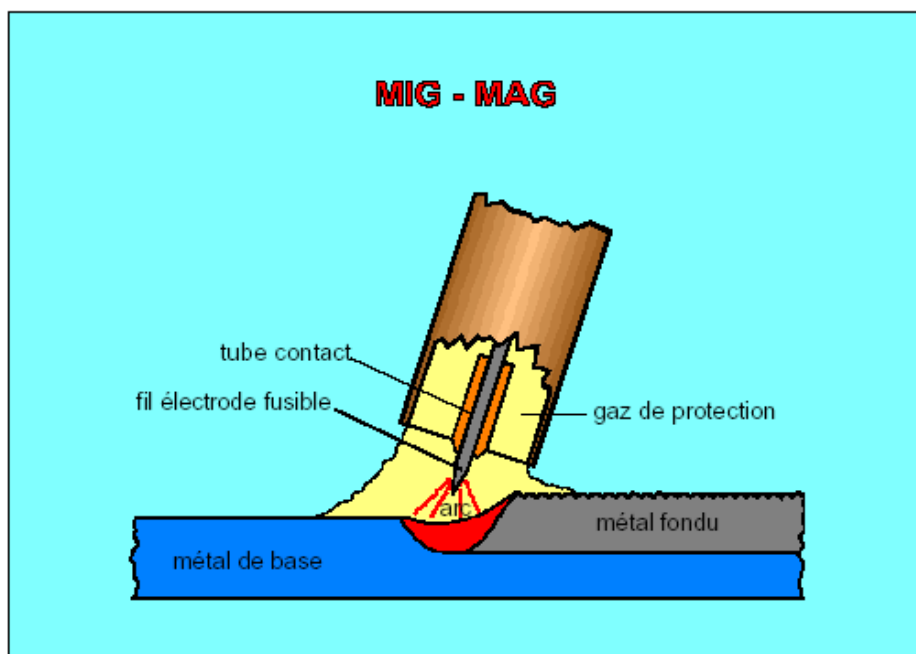


Figure I.3: procédé de soudage par fusion utilisant des fils électrode fusibles (FCAW).

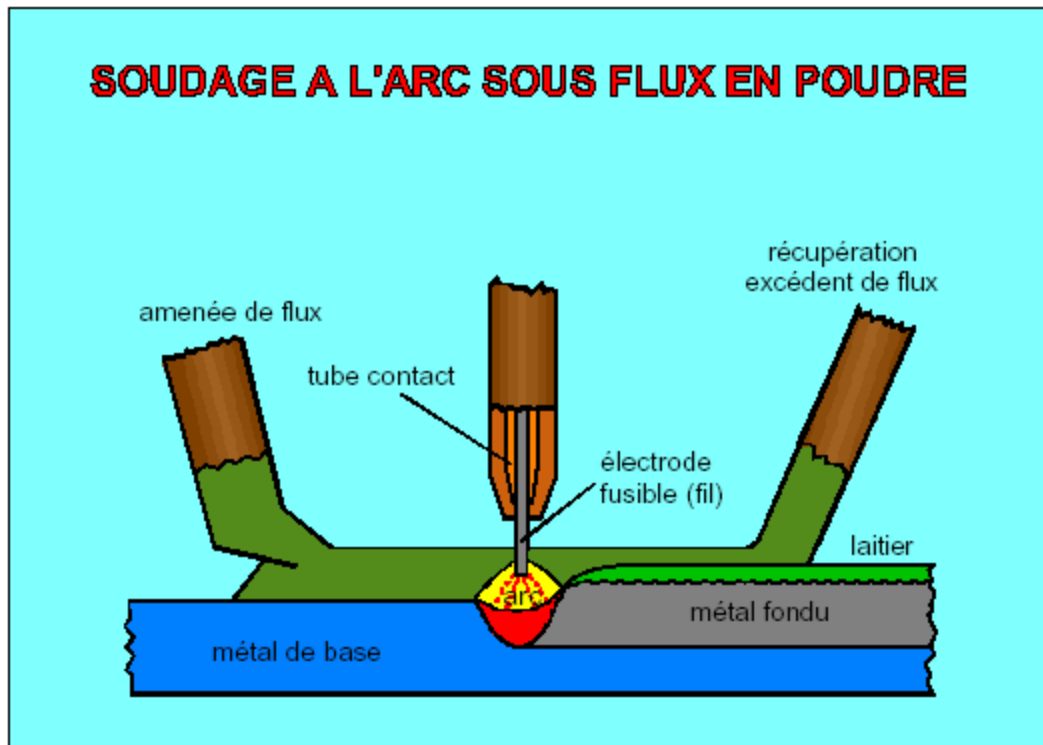


Figure I.4: procédé de soudage à l'arc sous flux en poudre (SAW).

Quelque soit le type de procédé de soudage par fusion considéré, les électrodes doivent assurer les fonctions et rôles suivants :

- Favoriser l'amorçage et assurer une bonne stabilité de l'arc (par un contrôle de la résistivité de l'arc);
- Assurer une bonne protection contre l'oxydation et la nitruration dans le métal en fusion;
- Maintenir une température, viscosité, densité et tension superficielle convenable;
- Assurer une désoxygénation/dénitruration du métal fondu;
- Contribuer à la dissolution des gaz présents;
- Protéger la zone soudée en la recouvrant (rôle du laitier);
- Assister à la formation du cordon de soudure (crown bead);
- Apporter des éléments d'addition pour compenser les pertes inévitables en silicium et manganèse (rôle métallurgique);
- Faciliter le détachement du laitier de la région soudée en étant friable;
- Réduire l'émanation de fumées et la projection de gouttelettes lors de l'opération de soudage.

Etant donnée la longueur de cette liste de caractéristiques désirables exigée pour les agents fluxants, il n'est pas surprenant de réaliser que la formulation de ces produits ou la conception des électrodes consommables incorporant ces produits soient extrêmement complexe, entourées comme elles sont de mystères et de secrets jalousement gardés par les fabricants.

En définitive, même si les phénomènes physicochimiques qui se déroulent entre le métal en fusion et le laitier sont loin d'être parfaitement connus ou bien compris, grâce à un choix judicieux des formules d'enrobage, il est possible d'obtenir des électrodes donnant des arcs doux, permettant le soudage en diverses positions et conduisant à des dépôts dont l'aspect, la composition chimique et les caractéristiques mécaniques répondent aux multiples exigences des constructions soudées [3].

Dans le chapitre qui suit, nous présenterons d'une manière plus détaillée la nature et le comportement physique et chimique des agents fluxants utilisés en soudure.

CHAPITRE II

**Comportement physique
et chimique des agents
fluxants**

II-1 Introduction

Quelque soit le type de procédés de soudure à l'arc utilisé, le flux doit répondre à des exigences spécifiques pour jouer pleinement son rôle. Un flux doit avoir un domaine de température de fusion tel que le métal soudé se solidifie avant le laitier. Le laitier résultant de la fonte du flux doit avoir une densité telle qu'il puisse flotter sur la surface du métal en fusion. Les domaines spécifiques de température de fusion et de densité dépendent du type d'alliage à souder. Le flux doit également, comme nous l'avons signalé plus haut, permettre de maintenir un arc stable et produire des gaz protecteurs qui vont isoler le métal en fusion de l'atmosphère et réduire les projections de métal. La viscosité du flux est importante car elle va déterminer dans quelle mesure le flux peut altérer chimiquement la composition du métal soudé et parce qu'il influence la porosité du métal soudé, la morphologie du joint de soudure et détermine les possibilités de soudage en diverses positions [4, 5]. Le flux doit également incorporer des éléments chimiques d'addition pour influencer la composition du métal soudé sa microstructure et ses propriétés. Le laitier résultant doit enfin pouvoir être facilement détaché du métal solidifié. Toutes ces exigences doivent être optimisées lors de la formulation d'un agent fluxant [6, 7]. Les effets d'ajouts spécifiques dans les formules de flux sur les propriétés chimiques et physiques ont fait l'objet de nombreuses études [8, 9-17]. De nouvelles exigences d'ingénierie impliquent des approches novatrices dans la formulation de produits de soudage et en particulier celle de l'agent fluxant. L'usage d'aciers plus résistants pour des applications demandant à la fois des résistances et des duretés plus élevées nécessite un meilleur contrôle de la composition du métal soudé, notamment des teneurs en oxygène azote et manganèse ainsi que d'autres éléments tels que le bore, le titane, vanadium et niobium [18-22].

II-2 Les différents types de flux.

Les différents types d'agents fluxants utilisés dépendent avant tout du procédé de soudage considéré. Dans cette section, nous ne mentionnerons que les flux utilisés dans les trois techniques de soudage à l'arc citées dans la section précédente. Les flux utilisées dans les procédés de brasage feront l'objet de la deuxième partie et constitueront l'essentiel de notre travail expérimental.

Les flux utilisés dans le soudage à arc submergé (SAW) sont constitués de granules contenant divers oxydes de calcium, silicium, manganèse, aluminium, zirconium et magnésium. D'autres composés tels que le fluorure de calcium peuvent aussi être ajoutés.

Des auteurs [23] rapportent que les composés qui entrent dans la composition de ces produits ne sont pas de simples oxydes cristallins. Cependant, il y a quelques avantages à représenter leurs compositions sous forme d'oxydes simples lorsque les réactions chimiques entre le métal soudé et le flux sont considérées. Ces auteurs classifient les flux utilisés dans le procédé SAW en se basant sur des domaines de composition chimique et sur le laitier qui en résulte. Habituellement, ces produits fluxants ont des spécifications basées sur des propriétés mécaniques minimales du joint de soudure obtenu avec une électrode donnée [24,25].

Les flux utilisés dans le procédé SAW peuvent être élaborés de trois manières différentes : pré fondus, liés ou encore agglomérés.

Les **flux pré fondus** sont préparés en mélangeant des poudres sèches qu'on fait fondre ensuite à une température comprise entre 1500 et 1700 °C. Le flux fondu est ensuite refroidi et broyé jusqu'à obtenir une granulométrie de 12- 200 mesh. Jackson [8] liste les avantages des flux pré fondus comme suit :

- a. Ils présentent une excellente homogénéité chimique ;
- b. les fines peuvent être éliminées sans changer la composition du flux ;
- c. la majorité des flux pré fondus sont non hygroscopiques et ne sont donc pas affectés par l'humidité, ce qui simplifie les mesures de stockage ;
- d. toute portion de flux non consommée peut être récupérée et utilisée de nouveau sans changement significatif de la taille des particules ou de la composition chimique ;
- e. ils sont adaptés à la vitesse de travail élevée. Leur inconvénient principal est que les désoxygénants et les ferroalliages ne peuvent pas y être incorporés à cause des températures élevées atteintes durant leur préparation.

Les **flux liés** (bonded fluxes) sont préparés en mélangeant les poudres (broyage poussé jusqu'à 100 mesh) et en les liant par ajout de solutions de silicate de potassium ou de sodium. Le mélange obtenu est « pelletisé », séché à basse température, concassé et tamisé. Les avantages de ces flux « liés » sont les suivants :

1. basse température utilisée durant le processus d'agglomération, ce qui permet l'usage extensif de désoxydants et de ferroalliages ;

2. leur plus faible densité qui permet l'application de couche de flux plus épaisse dans la zone de soudage ;
3. l'excellente détachabilité des laitiers fondus ;
4. la possibilité d'incorporer un pigment minéral pour marquer le produit (label).

Les inconvénients rapportés [8] sont les suivants : (a) Dans beaucoup de cas, les particules fines ne peuvent pas être éliminées car la composition en serait altérée. Les flux liés ont une fâcheuse tendance à absorber l'humidité ; (c) le bain de flux fondu peut générer des gaz.

Les **flux agglomérés** sont produits de la même manière que les flux liés sauf que c'est un liant céramique qui est utilisé à la place du silicate de sodium ou de potassium. Le liant céramique nécessite des températures élevées (750°C environ), ce qui limite l'usage de désoxygénant et de ferroalliages.

Les électrodes utilisées sont constituées par une baguette métallique (âme) recouverte d'un revêtement adhérent composé de flux, communément appelé enrobage. Ce dernier va fondre durant le processus de soudage et produire le laitier qui va flotter à la surface du bain de fusion. Les électrodes enrobées sont produites en mélangeant le flux pulvérulent dans de l'eau en présence d'un liant. La pâte formée est extrudée uniformément autour d'une électrode métallique (longueurs : 230- 460 mm, \square : 1,6- 8 mm). Une extrémité de l'électrode est ensuite dénudée pour assurer un bon contact électrique avec la porte électrode et l'autre extrémité est conditionnée pour faciliter le premier amorçage (de l'arc). Les électrodes sont classifiées par l'American Welding Society (AWS) sur la base de propriétés mécaniques minimales que doit conférer une électrode donnée à la soudure effectuée. Une distinction importante dans cette classification repose sur la teneur en hydrogène généré par l'électrode. Les liants à base de cellulose (composé organique par opposition aux liants minéraux) sont utilisés avec des électrodes générant de l'hydrogène, tandis que les liants à base de silicates seront utilisés préférentiellement avec des électrodes générant peu d'hydrogène. Souvent, des carbonates sont ajoutés aux enrobages dans le but de générer une enveloppe gazeuse de protection à l'issue de leur décomposition (thermique) [8, 24, 26, 27].

Les électrodes fourrées sont constituées de baguettes creuses en acier à faible teneur en carbone remplies de produits fluxants. Leurs diamètres varient entre 1,6 et 4 mm. La quantité de flux utilisée dans ce type d'électrodes est plus faible que celle utilisée pour les électrodes enrobées car le liant n'est plus nécessaire. Les électrodes fourrées peuvent être classifiées selon qu'elles génèrent ou non de gaz de protection. Dans le premier cas, les gaz produits est

essentiellement du CO₂ formé par décomposition de carbonate de calcium. Des compositions type pour les flux utilisés pour ce type d'électrodes fourrées avec autoprotection gazeuse sont récapitulées par Smith [28].

Les électrodes enrobées pour soudage à l'arc sont classées en différentes catégories en fonction de la nature du métal qu'elles déposent, et, dans chaque catégorie, elles sont classées en fonction de la nature de l'enrobage, la composition chimique et/ou les caractéristiques du métal déposé et les conditions d'emploi. Chaque électrode est identifiée par un code alphanumérique.

Il existe plusieurs types d'enrobage qui sont identifiés dans la symbolisation des électrodes par une lettre code. Le tableau II.1 ci-dessous donne un résumé des caractéristiques des principaux types d'électrodes.

La classification de ces électrodes fourrées sont données dans ASM Metals Handbook [24]. A titre d'exemple, les tableaux II.2 et II.3 donnent respectivement la composition de l'enrobage selon les spécifications de l'AWS (American Welding Society) et le rôle de chaque type d'ingrédient utilisé pour les types d'électrode spécifié dans chaque cas. Plus de détails sur la composition des flux pour d'autres types d'électrodes et/ou procédés de soudage à l'arc sont fournis dans des ouvrages spécialisés [1].

II-3 Viscosité des agents fluxants

L'optimisation de la viscosité du flux (en phase liquide durant l'opération de soudage) est importante parce qu'un flux doit être suffisamment fluide pour permettre la génération de gaz et la solubilisation des inclusions d'oxydes [8, 15, 29, 30] D'un autre côté, un flux doit avoir une viscosité suffisamment élevée pour protéger le métal fondu de l'air ambiant et contenir et supporter le bain de fusion. En empêchant le bain de fusion de se répandre, le flux concentre ainsi la chaleur dans une zone restreinte et favorise la pénétration. Dans le cas des soudures en angle (par exemple verticale), le laitier doit aussi supporter le bain de fusion [4, 5]. La capacité d'un flux à affiner et protéger le bain de fusion est relié au processus de transfert de masse dans le flux. Pour de meilleures performances, le flux doit fondre à une température approximative de 200 °C au-dessous de celle du métal ou de l'alliage à souder. Il doit présenter une viscosité suffisante pour empêcher le transport de l'oxygène du flux vers le métal durant le cycle thermique extrêmement rapide du processus de soudage. Le transfert de masse qui dépend à la fois de la température et de la composition du flux, peut être corrélé avec la viscosité [31].

La viscosité du flux varie en fonction de la température selon la loi bien connue d'Arrhenius [32] :

$$\boxed{\eta = \eta_0 \exp(E_\eta / RT)} \quad (\text{II.1})$$

Où η est la viscosité, η_0 une constante dépendant du système, E_η l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Tableau II.1: Résumé des caractéristiques des principaux types d'électrodes.

Type	Acide	Basique	Cellulosique	Oxydants	Rutilé
Symbole	A	B	C	O	R
Composants	Oxyde de fer et/ou de manganèse. Ferromanganèse et/ou autres désoxydants.	Carbonates de calcium ou autres plus spathifluors	Substances organiques combustibles	Oxyde de fer avec ou sans oxyde de manganèse	Fort proportion de rutilé ou d'ilménite plus produits affinant
Laitier	Contient des silicates de fer et complexes, oxydes de fer et de manganèse. Solidification en nid d'abeilles facile à détacher	Quantité moyenne Brun - Aspect vitreux	Quantité faible. Se détache facilement	Oxydant. Épais. Compact Se détache de lui-même	Dense et visqueux ou moins dense et plus fluide
Caractéristiques de fusion	Vitesse de fusion élevée. Forte densité de courant possible. Pénétration peut être bonne. De préférence à plat mais autres positions possibles. Courant alternatif et continu	Généralement courant continu polarité +. Courant alternatif possible, arc moins stable	Vitesse de fusion élevée. Arc très pénétrant. Toutes positions. Courant alternatif et continu. Tension à vide élevée. Perte à la fusion importante. Aspect cordon rugueux	Faible pénétration Bain fluide Cordon de bel aspect Angle interne, à plat, en gouttière	Toutes positions. Cordon de bel aspect. Courant alternatif et courant continu (polarité -) Grande stabilité d'arc. Tension d'arc basse
Métal de base	Soudabilité doit être bonne : risque de fissuration à chaud	Recommandée pour acier doux et faiblement allié dont la teneur en C et S est supérieure à celles des aciers doux de bonne soudabilité			
Métal déposé		Très résistant fissuration à chaud	Affiné. Beaucoup d'hydrogène	Peu de carbone et manganèse	Caractéristiques mécaniques bonnes. Risques de fissilité
Observations		Bas hydrogène Nécessité d'enrobage sec Étuvage éventuel	Appréciée pour passe de fond de chanfrein d'oléoduc et gazoduc	Apprécies si bel aspect nécessaire Convient au soudage sous l'eau	

Résumé des caractéristiques des principaux types d'enrobage.

Tableau II.2 : Formules de quelques enrobages utilisés sur les électrodes selon les spécifications AWS.

(Source: ASM Metals Handbook, vol. 6: Welding, Brazing and Soldering, Ed. ASM (1992)).

Specification	Electrode Designation	Electrode Coating Formulation	Comments
AWS 6010	Cellulosic	20–60% rutile, 10–50% cellulose, 15–30% quartz, 0–15% carbonates, 5–10% ferro-manganese	Cellulose promotes gas shielding in the arc region. Hydrogen increases heat at weld. Hydrogen content high (30–200 ppm). Deep penetration, fast-cooling weld.
AWS 6012	Rutile	40–60% rutile, 15–25% quartz, 0–15% carbonates, 10–12% ferromanganese, 2–6% organics	Slags mainly for slag shielding. Hydrogen content fairly high (15–30 ppm).
AWS 6013	Rutile	20–40% rutile, 15–25% quartz, 5–25% carbonates, 14–14% ferromanganese, 0–5% organics	High inclusion content in weld deposit
AWS 6020	Acid-ore	Iron ore-manganese ore, quartz complex silicates, carbonates, ferromanganese	Fairly high hydrogen content. High slag content in weld metal
AWS 7015	Basic	20–50% calcium carbonate, 20–40% fluorspar, 0–5% quartz, 0–10% rutile, 5–10% ferroalloys	Fairly low hydrogen levels (≤ 10 ppm), hence commonly used in welding low-alloy construction steels. Electrodes should be kept dry. Low inclusion content in weld deposit

Tableau II.3 : Rôle joué par chaque ingrédient et domaine de composition pour les électrodes utilisées dans le soudage à l'arc des aciers doux (Source : ASM Metals Handbook, vol. 6: Welding, Brazing and Soldering, Ed. ASM (1992)).

Constituent of Coating	Function of Constituent		Composition Range, for Coating on Electrode				
	Primary	Secondary	E6010, E6011	E6013	E7018	E7024	E7028
Cellulose	Shielding gas		25-40	2-12		1-5	
Calcium carbonate	Shielding gas	Fluxing agent		0-5	15-30	0-5	0-5
Fluorspar	Slag former	Fluxing agent			15-30		5-10
Dolomite	Shielding gas	Fluxing agent					5-10
Titanium dioxide (rutile)	Slag former	Arc stabilizer	10-20	30-55	0-5	20-35	10-20
Potassium titanate	Arc stabilizer	Slag former			0-5		0-5
Feldspar	Slag former	Stabilizer		0-20	0-5		0-5
Mica	Extrusion	Stabilizer		0-15		0-5	
Clay	Extrusion	Slag former		0-10			
Silica	Slag former						
Asbestos	Slag former	Extrusion	10-20				
Manganese oxide	Slag former	Alloying					
Iron oxide	Slag former						
Iron powder	Deposition rate	Contact welding			25-40	40-55	40-55
Ferrosilicon	Deoxidizer				5-10	0-5	2-6
Ferromanganese	Alloying	Deoxidizer	5-10	5-10	2-6	5-10	2-6
Sodium silicate	Binder	Fluxing agent	20-30	5-10	0-5	0-10	0-5
Potassium silicate	Arc stabilizer	Binder		5-15	5-10	0-10	0-5

La présence de matière solide et de mousse ont tendance à accroître la viscosité. La viscosité du flux est également influencée par la composition du flux. Cette dépendance de la viscosité avec la composition est souvent rapportée en exprimant $E \eta$ en fonction de la composition à température constante. Coudurier et col. [33] attribuent le changement de viscosité dans les systèmes simple à base de silicates aux forces de liaison entre les cations et les anions du flux et à la formation d'un réseau tridimensionnel de silicate.

