

БЕЗФЛЮСОВЕ ПАЯННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИПОЄМ СИСТЕМИ Al–Ge

О.М. Сабадаш, С.В. Максимова

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Наведено результати досліджень з безфлюсового паяння алюмінієвих сплавів АД1М, АМц (Al–Mn), АД31 (Al–Mg–Si) з застосуванням припою Al–25Ge–5Si–5Cu–1,5Mn–0,15Ti при температурі 550 ± 5 °C в середовищі азоту високої чистоти. Результатами високотемпературного диференційного термічного аналізу визначено температури солідусу і ліквідусу припою. Теплові ефекти на отриманій термічній кривій свідчать про присутність трьох фаз, що корелює з результатами мікрорентгеноспектральних досліджень. Показано, що структура припою в вихідному стані утворена двома твердими розчинами: на основі α -Al і β -GeSi та евтектикою. Механічними випробуваннями встановлено, що короточасна міцність паяних з'єднань вище міцності основного металу, руйнування відбувається по сплаву АД1М. Міцність на зсув паяного з'єднання зі сплаву АМц становить $\tau_s = 82$ МПа. Застосування ступінчатого охолодження паяного з'єднання зі сплаву АД31 з витримкою при температурі 500 °C сприяє підвищенню міцності на зсув з 84 до 102 МПа. Бібліогр. 42, табл. 1, рис. 7.

Ключові слова: безфлюсове паяння, алюмінієвий сплав, германієвий припій, азот, паяне з'єднання, міцність на зсув

Вступ. Високотемпературне паяння алюмінієвими припоями застосовують для одночасного з'єднання деталей і вузлів багатошарової тонкостінної (завтовшки ≤ 1 мм) конструкції з алюмінієвих сплавів серій 1000 (Al), 3000 (Al–Mn), 6000 (Al–Mg–Si) з метою забезпечення відповідних технічних характеристик (міцності, прецизійного (прецензійного) розміру, температуро- і теплопровідності) при експлуатації.

Основною проблемою виготовлення паяних конструкцій є порушення цілісності алюмінієвих тонкостінних деталей внаслідок взаємодії з припоєм в умовах високотемпературного нагріву. Існуючі технологічні процеси паяння окремих вузлів, зокрема, щілинних антен з алюмінієвого сплаву АМц (А3003) припоєм системи Al–Si шляхом занурення в розплав з хлоридних сполук [1, 2] і хвильоводів в осушеному повітрі печі з використанням припою Al–Si у вигляді порошкової суміші з флюсом системи KCl–LiCl [3, 4] екологічно небезпечні за значними випарами токсичних сполук і потребують вагомих затрат на утилізацію флюсу і його корозійноактивних залишків.

Створення паяльних листів з основного металу з тонким поверхневим шаром припоїв систем Al–Si [5] і Al–Si–Mg [5–7] сприяло розвитку пічного паяння теплообмінників з алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000 в контрольованому середовищі (вакуум, очищений азот). Формування з'єднання Al-сплаву при температурі паяння 600...620 °C в вакуумі визначаються дифузією Si в багатошаровому матеріалі і балансом швидкостей випаровування Mg у відкритих і закритих зонах радіатора [8–10]. Недоліком цього способу є неможливість

застосування антикорозійних покриттів, що містять анодний протектор-цинк, який спрямований на електрохімічний захист основного металу шляхом зниження потенціалу [10, 11].

Відомо застосування алюмінієвих паяльних листів з модифікованим шаром «припій Al–Si–покриття» [12] при пічному паянні конструкцій з алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000 в температурному інтервалі 600...620 °C в очищеному азоті ($p_{O_2} < 700$ Па, $T_{\text{роси}} = -50$ °C). В системі «припій Al–Si–покриття–основний метал» успішне формування паяного з'єднання залежить від легування: добавки літію [13], вісмуту [14] зменшують поверхневий натяг припою на межі з основним металом; багатошарові електрохімічні покриття з нікелю [15], цинку, олова [16] в комбінації з некорозійноактивним флюсом KF–AlF₃, який ефективно очищує поверхню, забезпечують високі капілярні властивості припою [17, 18] і покращують змочування припоєм основного металу. Мікродобавки Bi і Mg в припій Al–10Si сприяють якісному заповненню зазору в атмосфері азоту ультрависокої чистоти ($p_{O_2} = 10^{-25}$ Па) [19].

Алюмінієві припої системи Al-(6,8...13)Si плавляться при високій температурі 577...613 °C (рис. 1, а) [20, 21], яка близька до температури солідусу сплавів серії 5000 (системи Al–Mg, сплав 5052 має $T_c = 568$ °C) і 6000 (Al–Mg–Si, сплав А6061, $T_c = 600$ °C) [22], що має негативний вплив на цілісність основного металу і мікроструктуру α -твердого розчину. Для зменшення негативного впливу температури на основний метал необхідно застосовувати елементи, які знижують

