

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

САБАДАШ ОЛЕГ МИХАЙЛОВИЧ

УДК 621.791.37


ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕХНОЛОГІЯ РЕАКТИВНО-ФЛЮСОВОГО ПАЯННЯ
ТОНКОСТІННИХ КОНСТРУКЦІЙ З АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ Al,
Al-Mn**

Спеціальність 05.03.06 – «Зварювання та споріднені процеси і технології»
Галузь знань 13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 О. М. Сабадаш

Науковий керівник:



Максимова Світлана Василівна
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Сабадаш О.М. Технологія реактивно-флюсового паяння тонкостінних конструкцій з алюмінієвих сплавів Al, Al-Mn – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.03.06 - «Зварювання та споріднені процеси і технології» – Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Дисертаційна робота присвячена створенню фторидних реактивних флюсів, дослідженню фізико-хімічних процесів при їх взаємодії з основним металом, розробці технології паяння алюмінієвих тонкостінних (від 0,1 мм і більше) багатоелементних конструкцій зі складними замкнутими профілями в атмосфері аргону високої чистоти.

У першому розділі Проведено аналіз фізико-хімічних властивостей алюмінієвих сплавів, способів високотемпературного паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій, сольових систем хлоридних і фторидних флюсів. Показано, що технологія пічного паяння в контрольованому середовищі (в вакуумі і в чистому азоті) з обов'язковим використанням паяльних листів не застосовується для паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій (антен, хвильоводів). Це обумовлено складною геометрією, наявністю прямолінійних і криволінійних деталей з закритими профілями, конструктивними глухими заглибленнями, нерівномірними зазорами та труднодоступними ділянками потенціальних паяних швів. Застосування екологічно небезпечної технології паяння алюмінієвих тонкостінних багатоелементних конструкцій шляхом занурення в сольовий розплав обумовлює необхідність створення екологічно безпечного методу отримання паяних з'єднань алюмінієвих тонкостінних (від 0,1 мм і більше) багатоелементних конструкцій з закритими профілями і застосування некорозійноактивних флюсів.

У другому розділі описані матеріали, обладнання та методи досліджень, які застосовувалися при виконанні роботи: представлено обладнання для

дослідження температурних інтервалів плавлення; металографічних досліджень, рентгеноструктурного і мікрорентгеноспектрального аналізу, виготовлення дисперсних сумішей флюсів; механічних властивостей паяних з'єднань.

У третьому розділі досліджені термодинамічні умови (ΔG) проходження хімічних реакцій в системах Al_2O_3 – фториди, Al – фториди і визначені перспективні хімічні сполуки гексафторсілікат калію (K_2SiF_6) і калій-цинк фторид ($KZnF_3$), які сприяють руйнуванню оксиду Al_2O_3 і при його взаємодії з алюмінієм відновлюють кремній.

Досліджено температуру солідусу та ліквідусу сольових розплавів, хімічну взаємодію в системі $K, Al, Si \setminus F$. Встановлено склад стабільних, метастабільних і нестабільних сумішей фторидів. На основі отриманих результатів досліджень визначені перспективні суміші сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6$.

Шляхом плавлення і синтезу сполук виготовлені фторидні порошкові флюси сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6(KZnF_3)$. Методом рентгеноструктурного аналізу дисперсних порошоків встановлено фазовий склад реактивних флюсів.

У четвертому розділі представлені результати дослідження характеру взаємодії сольових сумішей (реактивних флюсів) на контактній межі з алюмінієм, визначена площа розтікання припоїв системи $Al-Si$, формування паяних з'єднань алюмінієвих сплавів в контрольованому середовищі, а також корозійних властивостей флюсів. Дослідженнями фізико-хімічних процесів в гетерогенній системі «флюс-припій-алюміній» в умовах високотемпературного паяння встановлено, що при взаємодії реактивного флюсу сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6$ на контактній поверхні алюмінію відбувається відновлення кремнію і за рахунок контактано-реактивного плавлення відбувається утворення легкоплавкого сплаву $Al-Si$, який покращує формування з'єднань та може самостійно виконувати функцію припою. Визначено склад сольових сумішей,

що найбільш придатна для створення реактивного флюсу для паяння алюмінію без присаджування припою. Сумарна добавка фторидів алюмінію і кремнію сприяє повному проходженню алюмотермічного відновлення кремнію, що підвищує масову частку припою в паяльному зазорі, а добавка калій-цинк-фториду забезпечує підвищення міцності паяних з'єднань сплаву АМц без додаткового присаджування припою.