En raison des difficultés d'application de l'équation d'Arrhenius à des systèmes multi-composants, des corrélations empiriques ont été mises au point entre la viscosité, la composition chimique et la température. Turkdogan et Bills [34] ont développé une corrélation donnant la viscosité en fonction de la composition dans les systèmes $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ et Bills [35] a mis au point des corrélations viscosité-composition dans le système plus complexe $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Des tentatives ont été faites pour déterminer les propriétés ioniques responsables des changements de viscosité dans le flux à base de silicate de manganèse [14,15]. Parmi un groupe de cations similaires, des augmentations légères de viscosité sont enregistrées lorsque le caractère ionique augmente. La valence des ions a un effet prépondérant. Il est bien connu que les ions de valence élevée ont plus de capacité à former des réseaux et conduisent donc à des silicates de viscosité relativement élevée. Des additions de divers cations à un flux à base de silicate de manganèse fondu provoquent des variations de la viscosité mesurée à 1450°C comme le montre la figure II.1 ci-dessous. La viscosité diminue d'abord jusqu'à atteindre un minimum correspondant à une structure du silicate effondrée (liens du réseau rompus). Au fur et à mesure de l'addition de cations, les interactions entre les anions et les cations métalliques s'accroissent pour reformer le réseau de silicate, augmentant ainsi la viscosité.

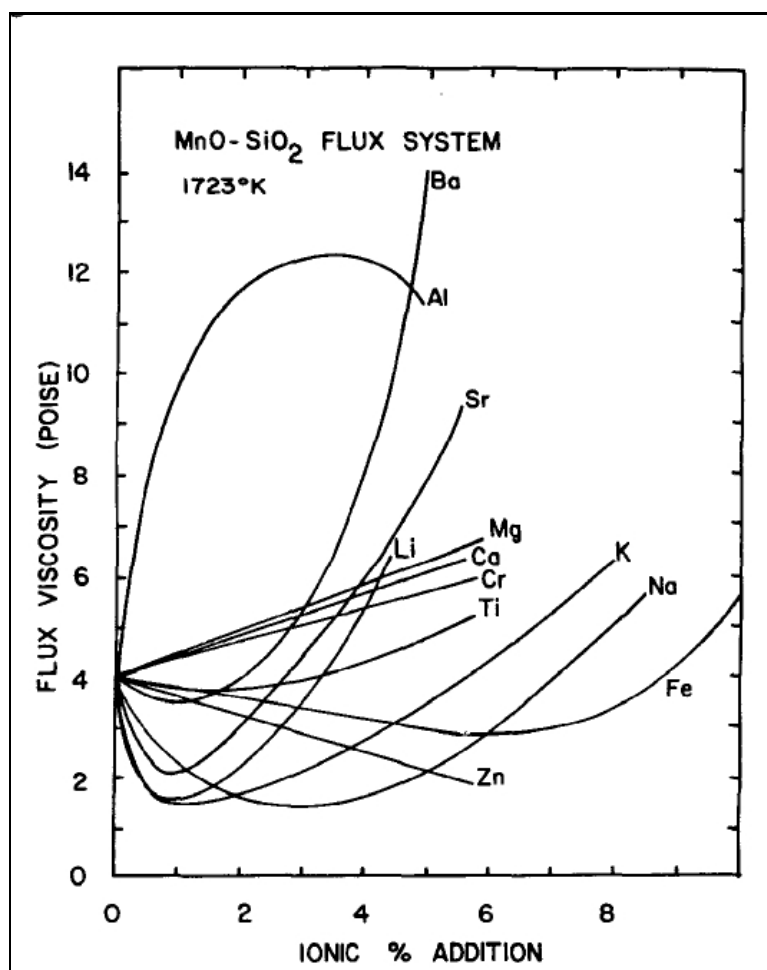


Figure II.1 : Viscosité flux en fonction du % de cations ajouté à un flux à base de MnO-SiO₂.

Jackson [8] a étudié les viscosités de quelques agents fluxants à 1400°C et a trouvé que les domaines de viscosité étaient compris entre 2 et 7 poise. Kozakevitch [36] a rapporté les viscosités du système CaO-Al₂O₃-SiO₂ entre les températures de 1450 et 2100°C. Machin et Lee [37] ont mesuré les viscosités du système CaO-Al₂O₃-SiO₂ dans un large domaine de concentrations à 1500°C, Riebling [38] celles du système Al₂O₃-SiO₂-Na₂O entre 1200 et 1700°C. Turkdogan et Bills [34] ont réalisé un travail extensif sur les systèmes CaO-Al₂O₃-SiO₂ et CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ et ont développé des corrélations reliant la composition à la viscosité du laitier à températures constantes. Bolshakova et Pershina [39] ont mesuré la viscosité en fonction de la température de diverses compositions du système SiO₂-CaO-MnO-MgO-Al₂O₃-CaF₂. Les viscosités de nombreux autres flux ont été également rapportées [40, 41]. Même des petites additions de d'oxydes minéraux à de faibles concentrations telles que

celles que l'on retrouve généralement dans les résidus de flux peuvent dégrader la performance de l'agent fluxant.

II-4 Chimie du métal à l'état fondu

II-4.1 Concept de basicité.

En raison d'une connaissance imparfaite des propriétés thermodynamiques des laitiers en fusion, le concept de basicité a été introduit pour prédire les propriétés. Tuliani et coll. [42] ont proposé un indice de basicité, BI pour caractériser les processus de soudage, défini comme suit :

$$\frac{CaO + CaF_2 + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O + 1/2(MnO + FeO)}{SiO_2 + 1/2(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (II.2)$$

Ainsi, on a remarqué, qu'en général, plus cet indice était grand et moins on retrouvait d'inclusions non métalliques dans le métal soudé. Tuliani et coll. admettent toutefois que cette relation présentait un sérieux inconvénient : Elle ne peut être corrélée correctement avec la résistance ou la dureté des soudures réalisées en présence de flux à forte teneurs en Al_2O_3 , TiO_2 et ZrO_2 , et ceci bien que de nombreuses autres formules de basicité aient été considérées [43,44-46] depuis 1968.

Il a été cependant rapporté [47-50] que les indices de basicité élevés réduisaient les teneurs en oxygène dans le métal soudé tout en améliorant la dureté. Plus récemment, Eagar [51] a tenté de démontrer ce concept en utilisant deux expressions différentes pour exprimer la basicité, une avec un terme en CaF_2 , l'autre sans. Il a trouvé que pour les agents fluxants étudiés, la teneur en oxygène dans le métal soudé chute de 900 à 250 ppm pour un indice de basicité qui passe de 0,5 à 1,5 puis reste constante à 250 ppm lorsqu'on augmentait encore la basicité.

Certains chercheurs [44, 52-54] émettent des réserves quant à l'application et l'interprétation de cet indice qui a été initialement défini comme un critère général d'évaluation de la qualité de la soudure. Palm [55, 56] explique qu'il n'y a aucune base fondamentale qui permette de relier la composition d'un flux telle que définie dans la formule de basicité aux propriétés mécaniques du métal soudé. North et coll. [16, 57, 58] ont également émis l'opinion que trop importance a été (exagérément) placée à l'endroit du concept de basicité des flux pour arc submergé et sa relation avec les soudures basse teneur

en oxygène. Ils ont insisté sur le fait [16] qu'il est important de faire la nuance entre la basicité et le potentiel en oxygène, qui lui, est proportionnel à l'activité de FeO à l'interface métal-laitier durant le processus de soudure. Seuls certains oxydes tels que le FeO et MnO présentent un potentiel relativement élevé, tandis que CaO et MgO n'ont pas ce potentiel, ce qui implique que la basicité ne saurait être reliée à l'aptitude d'un laitier à transférer l'oxygène.

Le développement de nombreuses expressions mathématiques pour exprimer la basicité est une preuve que ce concept est une mesure incorrecte pour prédire les réactions métal-laitier. Par exemple, on peut montrer – thermodynamiquement - que la tendance d'un acier faiblement allié à capter l'oxygène d'un laitier peut être reliée directement à l'activité de FeO à l'interface laitier-métal. Cette activité est élevée pour FeO-SiO₂, plus basse pour MnO-SiO₂ et encore plus basse pour un laitier à base de CaO-SiO₂, bien que ces trois types de flux présentent la même basicité. Par conséquent, la basicité ne peut pas représenter la tendance du métal à « prélever » l'oxygène du laitier. Le transfert du soufre du métal vers le laitier est un processus encore plus complexe. Des analyses théoriques indiquent que des flux à base de CaO ont une meilleure aptitude à éliminer le soufre que les flux à base de MgO de même basicité ; de même, les flux à base de FeO présente une meilleure aptitude à extraire le soufre que les flux à base de CaO-MgO de même indice de basicité.

Dans nombre d'indices de basicité, les additions de CaF₂ ne sont pas prises en compte. Si CaO et CaF₂ avaient un comportement équivalent lors des processus chimiques qui ont lieu dans le bain de fusion, comme cela est suggéré par l'équation (1) ci-dessus, aucun changement dans la teneur en oxygène du métal soudé ne serait à prévoir si on fait varier les proportions relatives en CaO et CaF₂. Si les additions de CaF₂ ne sont pas prises en compte dans la valeur de l'index de basicité, alors toute augmentation de la proportion de CaF₂ devrait faire baisser la basicité, et, par voie de conséquence, entraîner une augmentation de la teneur en oxygène dans le métal soudé d'après la corrélation basicité-teneur en oxygène mentionnée plus haut. Or, en remplaçant le CaO par du CaF₂, c'est une chute importante de la teneur en oxygène résiduel dans le métal soudé qui est constatée [29]. Pour chaque règle cherchant à relier une réaction chimique à la basicité, il y a des exceptions qui invalident sa capacité prédictive. Le concept de basicité devrait être remplacé par des concepts plus fondamentaux qui devraient permettre la prédiction des activités chimiques [59, 60] en solution. Celles-ci, combinées avec les énergies libres de formation des composés considérées permettraient d'évaluer le potentiel chimique et par conséquent la réactivité de n'importe quel composé chimique en solution [61, 62].

II-4.2 Réactions du carbone et réactions bain de fusion-métal de base

L'élément carbone présent dans le métal d'apport ou dans le bain de fusion peut interagir avec le laitier selon des réactions telles que la suivante [62] :



Qui introduirait donc aussi du silicium dans le métal. De plus, le bain de fusion peut s'enrichir en carbone (et d'autres éléments) par des réactions d'échange avec le métal de base. Les concentrations en carbone, soufre et phosphore sont plus élevées dans le fer en fusion que dans le fer à l'état solide, aussi, ces éléments ont tendance à traverser l'interface solide-liquide-solide pour passer dans le bain de fusion [62]. Par conséquent la fusion du métal de base à elle seule peut conduire à des variations de la composition du métal déposé, ce qui traduit toute la complexité de ces processus de transfert d'éléments chimiques lors de processus de soudage.

II-5 Phénomènes de capillarité

La tension interfaciale entre le laitier et le métal en fusion est également dépendante de la composition du flux comme l'ont rapporté de nombreux auteurs [13,14, 83-85]. Keene [86, 87] a rapporté les résultats d'une étude extensive sur les propriétés des interfaces entre les métaux fondus et les laitiers à base de CaF_2 . Il trouve que de faibles variations en composés doués de propriétés tensioactives ont des effets significatifs sur les propriétés de surface. Ainsi, la proportion relative d'oxydes dans le laitier a été corrélée à la tension interfaciale entre le laitier et le bain de métal en fusion. Yakobashvili [108] a rapporté l'influence du chrome et du vanadium sur la tension interfaciale entre le laitier et le métal.

Les phénomènes de tension superficielle ont une grande importance pour les phénomènes de mouillage du métal d'apport sur le substrat à souder dans le cas du brasage. Les agents fluxants ajoutés dans ce cas jouent un grand rôle pour favoriser le pouvoir mouillant du métal d'apport en fusion en nettoyant et en décappant les surfaces à traiter. Le cas particulier du brasage des métaux et les agents fluxants qui lui est associé sera traité dans une section à part.

CHAPITRE III

**Influence des paramètres
de soudage sur la
performance des flux**

III-1 Introduction

Le comportement des flux et par conséquent le procédé de soudage est influencé par l'intensité du courant, la polarité, le voltage et la vitesse de travail. Mantel [88] rapporte que la vitesse de fusion augmente avec l'accroissement du courant de soudage à l'arc.

De même la consommation de flux augmente avec l'accroissement du courant [89]. Renwick et Patchett [90] trouvent que la quantité de flux consommée pour une intensité donnée est fonction de la composition et de la nature du flux. Dans leur étude, ils indiquent que les flux basiques accusent un taux de consommation moindre que les flux acides. La consommation de flux est également influencée par la densité et la granulométrie de l'agent fluxant. Campbell et coll. [91] rapportent quant à eux que le voltage influence la quantité de flux qui entre en fusion et par la même la nature des réactions métal-laitier.

III-2 Stabilité de l'arc

Les agents fluxants jouent un rôle dans la stabilisation de l'arc électrique en fournissant des éléments facilement ionisables pour l'atmosphère de l'arc. Les premières études conduites en 1938 [92-94] avaient suggéré que les flux à base de composés facilement ionisables fournissaient une meilleure stabilité de l'arc, tandis que des études plus récentes [13, 83] indiquent que pour des systèmes plus complexes, le rôle du flux n'est pas entièrement élucidé.

Il a également été montré que des additions de contaminants à un flux influencent le comportement de l'arc [14] comme le montre la figure III.1. Patchett et Dancy [95] suggèrent que les composés qui favorisent l'activité de l'oxygène devraient stabiliser l'arc électrique. L'instabilité de l'arc peut également être influencée par la nature des apports dans le bain de fusion [96]. Enfin, Des données relatives à la stabilité de l'arc ont été rapportées pour diverses compositions de flux [97, 98].

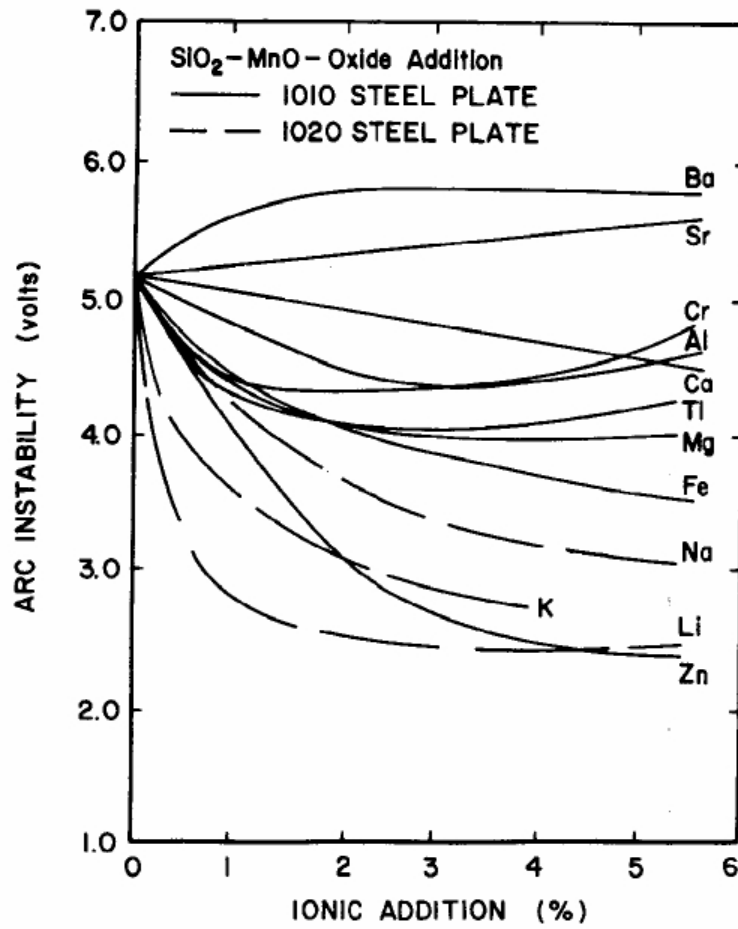


Figure III.1 : Instabilité de l'arc en fonction de la concentration en contaminant [14].

III-3 Profondeur de pénétration

Jackson et Shrubbsall [99] ont proposé une relation empirique pour prédire la pénétration en fonction de l'intensité du courant (I), du voltage (V) et de la vitesse de travail (S) :

$$P = K' \left(\frac{I^4}{SV^2} \right)^{3/2} \quad (\text{III.1})$$

Où K' est une constante qui dépend de la composition du flux.

Lorsque tous les autres paramètres sont maintenus constants, la profondeur de pénétration diminue avec une augmentation du diamètre de l'électrode. En travaillant avec des mélanges binaires de flux, Patchett [100] a remarqué que la morphologie du cordon de soudure changeait avec la composition. De leur côté, Renwick et Patchett [90] ont étudié d'autres types de flux de compositions plus complexes et affirment qu'ils n'ont noté aucun effet de la

composition du flux sur la pénétration. Schwemmer et coll. [13, 83] et Reinhart et coll. [14] ont étudié des flux pour arc submergé à base de silicate de manganèse et ont établi une relation entre la pénétration P et la composition du flux. La pénétration est corrélée avec des propriétés physiques du flux telle que la viscosité (η), les tensions interfaciales (γ_{fl} et γ_{fm}), et l'instabilité de l'arc (ΔV) :

$$P = K'' (\gamma_{fl} - \gamma_{fm}) \eta (30 - \Delta V) + C \quad (\text{III.2})$$

Où K'' et C sont des constantes pour un système de flux donné et des paramètres de soudage donnés.

Patchett et coll. [95, 101] ont également interprété les résultats de Schwemmer et coll. [13] et ont développé un modèle basé sur l'oxygène résiduel pour tenter d'expliquer le comportement vis-à-vis de la pénétration dans le cas de l'arc submergé. Leur modèle suggère qu'une augmentation de la teneur en oxygène dans le métal déposé devrait réduire l'instabilité de l'arc et augmenter la pénétration. Olson et Indacochea [29] ont analysé leurs résultats sur la pénétration en fonction de la teneur en oxygène dans le métal déposé et rapportent que certains de leurs résultats sont consistants avec les concepts de Patchett et Dancy. Ils ont également trouvé que pour le flux additionné de CaF_2 , la pénétration était corrélée avec la teneur en azote dans le métal déposé comme l'avait prédit Patchett et Dancy [95] pour l'oxygène. Reinhart et coll. [14] rapportent, quant à eux, que la pénétration est une fonction linéaire de l'expression de Schwemmer pour les soudures d'aciers à basse teneurs en carbone utilisant des flux alcalins en concordance avec des résultats précédents [13, 29]. D'autres travaux, plus récents, avancent qu'il y a encore d'autres facteurs à considérer dont les contributions peuvent être incluses dans la constante K'' . La nature de ces contributions n'est pas encore parfaitement connue. L'étude, cependant, suggère une équation modifiée plus complète, l'équation de Jackson-Shrubsall de forme générale :

$$P = K'' (\gamma_{fl} - \gamma_{fm}) \eta \Delta V (I^4/SE^2)^{3/2} + C \quad (\text{III.3})$$

III-4 Détachabilité du laitier

La plus ou moins grande facilité à détacher la croûte de laitier solidifié est un facteur important dans les procédés de soudage utilisant les flux, la rétention de laitier sur la soudure ayant tendance, entre-autres, à réduire la résistance à la corrosion du métal déposé. L'aptitude d'un laitier à pouvoir se détacher du métal est fonction des propriétés physiques et chimiques du flux [102, 103]. Vornovitskii et coll. ont rapporté une corrélation entre la détachabilité du flux et la différence entre les coefficients de dilatations thermiques du laitier et du métal. Rabkin et coll. [104], Pokhodnya et coll. [107] et Pincus [105] de leur côté avancent que les liaisons laitier-métal sont dus à l'oxydation de la surface métallique et à la formation de produits qui lient chimiquement le laitier au métal. Bobrikov et coll. [106] parviennent à la conclusion que l'élimination du laitier est plus facile lorsque l'aluminium est utilisé à la place du titane en tant qu'agent désoxydant dans les flux. Pokhodnya et coll. [107] définissent une gamme de compositions des flux à base de $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$ pour lesquels une bonne détachabilité est observée.

Conclusion

Des recherches intensives ont été menées depuis plus d'un demi-siècle sur les divers aspects du comportement des agents fluxants. Le plus gros de ces recherches a consisté à caractériser et observer ces comportements. Des efforts ont été portés pour tenter de modéliser les comportements physique et chimique, mais il reste un travail considérable pour tenter de comprendre les phénomènes qui ont lieu durant le processus du soudage. Les modèles futurs seront plus complexes en raison de la complexité intrinsèque de ces phénomènes. La thermochimie et la cinétique des réactions métal-laitier sont peu connues et d'une nature hautement spécialisée qui relève du domaine de la pyrométallurgie. Les procédés de soudage par fusion sont des procédés typiquement hors équilibre. Les transformations de phase de même que les réactions ne peuvent pas atteindre l'équilibre thermodynamique devant les temps extrêmement courts qui caractérisent le cycle de soudage. C'est ce qui rend par ailleurs difficile toute modélisation des processus chimiques entre le laitier et le métal en fusion. Une grande quantité d'informations concernant les techniques en usage et les solutions apportées à telle ou telle problème de soudage reposent sur des données empiriques et sur l'expérience acquise au cours des années de pratiques.

PARTIE II

LES AGENTS FLUXANTS UTILISÉS DANS LES TECHNIQUES DE BRASAGE TENDRE

Chapitre IV : Brasage des métaux.

**Chapitre V : Agents fluxants et
réactions chimiques.**

**Chapitre VI : Spécifications et contrôle
de qualité des agents fluxants.**

Conclusion.

CHAPITRE IV

Brasage des métaux

IV-1 Introduction

Il existe plusieurs techniques pour assembler des pièces métalliques entre elles. En fonction de la nature même de ces pièces, de la tenue mécanique souhaitée, des températures extrêmes de fonctionnement, de la conductivité thermique ou électrique désirée, on peut avoir recours à différentes techniques. On parle de brasage lorsqu'on procède à l'assemblage par capillarité de 2 pièces métalliques dont la température de fusion du métal d'apport est inférieure à celle des pièces à assembler. Le soudo-brasage est une technique d'assemblage de proche en proche avec également un métal d'apport dont la température de fusion est inférieure à celle des pièces à assembler.

Dans la terminologie actuelle, on fait la distinction entre le **brasage fort** (brazing) dans lequel le métal d'apport a une température de fusion supérieure à 450°C et le **brasage doux** (soldering) dans lequel la température de ce métal d'apport est inférieure à 450°C [24].

IV-2 Principe physique du brasage

L'écoulement capillaire est le phénomène physique dominant qui garantit le brasage. En effet le joint de soudure est obtenu par le métal d'apport qui doit s'écouler et mouiller les surfaces à joindre.

D'autres facteurs significatifs interviennent également tels que l'état des surfaces à réunir la présence éventuelle de films d'oxydes et leurs effets sur le phénomène de mouillage par le métal d'apport. C'est là qu'interviennent, pour l'essentiel, les agents fluxants et décapants qui sont absolument nécessaires pour effectuer l'opération de brasage. Ce flux peut être présent avec le métal d'apport (fils ou baguettes enrobés ou fourrés) ou dans un conditionnement séparé (poudre, gel ou liquide). Le choix du flux dépend généralement de la température de fusion du métal d'apport et de la nature des pièces à assembler (type d'alliage et état de surface).