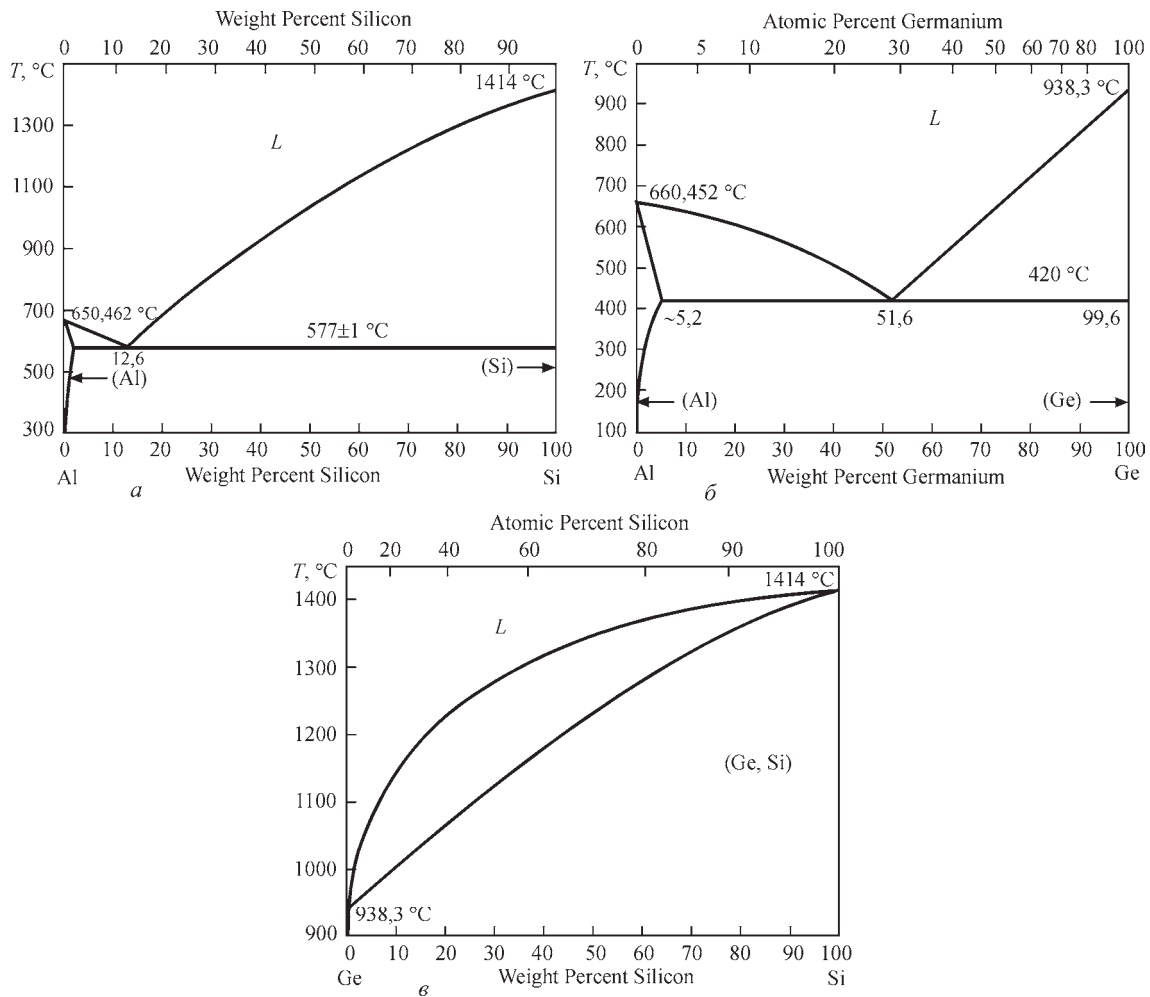


Рис. 1. Бінарні діаграми стану металевих систем: Al–Si (а); Al–Ge (б); Ge–Si (в) [20]

температуру плавлення алюмінієвого сплаву до 450...550 °C (рис. 1, б).

Припої зі зниженою температурою плавлення ґрунтуються на потрійних сплавах системи Al–Si–Me з високим вмістом металів-депресантів ($\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ge}, \text{Zn}$). В багатій алюмінієм області, система Al–Cu–Si містить комбінацію фаз Al_2Cu і (Si), які знаходяться в рівновазі з твердим розчином на основі α -алюмінію [23–25]. Потрійна евтектика Al–5Si–27Cu плавиться при 525 °C [23].

Об'єм і морфологія кристалів крихкої фази Al_2Cu , як складової мікроструктури шва, наявної в міжзеренному прошарку α -твердого розчину суттєво впливає на рівень міцності на зсув (40...60 МПа) паяного припоєм Al–9,6Si–20Cu (в вакуумі при температурі 570 °C) з'єднання зі сплаву А6061 [26]. Додавка нікелю до припою Al–9,6Si–20Cu звужує температурний інтервал плавлення припою 73Al–20Cu–2Ni–5Si, сприяє збагаченню Al-твердого розчину частинками фаз Al_2Cu , $\text{Al}_6\text{Cu}_3\text{Ni}_6$ [27, 28], $\delta\text{-Al}_3\text{CuNi}(\text{Al}_3\text{Ni}_2)$ [29] і підвищенню міцності на зсув.

Безфлюсове паяння в очищеному азоті з застосуванням Al-листа з двошаровим покриттям Al–Si та Cu–Ni, яке при контактному плавленні

продукує припій 73Al–20Cu–2Ni–5Si з одночасним стисненням деталей при температурі паяння 540 °C підвищує (~ на 50 %) рівень міцності паяних з'єднань зі сплавів А3003, А6013, А7475 [27, 28]. Але застосування стиснення не завжди прийнятне, що обумовлено геометричними і технологічними особливостями паяних вузлів. Флюсове паяння сплаву А6063 з застосуванням припою 73Al–20Cu–2Ni–5Si і хлоридного флюсу з подальшою термічною обробкою (530 °C/3 год, 160 °C/1 год) сприяє підвищенню міцності (на 28 %) з'єднання порівняно з такою при використанні припою Al–6,5Si–20Cu [29]. Слід зазначити, що припої системи Al–Si–Cu з високим вмістом міді перевищують допустиму різницю потенціалу корозії відносно потенціалу алюмінієвих сплавів, що посилює корозійне руйнування паяного з'єднання в агресивному середовищі [27, 28, 30] і потребує додаткових заходів захисту.