Визначені склади флюсів, які відповідають вимогам стандарту і характеризуються найменшою електрохімічною гетерогенністю.

У п'ятому розділі наведені результати розробки безпечного технологічного процесу паяння алюмінієвих тонкостінних багатоеlementних конструкцій в контрольованому газовому середовищі. Дослідно-промислові випробування експлуатаційних характеристик виготовлених тонкостінних алюмінієвих хвильоводів в умовах підприємства ПАТ «Київський завод «РАДАР» показали їх відповідність вимогам технічного завдання.

На базі проведених досліджень розроблено технологію пічного паяння без присаджування припою (реактивним флюсом) алюмінієвих тонкостінних компактних слот антен, а також пластинчатих алюмінієвих радіаторів термоелектричних модулів для систем підігрівання і охолодження води. В результаті проведених досліджень отримані наступні положення, які мають наукову новизну і практичну цінність.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Вперше визначено області стабільних, метастабільних і нестабільних сумішей фторидів на діаграмі плавкості сольової системи K, Al, Si/F та встановлено склади евтектик, (мас.%): потрійної $KF(28) - K_3SiF_7(10) - K_3AlF_6(62)$ з температурою плавлення $715\text{ }^\circ\text{C}$ і подвійної $K_3AlF_6(19) - K_3SiF_7(81)$ з температурою плавлення $817\text{ }^\circ\text{C}$.

2. Вперше експериментально встановлено, що площа розтікання алюмінієво-кремнієвого припою зростає в 1,6 – 1.8 разів при збільшенні вмісту

гексафторсилікату калію до 20 мас. % і калій-цинк фториду до 15 мас. % в складі реактивного флюсу $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6\text{-KZnF}_3$ за умови утворення легкоплавкого тонкого (2-4 мкм і більше) шару системи Al-Si на поверхні основного металу при нагріві до температури, що перевищує температуру евтектики Al-12,5Si.

3. Вперше визначено закономірності структуроутворення швів алюмінієвих з'єднань за умов реактивно-флюсового пічного паяння без присаджування припою. На міжфазній границі основний метал-флюс кристалізуються дисперсні евтектичні включення поміж зерен основного металу, що обумовлено відновленням кремнію з флюсу і його взаємодією з алюмінієм. При паянні з присаджуванням припою в шві формується структура, яка містить дендрити твердого розчину на основі алюмінію і евтектичну складову.

4. Вперше встановлено, що різниця потенціалів корозії між алюмінієвою підкладкою та флюсом $\text{KF-AlF}_3\text{-(K}_2\text{SiF}_6\text{+AlF}_3)$ в системах: флюс-припій-алюміній та флюс-алюміній характеризується найменшою електрохімічною гетерогенністю і не перевищує 0,05В.

5. Вперше встановлено, що умовою забезпечення повноти алюмотермічного відновлення кремнію з флюсу $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ є співвідношення $\text{K}_2\text{SiF}_6/\text{AlF}_3$ в межах 17/1–1,5/1, що сприяє зростанню масової частки припою системи Al-Si в вузькому зазорі та формуванню щільних паяних швів при оптимальній температурі (600-610 °С) паяння алюмінію.

Практичне значення отриманих результатів

Створено негігроскопічні фторидні флюси і розроблено технологічний процес паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі, який забезпечує високі показники міцності швів в умовах статичних і динамічних навантажень. Технологія пічного реактивно-флюсового паяння успішно пройшла дослідно-промислову перевірку на ПАТ «Київський

завод «РАДАР», стосовно алюмінієвого тонкостінного хвильоводу і показала відповідність експлуатаційних характеристик паяного виробу вимогам ТУ і має практичну цінність для вітчизняних виробників радарних антен, що входять до складу навігаційних приладів літальних апаратів, стаціонарної і пересувної техніки.

Ключові слова: алюміній, реактивно-флюсове паяння, флюс, припій, мікроструктура, паяне з'єднання, корозія.

ABSTRACT

Sabadash O.M. Brazing technology for thin-walled structures made of aluminum alloys Al, Al-Mn - Manuscript.

The thesis for the scientific degree of the candidate of technical sciences, specialty – 05.03.06 "Welding and related processes and technologies" – E.O. Paton Electric Welding Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis is devoted to creation of fluoride reactive fluxes, research of physicochemical processes at their interaction with the basic metal, development of technology of brazing of aluminum thin - walled (from 0,1 mm and more) multielement designs with difficult closed profiles in the high purity argon atmosphere.