Le tableau IV.1 ci-dessous donne un aperçu sur les principales caractéristiques des techniques de brasage. Dans notre étude, nous ne considérerons que le cas de la brasure tendre à base d'alliages de plomb/étain.

Tableau IV.1: Les différentes techniques de brasage.

	Métal d'apport	Métaux à assembler	Température à atteindre	Outils	Remarques
Brasage Tendre	Alliages à base d'étain	Presque tous	200 - 450 °C	Fer à souder, Chalumeau mono gaz	Flux décapant obligatoire, intégré (fil décapant) ou externe (liquide, gel ou crème)
Brasage Fort	Alliages à base de cuivre, argent, zinc	Sauf zinc, plomb et étain	600 - 850 °C	Chalumeau mono gaz ou bi- gaz	Flux décapant obligatoire, intégré (phosphore ou enrobage) ou externe (poudre, gel ou crème)
Soudo-brasage	Laiton	acier inox, fontes, cuivre	850 - 920°C	Chalumeau bi-gaz	Flux décapant obligatoire, intégré (fourrage ou enrobage) ou externe (poudre, gel ou crème)

IV-3 Un peu d'histoire

Le brasage est probablement l'une des plus ancienne forme d'assemblage de pièces métalliques. La technique est mentionnée dans la Bible (Isaiah, 41:7) et il y a des preuves de son utilisation en Mésopotamie il y a de cela 5000 ans [109]. Pliny, dans son *Historia Naturalis*, écrite il y a 2000 ans, mentionne que les brasures de connections des canalisations d'aqueducs romains étaient réalisées avec un mélange « ternarium », un alliage composé de deux parties de plomb et une partie d'étain. Les plus anciennes soudures découvertes dans la nature, composées d'alliages, indiquent que seules quelques brasures douées de propriétés très limitées étaient disponibles. Ces brasures étaient généralement utilisées pour la fabrication de bijoux ou pour attacher des poignées aux vases et autres récipients décoratifs. De ce fait, le principal souci concernait l'apparence, le point de fusion et, dans une moindre mesure, la résistance mécanique. Les matériaux étaient rares et coûteux, et le travail exécuté par des artisans hautement qualifiés. Par conséquent, seuls les riches pouvaient se procurer de tels articles.

Ce n'est que depuis deux siècles que certains métaux sont devenus accessibles au plus grand nombre et que des parties d'articles utilitaires sont brasées. Dans les années 1800, des

aciers bon marché ont popularisé l'usage d'articles en métal et le ferblantier devint une véritable profession spécialisée dans l'art de la brasure. L'émergence de l'industrie électrique entraîna le besoin de relier des câbles, activité qui accrût l'usage de brasures pour assurer la continuité électrique. Plus que l'apparence ou la résistance mécanique, cette continuité électrique devint une priorité. Ce nouveau critère entraîna l'émergence d'une nouvelle classe d'artisan dont les qualifications étaient plus orientées vers l'ingénierie et la production plutôt que vers l'esthétique.

Au vingtième siècle, les sciences métallurgiques se sont déjà développées au point que de nouvelles brasures ont été mises au point pour répondre aux besoins plus spécifiques de l'industrie électrique, de la plomberie, ou de la construction. L'émergence de l'industrie électronique entraîna le besoin de brasures ayant diverses spécifications :

- compatibilité avec le cuivre (surtout du point de vue de la mise au point d'alliages et des températures de fusion) ;
- Bonne conductivité électrique ;
- Aisance de réalisation pour permettre la réalisation à grande échelle de soudures fiables et bon marché.

Les ingénieurs avaient dès lors des règles établies pour la conception de joints compatibles avec les niveaux de résistance exigés par telle ou telle application. Les procédés et les matériaux utilisés en brasage des métaux sont clairement définis dans la pratique industrielle [110-112].

IV-4 Avantages du brasage tendre par rapport aux autres méthodes de soudage

Comparée aux autres méthodes de soudage, le brasage offre de multiples avantages parmi lesquels :

- Le joint de soudure se forme suite à l'écoulement (du métal d'apport en fusion), au mouillage (des parties à souder) et à la cristallisation du métal fondu et ceci même lorsque la chaleur et le métal d'apport ne sont pas dirigés précisément sur les parties à souder. La soudure n'adhère pas en effet aux matériaux isolants et peut même être appliquée en excès. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'appliquer la source de chaleur localement comme dans le cas de la soudure par fusion ;
- Les connexions peuvent aisément être défaites, ce qui facilite les réparations ;

- L'équipement pour la brasure est relativement simple, qu'il s'agisse de procédé manuel ou automatisé ;
- Le procédé de brasage se prête facilement à l'automatisation, offrant ainsi la possibilité d'intégration de machines de soudage avec d'autres équipements.

IV-5 Principaux matériaux utilisés en brasage doux : le binaire plomb/étain

La grande majorité des matériaux utilisés en brasage doux est représentée par le système binaire étain/plomb. D'autres alliages contiennent de l'étain et de l'antimoine, de l'étain et de l'argent ou encore un mélange ternaire plomb-étain-argent. Nous ne décrivons ici que le binaire étain-plomb encore largement utilisé bien que de nouveaux alliages sans plomb sont apparus et sont appelés à remplacer ce dernier en raison de la toxicité du plomb. La composition chimique des alliages de brasage tendre définie par la norme NF EN 29453 (Fév 1994) est donnée dans l'annexe 1.

Le mélange binaire plomb-étain est l'un des systèmes classiques binaires le plus simple à étudier. Il présente une température eutectique de 183°C pour une composition de 61,9 % d'étain [113] (figure IV.1).

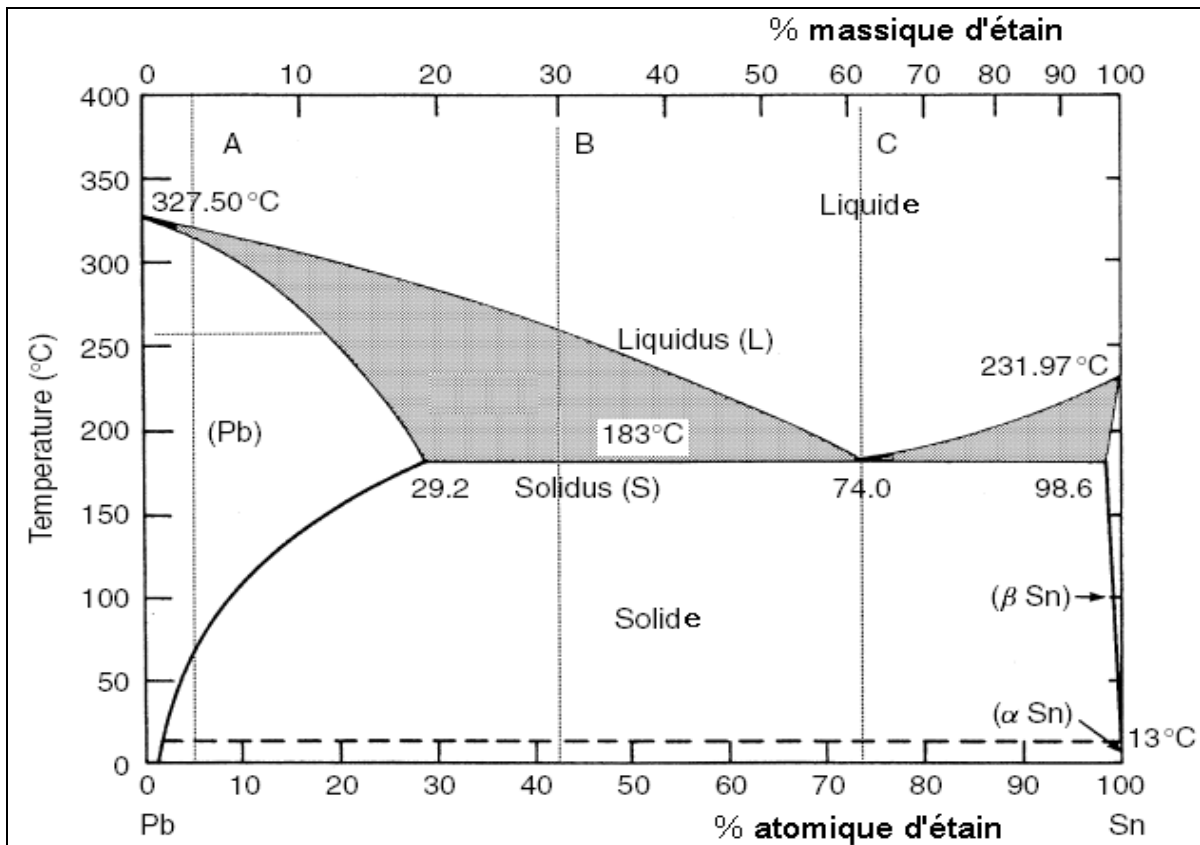


Figure IV.1: Diagramme plomb-étain [113].

L'exploitation de ce diagramme des phases permet, moyennant un certain nombre d'autres informations complémentaires, une meilleure compréhension du phénomène de brasage et dans une certaine mesure, la prédiction du comportement du système.

Considérons par exemple les compositions suivantes 97Pb/3Sn, 70Pb/30Sn et 37Pb/63Sn représentées respectivement sur le diagramme par les points A, B et C. A la composition B l'alliage commencera à fondre à la température de 183°C du Solidus et ne deviendra complètement liquide qu'à partir de la température du Liquidus de 257°C. Entre ces deux températures le mélange a une consistance visqueuse et ne pourra ni mouiller correctement le substrat (le métal de base), ni s'écouler facilement. Un tel alliage imposera donc de travailler à une température supérieure à 257°C, ce qui l'exclut des applications de soudure des composants électroniques. Si on considère l'alliage de composition C, on remarque que celui-ci passe instantanément de l'état solide à l'état liquide à la température eutectique de 183°C. La viscosité de ce mélange est plus faible que celles des alliages de compositions adjacentes comme le montre la figure IV.2 [114].

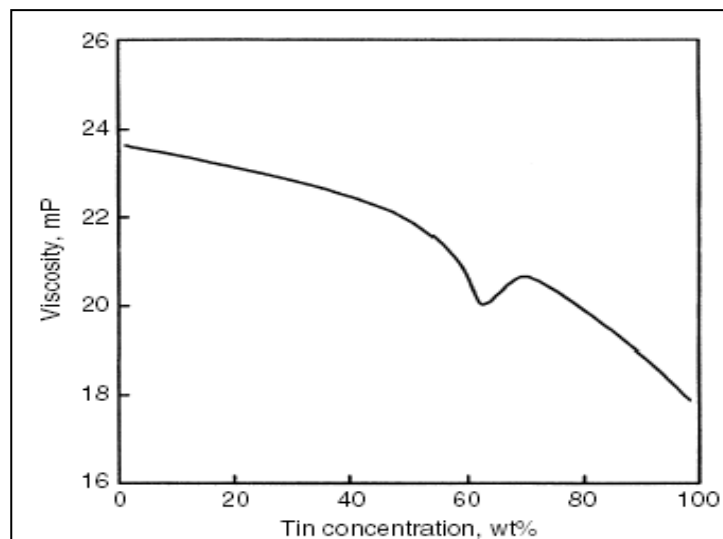


Figure IV.2: Viscosité de l'alliage SnPb à 50°C au-dessus de la température du liquidus [114].

Cette faible viscosité ajoutée aux interactions entre le métal de base et l'alliage en fusion favorise l'étalement et le mouillage du substrat par la soudure. Cette caractéristique saillante est la raison principale du choix préférentiel de la composition eutectique pour les applications de brasage doux [115].

A la composition A (97Pb/3Sn), l'alliage exhibe un domaine biphasique visqueux relativement étroit, entre 316 et 321°C. Ce domaine très étroit autorise son emploi à des températures élevées voisines ou supérieures à 340 °C pour des applications spécifiques.

IV-6 Brasage doux et microstructures

Dans le processus de brasage, le métal d'apport (par exemple un alliage Pb/Sn) en fusion doit d'abord mouiller parfaitement le métal de base (très souvent le cuivre). Ce mouillage est facilité par l'action décapante du fluxant qui va éliminer de la surface du métal de base la couche d'oxyde éventuelle ou toute autre contamination de la surface. Le brasage peut alors avoir lieu de la manière suivante : formation de **composé intermétallique** par réaction liquide-solide entre l'alliage en fusion et le métal de base solide. Cette réaction liquide-solide se traduira par la formation d'un film de composé intermétallique qui constitue le **joint de soudure** proprement dit. Dans le cas du brasage du cuivre (métal de base) avec un alliage Pb/Sn, c'est l'étain qui réagit avec le cuivre pour donner le composé Cu_6Sn_5 .

Cu_6Sn_5 continuera à se former en phase solide aux hautes températures. Le composé Cu_3Sn est également formé dans les réactions en phase solide.

L'aptitude d'un métal de base à former un composé intermétallique stable avec un métal d'apport donne limite le nombre de combinaisons métal d'apport-métal de base convenables pour la majorité des applications. La cinétique de la formation de couche intermétallique doit permettre le mouillage total de la zone traitée pour une brasure efficace. Ainsi certains métaux se prêtent mieux au brasage que d'autres. Un autre facteur à considérer est celui des phénomènes de passivation de certains métaux. Les couches de passivation forment une véritable barrière physique contre le **mouillage métallurgique**. Ce mouillage n'est possible qu'en cas de contact intime, à l'échelle atomique, du métal d'apport avec un métal de base présentant une surface parfaitement propre. Les couches de passivation sont généralement des couches d'oxydes de quelques atomes seulement d'épaisseur. Malgré cette faible épaisseur de passivation, elle est suffisante pour affecter sérieusement le phénomène de mouillage du métal de base par le métal d'apport de la soudure. De nombreux métaux développent rapidement ces couches de passivation. L'acier inox, par exemple, devient, après une brève exposition à l'air à température ambiante, pratiquement impossible à mouiller même en utilisant des agents fluxants particulièrement actifs.

IV-7 Effet du mouillage sur la brasabilité

Pour les composants électroniques, la brasabilité (solderability) est un paramètre crucial pour l'efficacité des procédés de fabrication et la fiabilité du produit [116].

Une bonne brasabilité est absolument indispensable pour trois raisons principales :

- elle permet l'usage de fluxants peu actifs, évitant ainsi le recours à des opérations de nettoyage des résidus de fluxants;
- elle permet des rendements appréciables de première passe (brasage automatisé) ce qui réduit d'autant le recours aux retouches manuelles des joints de soudure. Ce point est important dans la mesure où la retouche d'un joint est préjudiciable à sa résistance au phénomène de fatigue;
- elle permet l'obtention de joint de soudure (filet) uniformes et dont la géométrie est compatible avec une meilleure résistance à la fatigue.

La brasabilité d'un composant par un procédé donné est un paramètre relativement complexe du point de vue de son évaluation. La relation qui existe entre la mouillabilité et la brasabilité reste encore un tronçon mal résolu dans la compréhension du procédé de brasage [117]. La brasabilité ne peut pas être évaluée d'une manière quantitative à l'instar de la mouillabilité qui, elle, peut être évaluée directement par la mesure des angles de contact entre le métal en fusion (métal d'apport) et le substrat solide (métal de base) (figure IV.3).

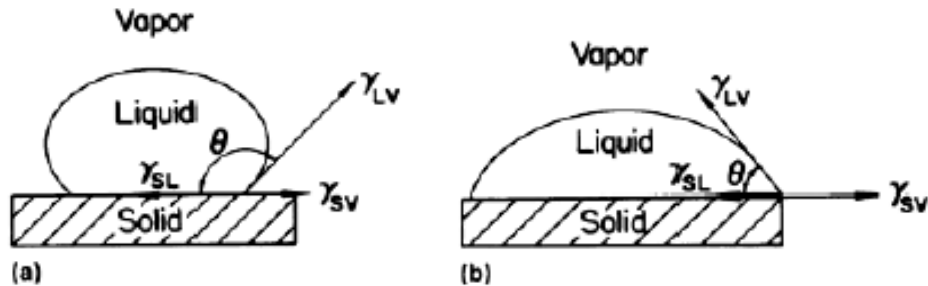


Figure IV.3 : Angle de mouillage d'un solide par un liquide [117].
(a): $\theta > 90^\circ$: surface non mouillée ; (b): $\theta < 90^\circ$: surface mouillée.

En plus du phénomène de mouillabilité, deux autres aspects importants doivent être considérés concernant le concept de brasabilité :

- la demande en énergie ;
- la résistance à la chaleur.

Les propriétés thermiques du composant doivent permettre le chauffage du joint de soudure à la température spécifiée pendant la durée de brasage spécifiée. Les surfaces à braser doivent permettre le mouillage et l'étalement de la brasure liquide sur toute la surface à traiter et pendant la durée du processus et sans démouillage subséquent. La chaleur produite et les contraintes thermiques associées ne doivent pas affecter le bon fonctionnement des composants.

Chacun de ces aspects doit être contrôlé de manière à s'adapter à une application donnée par une bonne sélection de l'alliage (métal d'apport) et des paramètres du procédé, le paramètre le plus déterminant pour la performance du brasage restant celui de la mouillabilité des composants [117].

En conclusion, le brasage doux est un processus complexe qui comprend l'étalement sur le métal de base de l'alliage en fusion en tant que métal d'apport, la dissolution du métal de base et la formation de composés intermétalliques. Le phénomène de dissolution et de formation de

couche intermétallique est influencé par la température, la durée de brasage, la nature du métal d'apport (alliage) et celle du métal de base et de son état de surface.

Bien que la présence de couches intermétalliques favorise la mouillabilité du métal de base, elle est préjudiciable à la brasabilité du métal de base pour un brasage ultérieur [118].

D'autres phénomènes, d'ordre métallurgique, qui ne sont pas traités ici, doivent être considérés. Les aspects les plus saillants concernent la microstructure du joint de soudure et ses conséquences sur les propriétés mécaniques. Les déformations du joint de soudure incluent des phénomènes de glissement, rotation et migration des grains. La formation d'un joint de soudure présentant des grains fins et uniforme est désirable pour l'obtention d'une bonne résistance à la fatigue. Celle-ci est favorisée par un refroidissement rapide et par l'usage d'additifs lors du processus de brasage. Une couche intermétallique de faible épaisseur est également favorable pour conférer une bonne résistance mécanique au joint de soudure. Celle-ci est favorisée par de faibles températures et durées de brasage. Les effets de la présence d'impuretés sur le métal de base sont plus complexes à prédire selon qu'elles modifient profondément ou non les tensions interfaciales. Le phénomène de mouillage est assurément favorisé par une faible énergie de surface entre la brasure et le substrat mais certaines impuretés ont des effets adverses sur la brasabilité du système. Des auteurs [119] rapportent que l'addition de faibles quantités d'additifs peuvent réduire la température de fusion et la force du joint mais accroissent dans un premier temps, la mouillabilité qui passe par un maximum, puis décroît ensuite avec l'augmentation du pourcentage en additif (figure IV.4).

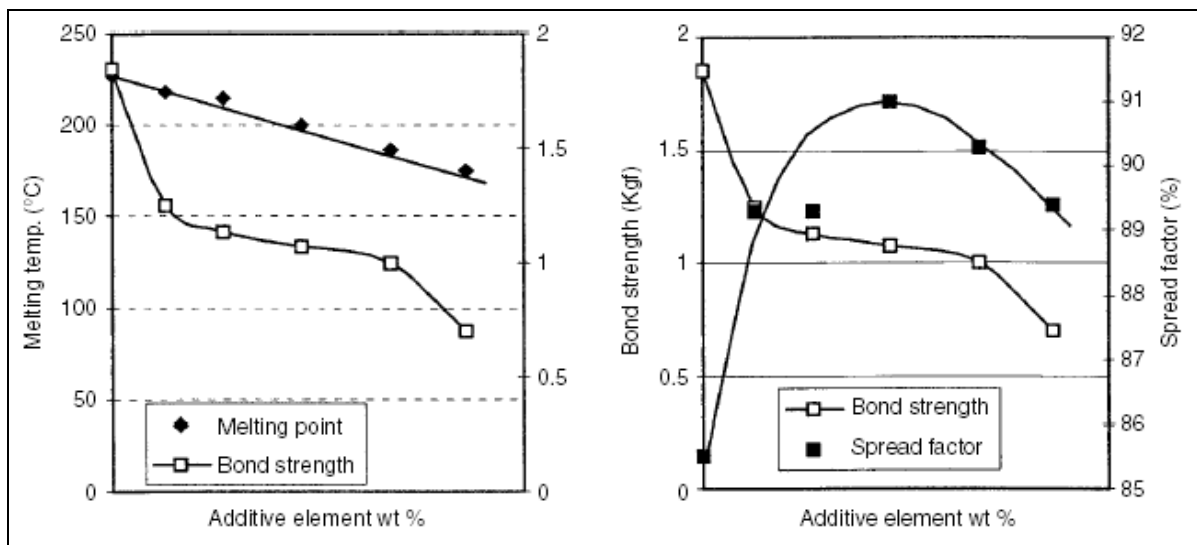


Figure IV.4: Effet d'un additif sur diverses propriétés lors du brasage à l'aide d'un alliage sans plomb [119].

De nombreux alliages d'apport ont été mis au point et normalisés pour répondre à des besoins spécifiques et à des conditions de travail données. Pour chaque cas, le choix d'un agent fluxant permettant d'assurer une brasabilité satisfaisante est primordial. Des lignes directrices pour le choix de ces fluxants sont données dans des ouvrages spécialisés [117]. Dans la section suivante, nous ferons un bref retour sur le principe physique du brasage tendre avant de présenter les notions de chimie des réactions de fluxation. Nous décrirons ensuite les principaux types de fluxants utilisés en brasage doux et leurs mécanismes d'action.

IV-8 : Retour sur le principe physique du brasage

Comme nous l'avons déjà signalé plus haut, le succès d'une opération de brasage dépend pour une large part des conditions et du comportement des deux surfaces à joindre : celle du substrat (métal de base) et celle du métal d'apport en fusion (cas de l'alliage plomb/étain considéré ici). L'agent fluxant va en fait agir sur les deux surfaces (figure IV.5).