Перспективними (з точки зору температури плавлення) для паяння алюмінієвих матеріалів є сплави системи Al–Ge–Si, які досліджені експериментальними [31] і розрахунковими [32, 33] методами. В сплавах потрійної системи Al–Ge–Si області бінарних евтектичних реакцій

L (рідина) $\leftrightarrow$ (Al)+(Si) та L $\leftrightarrow$ (Al)+(Ge) поєднуються з областю L $\leftrightarrow$ (Al)+(SiGe), що призводить до зниження температури плавлення сплавів з 578 °C (~ 12,7 мас. % Si) до 424 °C (~ 53 мас. % Ge) [31].

Припої системи Al–Ge–Si [34, 35] з високим вмістом Ge (~25 %) занадто дорогі для більшості застосувань. Паяне припоями Al–12Si–(25, 35, 45)Ge–($\leq$ 1)Mg–($\leq$ 1)Cu з'єднання сплаву А6061 у вакуумі при підвищенні температури з 550 до 575 °C і тривалій витримці (~ 60 хв) досягає міцності, що становить ~90 % від міцності основного металу [35]. Відносно сплаву А5052 (Al–Si–2,2...2,8 % Mg), межа міцності з'єднання суттєво знижується (~ 40 %) завдяки росту наявного шару крихкої сполуки Mg₂Ge в реакційній зоні при взаємодії Mg (з основного металу) та Ge з припоєм. Часткова заміна Ge на Zn в припої Al–9,5Si–10Ge–15Zn–0,7Sr і додавання Sr, який сприяє подрібненню фази β -(GeSi), сприяє збільшенню міцності (на ~ 7 %) з'єднання сплаву А6061 [36] порівняно зі з'єднанням, що отримане з застосуванням припою Al–9,5Si–10Ge–15Zn [37] при температурі паяння 580 °C.

Прийнятною температурою плавлення (525...565 °C) характеризуються доєвтектичні сплави системи Al–Si, що містять цинк (10...50 мас. %) [38]. В потрібному сплаві Al–Si–Zn при вмісті кремнію >1,6 мас. % він кристалізується в вигляді голкоподібної фази [39]. Мікродобавки 0,09 Sr [40], 0,06 Ce і 0,08 мас. % Ti [41] подрібнюють первинні кристали фази (Si) в припої Al–6,5Si–42Zn. При газополуменовому флюсовому паянні алюмінієвого сплаву А6061 припоєм Al–6,5Si–42Zn–0,09Sr при температурі 580 °C і застосуванні примусового охолодження з'єднання у воді, міцність може досягати ~ 90 % від межі міцності основного металу [40]. Недоліком припоїв системи Al–Si–Zn є здатність розчиняти основний метал (при $T = 433$ °C в Al розчиняється ~ 70 мас. % Zn [23]), що може сприяти руйнуванню паяних тонкостінних елементів багатшарової алюмінієвої конструкції. Таким чином, розробка легкоплавких припоїв і методів паяння

при температурі, що нижча за 550 °C наразі є актуальною і користується великим попитом при виготовленні окремих конструкцій і паяних вузлів з алюмінієвих сплавів.

Метою даної роботи є дослідження формування з'єднання алюмінієвих сплавів АД00, АМц, АД31 з застосуванням легкоплавкого германієвого припою ($T_{\text{л}} = 500$ °C) в умовах безфлюсового паяння в середовищі азоту високої чистоти.

Матеріали і методика досліджень. Зразки для досліджень виготовляли з листів з алюмінієвих сплавів АД1, АМц і профілю сплаву АД31 завтовшки 1 мм (таблиця).

Припій системи Al–Ge–Si–Cu з добавками Mn, Ti виготовляли індукційним плавленням в середовищі чистого аргону металів (99,95Al, 99,95Cu, Ge полікристалічний) і лігатур (Al–12Si, Al–2Ti, Al–10Mn) при температурі 700 °C в тиглі з дрібнокристалічного графіту марки МПГ-7. Отриманий сплав заливали в мідну виливницю при температурі 570...580 °C. Температуру солідусу ($T_{\text{с}}$) і ліквідусу ($T_{\text{л}}$) припою визначали диференційним термічним аналізом (ДТА) за допомогою установки ВДТА-8МЗ в умовах нагрів-охолодження ($V = 40$ °C/хв) в середовищі гелію. Попередньо збірку (сплав масою 1 г, термопара ХА діаметром $D = 0,1$ мм, алундовий тигель) калібрували по температурі кристалізації чистих металів (Al, Zn, Sn). Алюмінієві зразки перед паянням очищали шляхом: знежирення в розчині 15 % NaOH, $T = 50...55$ °C $t = 60$ с; травлення в розчині 20 об. % HNO₃, 2 об. % HF, $t = 60$ с, промивання між операціями в гарячій ($T = 60...65$ °C) і холодній ($T = 8...22$ °C) воді подвійної дистиляції. Паяння зразків (рис. 2) з величиною напуску 1 мм виконували при температурі 550 ± 5 °C і витримці $t \leq 2,5$ хв в проточному азоті (99,999 об. % N₂, 0,0005 об. % O₂, 0,0007 об. % H₂O) із застосуванням паяльної пасти (порошок припою, сполучна рідина – лапрол 6003-2Б-18).