In the first section the analysis of physical and chemical properties of aluminum alloys, methods of brazing of aluminum thin-walled structures, salt systems of chloride and fluoride fluxes is carried out. It is shown that the technology of furnace brazing in a controlled environment (vacuum and pure nitrogen) with the mandatory use of brazing sheets is not used for brazing aluminum thin-walled structures (antennas, waveguides). This is due to the complex geometry, the presence of straight and curved parts with closed profiles, structural blind depressions, uneven gaps and hard-to-reach areas of potential brazed joints. The use of environmentally

hazardous brazing technology of aluminum thin-walled multi-element structures by immersion in a salt melt, necessitates the creation of an environmentally safe method of obtaining brazed joints of aluminum thin-walled (from 0.1 mm and more) multi-element structures with closed profiles and the use of non-corrosive fluxes.

The second section describes the materials, equipment and research methods used in the work: presents equipment for the study of melting temperature intervals; metallographic research, X-ray structural and micro-X-ray spectral analysis, production of dispersed mixtures of fluxes; mechanical properties of brazed joints.

In the third section, the thermodynamic conditions (ΔG) of chemical reactions in the systems Al_2O_3 - fluorides, Al - fluorides and promising chemical compounds potassium hexafluorosilicate (K_2SiF_6) and potassium-zinc fluoride (KZnF_3), which contribute to the destruction of its oxide Al_2O_3 and interaction with aluminum reduction silicon. The temperature of solidus and liquidus of salt melts, chemical interaction in the system K, Al, Si\F are investigated. The regions of stable, metastable and unstable mixtures of fluorides are established. Based on the obtained research results, promising mixtures of the $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ salt system were determined.

Fluoride powder fluxes of the $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (KZnF_3) salt system were fabricated by melting and synthesis of compounds. The phase composition of reactive fluxes was established by the method of X-ray diffraction analysis of dispersed powders.

The fourth section presents studies of the interaction of salt mixtures (reactive fluxes) at the contact boundary with aluminum, the spreading area of aluminum-silicon filler metal, the formation of brazed joints of aluminum alloys in a controlled environment (high purity argon) and corrosive properties of reactive fluxes. Studies of physicochemical processes in the heterogeneous system "reactive flux-filler metal-aluminum" in high-temperature brazing found that the interaction of the reactive flux of the salt system $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ on the contact surface of aluminum is the reduction of silicon and due to contact-reactive melting Al-Si alloy, which improves the formation of joints and can independently perform the function of filler metal.

The range of salt mixtures that is most suitable for creating a reactive flux for brazing aluminum without filler metal is determined. The total addition of aluminum and silicon fluorides promotes complete aluminothermy reduction of silicon and increases the mass fraction of filler metal in the brazing gap, and the addition of potassium-zinc fluoride increases the strength of brazed joints of the 3003 (Al-1,6Mn) alloy without filler metal. The compositions of fluxes that meet the requirements of the standard and are characterized by the lowest electrochemical heterogeneity are determined.

The fifth section presents the results of the development of technological process of brazing aluminum thin-walled multi-element structures in a controlled gaseous medium. Experimental and industrial tests of operational characteristics of manufactured thin-walled aluminum waveguides in the conditions of the enterprise of PAT "Kyiv plant "RADAR" showed their compliance with the requirements of the technical task. Based on the research, the technology of furnace brazing without filler metal (reactive flux) of aluminum thin-walled compact antenna slots, as well as plate aluminum radiators of thermoelectric modules for water heating and cooling systems has been developed. As a result of the conducted researches the following provisions having scientific novelty and practical value are received.

Scientific novelty of the obtained results:

1. For the first time the regions of stable, metastable and unstable mixtures of fluorides are determined on the melting diagram of the salt system K, Al, Si / F and the compositions of eutectic, (wt.%): Triple KF (28) - K_3SiF_7 (10) - K_3AlF_6 (62) with a melting point of 715 ° C and double K_3AlF_6 (19) - K_3SiF_7 (81) with a melting point of 817 ° C.

2. For the first time it was experimentally established that the spreading area of aluminum-silicon filler metal increases by 1.6 - 1.8 times with increasing the content of potassium hexafluorosilicate to 20 wt. % and potassium-zinc fluoride up to 15 wt. % in the composition of the reactive flux $KF-AlF_3-K_2SiF_6-KZnF_3$ provided the formation of a fusible thin (2-4 μm or more) layer of the Al-Si system on the surface

of the parent metal when heated to a temperature exceeding the eutectic temperature of Al-12,5Si.