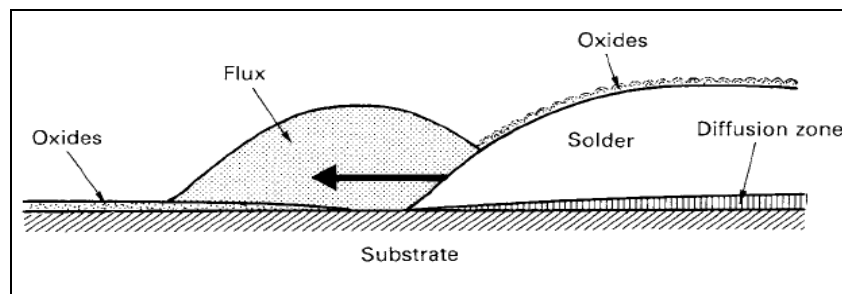


Figure IV.5 : Les fonctions de l'agent fluxant dans le procédé de brasage [120].

Au moment où le métal d'apport vient en contact avec le métal de base, l'agent fluxant doit avoir déjà éliminé toute trace d'oxydes aussi bien de la surface du substrat que de celle de l'alliage fondu. C'est à cette seule condition qu'un joint de fusion puisse se former.

Durant la réaction entre le métal d'apport et le substrat, qui a lieu à une température supérieure à celle de l'eutectique (183°C), l'agent fluxant doit également prévenir la formation de couches d'oxydes. Le mécanisme d'action du fluxant vis-à-vis des couches d'oxydes est à la fois un mécanisme de dissolution/dispersion [120].

On avance quelquefois que le fluxant déprime la tension superficielle du métal fondu et l'aide ainsi à mieux se répandre et s'écouler sur le substrat ou à mieux pénétrer un joint. Ceci n'est pas rigoureusement exact. Le fluxant n'intervient que pour favoriser l'écoulement du métal fondu qui peut alors subir plus facilement les forces qui s'exercent sur lui. Ces forces ne

sont pas dues à sa seule tension de surface mais aussi à la tension interfaciale qui « aspire » le métal liquide sur la surface du substrat.

L'affinité chimique entre le substrat et l'étain est la principale force motrice dans la formation des cristaux intermétalliques. C'est en effet l'étain qui réagit avec le métal de base (cuivre) en donnant les espèces Cu_6Sn_5 et Cu_3Sn mentionnées plus haut. Ces réactions ne sont effectives qu'en cas d'un mouillage total du substrat, autrement dit lorsque la tension superficielle du métal liquide est plus faible que la tension interfaciale entre métal fondu et substrat solide (figure IV.6).

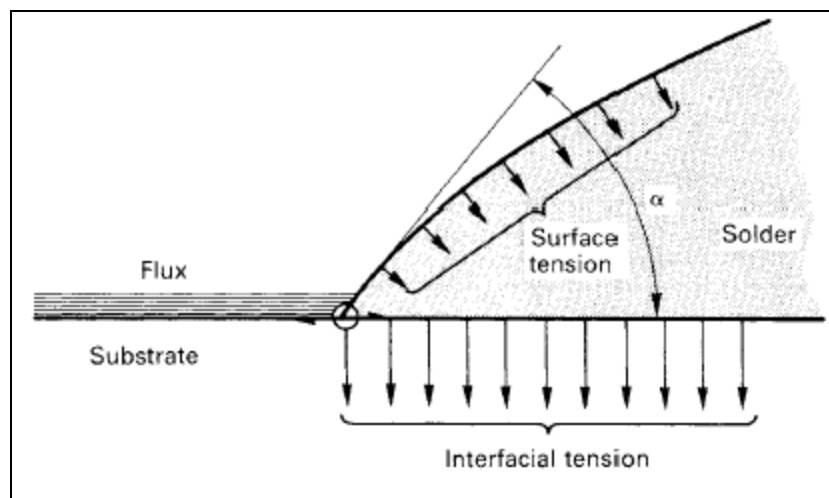


Figure IV.6 : le phénomène de mouillage résulte du rapport entre tensions superficielle et interfaciale (α = angle de mouillage) [120].

Il est utile de mentionner ici que le flux ne contribue en rien à la qualité ou la résistance mécanique de la soudure réalisée.

La fonction essentielle d'un agent fluxant est de nature chimique. Il doit éliminer la couche d'oxyde qui se forme à la surface du métal. Il doit donc réduire cette couche d'oxyde solide en un sel métallique soluble, ce qui implique que le fluxant doit être de nature acide. Pour traiter des surfaces métalliques en cuivre, étain ou plomb, un acide organique faible tel que la colophane est suffisant. Pour d'autres surfaces métalliques, ou lorsque la réaction doit être conduite rapidement comme c'est le cas du brasage industriel, le fluxant doit être plus actif. En plus d'être réactif, le fluxant doit être capable de solubiliser ou suspendre les sels métalliques qui se forment à la surface du métal. A la température de brasage, le fluxant doit être liquide et s'écouler en une couche cohérente devant le front de brasage au fur et à mesure de son déplacement sur le substrat (figure IV.6).

Les propriétés réductrices du fluxant doivent « survivre » à l'exposition à la chaleur du brasage aussi longtemps que l'exige le procédé utilisé. Dans le cas du brasage à la vague (wave soldering), cette exposition peut durer jusqu'à 5 secondes à 250°C. Dans un four à infrarouge la température peut monter au-delà de 183°C (température eutectique de l'alliage Pb/Sn) pendant plus de trente secondes avec des pics qui peuvent atteindre 300°C. Le flux ayant perdu ainsi la majeure partie de son solvant doit encore pouvoir s'écouler aisément et permettre à la brasure en fusion d'avancer et mouiller et pénétrer dans les interstices du joint de soudure. Il ne doit donc pas se polymériser, devenir collant ou se carboniser durant le processus de brasage. Il doit garder toute sa mobilité et être facile à nettoyer après le processus de brasage.

La facilité de nettoyage des surfaces exposées au fluxant est un critère important dans le choix de ce dernier.

CHAPITRE V

Agent fluxants et réactions
chimiques

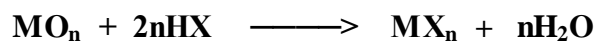
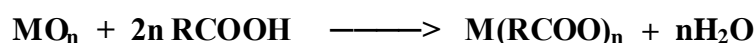
V- 1 Introduction

Les réactions qui ont lieu durant le processus de brasage ne sont pas très bien connues et ceci en dépit des sommes colossales brassées par les industries qui utilisent ce procédé, plus particulièrement l'industrie des composants électroniques. Pour la plupart des agents fluxants utilisés, les réactions qui ont lieu peuvent être simulées par les interactions possibles qui ont lieu aux interfaces métal/oxyde métallique/solution d'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à l'interface oxyde/solution sont des processus d'oxydo-réduction et des réactions acido-basiques [121].

Des variables telles que la nature de l'oxyde métallique, la température, le pH, la concentration en électrolyte, la nature chimique du soluté et du solvant utilisés ont un effet sur la cinétique et les mécanismes des réactions [122].

V-2 Réactions acido-basiques

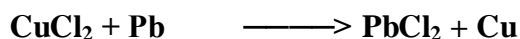
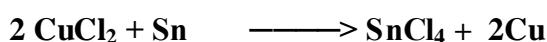
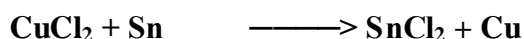
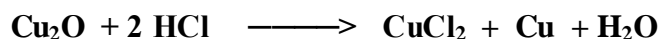
Comme cela a été mentionné plus haut, le rôle principal de l'agent fluxant est d'éliminer les oxydes métalliques présents à la surface du métal. En général une telle élimination peut être obtenue en utilisant des acides organiques tels que les acides carboxyliques ou encore des acides inorganiques tels que les acides halogénés. La réaction entre l'agent fluxant et les oxydes métalliques peut être schématisée comme suit :



Où M représente le métal et X l'atome d'halogène (F, Cl ou Br).

Ces réactions acido-basiques sont favorables du point de vue thermodynamiques comme le montre le tableau V.3 des valeurs de ΔG calculées par Ludwig [123]. Le tableau V.1 rassemble les valeurs des enthalpies de réaction entre les espèces MO_n et HX, le tableau V.2 les valeurs des variations d'entropie et le tableau V.3 les valeurs calculées des énergies libres correspondantes à 210°C.

Les réactions mentionnées dans les tableaux 1, 2 et 3 sont données à titre illustratif. Les réactions de fluxation sont plus complexes. A titre d'exemple, les réactions qui ont lieu lors du brasage du cuivre avec un alliage eutectique Pb/Sn utilisant HCl comme agent fluxant sont les suivantes :



En utilisant l'acide sulfurique comme agent fluxant, la réaction serait :

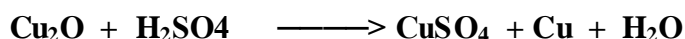


Tableau V.1 : Enthalpies de réaction entre MO_n et HX [123].

Reaction									ΔH	
kJ/mole									kJ/mole	
I	PbO	+	2H ⁺	+	2Cl ⁻	↔	PbCl ₂	+	H ₂ O	
	-217		0		2 (-167)		-359		-285	-93
II	SnO ₂	+	4H ⁺	+	4Br ⁻	↔	SnBr ₄	+	2H ₂ O	
	-577		0		4 (-121)		-377		2 (-285)	-114
III	PbO	+	2H ⁺	+	2Br ⁻	↔	PbBr ₂	+	H ₂ O	
	-217		0		2 (-121)		-287		-285	-104

Rem. L'effet de solvation des composés MX_m n'est pas considéré. Les oxydes ou halogénures MO_n et MX_m sont sous forme cristalline et les espèces ioniques sont en solution aqueuse avec une concentration 1M.

Tableau V.2 : Entropie des réactions entre MO_n et HX [123].

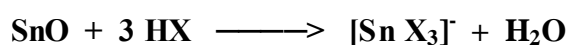
Reaction								ΔS		
J/K.mole								J/K.mole		
I	PbO 68.6	+	2H ⁺ 0	+	2Cl ⁻ 2 (57)	↔	PbCl ₂ 136	+	H ₂ O 70	25
II	SnO ₂ 49	+	4H ⁺ 0	+	4Br ⁻ 4 (82)	↔	SnBr ₄ 264	+	2H ₂ O 2 (70)	27
III	PbO 68.6	+	2H ⁺ 0	+	2Br ⁻ 2 (82)	↔	PbBr ₂ 161	+	H ₂ O 70	0

Tableau V.3 : Energie libre de Gibbs pour les réactions entre MO_n et HX à 210 °C [123].

Reaction	ΔH kJ/mole	ΔS J/K.mole	$-T \Delta S$ kJ/mole	ΔG kJ/mole
I	-93	25	-12	-105
II	-114	29	-13	-127
III	-104	0	0	-104

Rem. (Tableaux 2 à 4). L'effet de solvatation des composés MX_m n'est pas considéré. Les oxydes ou halogénures MO_n et MX_m sont sous forme cristalline et les espèces ioniques sont en solution aqueuse avec une concentration 1M.

Du fait que ces réactions de fluxation se déroulent à haute température, généralement supérieure à 200°C, l'étude de leurs mécanismes, lorsque plusieurs espèces interagissent à la fois, est souvent difficile. Cette contrainte peut être toutefois levée si on considère la réaction entre l'agent fluxant et l'oxyde métallique dans des conditions simplifiées. Par exemple, en étudiant la réaction de SnO dans une solution aqueuse de HX (X= Cl, F, Br), on peut supposer que le mécanisme réactionnel donné ci-dessous reflète la réaction de fluxation durant le procédé de brasage :



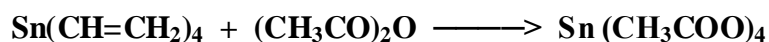
Où $[\text{Sn X}_3]$ représente l'espèce formée prédominante [16], X servant de ligand dans ce complexe ionique.

Les acides carboxyliques forment également un complexe de coordination similaire $[\text{Sn}(\text{RCOO})_3]$

Dans le cas de l'acide acétique en solution dans un solvant organique, la formation de complexes polynucléaires du genre $[\text{Sn}_2(\text{CH}_3\text{COO})_5]^-$ et $[\text{Sn}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7]^-$, bien que moins stables, peuvent aussi se former. Dans le cas d'une concentration insuffisante en halogène X ou en RCOO pour convertir tout l'étain en $[\text{SnX}_3]^-$ ou $[\text{Sn}(\text{RCOO})_3]^-$, la réaction peut conduire à d'autres espèces telles que $[\text{Sn}(\text{OH})\text{X}_2]^-$ ou $[\text{Sn}(\text{OH})(\text{RCOO})_2]^-$.

Lorsque de l'oxyde d'étain SnO_2 est dissout dans une solution aqueuse d'un acide HX , le produit majeur qui se forme est le complexe de structure octaédrique $[\text{SnX}_6]^{2-}$.

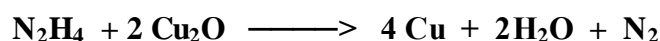
Contrairement aux complexes de type carboxylates qui se forment avec l'étain $\text{Sn}(\text{II})$, les complexes issus de l'étain $\text{Sn}(\text{IV})$ sont moins bien connus, et seuls quelques-uns tel que $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ont été synthétisés :



SnCl_2 et SnBr_2 sont solubles dans l'acétone, les alcools, glycols et la THF, tandis que SnCl_4 et SnBr_4 sont solubles dans une plus large gamme de solvants organiques. Cet aspect solubilité revêt un caractère crucial pour la phase de nettoyage du métal qui suit le brasage pour éviter toute corrosion ultérieure.

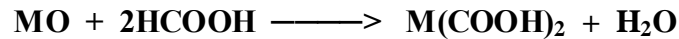
V-3 Réactions d'oxydo-réduction

La deuxième catégorie de réactions rencontrées dans les processus de brasage est les réactions d'oxydo-réduction. L'exemple de la réaction entre l'hydrazine et l'oxyde de cuivre Cu_2O illustre ce type de réaction :

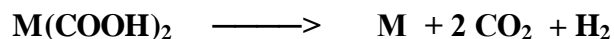


Un autre exemple de réaction d'oxydo-réduction est illustré par l'usage de l'acide formique. Dans le procédé de brasage à la vague, l'acide formique est nébulisé dans la chambre de brasage au moyen d'un courant d'azote [124]. La concentration de l'acide

formique dans l'azote est inférieure à 1% en volume. Sous cette forme vaporisée à des températures voisines de 150°C, l'acide formique est un agent efficace pour éliminer les oxydes métalliques selon la réaction ci-dessous :

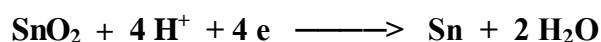
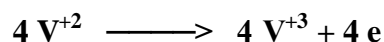


Les produits de cette réaction ne sont pas stables aux températures de brasage et se décomposent comme suit:

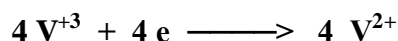


Le pouvoir réducteur de l'hydrogène est supposé renforcer l'action réductrice de l'acide formique. Le processus avancé comporte une succession de réactions partielles incluant une étape de détachement des couches d'oxydes, une décomposition thermique des composés chimiques présents et une réduction des oxydes [118].

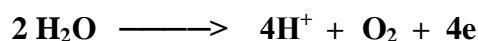
Une autre réaction d'oxydo-réduction introduite dans l'industrie en 1994 et dénommée « ROSA » (Reduced Oxide Soldering Activation) mérite d'être mentionnée. Dans ce processus d'oxydo-réduction les oxydes de Sn, Sn-Pb et de Cu sont réduits à l'état métallique dans un procédé électrochimique utilisant des ions fortement réducteurs à base de vanadium continuellement régénérés [125, 126]. Les réactions se résument comme suit :



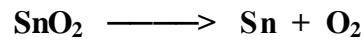
Les ions V^{+2} sont régénérés à la cathode :



Réaction de régénération à l'anode :

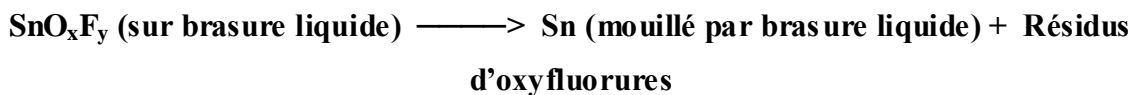
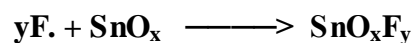


Réaction globale (ROSA)



La méthode ROSA s'est révélée compatible avec les procédés de brasage en masse (mass soldering). La palette de conditions opératoires est relativement large et les dégradations de composants exposés aux solutions d'espèces chimiques chargées sont minimales. Les concepteurs du procédé soutiennent que les performances du brasage ainsi réalisé est comparable à celui effectué en utilisant des agents fluxant fortement activés à base de colophane, tout en garantissant de faibles taux de défauts de soudure et en évitant le recours à l'usage de solvant à base de CFC fortement contestés [127].

Pour éviter d'utiliser un procédé humide tel que celui décrit de ROSA sommairement plus haut, un processus d'oxydo-réduction à sec portant le sigle de PADS (Plasma Assisted dry Soldering ou brasage sec assisté par plasma) a été développé en 1995 par la MCNC (Microelectronics Center of North Carolina) qui convertit directement les oxydes en surface en oxyfluorures. Cette conversion passive la surface de la brasure et ce nouveau film de passivation se décompose lors de la fusion de l'alliage [125, 128, 129].



Cette méthode PADS suscite beaucoup l'intérêt du marché. Des progrès considérables ont été faits depuis sa mise en œuvre et le procédé est commercialisé depuis 1996.

V-4 Les principaux types de fluxants utilisés en brasage tendre

V-4.1 Les produits à base de colophane (rosin fluxes)

Jusque dans les années 70, seules les produits à base de colophane étaient considérés convenables pour le brasage des composants électroniques. Sous leur forme liquide, les fluxants à base de colophane sont des solutions à 25% ou plus dans l'alcool. Leurs résidus pouvaient être laissés sans problème sur les surfaces des composants où ils forment une couche dure et protectrice. En plus de son rôle de fluxant, la résine de colophane est parfois utilisée pour améliorer le comportement rhéologique du produit fini. Les colophanes modifiées chimiquement sont qualifiées de synthétiques dans l'industrie du brasage.

La colophane est composée à 90% d'un mélange d'acides organiques de la famille des diterpènes appelés acides résiniques, qui répondent à la formule brute $C_{20}H_{30}O_2$. Ces acides résiniques sont des isomères. La proportion des différents acides résiniques dans la colophane est variable suivant l'espèce de pin à partir de laquelle la colophane a été obtenue. Certains acides ne sont présents que chez certaines espèces. Les composés majeurs de la colophane sont l'acide abiétique ($C_{20}H_{30}O_2$, 80-90%), les acides déhydroabiétique ($C_{20}H_{28}O_2$) et dihydroabiétique ($C_{20}H_{32}O_2$) (10-15 %) et 5 à 10 % de matières neutres [130].

La figure V.1 montre quelques isomères courants de la colophane. Bien que la colophane soit une substance thermiquement stable, elle peut subir des transformations isomériques [131-132] comme le montre la figure V.2. La plupart des isomères de la colophane sont sensibles non seulement à la température mais aussi à l'air et à la lumière [133-134]. C'est ainsi que l'acide abiétique vire au jaune lorsqu'il est exposé à l'air. Aux hautes températures des réactions de disproportionation de l'acide abiétique conduisent à des mélanges d'acides déhydroabiétique, di- et tétra-hydroabiétique. Parmi ces isomères, l'acide déhydroabiétique est celui qui présente la plus grande stabilité à l'oxydation.

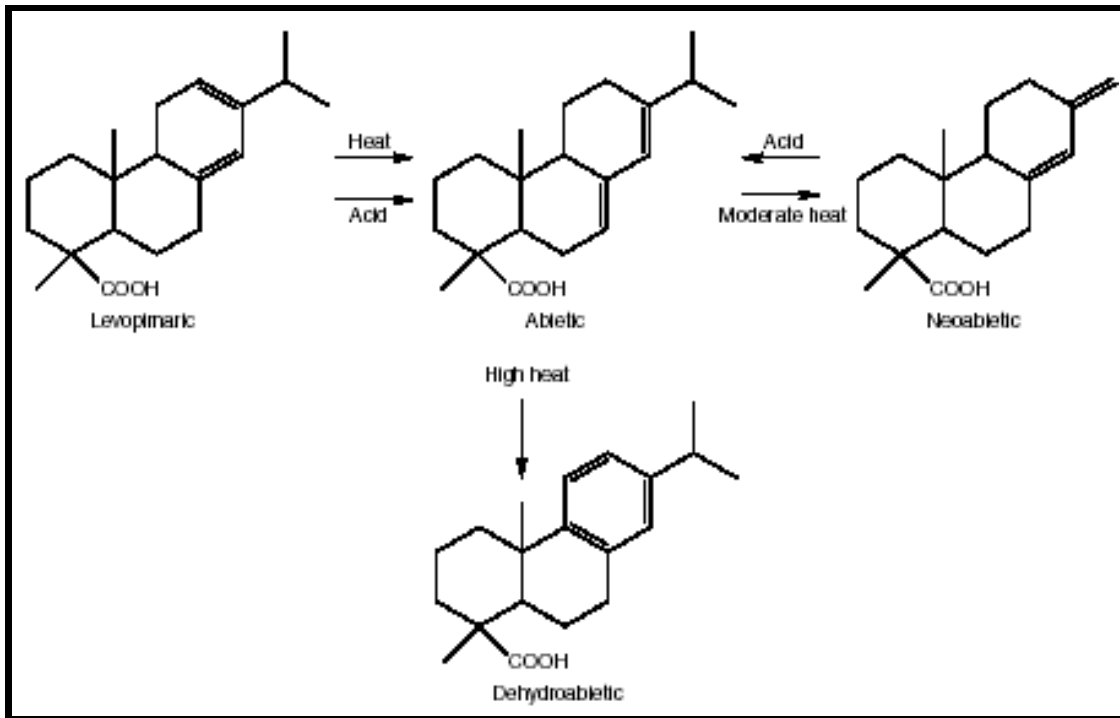
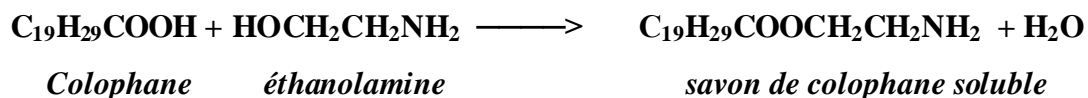


Figure V.2 : Transformations isomériques de l'acide abiétique [130].