Після відключення нагріву проводили ступінчатий режим охолодження з витримкою при температурі ліквідусу припою (500 °C) на протязі

Хімічний склад (мас. %) і температура плавлення (T , °C) алюмінієвих сплавів

Сплав	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	$T_{\text{с}}$	$T_{\text{л}}$
АД1М	0,3	0,3	0,3	0,03	0,05	0,0	0,1	0,15	643	657
АМц	0,6	0,7	0,20	1,0...1,5	–	0,0	0,1	–	643	654
АД31	0,2...0,6	0,5	0,1	0,1	0,45...0,9	0,1	0,2	0,15	616	654

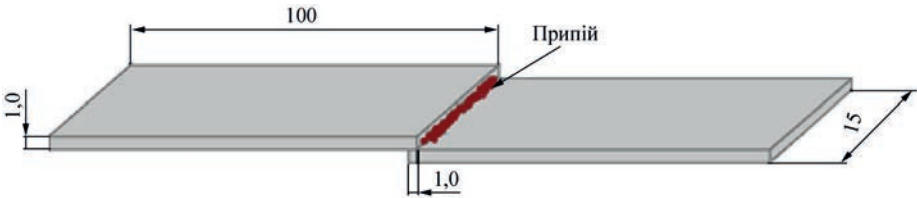


Рис. 2. Ескіз напускового зразка

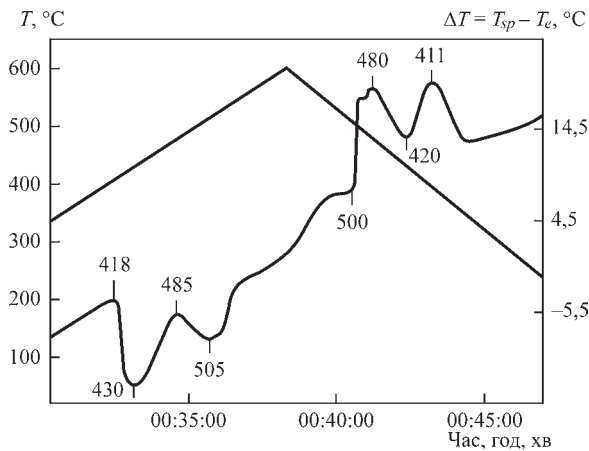


Рис. 3. Термограма ДТА припою Al-25Ge-5Si-5Cu-1,0Mn-0,15Ti

15 хв. Мікроструктуру припою в вихідному стані і паяних з'єднань з алюмінієвих сплавів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-840 з рентгенівським мікрозондовим аналізатором Camebax SX50. Шляхом випробувань на розтяг визначали міцність на зсув паяних з'єднань при кімнатній температурі з встановленою швидкістю ($V = 1$ мм/с) переміщення захвату розривної машини.

Результати досліджень та обговорення. Результатами високотемпературного диференційного термічного аналізу визначено температури солідусу і ліквідусу припою Al-25Ge-5Si-5Cu-1,0Mn-0,15Ti (рис. 3). Теплові ефекти на отриманій термічній кривій свідчать про присутність трьох фаз, температурний інтервал плавлення яких знаходиться в межах $T = 418 \dots 505$ °C.

Слід зазначити, що тепловий ефект від евтектичної складової слабо виражений, що обумовлено її кількістю. Мікроструктурні дослідження припою Al-25Ge-5Si-5Cu-1,0Mn-0,15Ti показали, що у литому стані в рівновазі з α -Al твердим розчином (сірий колір) знаходяться кристали β -твердого розчину Si_xGe_y . Тверді розчини формують окремі ділянки з евтектичною складовою, яка являє собою сітку з пластинчастих кристалів білого кольору, що виділяються по границям зерен твердого розчину на основі алюмінію (рис. 4, а). Отримані дані добре корелюють з відповідними бінарними діаграмами стану металевих систем (рис. 1, б, в). Також в припої виявлено окремі часточки фази на основі германію: 6,65Al-87,65Ge-4,8Si-0,73Cu-0,17Mn-0,2Ti розміром ~ 40 мкм.

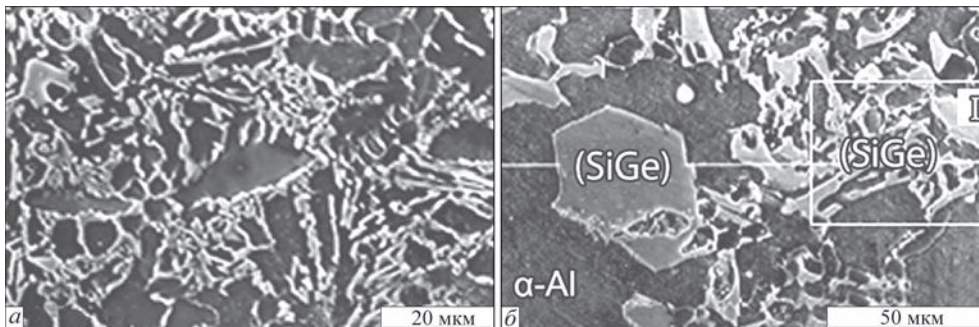


Рис. 4. Мікроструктура припою 63,6Al-25Ge-5Si-5Cu-1,5Mn-0,15Ti: а – в литому стані; б – в стані відпалу за режимом (400 °C/15 хв)

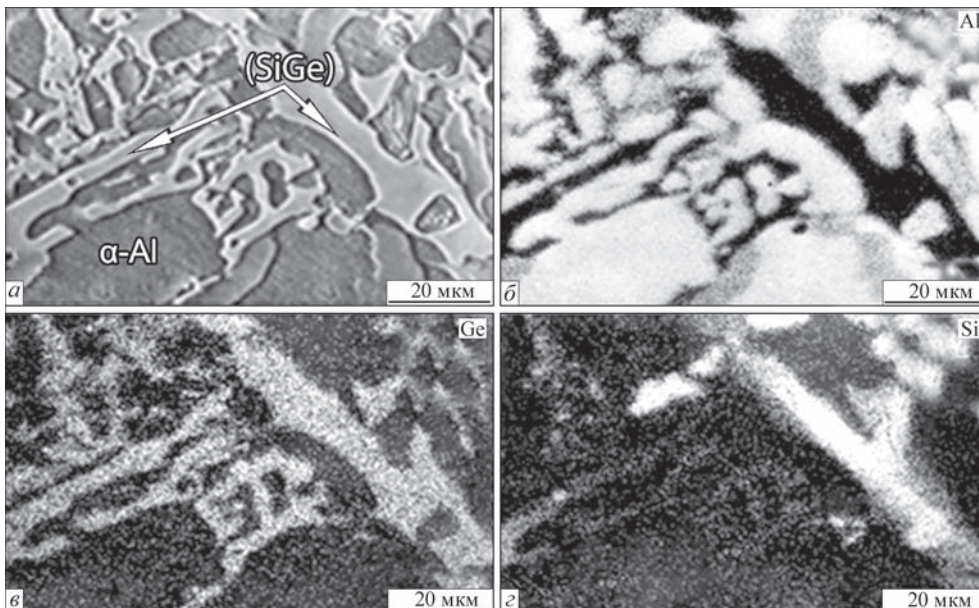


Рис. 5. Електронне зображення (а) мікроструктури припою та карти розподілів хімічних елементів Al (б), Ge (в), Si (г)

Сплави систем Al–Ge і Al–Si характеризуються мінімальною температурою плавлення при утворенні евтектики, а сплави системи Si–Ge відрізняються наявністю безперервних твердих розчинів перемінної концентрації (рис. 1, в) і більш високою температурою плавлення [20].

Вміст алюмінію, германію і кремнію в припої вказує на область потрібної діаграми Al–Si–Ge [31] з реакцією $L \leftrightarrow (Al) + (Si_xGe_y)$, де в рівновазі існують наступні складові: рідка фаза, алюмінієвий твердий розчин, β -фаза (Si_xGe_y). При охолодженні (4 К/хв.) сплавів системи Al–Ge–Si утворюються пластинчасті кристали фази – Si_xGe_y з різним масовим співвідношенням Si/Ge [31].

Результатами мікрорентгеноспектрального аналізу визначено, що після відпалу (400 °C/15 хв.) в припої присутні наступні фази: твердий розчин на основі алюмінію 93Al–4,6Ge–0,1Si–1,4Cu–0,07Mn–0,01Ti (α -Al), кристали фази – Si_xGe_y , що містять 0,40Al–42,85Ge–56,58Si–0,17Cu (Mn, Ti сліди), евтектична складова і фаза на основі германію 39,44Al–59,05Ge–0,67Si–0,84Cu (Mn, Ti сліди) (рис. 4, б). Після відпалу спостерігається збільшення розмірів зерен фази – Si_xGe_y в порівнянні з вихідним станом. Вони характеризуються перемінною концентрацією складових елемен-

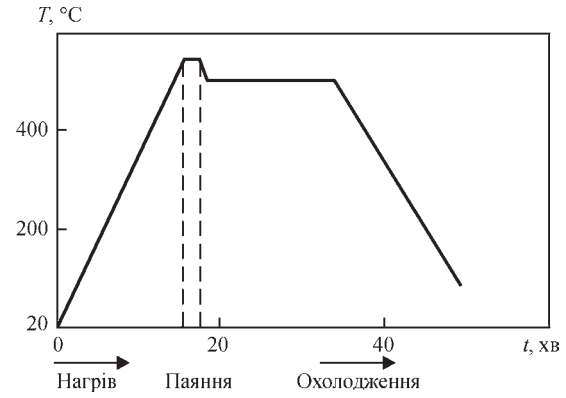


Рис. 6. Термічний цикл паяння припоєм системи Al–Ge–Si–Cu алюмінієвих сплавів в азоті високої чистоти

тів. В роботі [42] вказано, що в сплавах системи Al–18Si–xGe, при вмісті Ge до 60 % зерна первинної фази (Si_xGe_y) стають досить грубими і можуть мати розмір в кілька сотень мікрометрів.

При картуванні мікроструктури припою (рис. 5, а) визначено окремі фази, які містять підвищену концентрацію алюмінію (рис. 5, б), германію (рис. 5, в), кремнію (рис. 5, г), що корелює з кількісним визначенням хімічного складу окремих фаз.

Нагрів алюмінієвих зразків до температури 550 ± 5 °C, що перевищує температуру ліквіду-