Certaines colophanes utilisés dans les techniques du brasage sont chimiquement modifiées (par polymérisation, hydrogénation, fonctionnalisation) afin de conférer à ces produits des propriétés particulières telles que viscosité plus élevée, meilleure stabilité thermique ou encore meilleur pouvoir fluxant. En raison de sa nature non polaire, la colophane est rarement employée dans les techniques de brasage nécessitant un nettoyage à l'eau et est plutôt réservée aux applications « no-clean » qui se passent d'un tel nettoyage et où on laisse les résidus de fluxants sur les surfaces soudées. La colophane peut toutefois être nettoyée dans un système aqueux en présence d'agents saponifiants (solution aqueuse de 2 à 10% d'un mélange d'amines, alcools, et de tensioactifs). La réaction de saponification transforme la colophane en produits solubles dans l'eau selon la réaction :



V-4.2 Les activateurs

Bien que la résine de colophane ait un certain pouvoir fluxant, les performances de brasage de la résine seule sont rarement satisfaisantes pour l'industrie de l'électronique. Des activateurs chimiques sont souvent ajoutés à la résine pour améliorer son pouvoir fluxant. Les

activateurs les plus courants sont les acides dicarboxyliques linéaires (Tableau V.4), des acides carboxyliques dits « spéciaux » (Tableau V.5) ainsi que des sels organiques halogénés (Tableau V.6) [139]. Les acides dicarboxyliques sont plus efficaces que les acides mono carboxyliques et sont d'autant plus efficaces que leur masse moléculaire est faible. Les activateurs ayant une grande solubilité dans l'eau tels que l'acide glutarique et l'acide citrique sont préférentiellement utilisés dans les applications qui prévoient un rinçage à l'eau, tandis que ceux qui ont une faible solubilité dans l'eau comme l'acide adipique seront destinés aux applications « no clean ». Les sels du type halogénures procurent souvent un effet fluxant supérieur par rapport à celui obtenu avec les acides carboxyliques. Cependant ces derniers sont aussi réactifs à température ambiante, ce qui pose quelques problèmes de stabilité à plus ou moins long terme. Aussi, en lieu et place de sels d'halogénures, certains produits fluxants utilisent des halogénures covalents du type R—X beaucoup plus stables en tant qu'activateurs. Aux températures de brasage, ces organo-halogénés subissent des dissociations en donnant des sels (halogénures) responsables de l'effet fluxant.

Tableau V.4 : Les acides dicarboxyliques comme activateurs de la colophane [139].

Nom	Formule	Pt de fusion (°C)	pK1	pK2	Solubilité dans 100 parties d'eau
Acide oxalique	HOCCOOH	189d	1,271	4,272	9,5
Acide malonique	HOOCCH ₂ COOH	135d	2,826	5,696	154
Acide succinique	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	187	4,207	5,635	7,7
Acide glutarique	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	97,5	3,77	6,08	64
Acide adipique	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	152	4,418	5,412	1,4
Acide pimélique	HOOC(CH ₂) ₅ COOH	105,8	4,454	5,424	5
Acide subérique	HOOC(CH ₂) ₆ COOH	140	4,512	5,404	0,16
Acide azélaïque	HOOC(CH ₂) ₇ COOH	106,5	4,53	5,4	0,24
Acide sébacique	HOOC(CH ₂) ₈ COOH	134,5	4,59	5,59	0,1

Tableau V.5 : Acides carboxyliques « spéciaux » comme activateurs de la colophane [139].

Nom	Formule	Pt de fusion (°C)	pK1	pK2	Solubilité dans 100 part. d'eau
Acide citrique	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	152	3,128	4,761	59
Acide fumarique	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	299d	3,1	4,6	0,6
Acide tartarique	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	210	3,22	4,81	139
Acide glutamique	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	200s	2,162	4,272	0,8
Acide malique	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-}(\text{COOH})_2$	131	(+1)	(0)	55,8
Acide phtalique	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	210d			0,6
Acide lévunilique	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	30	295	5,408	∞
Acide stéarique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	67			Peu soluble
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	4,204		0,29

Tableau V.6: Les amines halogénées comme activateurs de la colophane [139].

Nom	Formule	Pt de fusion (°C)
Hydrochlorure de diméthylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH.HCl}$	170
Hydrochlorure de diéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.HCl}$	227
Hydrobromure de diéthylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH.HBr}$	218
Hydrochlorure d'aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2.\text{HCl}$	196
Hydrobromure de pyridine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N.HBr}$	200d
Hydrochlorure de pyridine	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N.HCl}$	145
Hydrochlorure d'éthanolamine	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH.HCl}$	84
Hydrochlorure de diéthanolamine	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH.HCl}$	Liquide
Hydrochlorure de triéthanolamine	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N.HCl}$	177

A côté des acides carboxyliques et des halogénures, des bases organiques telles que les amines sont souvent également utilisées comme activateurs. C'est une pratique courante, dans l'industrie de l'électronique, d'utiliser une combinaison de ces divers activateurs dans les agents fluxants utilisés pour les pâtes à souder dans le but d'optimiser la performance du brasage tendre.

Le pouvoir fluxant de la colophane est mesuré par son indice d'acide en mg de KOH par g de colophane. C'est la quantité (en mg) de KOH nécessaire pour neutraliser une solution alcoolique de colophane par g de colophane dissoute. Un indice de 160-180 est considéré comme adéquat pour une colophane de bonne qualité. La nature variable de la résine naturelle et les fluctuations des coûts de cette matière première a encouragé la recherche et la mise au point de produits alternatifs de synthèse. La première substance synthétisée pour remplacer la colophane naturelle fut le tétrabenzate de pentaérytritol [140]. De nombreuses autres

substances présentant des caractéristiques physicochimiques proches de celles de la colophane naturelle ont été synthétisées par la suite. A la suite de cela, la classification ISO 94S4-1 distingue les agents fluxants pour brasage contenant de la résine de ceux n'en contiennent pas. De la même façon, les activateurs sont rangés dans deux classes : ceux qui contiennent des halogènes et ceux qui n'en contiennent pas (*halogen-free activators*). La plupart des activateurs halogénés sont soit des amines chlorées soit des amines bromées (Tableau V.3). Le choix entre le chlore et le brome dépend surtout de l'idiosyncrasie de chaque fabricant. Souvent, les bromures sont considérés moins corrosifs – pour une efficacité du fluxant donnée- que les chlorures, mais aucune preuve concrète n'est avancée. Il existe une opinion générale dans l'industrie qui tendrait à faire croire que la colophane activée avec des composés halogénés pose plus de problème de corrosion à tel point que certaines documentations sur le brasage tendre proscrivent carrément l'usage de fluxants activés chimiquement avec des additifs chlorés. Cela est du largement à des raisons historiques [141] ; Certains activateurs modernes sans halogène sont plus corrosifs que ceux qui en contiennent.

V-4.3 Les autres agents fluxants utilisés en brasage doux

Le tableau V.7 [113] ci-dessous donne à titre d'exemple, la classification des agents fluxants selon la norme BS 5625 (1979). Dans cette classification, les agents fluxants sont classés par ordre décroissant de réactivité.

Tableau V.7 : Les principales classes de fluxants de brasage [113].

Classe BS 5625	Composition type
1	Chlorure de zinc avec ou sans d'autres composés halogénés et/ou d'autres acides inorganiques
2	Acide phosphorique et dérivés
3	Composés organiques halogénés
4	Acides carboxyliques
5a	Colophane activée contenant des halogènes
5b	Colophane activée sans halogènes
6	Colophane non activée
7	Autres composés organiques

Comme le montre le tableau précédent, les flux sont essentiellement des acides dont le rôle principal est de dissoudre les couches d'oxydes ou d'autres composés de la surface métallique et du métal d'apport en fusion. Les flux les plus actifs sont à base de chlorure de zinc ou d'autres chlorures inorganiques qui sont capables de venir à bout des éventuelles contaminations sévères des surfaces à traiter. De tels flux sont corrosifs et ne doivent pas être utilisés sur des surfaces propres ou (composants neufs etc...) et dans tous les cas leur utilisation doit être suivie d'un nettoyage des parties qui ont été mises en contact avec le flux. Dans les domaines des industries électrique/électronique les problèmes de corrosion ou de dégradations de la résistivité électrique des parties isolantes ne peuvent être tolérés, de sorte que les fluxants sont dans la majorité des cas représentés par les produits à base de colophanes décrits plus haut. Les produits à base de colophane activée imposent une opération de nettoyage du joint après le brasage. Des produits « no-clean » ne nécessitant pas de nettoyage sont apparus sur le marché.

CHAPITRE VI

**Spécification et contrôle de
qualité des agents fluxants**

VI-1 Les spécifications des agents fluxants utilisés en brasage tendre

L'objet d'une spécification standardisée pour un produit industriel est de fournir un ensemble d'exigences sur les caractéristiques d'usage et de composition du produit compatible avec son utilisation. C'est un cahier des charges contractuel entre l'utilisateur et le fabricant. Pour un composé chimique tel qu'un alliage pour brasure, les spécifications vont porter surtout sur la composition avec des tolérances sur la teneur en impuretés. Le respect de ces compositions peut être vérifié par des analyses chimiques.

Dans le cas des agents fluxants utilisés pour le brasage tendre dans l'industrie de l'électronique notamment, la situation est un peu plus complexe pour plusieurs raisons :

- 1- La technologie du conditionnement en électronique, y compris le brasage, est loin d'être statique. Les méthodes et les exigences évoluent constamment et parfois rapidement et avec elles, les tâches que doivent remplir les agents fluxants ;
- 2- Un grand nombre de formules de fluxants ont été brevetées et sont donc la propriété des fabricants ; d'autres sont tenues secrètes, leurs mises au point étant le fruit d'intenses efforts de recherche et développement et relevant d'un domaine d'expertise spécifique à l'Entreprise ;
- 3- La vérification de la composition d'un agent fluxant pour brasage n'est pas à la portée de l'utilisateur ordinaire et seuls les grands fabricants possèdent les outils nécessaires pour le faire.

Pour contourner ces difficultés, les organismes de normalisation de divers pays ont choisi plusieurs approches. En principe, il est possible de dégager deux sous ensembles d'exigences pour un flux de brasage :

- Spécifier ce qu'un agent fluxant doit ou peut contenir (exemple de la colophane) et ce qu'il ne doit pas contenir (exemple un composé halogéné) ;
- Spécifier ce qu'un agent fluxant doit assurer (par exemple garantir une activité fluxante minimum) et ce qu'il ne doit pas faire (par exemple provoquer la corrosion ou des courts-circuits électriques).

Partant de cela, divers comités internationaux ont pu rédiger des spécifications normalisées dès le début des années 90 afin de remplacer les normes nationales en vigueur jusque là. En

Europe, la norme relative aux agents fluxants pour le brasage tendre actuellement en vigueur est l'ISO 9454-1. Aux Etats-Unis, cette norme ISO est considérée comme un document européen et l'industrie américaine se réfère à la norme J-STD-004. On fait référence encore à d'autres standards aux USA comme la TR-NWT-00078 Bellcore, l'ANSI/IPC-SF-818, la Fed.Spec. QQ-S-571 E, et à plusieurs autres spécifications militaires (Tableau VI.1).

VI-1.1 Spécification fédérale (USA) QQ-S-571 E (1986)

Cette spécification distingue quatre classes de fluxants :

R : Flux à base de colophane (Rosin en anglais).

RMA: Résine ou colophane faiblement activée (Mildly activated rosin or resin flux).

RA : Colophane ou résine activée (Activated rosin or resin flux).

AC : Sans colophane, contient essentiellement des Acides, chlorures organiques et inorganiques etc).

La spécification précise le type de colophane à utiliser pour les fluxants « R », mais ne précise pas la nature de l'acide ou du sel contenu dans les fluxants « AC ».

Pour les fluxants à base de colophane, la résistivité d'un extrait aqueux de fluxant préparé selon une méthode décrite dans la norme est également spécifiée. Enfin la spécification ne se prononce pas sur le type de fluxant qui convient au brasage tendre pour l'industrie électronique.

Tableau VI.1: Classification des fluxants actuellement en vigueur [120].

a) Selon J-STD-004

Type	% halogénures	Ancienne désignation
L0	0	Flux de classe R, certains flux MRA, certains flux « no-clean » à basse teneur en solides
L1	< 0,5	La plupart des flux RMA, certains flux RA
M0	0	Certains flux RA, certains flux « no-clean » à basse teneur en solides
M1	0,5-2	La plupart des flux RA, certains flux RSA
H0	0	Certains flux hydrosolubles
H1	> 2	La plupart des flux hydrosolubles

b) Selon ISO 9454-1

Type de flux	Nature du flux	Activation	Etat physique
1. Résine	1. Colophane	1. Sans activateur	A : Liquide
2. Organique	2. résine (hors colophane)	2. Activé avec halogènes*	B : Solide
3. Inorganique	1. hydrosoluble	3. Activé sans halogènes	C : Pâteux
	2. Non soluble dans l'eau	1. Activé avec NH ₄ Cl	
	1. Sels	2. Activé sans NH ₄ Cl	
	2. Acides	1. Acide phosphorique	
	3. Alcalis	2. Autres acides	
		Amines et/ou ammoniacque	

* d'autres activateurs peuvent être présents

c) ISO 9454-1 : codes pour les niveaux de chlorures.

Catégorie	% d'halogénures	Activité
W :	< 0,01 (non activé)	Faible
	< 0,05 (activé)	Faible
X :	< 0,15	Modérée
Y :	< 1,0	Moyenne
Z :	>1,0	Elevée

VI-1.2 La spécification militaire MIL-F-14256

Cette spécification est relative aux fluxants liquides qui sont rangés en deux classes :

R Rosin (colophane), non activée.

RMA Rosin, légèrement activée.

Ces fluides doivent être conformes aux exigences listées dans les standards QQ-S-571.

Pour les applications militaires, les résidus des agents fluxants activés doivent être éliminés par un solvant adéquat. La norme J-STD-004 classe les fluxants selon la nature de leur constituant principal :

RO : colophane naturelle ; RE : résine synthétique ; OR : Substance organique ;
IN : Substance inorganique.

Un code supplémentaire est utilisé (Tableau VI.1c) pour indiquer la teneur en halogénure du fluxant activé à base de ces éléments. Cette teneur est définie par rapport à la portion solide du flux.

VI-2 Le contrôle de qualité des agents fluxants

L'utilisateur éventuel d'un agent fluxant veut s'assurer :

- que son produit agira comme il le souhaite dans ses conditions de travail particulières ;
- que le produit ne présente pas de dangers et ne provoquera pas de corrosion sur son matériel.

Les spécifications fournies par les standards industriels ou militaires peuvent dans une certaine mesure orienter cet utilisateur dans le choix du produit mais ne fourniront nullement une réponse quantitative s'il souhaite connaître avec quelle efficacité tel ou tel flux permettra de réaliser son brasage et si les résidus du fluxant ne causeront pas de dommages à son matériel.

Des tests de mouillage (voir section suivante) permettront de répondre à la première question des tests de résistance à la corrosion et de résistivité en surface SIR (surface insulation résistance) à la seconde. Il faut noter que les différents tests listés par les normes ont été conçus dans le seul but de décider si un fluxant donné est conforme ou non à la spécification correspondante. La plupart de ces tests sont hors du domaine d'expertise et des possibilités matérielles de l'utilisateur moyen. Ils sont essentiellement conçus pour le fabricant ou pour des besoins d'arbitrage.

VI-2.1 Efficacité de brasage et test d'étalement

Si l'efficacité d'un flux doit être évaluée, il faut considérer le test d'étalement (spreading test) qui est une méthode simple, ancienne et bien établie. Une boulette de 0,2 g d'un alliage à 60% d'étain est placée sur une feuille de cuivre préalablement nettoyée selon une méthode normalisée. Une quantité définie d'agent fluxant à tester lui est appliquée et la feuille de cuivre est ensuite portée à une température de 235 °C. L'alliage fond et, après une durée de temps spécifiée, la feuille de cuivre est refroidie et le diamètre moyen de la zone occupée par l'alliage fondue mesuré et comparé à la valeur minimale donnée par la norme (par exemple

par l'ISO/CD 9455-10). Il existe maintenant un dispositif (balance de mouillage) qui utilise le même principe qu'un tensiomètre pour obtenir une courbe de mouillage qui permet une évaluation de l'action du fluxant sur la brasabilité (figure VI.1). Cette méthode qui a atteint un très haut degré de technicité est décrite dans la norme ISO 9455-16 (Annexe X) et est capable de mesurer, enregistrer et évaluer l'aptitude au mouillage de n'importe quelle surface métallique impliquée dans le brasage.

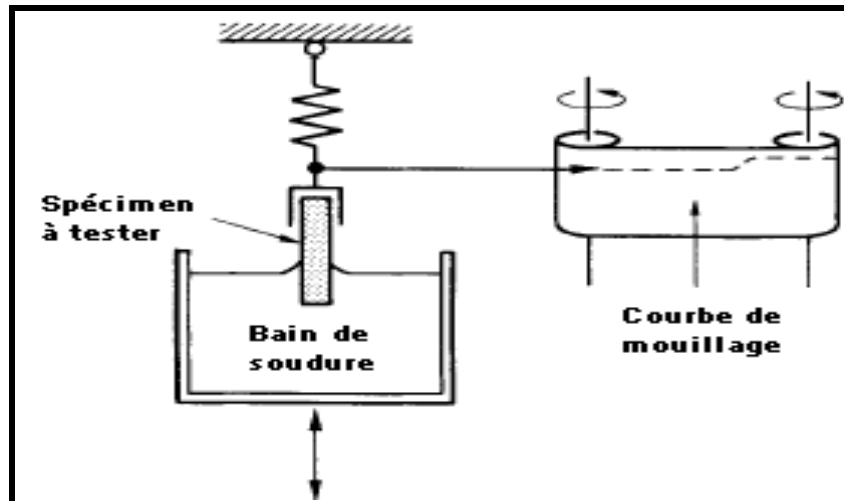


Figure VI.1 : Balance de mouillage [120].

VI-2.2 Test de corrosion : essai au miroir de cuivre (*copper mirror*)

Le test de corrosion va évaluer soit l'effet de l'agent fluxant sur une surface de cuivre durant le processus de brasage, soit celui des résidus laissés sur le cuivre en présence d'une atmosphère humide. Dans la norme ISO 9455-13, les résidus obtenus après fusion d'une petite quantité d'alliage à 60% d'étain sur une lame de cuivre en présence de l'agent fluxant à tester sont conservés à une température de 40°C sous une humidité contrôlée de 91 à 95 % pendant 3 jours. Le test est considéré positif si les résidus ont changé de couleur ou si des taches blanches sont visibles sur la surface concernée. Dans la norme ISO 9455-5, une goutte de fluxant est déposée sur une surface de verre sur laquelle a été déposé un film de cuivre de 500 Å (« miroir de cuivre »). La lame est ensuite conservée pendant 24 heures dans une chambre humide (50% d'humidité relative) à 23°C puis examinée. Si le miroir de cuivre a disparu sous la goutte de fluxant, alors ce dernier est déclaré corrosif. Le degré avec lequel le miroir de cuivre disparaît permet de juger de l'activité de l'agent fluxant.

VII-2.3 Teneur en halogénures

Lorsqu'un fluxant « sans halogène » est spécifié, certaines normes fournissent une procédure analytique détaillée pour déterminer quantitativement la teneur en halogène du fluxant. Si celle-ci excède 0,05 % en poids de résine contenue dans le fluxant, alors le fluxant n'est pas conforme, par exemple, à la norme BS 5625.

Un autre test plutôt qualitatif permet de déceler la présence (ou l'absence) d'halogènes dans le fluxant. Il s'agit de **l'essai au chromate d'agent**. Cette substance rouge brique vire au jaune en présence d'halogènes. Des languettes en papier imprégné de chromate d'argent sont commercialisées à cet effet. Il suffit de déposer une goutte de flux sur la languette pour dire s'il y a présence ou absence d'halogène. Seul problème : certains acides et amines même non halogénés provoquent aussi un changement de couleur du papier. La sensibilité de la méthode est également insuffisante puisqu'une teneur pouvant aller jusqu'à 0,05% d'halogène ne sera pas détectée.

Le test dit de **Beilstein**, du au chimiste germano-russe F.K. Beilstein (1838-1906), est plus sensible que le test au chromate d'argent mais reste toujours qualitatif et ne donne pas d'indication sur la teneur réelle en halogénure de l'agent fluxant. Dans le test de Beilstein, une gaze en fils de cuivre très fin est chauffée dans une flamme oxydante jusqu'à ce que la couleur verte disparaisse. La gaze est retirée de la flamme, laissée refroidir et mise en contact avec une petite quantité de fluxant à tester. La gaze ainsi imbibée de fluxant est remise à la flamme. Si celle-ci vire au bleu-vert, elle indique la présence d'halogène.

VII-2.4 Test de résistivité en surface (SIR, *Surface Insulation Resistance*)

Par définition le résidu d'un agent fluxant « no-clean » reste sur les surfaces traitées. Non seulement ces résidus ne doivent pas provoquer de corrosion, mais ils ne doivent pas non plus être une cause de courts-circuits par réduction de la résistivité de la surface isolante entre deux conducteurs adjacents. Un courant de fuite de 10^{-12} A entre deux pattes IO voisines d'un microprocesseur à haute impédance suffit à provoquer un dysfonctionnement de ce dernier. Toute une série de tests pour mesurer la SIR après brasage et procédures de nettoyage ont été mis au point au cours des années. La norme européenne EN 61190-1-2 (2002) précise une méthode pour l'évaluation de cette caractéristique.

VI-2.5 Pouvoir collant (*Tackiness*) du résidu de fluxant

Finale­ment, les résidus d'un agent fluxant « no-clean » doivent rester secs et non collant aux conditions normales de température et humidité. Le pouvoir collant est mesuré en appliquant de l craie en poudre sur un coupon fluxé ayant préalablement été soumis à un régime de température spécifié. Si la poudre peut être enlevée avec une brosse légère, le flux a passé le test.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous nous proposons de formuler et de tester quelques agents fluxants du type RMA (**Rosin mildly activated**) à base de colophane activée. Il s'agit d'un fluxant largement utilisée pour le brasage du cuivre et dans l'industrie des composants électroniques d'une manière générale. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre V à propos des divers agents fluxants, la colophane utilisée seule n'a qu'une activité fluxante limitée et est le plus souvent « activée », c'est-à-dire additionnée de composés divers dont les acides organiques que nous avons déjà cités.

Le choix de l'étude de ce système n'est pas fortuit, la colophane étant un produit disponible et utilisé pour la fabrication de nombreux produits industriels (papier, peintures adhésifs, encres, caoutchouc etc.).

L'objectif fixé à notre étude est d'évaluer l'efficacité des produits formulés en faisant varier la nature et la concentration des agents d'activation utilisés. Pour les besoins de notre étude, trois activateurs ont été sélectionnées sur la base de leurs points de fusion variables qui balayent une plage comprise entre 150 et 220 °C, dans une zone proche des températures de travail lors du brasage du cuivre utilisant l'alliage eutectique plomb/étain comme métal d'apport.