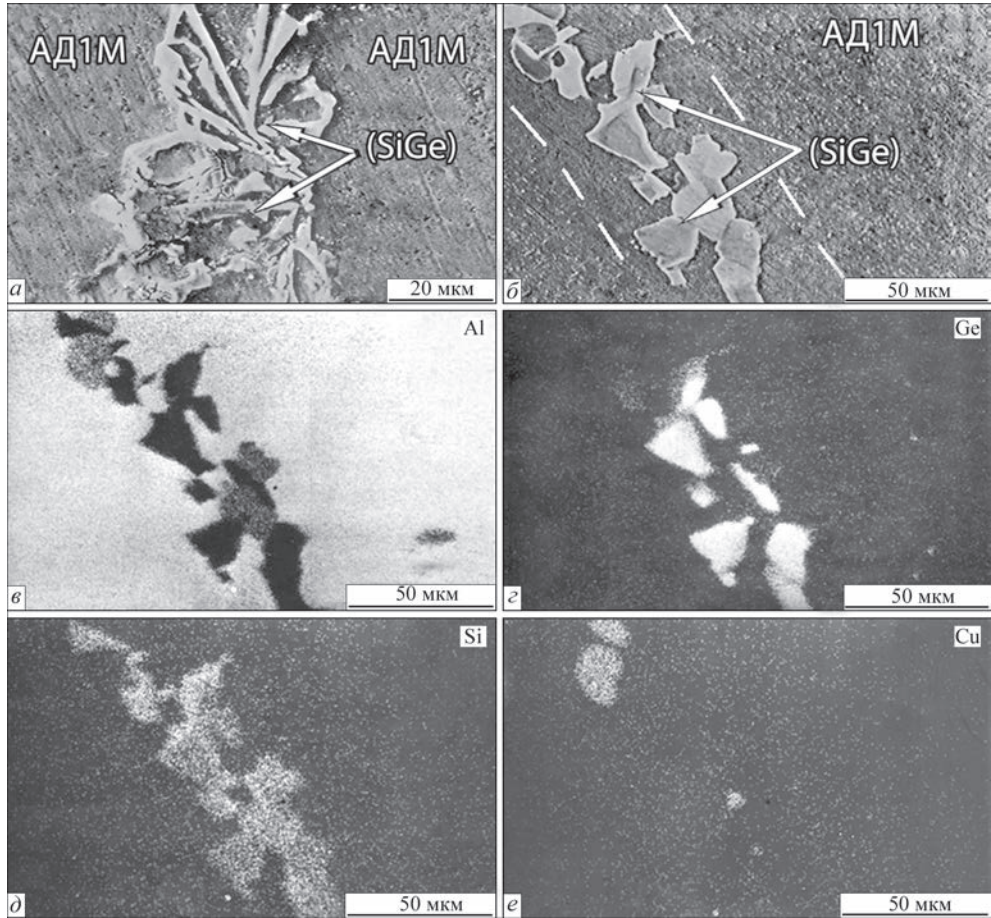


Рис. 7. Електронне зображення мікроструктури паяного шва з'єднання сплаву АД1М у вихідному стані після паяння (а), після ступінчатого охолодження (б) та карти розподілу хімічних елементів: алюмінію (в), германію (г), кремнію (д) і міді (е) при використанні припою Al–25Ge–5Si–5Cu–1Mn–0,15Ti

су припою на 50 °C (з витримкою 1,5...2 хв) в середовищі азоту високої чистоти з застосуванням германієвого припою забезпечує його плавлення і змочування основного металу. При охолодженні відповідно до термічного циклу (рис. 6) формуються паяні з'єднання з алюмінієвих сплавів АД1М, АМц, АД31 з повним пропаєм.

За допомогою МРСА досліджено структуру з'єднання зі сплаву АД1М після паяння (рис. 7, а) і після ступінчатого режиму охолодження (рис. 7, б). Встановлено, що структура паяного шва з'єднання зі сплаву АД1М містить: α -твердий розчин на основі алюмінію; пластинчасті кристали β -фази (Si_xGe_y) і легкоплавку евтектичну складову.

Отримані результати досліджень показали, що хімічний склад металу паяного шва мало відрізняється від хімічного складу припою у вихідному стані. Концентрація елементів в α -Al твердому розчині 94,22Al–3,79Ge–0,9Si–,85Cu–0,02Ti–0,26Mn практично не змінюється. В евтектиці (39,44Al–59,05Ge–7,11Si–0,84Cu) спостерігається незначне підвищення концентрації кремнію з 0,67 до 7,11 % і зміна морфології кристалів фази (Si_xGe_y) з пластинчастої на огранену та збільшення їх розміру (рис. 7, б).

Механічними випробуваннями на розтяг (при кімнатній температурі) встановлено, що міцність паяних напускних зразків зі сплаву АД1М вища міцності основного металу, руйнування відбувається по основному металу АД1М, а не по паяному шву. Короточасна міцність на зсув з'єднання зі сплаву АМц становить 82 МПа. А міцність на зсув паяного з'єднання зі сплаву АД31 після ступінчатого охолодження з витримкою при температурі ліквідусу припою (500 °C/15 хв) збільшується з 84 до 102 МПа.

Висновки

Встановлено температурно-часові режими ($T_{\text{п}} = 550 \pm 5$ °C, $t \leq 2$ хв) формування якісного з'єднання з алюмінієвих сплавів АД1М, АМц, АД31 при безфлюсовому паянні з застосуванням припою Al–25Ge–5Si–5Cu–1Mn–0,15Ti в азоті високої чистоти.

Мікрорентгеноспектральним аналізом визначено, що після паяння структура паяного шва з'єднань з алюмінієвого сплаву (АД1М) містить два твердих розчини: на основі алюмінію (α -Al) і на основі β -фази (Si_xGe_y), які формують евтектичну складову.

Результатами механічних випробувань (при кімнатній температурі) доведено, що міцність паяного шва зі сплаву АД1М вище міцності основного металу ($\sigma_{\text{в}} = 60$ МПа). Міцність на зсув паяного з'єднання зі сплаву АМц становить 82 МПа.

Застосування ступінчатого охолодження для паяного з'єднання зі сплаву АД31 сприяє підвищенню міцності на зсув з 84 до 102 МПа.

Список літератури/References

1. Dudley, D.A., Perry, E.R. (1996) *Flux Bath Brazing – an Engineering Technique*. Park Thermal INT'L. Corp. 17.
2. Storchay, E.I. (1980) *Flux brazing of aluminum*. Moscow: Mechanical engineering.
3. Balashov, V.M., Pashkov, I.N., Kaplunov, A.A. (2009) High-temperature filler metal pastes for brazing complex waveguide structures. Questions of radio electronics. *General technical series*. 3, 89–98.
4. Balashov, V.M., Semenova, E.G., Liu, Ch.Ts. (2010) Resource-saving technologies for high-temperature brazing of complex-shaped antenna structures in electric furnaces. *Proceedings of the IV All-Russian Conference «Radiolocation and Radio Communication» – IRE RAS. November 29 – December 3 (2010) Moscow*, 826–838.
5. Yoon, J.S., Lee, S.H., Kim, M.S. (2001) Fabrication and brazeability of three-layer 4343/3003/4343 aluminum clad sheet by rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 111, 85–89.
6. Ohashi, Y., Gotou, A., Suzuki, Y., Yanagawa, Y. (2014) Flux-free Brazing Using Brazing Sheets with Thin Aluminum Layer. *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 64, 4, 137–141.
7. Hattori, T., Sakai, S., Sakamoto, A., Fujiwara, C. (1994) Brazeability of Aluminum in Vacuum-Nitrogen Partial-Pressure Atmosphere Brazing. *Welding Journal*, 10, 233–240.
8. Bernardi, C., Hazotte, A., Siredey-Schwaller, N. Et al. (2014) Microstructure Evolution in an Aluminum Cladded Sheet during Vacuum Brazing. *Vacuum Brazing Materials Science Forum*, 355–360. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.790-791.355.
9. Yiyou, T., Zhen, T., Jianqing, J. (2013) Effect of Microstructure on Diffusional Solidification of 4343/3005/4343 MultiLayer Aluminum Brazing Sheet. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 44A, 1760–1766. DOI: 10.1007/s11661-012-1550-5
10. Bordo, K., Chakravarthy, V., Peguet, L., Afseth, A. (2018) Electrochemical and microstructural characterization of multi-clad aluminium brazing sheets. *Corrosion Science*, 131, 28–37.
11. Pech-Canul, M.A., Guía-Tello, J.C., Pech-Canul, M.I. et al. (2017) Electrochemical behavior of tube-fin assembly for an aluminum automotive condenser with improved corrosion resistance. *Results in Physics*, 7, 1760–1777. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.05.008
12. Harksworth, D.K. (2013) Fluxless brazing of aluminium. *Advances in brazing. Science technology and applications*, Oxford, 566–585.
13. Childree, D.L. A New Al–Si–Li (1996) Filler Metal that Enhances Brazeability of High-Strength Alloys in CAB and Vacuum. *Journal of Materials & Manufacturing*, 105, 5, 248–256.
14. Ohashi, Y., Gotou, A., Suzuki, Y., Yanagawa Y. (2014) Flux-free brazing using brazing sheets with thin aluminum layer. *Journal of The Japan Institute of Light Metals*, 64, 4, 137–141.
15. Graham, M.E., Hoffman, R.A., Hoffman, M.A. (2005) *Fluxless brazing method and method for manufacturing layered material systems for fluxless brazing*. Patent 6959853 US. B23K 31/02. Pub. Data: Nov. 01.2005.
16. Mooij, J.N., Wittebrood, A.J., Olga, J.H.J. (2002) *Brazing sheet product and method of its manufacture*. Patent 6379818 US B32B 15/20; C25D 5/44; B32K 35/28. Pub. Data: Apr. 30 (2002)
17. Swidersky, H.W. (2001) Aluminium Brazing with Non – corrosive Fluxes – State of the Art and Trends in NOCOLOK Flux Technology. *Proceedings of the 6th International Conference on Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Bonding (LÖT 2001)*, Aachen, Germany (May 2001), 164–169.
18. Yu, C.N., Hawksworth, D., Liu, W., Sekulic, D.P. (2012) Al brazing under severe alterations of the background atmos-