Pour les besoins de cette étude, afin d'évaluer les effets de la nature et de la concentration des agents activateurs sur l'efficacité du brasage, nous avons mis en œuvre trois plans factoriels d'expériences.

En l'absence de laboratoire disposant des essais normalisés en vigueur pour le contrôle de qualité des agents fluxants formulés, nous avons sollicité les services d'un opérateur qualifié ayant de nombreuses années d'expérience dans la maintenance des équipements électroniques pour nous donner son avis sur les différentes formules élaborées. Les formules ont été comparées à un produit commercial importé de la même catégorie, autrement dit, un produit recommandé pour les mêmes usages et dont la fiche technique est donnée dans l'annexe 2.

II- Produits et matériels

A - colophane

Pour les besoins de notre étude, nous avons utilisé de la colophane de grade WG gracieusement fournie par l'Unité Peintures de Lakhdaria (ENAP). Notons que les colophanes, indépendamment de leur origine, sont classées par leur grade, caractéristique de la teinte, et désignées par une lettre de l'alphabet. Les grades les plus clairs de colophanes françaises sont désignés par les lettres 2A - 3A - 4A - 5A. Le grade 5A est le plus clair. Les colophanes plus ambrées que les précédentes sont désignées dans la classification américaine adoptée également en France, de la plus claire à la plus foncée par les lettres X, Y, WW, WG K, L, M, etc. La figure 1 présente un échantillon de colophane WG.

B - activateurs

Nous avons sélectionné trois activateurs parmi la liste des acides organiques les plus fréquemment utilisés (Tableau V.5, page 51 que nous reproduisons plus bas). Tous sont des produits de qualité analytique ayant une pureté supérieure à 99%.

C - Agent mouillant

Nous avons utilisé un tensioactif du type sulfonate de pureté supérieure à 99% (fabr : Merck).

D - Alliage Plomb/étain

Métal d'apport dont la composition a été contrôlée auprès du CREDEG (Centre de Recherche et de Développement de l'Electricité et du Gaz, filiale de Sonelgaz). Les résultats de l'analyse par DSC sont donnés dans l'annexe 3.



Figure 1: Echantillon de colophane WG avant et après broyage.

Tableau 1: Acides carboxyliques « spéciaux » comme activateurs de la colophane [139].

Nom	Formule	Pt de fusion (°C)	pK1	pK2	Solubilité dans 100 parts. d'eau
Acide citrique	$\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2$	152	3,128	4,761	59
Acide fumarique	CCOOH	299d	3,1	4,6	0,6
Acide tartarique	$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	210	3,22	4,81	139
Acide glutamique	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	200s	2,162	4,272 (0)	0,8
Acide malique	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	131	(+1)		55,8
Acide phtalique	$\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-}(\text{COOH})_2$	210d		5,408	0,6
Acide lévunilique	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	30	295		∞
Acide stéarique	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	67			peu soluble
Acide benzoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122	4,204		0,29

III- Protocoles opératoires

III-1 Préparation de l'agent fluxant

La colophane est d'abord finement broyée dans un mortier en porcelaine (figure 1). On incorpore à sec les quantités désirées d'activateur et d'agent mouillant et on mélange bien la poudre pour obtenir une bonne homogénéisation. La poudre est ensuite dispersée en la versant par petite quantités dans un bécher contenant le solvant (alcool isopropylique LABOSI, de qualité analytique) sous agitation mécanique modérée (600 à 800 tr/min). La quantité de solvant nécessaire pour obtenir un produit de consistance voulue a été déterminée expérimentalement lors d'essais préliminaires. Le mélange est encore agité 15 minutes après

la fin de l'introduction du mélange dans le solvant. La figure 2 décrit le dispositif expérimental pour la préparation de l'agent fluxant.



Figure 2 : Dispositif utilisé pour la préparation de l'agent fluxant.

Les échantillons sont ensuite conservés dans des flacons fermés pour éviter l'évaporation du solvant jusqu'à leur utilisation (figure 3). Une consistance molle est désirable car le produit est destiné à imprégner le fil de soudure avant le brasage (technique de trempage).



Figure 3 : Aspect des échantillons préparés. La couleur varie selon les ingrédients ajoutés à la colophane.

III-2 Essais de brasage

Les essais de brasage ont été confiés à un professionnel. En l'absence de laboratoire équipé pour effectuer les essais décrits dans le chapitre VI, nous nous sommes contentés de comparer l'efficacité du brasage obtenue en utilisant successivement les échantillons formulés (fluxants) et un produit du commerce décrit dans l'annexe 2. La brasabilité a été évaluée par l'opérateur grâce à un système de cotation allant de zéro à dix (Tableau 2).

Tableau 2 : Système de cotation adopté pour évaluer la brasabilité

Cotation	Observation (qualité de la soudure)
0	Impossible
2	Très mauvaise
4	Mauvaise
6	Acceptable
8	Bonne
10	Très bonne

Avant d'effectuer la soudure, le bout du fil d'apport (alliage Pb/Sn) est tout simplement immergé dans l'échantillon de fluxant en prenant soin de vérifier que la quantité prélevée est

chaque fois approximativement la même. Les tests de soudure (figure 4) sont reproduits plusieurs fois afin de prendre une moyenne pour la cote attribuée.

Pour « corser » le test et garantir une bonne discrimination entre les différents échantillons différents états de surface du métal de base (plaque de cuivre) ont été utilisés : plaque de cuivre neuve et plaque oxydée.



Figure 4 : Essai de brasage

IV- Méthodologie

Afin d'évaluer l'effet des différents ingrédients sur l'efficacité du brasage, nous avons utilisé une approche fondée sur les plans d'expériences. A cet effet, nous avons utilisé trois plans factoriels complets pour évaluer l'effet de l'activateur et de l'agent mouillant. Nous avons déjà signalé l'importance du mouillage dans le processus de l'étalement du métal en fusion (métal d'apport) et la mouillabilité du substrat (métal de base).

Le Tableau 3 ci-dessous indique, pour chacun des systèmes étudiés, la matrice du plan d'expériences, en variables réduites, ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 3 : Plan factoriel complet et résultats expérimentaux.**(1) Activateur A**

Essai n°	Activateur A	Agent Mouillant	Brasabilité (cotation)
1	-1	-1	4
2	1	-1	2
3	-1	1	0
4	1	1	4
5	0	0	2
6	0	0	2,5
7	0	0	2
8	0	0	3

(2) Activateur B

Essai n°	Activateur B	Agent Mouillant	Brasabilité (cotation)
1	-1	-1	8
2	1	-1	10
3	-1	1	10
4	1	1	6
5	0	0	8
6	0	0	9
7	0	0	8,5
8	0	0	9

(3) Activateur C

Essai n°	Activateur C	Agent Mouillant	Brasabilité (cotation)
1	-1	-1	0
2	1	-1	2
3	-1	1	2
4	1	1	4
5	0	0	2
6	0	0	2
7	0	0	2,5
8	0	0	2

Un échantillon témoin ne contenant que de la colophane a également été préparé. L'essai de brasabilité réalisé en utilisant cet échantillon témoin a permis de lui attribuer une cote égale à 6.

V- Résultats et interprétations

L'examen des Tableaux (1) à (3) permet de faire les premières constatations suivantes :

1. La colophane utilisée seule a un meilleur pouvoir fluxant qu'en présence de l'activateur A ;
2. Le pouvoir fluxant semble diminuer quand la proportion d'activateur A augmente ;
3. Lorsque la quantité d'agent mouillant est doublé, c'est l'effet inverse qui est observé ;
4. La brasabilité est améliorée avec l'ajout d'agent activateur B ;
5. Lorsque la quantité d'agent mouillant est doublée, la brasabilité diminue ;
6. La colophane utilisée seule a un meilleur pouvoir fluxant qu'en présence de l'activateur C ;
7. La brasabilité semble s'améliorer avec l'accroissement de la proportion d'activateur et d'agent mouillant.

Ces premières constatations illustrent la complexité des effets simples et croisés des ingrédients. Il semble qu'il y ait une forte interaction entre les activateurs A et B et l'agent mouillant, tandis qu'aucune interaction n'est détectée entre l'activateur C et l'agent mouillant comme va nous le révéler l'analyse statistique.

Les résultats obtenus avec les trois systèmes étudiés ont été analysés avec les logiciels Modde 6 et Statistica 5.5.

V-1 Colophane + Activateur A

A partir d'un taux de signification de 8%, les deux ingrédients utilisés (activateur et mouillant) ont des effets significatifs sur la brasabilité. La figure 5 donne le diagramme de Pareto des effets de ces deux ingrédients sur la propriété étudiée. L'effet croisé est prépondérant indiquant une forte interaction entre ces deux ingrédients.

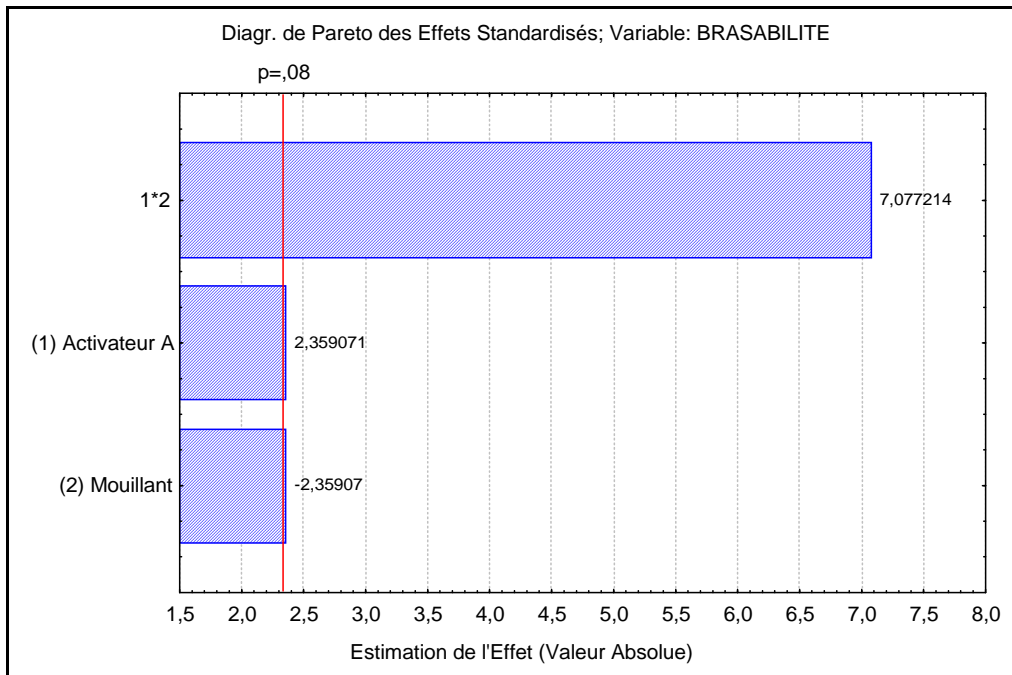


Figure 5 : Diagramme de Pareto du système colophane/Activateur A pour la brasabilité.

Afin de montrer les interactions possibles entre ingrédients, il est utile de rappeler brièvement le sens des coefficients d'interactions et la façon de contrôler s'il y a ou non interaction entre deux facteurs donnés. La figure 6 ci-dessous en explique le principe [142].

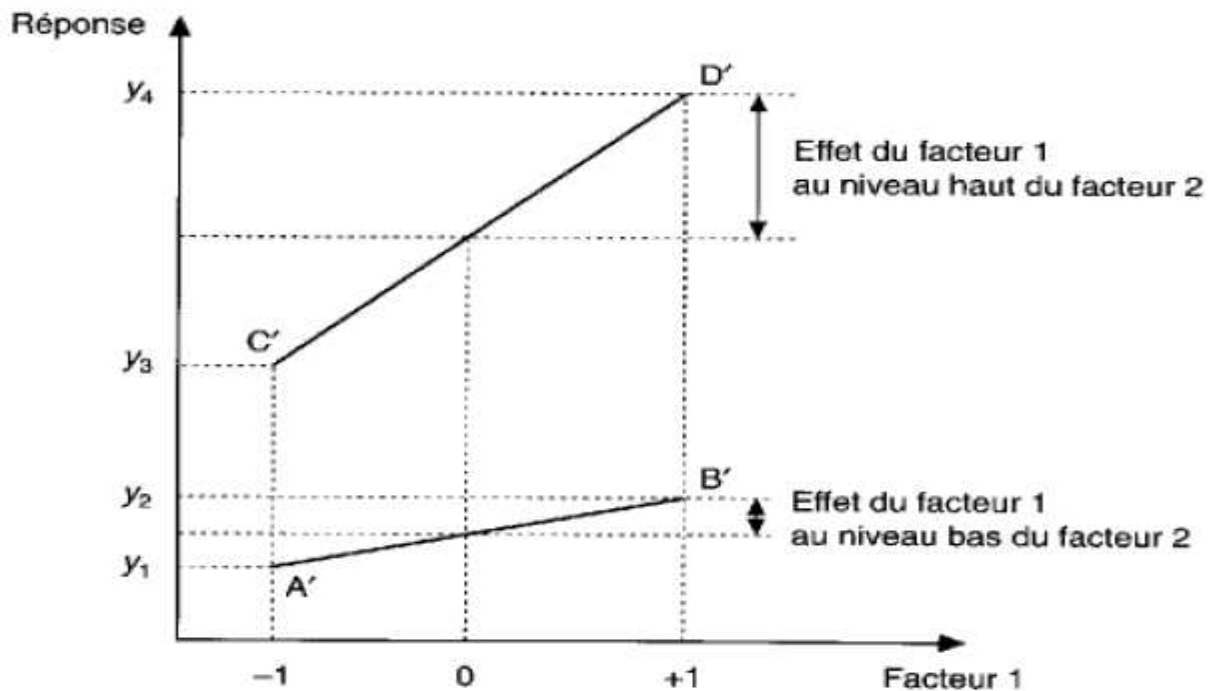


Figure 6 : Illustration d'une interaction entre deux facteurs [142].

S'il n'y a pas d'interaction entre deux facteurs, les pentes des droites A' B' et C' D' sont les mêmes. S'il y a interaction entre deux facteurs, les pentes des deux droites précédentes ne sont pas les mêmes. L'interaction est d'autant plus forte que les pentes sont différentes.

Dans le cas du système Colophane/Activateur A, l'effet de l'activateur est plus grand pour les niveaux de concentration élevés de l'agent mouillant, comme le montre la figure 7 qui illustre l'interaction des deux ingrédients. Dans tous les cas, pour le système colophane / Activateur A, il vaut mieux encore utiliser la colophane seule qui donne de meilleures performances qu'en présence des deux additifs.

Le modèle qui décrit la brasabilité en utilisant ce système de fluxant est donné par l'équation suivante :

$$\text{Brasabilité} = 2,5 + 0,5 A - 0,5 \text{ Mouillant} + 1,5 A \cdot \text{Mouillant}$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,94$.

La surface de réponse pour la brasabilité est donnée par la figure 8 ci-dessous.

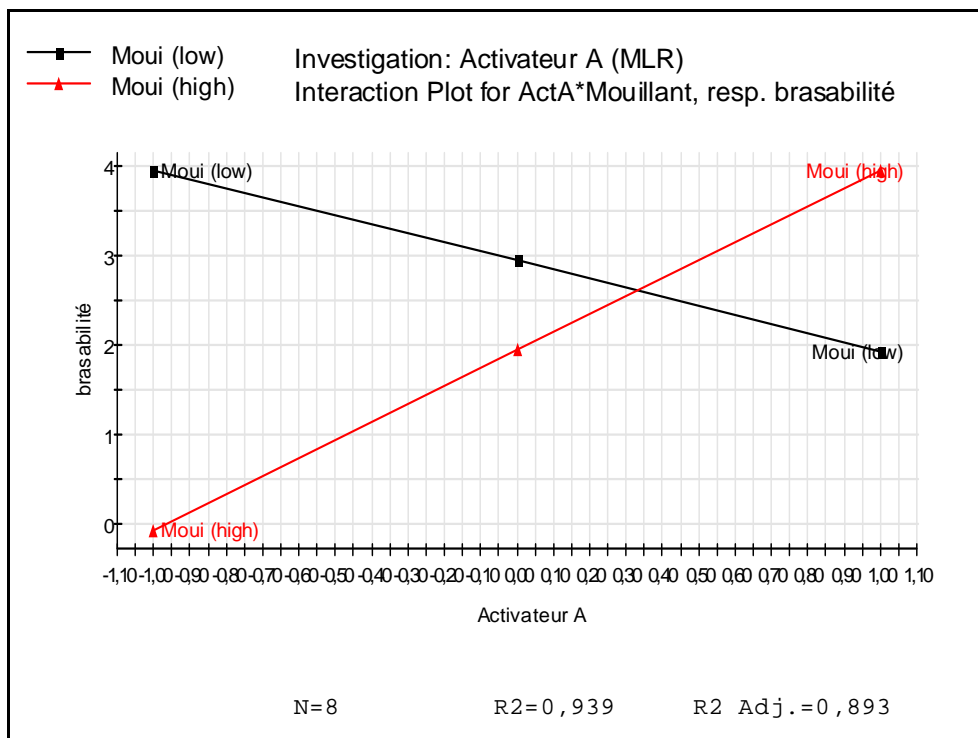


Figure 7 : Effet d'interaction entre l'activateur A et l'agent mouillant pour la brasabilité.

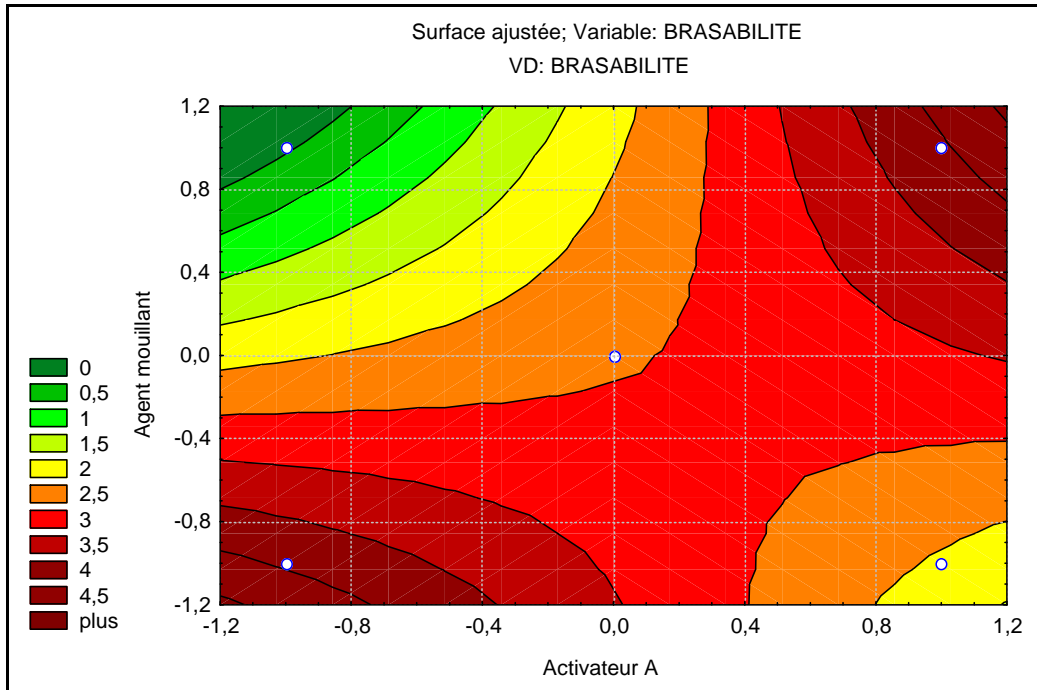


Figure 8 : Surface de réponse pour la brasabilité pour le système colophane/ Activateur A.

Commentaire : D'après cette surface de réponse, les valeurs les plus fortes de la brasabilité sont rencontrées dans les quarts inférieur gauche et supérieur droit du domaine étudié. Bien que ce modèle puisse décrire correctement la brasabilité pour ce système de fluxant, il présente peu d'intérêt pratique, puisque la colophane au lieu d'être « activée » voit au contraire ses performances diminuer.

V-2 Colophane + Activateur B

Toujours à partir d'un taux de signification de 8%, les deux ingrédients utilisés (activateur B + mouillant) ont des effets significatifs sur la brasabilité. La figure 9 donne le diagramme de Pareto des effets de ces deux ingrédients sur la brasabilité. L'effet croisé y est également prépondérant indiquant une forte interaction entre ces deux ingrédients (figure 10).

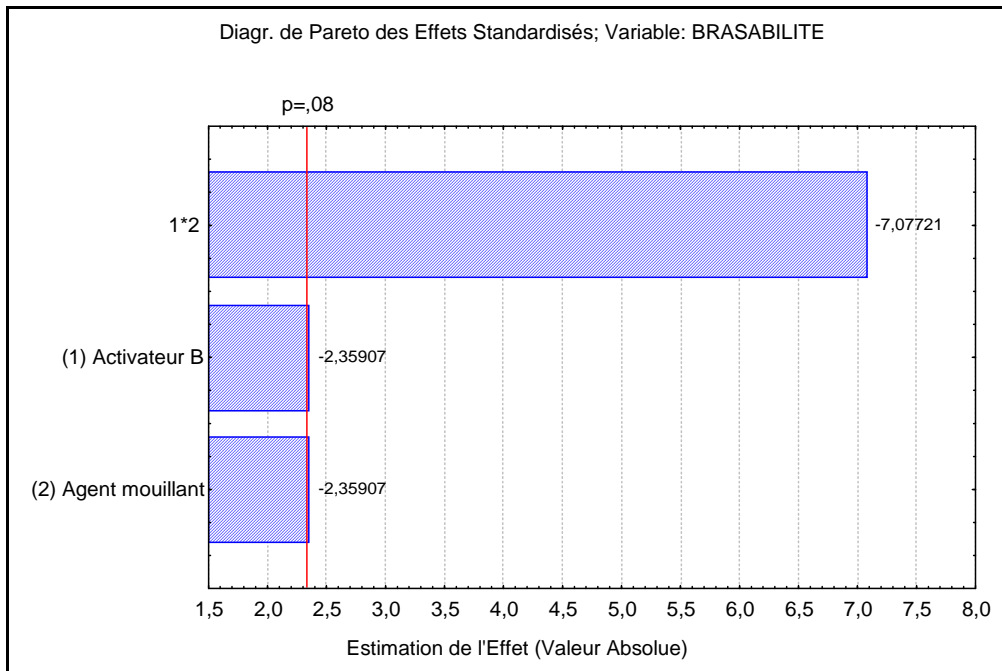


Figure 9 : Diagramme de Pareto du système colophane/Activateur B pour la brasabilité.