- phere: A new vs. traditional brazing sheet. *5th International Brazing and Soldering Conference, IBSC (2012) April 22–25, Vegas, Nevada, US*: ASM International.
19. Shinoda, T., Ozawa, S., Kawashima, K. et al. (2022) Flux-Free Brazing of Aluminum Alloys under Ultra-Low Oxygen Partial Pressure through a Zirconia Oxygen Pump. *Materials Transactions*, 63, 10, 1477–1483.
 20. Massalski, T.B. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for metals. (Ohio: Metals Park: ASM International: CD).
 21. Schwartz, Mel. M. (2003) *Brazing. Second Edition*. ASM International® Materials Park, Ohio.
 22. Mills, C.K. (2002) *Recommended values of thermophysical properties for selected commercial alloys*. Woodhead Publishing Ltd. and ASM International. Cambridge.
 23. Mondolfo, L.F. (1976) *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, London, UK, P.971.
 24. Belov, N.A. (2009) *Phase composition of aluminum alloys*. Moscow.
 25. Morando, C., Fornaro, O. (2018) Morphology and Phase Formation During the Solidification of Al–Cu–Si and Al–Ag–Cu Ternary Eutectic Systems. *Materials Research* 21(2). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0930>
 26. Chang, S.Y., Tsao, L.C., Li, T.Y., T Chuang. H. &&&(2009) Joining 6061 aluminum alloy with Al–Si–Cu filler metals. *Journal of Alloys and Compounds*, 488, 174–180.
 27. Humpston, G., Sangha, S.P., Jacson, D.M. (1995) New fillet metals and process for fluxless brazing of aluminium engineering alloys. *Materials Science and Technology*, 11, 1161–1167.
 28. Jacobson, D.M., Humpston, G., Sangha, S.P. (1996) A new low-melting-point aluminum braze. *Welding Journal*, 75 (8), 243–250.
 29. Peng, C., Zhu, D., Li, K. et al. (2021) Research on a Low Melting Point Al–Si–Cu (Ni) Filler Metal for 6063 Aluminum Alloy Brazing. *Applied Sciences*, 11, 4296. <https://doi.org/10.3390/app11094296>.
 30. Wang, S.S., Cheng, M.D., Tsao, L.C., Chuang, T.H. (2001) Corrosion behavior of Al–Si–Cu–(Sn, Zn) brazing filler metals. *Materials Characterization*, 47, 401–409.
 31. Song, H., Hellawell, A. (1990) Solidification in the System Al–Ge–Si. The Phase Diagram, Coring Patterns, Eutectic Growth, and Modification. *Metallurgical Transactions A*, 21A, 734–740.
 32. Ohmiya, M., Ohsasa, K., Ohmi, T., Kudon, M. (1991) Calculation of Equilibrium Phase Diagram of Al–Ge–Si Ternary System. *Bulletin of the Faculty of Engineering Hokkaido University*, 156, 11–19.
 33. Hayes, F.H., Longbottom R.D., Ahmad, E., Chen G. (1993) On the Al–Si, Al–Ge, and Al–Ge–Si systems and their application to brazing in high power semiconductor devices. *Journal Phase Equilibria* 14, 425–431.
 34. Niu, Z., Huang, J., Chen, S., Zhao, X. (2016) Effects of germanium additions on microstructures and properties of Al–Si filler metals for brazing aluminum. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26, 775–782. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64167-5
 35. Kayamoto, T., Kim, J.H., Saito, S., Onzawa, T. (1994) Brazing of Al–Mg Alloy and Al–Mg–Si Alloy with Al–Ge Based Filler Metals, *Proceedings of Workshop of the Japanese Welding Society*, 12, 495–501.
 36. Niu, Z., Huang, J., Chen, S., Zhao, X. (2017) Influence of Sr additions on microstructure and properties of Al–Si–Ge–Zn filler metal for brazing 6061 aluminum alloy. *Journal of Materials Research*, 32, 4, 28, 822–830. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.467>
 37. Niu, Z., Huang, J., Yang, H. et al. (2015) Preparation and Properties of a Novel Al–Si–Ge–Zn Filler Metal for Brazing Aluminum. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, 2327–2334.
 38. Suzuki, K., Kagayama, M., Takeuchi, Y. (1993) Eutectic phase equilibrium of Al–Si–Zn system and its applicability for lower temperature brazing. *Light Metal*, 43, 533–538.
 39. Chen, R.Y., Willis, D.J. (2005) The Behavior of Silicon in the Solidification of Zn–55Al–1.6Si Coating on Steel. *Metallurgical and Materials Transactions*, 36A, 117–128.
 40. Dai, W., Xue, S., Ji, F. et al. (2013) Brazing 6061 aluminum alloy with Al–Si–Zn filler metals containing Sr. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20, 4, 365–370. DOI: 10.1007/s12613-013-0736-1
 41. Yang, J., Xue, S., Dai, W., Xue, P. (2015) Saturation phenomenon of Ce and Ti in the modification of Al–Zn–Si filler metal. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 22, 2, 184–189. DOI: 10.1007/s12613-015-1059-1
 42. Zhang, Y., Gao, T., Liu, X. (2014) Influence of Ge content on the microstructure, phase formation and microhardness of hypereutectic Al–Si alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 585, 442–447. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.180>

FLUXLESS BRAZING OF ALUMINIUM ALLOYS BY BRAZING FILLER METAL OF Al-Ge SYSTEM

O.M. Sabadash, S.V. Maksymova

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.
E-mail: office@paton.kiev.ua

The paper gives the results of investigations on fluxless brazing of AD1M, AMts (Al–Mn), AD31 (Al–Mg–Si) aluminium alloys (Al–Mg–Si) with application of Al–25Ge–5Si–5Cu–1.5Mn–0.15Ti brazing filler metal at the temperature of $550 \pm 5^\circ\text{C}$ in the atmosphere of high-purity nitrogen. The results of high-temperature differential thermal analysis were used to determine the solidus and liquidus temperatures of the brazing filler metal. Thermal effects on the derived thermal curve are indicative of the presence of three phases, which correlates with the results of X-ray microprobe analysis. It is shown that the brazing filler metal structure in the initial state is formed by two solid solutions, based on $\alpha\text{-Al}$ and $\beta\text{-GeSi}$ and eutectics. Mechanical testing revealed that the short-term strength of the brazed joints is higher than that of the base metal, and fracture occurs in AD1M alloy. Application of steplike cooling of AD31 alloy brazed joint with soaking at the temperature of 500 C promotes increase of shear strength from 84 to 102 MPa. 42 Ref., 1 Tabl., 7 Fig.

Keywords: fluxless brazing, aluminium alloy, germanium brazing filler metal, nitrogen, brazed joint, shear strength

Надійшла до редакції 18.04.2023



19-та Міжнародна конференція з моніторингу технічного стану

12–14 вересня 2023 року, Нортгемптон, Велика Британія

Конференцію організовує BINDT у тісному партнерстві з Міжнародним товариством моніторингу стану (ISCM) і Товариством США з технології запобігання відмовам машин (MFPT).