Bien que le diagramme ci-dessus ressemble au précédent, les effets sont en réalité différents. Ici aussi, on note une forte interaction entre l'activateur B et l'agent mouillant comme le montre la figure 10 des effets d'interactions.

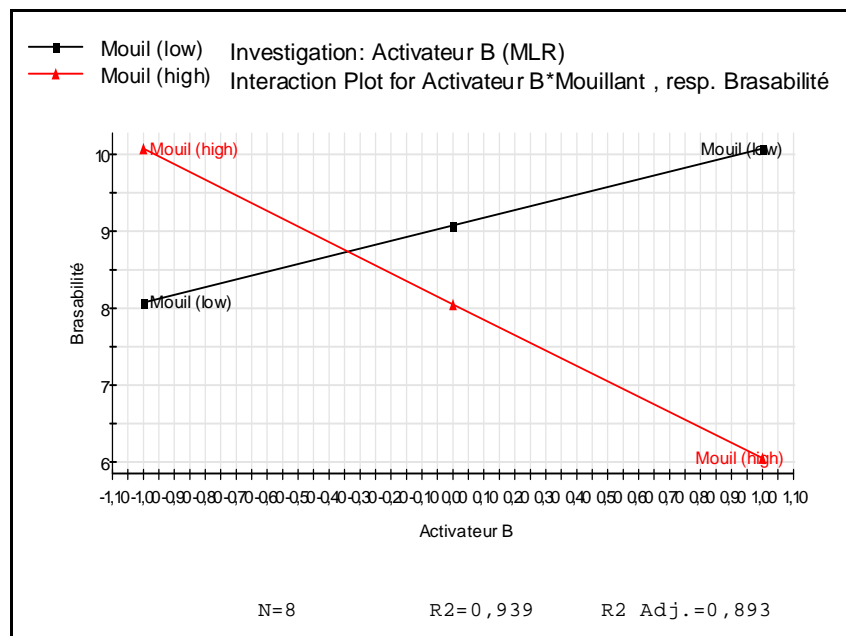


Figure 10 : Effet d'interaction entre l'activateur B et l'agent mouillant pour la brasabilité.

Dans le cas de ce système de fluxant, qui est le plus performant d'après les valeurs de la brasabilité enregistrées, on note que l'effet (négatif) de l'activateur est augmenté pour les fortes teneurs en agent mouillant, ce qui suggère de limiter l'emploi de ce dernier aux faibles concentrations.

Le modèle pour la brasabilité obtenue en utilisant ce système de fluxant est le suivant :

$$\text{Brasabilité} = 8,5 - 0,5 B - 0,5 \text{ Mouillant} - 1,5 B \cdot \text{Mouillant}$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,94$

La surface de réponse pour la brasabilité est donnée par la figure 11 ci-dessous.

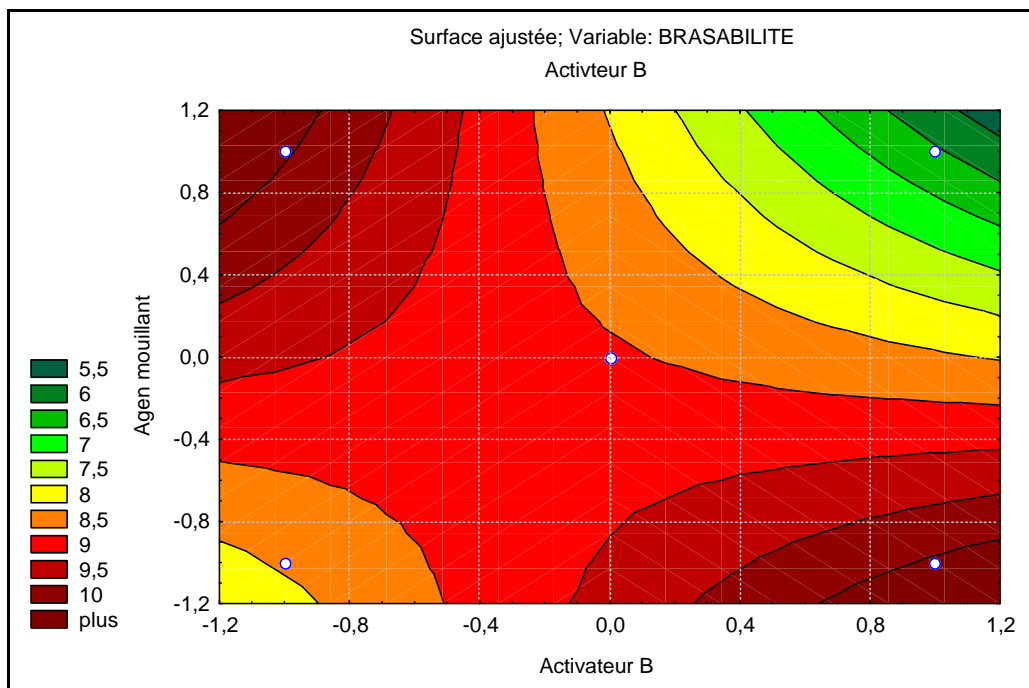


Figure 11 : Surface de réponse pour la brasabilité pour le système colophane/ Activateur B.

Commentaire : D'après cette surface de réponse, les valeurs les plus intéressantes de la brasabilité sont rencontrées au voisinage du centre du domaine exploré, les valeurs extrêmes données dans les quarts supérieur gauche et inférieur droit étant moins fiables car situées en dehors du domaine étudié.

V-3 Colophane + Activateur C

Au seuil de signification de 5%, seuls les termes linéaires de l'agent mouillant et de l'activateur sont significatifs comme le montre le diagramme de Pareto (figure 12). En excluant le terme croisé du modèle, nous obtenons l'équation décrivant la brasabilité avec de système :

$$\text{Brasabilité} = 2 + C + \text{Mouillant}$$

Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,97$.

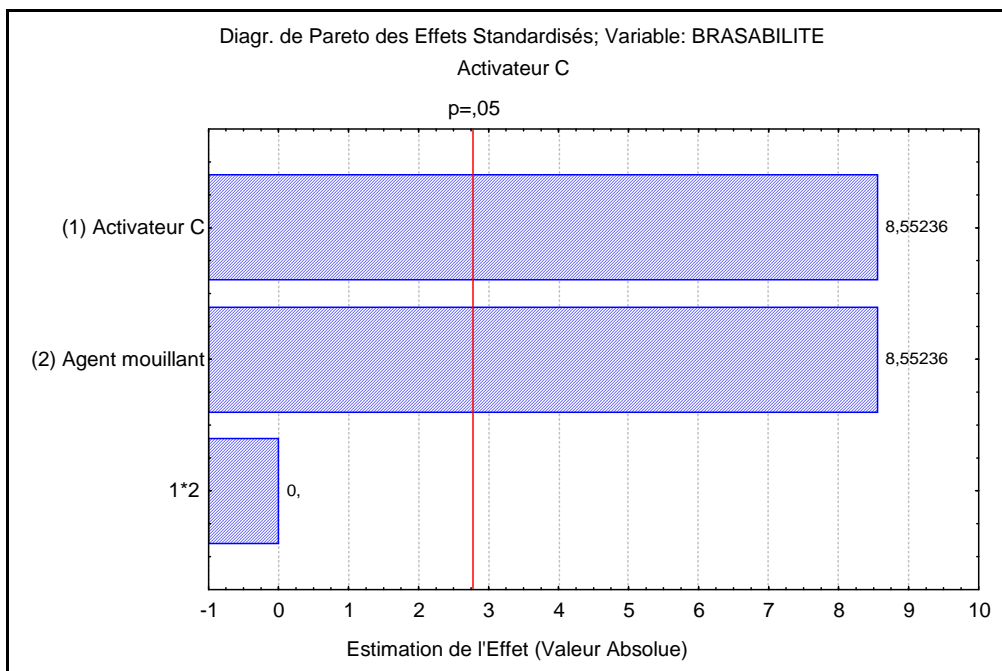


Figure 12 : Diagramme de Pareto du système colophane/Activateur C pour la brasabilité.

La surface de réponse est donnée par la figure 13 suivante :

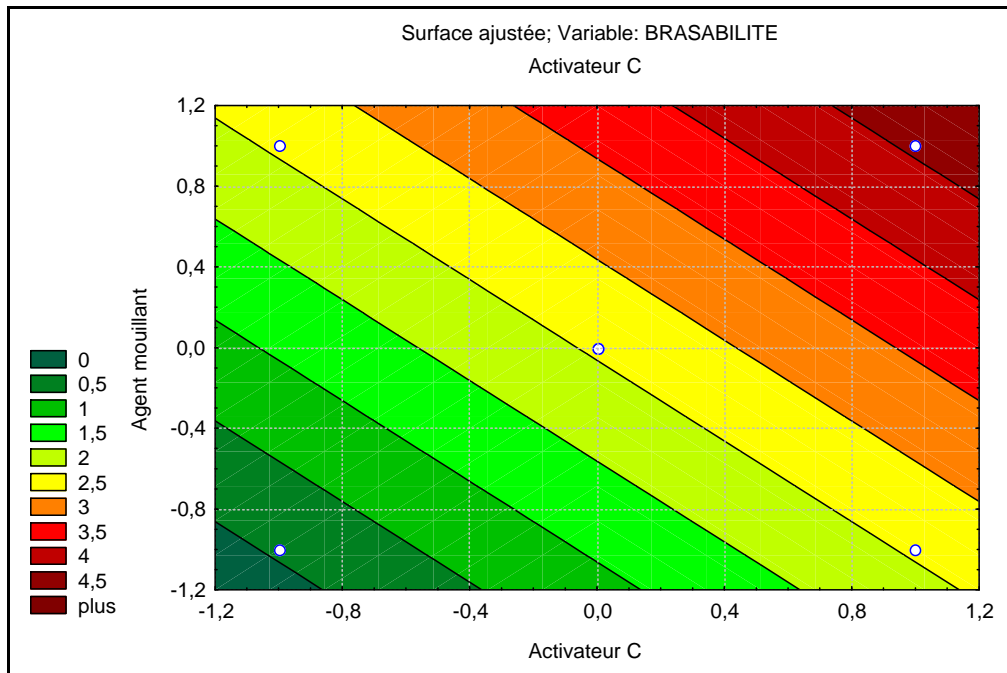


Figure 13 : Surface de réponse pour la brasabilité pour le système colophane/ Activateur C.

Ici aussi, l'efficacité de l'activateur laisse à désirer puisque la colophane utilisée seule a une meilleure performance. Les ingrédients semblent améliorer la brasabilité d'une manière directement proportionnelle à leur concentration ; les meilleures performances se rencontrent dans le quart supérieur droit du domaine exploré.

CONCLUSION GENERALE

A l'issue de cette partie expérimentale, nous pouvons tirer quelques conclusions :

- Si on cherche à comparer les performances des différents agents activateurs utilisés on peut affirmer que l'activateur B est de loin le plus efficace, son efficacité étant du même ordre de grandeur que celle du produit commercial pris comme référence.
- Les activateurs A et C sont tous les deux des acides dicarboxyliques dits « spéciaux » (chapitre V- 4.2) qui ont des performances (médiocres) et tout à fait comparables. Ces deux substances présentent des valeurs de pK1 et pK2 très voisines, ce qui peut expliquer leurs performances quasi identiques. En revanche, l'agent activateur B est un acide de la série des acides dicarboxyliques. Bien qu'ayant des valeurs de pK1 et pK2 supérieures à celles des activateurs A et C, c'est-à-dire un acide plus faible que ces derniers, sa performance est approximativement quatre fois plus élevée que celle des deux autres, si on se réfère au système de cotation adopté.
- Les réactions de fluxation qui ont lieu à haute température étant peu connues, il est difficile d'avancer une interprétation des résultats pour expliquer les effets et les interactions possibles entre les ingrédients.
- Il faut ajouter à cela que la notion de brasabilité est un concept qui n'est pas uniquement déterminé par la chimie ; d'autres phénomènes purement physiques et métallurgiques interviennent également dans le processus de brasage.
- Dans la recherche d'une formule acceptable pour remplir la fonction recherchée (ici l'action fluxante), le plus important est de rester en conformité avec les spécifications imposées par les normes et vérifiées par les essais décrits dans la section XII.
- Les formules commercialisées par les différents fabricants relèvent bien entendu du secret industriel et il y a très peu d'ouvrages documentés dans ce domaine en dépit de l'importance du procédé de brasage et des milliards de chiffre d'affaire brassé par l'industrie électronique.

Ce travail mérite d'être poursuivi à condition de trouver une entreprise ou un laboratoire disposant des tests de contrôle de qualité en vigueur.

-
- [1] R.W.Messler,Jr, Principles of welding, Processes, physics, chemistry & metallurgy, John Wiley & Sons (1999).
- [2] T. Bonicewski, Self-shielded Arc Welding, Abington Publishing Company, Woodhead Publishing, Cambridge, UK (1992).
- [3] Bertrand LE BOURGEOIS, Soudage à l'arc, Tome2, Procédés avec électrodes enrobées, Publications de la soudure autogène, Paris (1987)
- [4] Likhanosov, V. N., Gartsunov, Y. F., Shabal, V. P. 1983. Avtom. Svarka 36: 45-47
- [5] Rogova, E. M., Tarlinskii, V. D., Yatsenko, V. P. 1977. Svar. Proizvod. 24: 40-42
- [6] Grishin, I. V., Vitmann, D. V., Kakovkin, O. S. 1984. Svar. Proizvod. 31: 7-8
- [7] Chigarev, V. V., Lavrik, P. F., Yakimenko, O. V. 1980. Svar. Proizvod. 27: 19-21
- [8] Jackson, C. E. 1973. Weld Res. Counc. Bull. 190
- [9] Iwamoto, N. 1974. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 3:89
- [10] Iwamoto, N., Taira, T., Akao, K., Tsunawaki, T., Makino, Y. 1978. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 7: 49
- [11] Iwamoto, N. 1975. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 4: 127
- [12] Ferrera, K. P., Oison, D. L. 1975. Weld. J. Miami 54: 211s
- [13] Schwemmer, D. D., Olson, D. L., Williamson, D. L. 1979. Weld. J. Miami 58: 153s
- [14] Reinhart, T., Carmona, E., Olson, D. L. 1980. Proc. Int. Conf. Weld. Res. in the 1980's, Jpn. Weld. Res. Inst. Osaka, Japan. Osaka: IWRI
- [15] Davis, M. L. E., Bailey, N. 1978. Proc. Mt. Conf. Trends Steel Consumables Weld, London, 1978, p. 321. Cambridge, England: Welding Inst.
- [16] North, T. H., Bell, H. B., Nowicki, A., Craig, I. 1978. Weld. J. Miami 57: 63s
- [17] Mitra, U., Chai, C. S., Eagar, T. W. 1984. Mt. Weld. Conf., Hungzhou, China, pp. 1-8
- [18] Shackleton, D. N. 1972. Weld. Inst. Rep. C287/3/72, pp. 1-136. Cambridge, UK
- [19] Garland, J. G., Kirkwood, P. R. 1975. Met. Constr. Br. Weld. J. 7: 275-320
- [20] Horigome, T., Tsunetomi, E., Shinmyo, K., Nagano, K., Mori, N., Kato, T. 1978. J. Jpn. Weld. Soc. 47: 18
- [21] Shiga, A., Imura, H., Tsuboi, J. 1977. Mt. Inst. Weld. Doc. IX-1049-77: 1021. Miami, Fla.: Am. Weld. Soc.
- [22] Still, J. R., Roperson, J. H. 1978. Met. Constr. Br. Weld. J. 10: 339
- [23] Davis, M. L. E., Coe, F. R. 1977. Weld Inst. Rep.39/1977/m. Cambridge, UK
- [24] ASM Metals Handbook, Vol. 6. 1983. Metals Park, Ohio: Am. Soc. Met. 9th ed.
- [25] Bailey, N., Davis, M. L. E. 1977. Weld inst. Rep. 38. Cambridge, UK
- [26] Bilyk, G. B., Karpenko, V. M., et al. 1980. Avtom. Svarka 33: 60-62

- [27] Sorokin, L. I., Sidlin, Z. A. 1981. Svar. Proizvod. 28: 8-10
- [28] Smith, D. C. 1970. Weld. J. Miami 49 : 535-47
- [29] Olson, D. L., Indacochea, J. E. 1983. J. Mater. Eng. Syst. 5: 139-48
- [30] Coe, F. R. 1978. Weld. Inst. Rep. 75/ 1978/m. Cambridge, UK
- [31] Iwamoto, N. 1977. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 6: 145-57
- [32] Turkdogen, E. T. 1983. Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses. London : Met. Soc.
- [33] Coudurier, L., Hopkins, P. W., Wilkomirsky, I. 1978. Fundamentals of Metallurgical Processes, pp. 191-94. New York : Pergamon
- [34] Turkdogen, E. T., Bills, P. M. 1960. Am. Ceram. Soc. Bull. 39: 692
- [35] Bills, P. M. 1963. J. Iran Steel Inst. London 201: 133
- [36] Kozakevitch, P. 1960. Rev. Metall. Paris 57: 149
- [37] Machin, J. S., Lee, T. B. 1948. J. Am. Ceram. Soc. 31 : 200 ; 1954. 37 : 177
- [38] Riebling, E. F. 1966. J. Chem. Phys. 44: 2857
- [39] Bolshakova, L. I., Pershina, R. F. 1979. Avtom. Svarka 32: 36-39
- [40] Christensen, N. 1949. Weld. J. Miami 28: 373s
- [41] Butler, C. A., Jackson, C. E. 1967. Weld. J. Miami 46: 448s-56s
- [42] Tuliani, S. S., Boniszewski, T., Eaton, N. F. 1969. Weld Met. Fabr. 37: 327
- [43] Iwamoto, N. 1974. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 3: 89-98
- [44] Potapov, N. N., Kurlanov, S. A. 1978. Svar. Proizvod. 25: 4-7
- [45] Iwamoto, N. 1978. Trans. Jpn. Weld. Res. Inst. 7 : 113-35
- [46] Potapov, N. N., Volobuev, Y. S., Kurlanov, S. A. 1980. Svar. Proizvod. 27: 4-6
- [47] Kubli, R. A., Sharav, W. B. 1961. Weld. J. Miami 40: 497s
- [48] Lewis, W. J., Faulkner, G. E., Rieppel, P. J. 1961. Weld. J. Miami 40: 337s
- [49] Garland, J. G., Kirkwood, P. R. 1976. Weld. Met. Fabr. 44: 217
- [50] Chai, C. S., Eagar, T. W. 1981. Metall. Trans. 12B: 539-47
- [51] Eagar, T. W. 1978. Weld. J. Miami 57 : 76s
- [52] Wood, D. 1975. The Case for Determining the Silica Activity of Submerged Arc Fluxes. Presented to the Weld. Inst., Cambridge, UK
- [53] Wegrzyn, J. 1974. Inst. Weld. Int. Inst. Weld. Doc. II-A-384-75. Gliwice, Poland
- [54] Potapov, N. N., Volobuev, Y. S., Kurlanov, S. A. 1980. Svar. Proizvod. 27: 4-6
- [55] Palm, J. H. 1972. Weld. J. Miami 51: 358s
- [56] Palm, J. H. 1976. Weld. Met. Fabr. 3: 135-36
- [57] Craig, I., North, T. H., Bell, H. B. 1978. See Reference 31, p. 249

- [58] Noor, M. A. B., North, T. H., Bell, H. B. 1978. Weld. Met. Fabr. 46: 194
- [59] Pelton, A. D., Blander, M. 1984. See Reference 62, pp. 281-94
- [60] Blander, M., Pelton, A. D. 1984. See Reference 62, pp. 295-304
- [61] Wagner, C., Wagner, A. 1963. J. Electrochem. Soc. 110: 326-32
- [62] Blander, M., Oison, D. L. 1984. tnd. Int. Symp. Metall. Slags Fluxes, Lake Tahoe, Nev., Warrendale, Penn.: AIMETMS, pp. 271-77
- [63] Christensen, N., Chipman, J. 1953. Weld. Res. Counc. Bull. 15
- [64] Chai, C. S., Eagar, T. W. 1978. Weld. J. Miami 59: 93s
- [65] North, T. H. 1977. Weld. Res. Abroad 23 : 2
- [66] Indacochea, J. E., Blander, M., Christensen, N., Oison, D. L. 1985. Metall. Trans. 16B: 237-45
- [67] Glushchenko, A. S. 1980. Svar. Proizvod. 27 : 25-27
- [68] Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R. 1978. Geai. Survey Bull. 1452. Washington, DC: USGPO
- [69] Mills, K. C. 1977. Natl. Phys. Lab. Rep. Chem. 65. Teddington, UK
- [70] Tarlinskii, V. D., Mizhutin, V. N., Murav'veva, T. A. 1980. Svar. Proizvod. 27: 21-22
- [71] Mitra, V., Sutton, R. D., Eagar, T. W. 1983. Metall. Trans. 14B: 510-13
- [72] Chai, C. S., Eagar, T. W. 1982. Weld. J. Miami 61: 229-232
- [73] Christensen, N. 1963. NTIS Rep. ADJ-602138. Arlington, Virginia
- [74] Terlikov, I. V., Potapov, N. N., Volobuev, Y. S. 1983. Avtom. Svarka 36: 52-54
- [75] Kretoy, A. I., Burylev, B. P., Cher nyshov, G. G. 1982. Svar. Proizvod. 29 : 3-5
- [76] Potapov, N. N., Volobuev, Y. S., Starchenko, E. G. 1980. Svar. Proizvod. 27 : 1-4
- [77] Efimenko, N. G. 1980. Svar. Proizvod. 27:28-29
- [78] Ioffe, I. S., Kuznetsov, O. M., Piterskii, V. M. 1980. Svar. Proizvod. 27: 26-28
- [79] Potapov, N. N. 1983. Avtom. Svarka 36: 34-37
- [80] Kohno, T., Takami, T., Mori, N., Nagano, K. 1982. Weld. J. Miami 61 : 373s
- [81] Dunn, P., Natalie, C. A., Oison, D. L. 1985. Proc. ASM Weld. Congr., Toronto, Ont., paper no. 8513-004. Metals Park, Ohio : Am. Soc. Met.
- [82] Eagar, T. W. 1978. Weld. J. Miami 57: 76s
- [83] Schwemmer, D. D., Janzen, H. E., Olson, D. L. 1978. Proc. Mt. Conf. Trends Steel Consumables Weld., London, 1978, p.265. Cambridge, England : Welding Inst.
- [84] Hazlett, T. H., Parker, E. R. 1956. Weld. J. Miami 35: 113-14
- [85] Mazel, A. G., Tarlinskii, V. D., Yatsenko, V. P. Abrashin, A. V., Vasiliev, V. L, 1979. Avtom. Svarka 32: 37-40

-
- [86] Keene, B. J. 1979. Natl. Phys. Lab. Rep. Chem. 99, Part IV. Teddington, UK
- [87] Keene, B. J., Mills, K. C. 1976. Natl. Phys. Lab. Rep. Chem. 60. Teddington, UK
- [88] Mantel, W. 1956. Schweissen Schneiden 8 : 280
- [89] Robinson, M. H. 1961. Weld. J. Miami 40: 503s
- [90] Renwick, B. G., Patchett, B. M. 1976. Weld. J. Miami 55: 69s
- [91] Campbell, I. M., Apps, R. L., Smith, E. 1974. Met. Constr. Br. Weld. J. 6: 2
- [92] Russanevitz, N. F. 1938. Avtog. Delo. 9: 27
- [93] Davidenko, I. D. 1938. Avtog. Delo. 9: 6
- [94] Hazlett, T. H. 1957. Weld. J. Miami 32: 18s
- [95] Patchett, B. M., Dancy, E. A. 1980. Weld. J. Miami 59: 31s
- [96] Eroshenko, L. E., Zamkoy, V. N., Mechev, V. S., Prilutskii, V. P. 1980. Avtom. Svarka 33: 23-25
- [97] Lapin, I. L., Turkin, P. S., Samsonov, V. I. 1978. Svar. Proizvod. 25 : 1-2
- [98] Lenivkin, V. A., Dyurgerov, N. G., Petrov, P. I., Varukha, E. N. 1978. Svar. Proizvod. 25: 8-10
- [99] Jackson, C. E., Shrubsall, A. E. 1953. Weld. J. Miami 32: 172s
- [100] Patchett, B. M. 1974. Weld. J. Miami 53: 203s
- [101] Patchett, B. M., Schwemmer, D. D., Dancy, E. A., Oison, D. L., Williamson, D. L. 1980. Weld. J. Miami 59 : 349-53
- [102] Slivinskii, A. M., Kopersak, V. N., Solokha, A. M., Yushchenko, K. A. 1981. Avtom. Svarka 34: 31-35
- [103] Wittung, L. 1978. Proc. Mt. Conf. Trends Steel Consumables Weld., London, 1978, pp 83-92. Cam-bridge, England : Welding Inst.
- [104] Rabkin, D. M., et al. 1950. Avtom. Svarka 3: 10-12
- [105] Pincus, A. G. 1954. Ceram. Age 63: 16-20, 30-33
- [106] Bobrikov, Y. V., Potapov, N. N., Ershov, A. V., Volobuev, Y. S. 1983. Avtom. Svarka 36: 43-45
- [107] Pokhodnya, I. K., Karmanov, V. I., Upyr, V. N., Voitkevich, V. G., Turaborkin, L. A. Proc. Mt. Conf. Trends Steel Consumables Weld., London, 1978, pp. 77-82. Cambridge, England : Welding Inst
- [108] Yakobashvili, S. B. 1962. Avtom. Svarka 15:8-10
- [109] J. WOLTERS, ZUR GESEHICHTE DER LOTTECHNIK, DEGUSSA, WEST GERMANY, 1977

-
- [110] R.J. KLEIN WASSINK, SOLDERING IN ELECTRONICS, ELECTROCHEMICAL PUBLICATIONS LTD., 1989
- [111] L.P. LAMBERT, SOLDERING FOR ELECTRONIC ASSEMBLIES, MARCEL DEKKER, 1987
- [112] SOLDERING MANUAL, AWS, 1978
- [113] B.T.K. Barry, C.J. Thwaites, Tin and its alloys and compounds, Ellis Horwood Ltd Ed. (1983)
- [114] Lead free solder project final report, NCMS Report 0401RE96 (August 1997)
- [115] G. Humpston, D. Jacobson, Principles of Soldering and Brazing, ASM International, Materials Park, Ohio (1993)
- [116] A.D. ROMIG, JR., Y.A. CHANG, J.J. STEPHENS, ET AL., PHYSICAL METALLURGY OF SOLDER SUBSTRATE REACTIONS, SOLDER MECHANICS, THE MINERALS, METALS, & MATERIALS SOCIETY, 1991, P 30-32
- [117] ASM Metals Handbook, Vol. 6. 1983. Metals Park, Ohio : Am. Soc. Met. 9th ed.
- [118] Ning-Cheng Lee, Reflow Soldering Processing & Troubleshooting, Newness (2002)
- [119] A. Furusawa, K. Suetsugu, A. Yamagushi, and H. Taketomo, Thermoset Pb-free Solder using heat-resistant Sn-Ag Paste, National Technical report, Vol.43, N° 1 (1997)
- [120] Rudolf Strauss, SMT Soldering Handbook, 2nd Edition, NewNess (1998)
- [121] Ning-Cheng Lee, Reflow Soldering Processing & Troubleshooting, Newness (2002)
- [122] M. Nasta and H. C. Peebles, "A Model of the Solder Flux Reaction, Reactions at the Metal/metal oxide/electrolyte Solution, Interface", Circuit World, Vol. 21, No. 4, pp. 10–13 (July 1995).
- [123] R. T. Ludwig, Indium Corporation of America internal technical report, 2 December 1999.
- [124] P. Fodor and P. J. Lensch, "Cover Gas Soldering Leaves Nothing to Clean Off PCB Assembly", EP&P, pp. 64–66 (April 1990).
- [125] J. S. Hwang, "Have You Heard of ROSA or PADS?" SMT, pp. 14–16 (June, 1994).
- [126] D. M. Tench, D. P. Anderson, P. Jambazian, P. Kim, J. White, D. Hillman, G. K. Lucey, T. Gher, and B. Piekarski, "A New Reduced-Oxide Soldering Activation Method", JOM, pp. 36–41 (June 1995).
- [127] D. M. Tench, D. P. Anderson, P. Jambazian, P. Kim, J. White, D. Hillman, D. Frommelt, G. K. Lucey, T. Gher, and B. Piekarski, "Reduced Oxide Soldering Activation (ROSA) Production compatibility Evaluation", Soldering & Surface Mount Technology, No. 19, pp. 18–25 (February 1995).

-
- [128] J. H. Lau (ed.), *Flip Chip Technologies*, McGraw-Hill, New York, (1996).
- [129] K. Koopman, “Fluxless Soldering Gaining Followers”, *Circuits Assembly*, Vol. No. 7, pp. 48, 50 (July 1996).
- [130] *Merck Index*, 11th ed, Merck & Co., Rahway, NJ (1989).
- [131] C. Lea, *After CFCs?* Electrochemical Publications, Isle of Man, UK (1992).
- [132] I. Artake, U. Ray, H. M. Gordon, and M. S. Gervasio, “Thermal Degradation of Rosin During High Temperature Solder Reflow”, AT&T Bell Laboratories report, 1992.
- [133] L. F. Feiser and M. Feiser in *Natural Products Related to Phenanthrene*, Chapter 2, Reinhold Publishing Corp., New York (1949).
- [134] J. Simonsen and D. H. R Barton, in *The Terpenes*, Vol III, Chapter V, Cambridge University Press, New York (1961).
- [135] B. A. Parkin Jr, W. H. Schuller, and R. V. Lawrence, *I&EC Product Research and Development*, Vol. 8, p. 304 (1969).
- [136] J. March in *Advanced Organic Chemistry*, 3rd edn, John Wiley, New York (1985).
- [137] R. Stewart, *Oxidation Mechanisms*, p. 14, Benjamin, New York (1964).
- [138] C. R. Martens (ed.) in *Technology of Paints, Varnishes and Lacquers*, p. 390, R. E. Kreigler Publishing Inc., New York (1974).
- [139] N. C. Lee, “How to Make Solder Paste Work in Ultra-fine-pitch and Non-CFC Era”, short course at Surface Mount International, San Jose, CA (September 1994).
- [140] Rubin, W. (1990) A No-Clean Review, *Proc. Conf. Electron. Manufact. & the Environment*, Bournemouth, UK, pp. 36–43.
- [141] Lea, C. (1992) *After CFCs ? loc. cit.*, p. 301.
- [142] J. Goupy, *Pratiquer les plans d’expériences*, Dunod (2005)

ANNEXES

**Annexe 1- Norme européenne NF EN 29453 (1994) : Alliages de brasage tender,
composition chimique.**

Boutique AFNOR pour : METACONCEPT le 5/12/2005 - 18:11

ISSN 0335-3931

norme européenne
norme française

NF EN 29453
ISO 9453
Février 1994
Indice de classement : **A 81-363**

Alliages de brasage tender
Composition chimique et formes

E : Soft solder alloys — Chemical compositions and forms
D : Weichlote — Chemische Zusammensetzung und Lieferformen

Norme française homologuée par décision du Directeur Général de l'AFNOR
le 20 janvier 1994 pour prendre effet le 20 février 1994.

correspondance La norme européenne EN 29453:1993 a le statut d'une norme française. Elle reproduit intégralement la norme internationale ISO 9453:1990.

analyse Le présent document définit les compositions chimiques des alliages de brasage tender à base d'étain, de plomb et d'antimoine ainsi que leurs formes.

descripteurs **Thésaurus International Technique** : brasage, brasage tender, produit d'apport de brasage tender, alliage, composition chimique, livraison, spécification, marquage.

modifications

corrections

Éditée et diffusée par l'association française de normalisation (afnor), tour europe cedex 7 92049 paris la défense — tél. : (1) 42 91 55 55
diffusée par le Comité de Normalisation de la Soudure (CNS), Z.I. paris nord II, 90, rue des vanesses, 93240 villepinte —
tél. : (1) 49 90 36 00 — bp 50362 — 95942 roissy CdG cedex

AFNOR 1994

© AFNOR 1994

1^{er} tirage 94-02

Alliages de brasage tendre — Composition chimique et formes

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit les caractéristiques de composition chimique des familles suivantes d'alliages de brasage tendre :

- étain-plomb, avec et sans antimoine;
- étain-argent, avec et sans plomb;
- étain-cuivre, avec et sans plomb;
- étain-antimoine;
- étain-plomb-bismuth;
- bismuth-étain;
- étain-plomb-cadmium;
- étain-indium;
- plomb-argent, avec et sans étain.

Elle donne en outre une indication de la forme sous laquelle ces alliages sont disponibles.

2 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

2.1 produit d'apport de brasage tendre : Produit d'apport métallique utilisé pour l'assemblage de pièces métalliques, dont le point de fusion (liquidus) est inférieur à celui des pièces à assembler, en général inférieur à 450 °C, et qui mouille les métaux de base.

2.2 unité de produit : L'unité de produit utilisée pour définir les exigences de marquage des produits d'apport de brasage tendre varie avec la forme du produit, comme suit :

Forme de produit d'apport	Unité de produit
Lingot, barre, brame, tige, baguette	un seul produit (lingot, barre, brame, tige, baguette)
Fil	
Préformes et couronnes	une seule bobine
Pastilles ou poudre	la quantité emballée

2.3 lot : Ensemble d'une ou plusieurs unités de produit provenant d'une seule coulée uniforme.

3 Composition chimique

La composition chimique du produit d'apport de brasage tendre, échantillonné et analysé conformément aux indications de

l'article 5 doit correspondre aux prescriptions des tableaux 1 ou 2, suivant le matériau considéré.

4 Formes de livraison

Les produits d'apport de brasage tendre conformes à la présente Norme internationale doivent être fournis sous l'une des formes suivantes : lingot, brame, tige, barre, baguette, fil, pastilles, préformes ou poudre.

NOTES

1 Sur accord entre le fournisseur et l'acheteur, les produits d'apport de brasage tendre fournis sous forme de baguettes, de fil, de préformes ou de poudre, peuvent ou non incorporer le flux.

2 Toutes les compositions de produits d'apport de brasage tendre données dans les tableaux ne sont pas forcément disponibles sous toutes les formes de produits indiquées.

5 Échantillonnage et analyse

Dans l'attente de la publication de Normes internationales de méthodes d'échantillonnage et de méthodes d'analyse des alliages de brasage tendre, les méthodes à utiliser en cas de litige doivent faire l'objet d'un accord entre le fournisseur et l'acheteur.

6 Marquage, étiquetage et emballage

Chaque lot de produit d'apport de brasage tendre doit porter la mention des informations marquées d'une croix dans le tableau 3.

Ces marquages doivent être apposés sur le produit de façon différente suivant sa forme :

- Lingots et brames : estampage de la surface de chaque unité de produit.
- Tiges, barres, baguettes et fil en bobine : soit étiquette solidement fixée à chaque unité de produit, soit étiquette sur l'emballage contenant l'unité de produit.
- Fil sur bobine : étiquette sur chaque bobine.
- Pastilles, préformes et poudre : étiquette sur chaque quantité emballée.

Toutes les formes de produits doivent aussi porter un étiquetage des précautions à prendre en matière de santé et de sécurité suivant les règles et réglementation en vigueur dans le pays de fabrication ou comme spécifié à la commande.

Tableau 1 – Composition chimique des alliages de brasage tendre à base d'étain et plomb, et d'étain, plomb, antimoine

Groupe	N° d'alliage	Désignation de l'alliage	Point de fusion ou température de liquidus/solidus °C	Composition chimique % (m/m)										Somme des impuretés à l'exception de Sb, Bi et Cu
				Sn	Pb	Sb	Cd	Zn	Al	Bi	As	Fe	Cu	
Alliages étain-plomb	1	S-Sn63Pb37	183	62,5 à 63,5	Restant	0,12	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	1a	S-Sn63Pb37E	183	62,5 à 63,5	Restant	0,05	0,002	0,001	0,001	0,05	0,03	0,02	0,05	0,08
	2	S-Sn60Pb40	183-190	59,5 à 60,5	Restant	0,12	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	2a	S-Sn60Pb40E	183-190	59,5 à 60,5	Restant	0,05	0,002	0,001	0,001	0,05	0,03	0,02	0,05	0,08
	3	S-Pb50Sn50	183-215	49,5 à 50,5	Restant	0,12	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	3a	S-Pb50Sn50E	183-215	49,5 à 50,5	Restant	0,05	0,002	0,001	0,001	0,05	0,03	0,02	0,05	0,08
	4	S-Pb55Sn45	183-226	44,5 à 45,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	5	S-Pb60Sn40	183-235	39,5 à 40,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	6	S-Pb65Sn35	183-245	34,5 à 35,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	7	S-Pb70Sn30	183-255	29,5 à 30,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
Alliages étain-plomb avec antimoine	8	S-Pb90Sn10	268-302	9,5 à 10,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	9	S-Pb92Sn8	280-305	7,5 à 8,5	Restant	0,50	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	10	S-Pb98Sn2	320-325	1,5 à 2,5	Restant	0,12	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	11	S-Sn63Pb37Sb	183	62,5 à 63,5	Restant	0,12 à 0,50	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	12	S-Sn60Pb40Sb	183-190	59,5 à 60,5	Restant	0,12 à 0,50	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	13	S-Pb50Sn50Sb	183-216	49,5 à 50,5	Restant	0,12 à 0,50	0,002	0,001	0,001	0,10	0,03	0,02	0,05	0,08
	14	S-Pb58Sn40Sb2	185-231	39,5 à 40,5	Restant	2,0 à 2,4	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	15	S-Pb69Sn30Sb1	185-250	29,5 à 30,5	Restant	0,5 à 1,8	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	16	S-Pb74Sn25Sb1	185-263	24,5 à 25,5	Restant	0,5 à 2,0	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08
	17	S-Pb78Sn20Sb2	185-270	19,5 à 20,5	Restant	0,5 à 3,0	0,005	0,001	0,001	0,25	0,03	0,02	0,08	0,08

1) Tous les chiffres isolés sont des maximums.
2) Les éléments marqués «Restant» ont la teneur obtenue en faisant la différence d'avec 100 %.
3) Les températures données dans la colonne «Point de fusion ou température de liquidus/solidus» ne sont données qu'à titre indicatif et ne sont pas des prescriptions spécifiées de l'alliage.

Tableau 2 — Composition chimique des alliages de brasage tendre à base d'étain et plomb et d'étain, plomb, antimoine

Groupe	N° d'alliage	Désignation de l'alliage	Point de fusion ou température de liquidus/solidus °C	Composition chimique % (m/m)											Somme des impuretés	
				Sn	Pb	Sb	Bi	Cd	Cu	In	Ag	Al	As	Fe		Zn
Étain-antimoine	18	S-Sn95Sb5	230-240	Restant	0,10	4,5 à 5,5	0,10	0,002	0,10	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-plomb-bismuth	19	S-Sn60Pb38Bi2	180-185	59,5 à 60,5	Restant	0,10	2,0 à 3,0	0,002	0,10	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	20	S-Pb49Sn48Bi3	178-205	47,5 à 48,5	Restant	0,10	2,5 à 3,5	0,002	0,10	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Bismuth-étain	21	S-Bi57Sn43	138	42,5 à 43,5	0,05	0,10	Restant	0,002	0,10	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-plomb-cadmium	22	S-Sn60Pb32Cd18	145	49,5 à 50,5	Restant	0,10	0,10	17,5 à 18,5	0,10	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-cuivre	23	S-Sn99Cu1	230-240	Restant	0,10	0,05	0,10	0,002	0,45 à 0,90	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	24	S-Sn97Cu3	230-250	Restant	0,10	0,05	0,10	0,002	2,5 à 3,5	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-plomb-cuivre	25	S-Sn60Pb38Cu2	183-190	59,5 à 60,5	Restant	0,10	0,10	0,002	1,5 à 2,0	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	26	S-Sn50Pb49Cu1	183-215	49,5 à 50,5	Restant	0,10	0,10	0,002	1,2 à 1,6	0,05	0,05	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-indium	27	S-Sn50In50	117-125	49,5 à 50,5	0,05	0,05	0,10	0,002	0,05	Restant	0,01	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-argent	28	S-Sn96Ag4	221	Restant	0,10	0,10	0,10	0,002	0,05	0,05	3,5 à 4,0	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	29	S-Sn97Ag3	221-230	Restant	0,10	0,10	0,10	0,002	0,10	0,05	3,0 à 3,5	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Étain-plomb-argent	30	S-Sn62Pb36Ag2	178-190	61,5 à 62,5	Restant	0,05	0,10	0,002	0,05	0,05	1,8 à 2,2	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	31	S-Sn60Pb36Ag4	178-180	59,5 à 60,5	Restant	0,05	0,10	0,002	0,05	0,05	3,0 à 4,0	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Plomb-argent	32	S-Pb98Ag2	304-305	0,25	Restant	0,10	0,10	0,002	0,05	0,05	2,0 à 3,0	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
	33	S-Pb95Ag5	304-365	0,25	Restant	0,10	0,10	0,002	0,05	0,05	4,5 à 6,0	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2
Plomb-étain-argent	34	S-Pb93Sn5Ag2	296-301	4,8 à 5,2	Restant	0,10	0,10	0,002	0,05	0,05	1,2 à 1,8	0,001	0,03	0,02	0,001	0,2

NOTES

- 1 Tous les chiffres isolés sont des maximums.
- 2 Les éléments marqués « Restant » ont la teneur obtenue en faisant la différence d'avec 100 %.
- 3 Les température données dans la colonne « Point de fusion ou température de liquidus/solidus » ne sont données qu'à titre indicatif et ne sont pas des prescriptions spécifiées de l'alliage.

Tableau 3 – Marquages obligatoires des produits d'apport de brasage tendre

Marquage	Lingots	Brames	Tiges	Barres	Barquettes	Fil	Pastilles	Préformes	Poudre
Numéro ou désignation de l'alliage	x	x	x	x	x	x	x	x	x
N° de lot	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Date de fabrication								x	x
Conditions de stockage								x	x
Masse et quantité (le cas échéant)						x	x	x	x
Nom ou marque du fabricant						x	x	x	x

Soldering Products

STAGNOSALD® - Soft-Soldering Flux

Deoxidising paste which aids the flow of tin and prevents the formation of acid waste and oxides on the pieces to be soldered. In soft-soldering (copper), it is used instead of corrosive acids. Thanks to all the above mentioned features, STAGNOSALD® is suitable for use in soldering electrical, radio, T.V. and telephone parts, as well as metallic hardware. STAGNOSALD® is a pickling solution used with gas torches for capillary soldering of copper tubes and tube fittings in plumbing and heating systems.

Packages:

- 75ml plastic Tubes
- 75 g, 200g , 400 g, 900 g plastic cans
- 16k g buckets.



Annexe 3- Analyse chimique du fil de métal d'apport utilisé

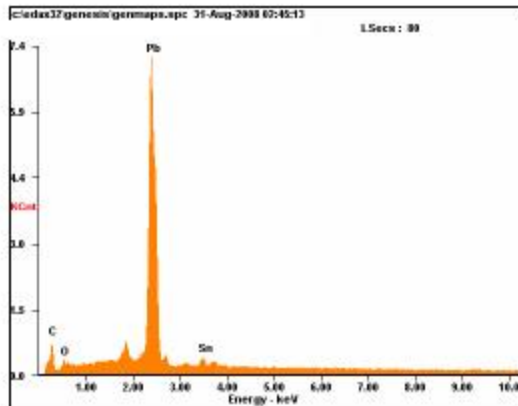
Microanalysis Report



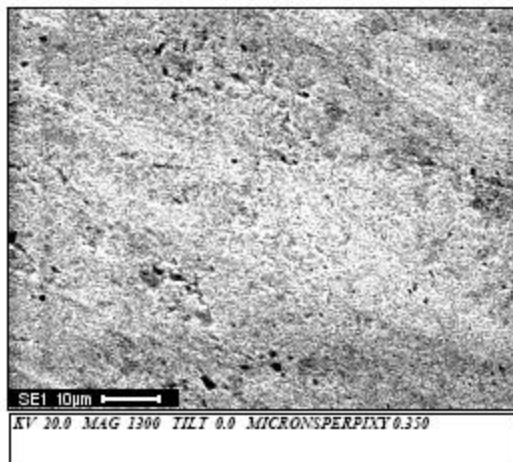
Prepared for: ENP

Prepared by: AKRETCHE Abderazak (CREDEG)

8/31/2008



Element	Wt%	At%
CK	13.62	67.01
OK	02.23	08.25
SnL	03.46	01.72
PbL	80.70	23.02
Matrix	Correction	ZAF



Commentaire : Cette analyse élémentaire a été effectuée à l'aide d'une microsonde électronique (sonde de Castaing), technique basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons.

Les résultats de cette analyse révèlent surtout que le fil de soudure utilisé a une composition éloignée de l'eutectique et correspondrait plutôt à un alliage du type S Pb98Sn2 (voir Annexe1).