3. For the first time the regularities of the structure formation of the joints of aluminum joints under the conditions of reactive-flux furnace brazing without filler metal are added. At the interfacial interface of the base metal-flux, dispersed eutectic inclusions crystallize between the grains of the base metal, which is due to the reduction of silicon from the flux and its interaction with aluminum. When brazing with the addition of filler metal in the seam, a structure is formed that contains dendrites of a solid solution based on aluminum and a eutectic component.

4. For the first time it was found that the difference of corrosion potentials between aluminum substrate and flux $\text{KF-AlF}_3\text{-}(\text{K}_2\text{SiF}_6+\text{AlF}_3)$ in the systems: flux-filler metal-aluminum and flux-aluminum is characterized by the lowest electrochemical heterogeneity and does not exceed 0.05V.

5. It was established for the first time that the condition for ensuring the completeness of aluminothermic reduction of silicon from $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ flux is the ratio of $\text{K}_2\text{SiF}_6/\text{AlF}_3$ in the range of 17/1–1.5/1, which contributes to the growth of Al-Si mass filler metal in a narrow gap and formation of dense brazed joints at the optimum temperature (600-610 ° C) of aluminum brazing.

Practical value of the received results.

Non-hygroscopic fluoride fluxes have been created and a technological process of brazing aluminum thin-walled structures in a controlled gaseous medium has been developed, which provides high seam strengths under static and dynamic loads. The technology of furnace reactive-flux brazing has successfully passed the experimental-industrial test at PAT "Kyiv plant "RADAR" for aluminum thin-walled waveguide and showed compliance with the performance of the brazed product to the requirements of TU and has practical value for domestic manufacturers of radar antennas aircraft, stationary and mobile equipment.

Key words: aluminum, reactive-flux soldering, flux, filler metal, microstructure, brazed joint, corrosion.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Андрийко А.А., Панов Э.В., Яковлев В.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Плавкость и химическое взаимодействие в солевой системе K, Al, Si/F. *Украинский химический журнал*. 1997. т. 63. № 10. С. 121—124.
2. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Материалы и технология флюсовой пайки алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Автоматическая сварка*. 2005. № 8. С. 69—75.
3. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный фторидный флюс для пайки алюминия и разнородных соединений. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2006, вып. 39. С. 68—76.
4. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Кучук-Яценко В.С. Пайка алюминия и композиционных материалов на его основе. Энциклопедия. В 40 т. Т. 3-4 Технология сварки, пайки и резки. Москва. РФ. 2006. С. 648—651
5. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Reactive-Flux Brazing of Aluminium to Steel. *Welding & Material Testing*. 2009. no. 4. P. 46—50.
6. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсовая дуговая пайка алюминия с оцинкованной сталью. *Автоматическая сварка*. 2013. № 2. С. 32—37.
7. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Brazing of Aluminium and Aluminium to Steel. *Advances in Brazing. Science Technology and Applications* /ed. By Dušan P. Seculić. Oxford-Cambridge Woodhead Publishing, England. 2013. Ch. 9. P. 249—279.
8. Патент України (UA) на винахід №103963. B23K 35/363 (2006.1). Реактивний флюс для паяння алюмінію та його сплавів. Сабадаш О.М., Хорунов В.Ф., Андрийко О.О. № а 2012 09025; заяв. 23.07. 2012; опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
9. Патент України (UA) на винахід № 106923. B22F 7/04, B23K 35/363, B23K 35/14 (2006.1). Порошковий дріт для паяння алюмінію та його сплавів.

Сабадаш О.М., Хорунов В.Ф. № а 2013 01261; заяв. 04.02.2013; опубл. 27.10.2014. Бюл. № 20.

10. Сабадаш О.М., Максимова С. В. Формування та структура шару Al–Si на контактній поверхні алюміній–реактивний флюс системи KF–AlF₃–K₂SiF₆. *Металофізика і новітні технології*. 2020. т. 42. № 8 .С. 1079–1092.

11. Патент України (UA) на винахід № 122452. В23К 35/14, В23К 35/363, В23К 103/10 (2006.01). Реактивний флюс для паяння алюмінієвих сплавів. Сабадаш О.М., Максимова С. В., Ковальчук П. В., Богатирьов М. М. № а 2019 01205; заяв. 06.02.2019; опубл.10.11.2020. Бюл. № 21.

12. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Перспективы использования некоррозионноактивных флюсов системы KF-AlF₃ для пайки алюминия. *Пайка в создании изделий современной техники: Материалы Междунар. конф.* 6-9 сентября 1997. Москва. РФ. С. 74—76.

13. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Andreiko A.A. Investigation of Fusibility and Chemical Interaction in the K,Al,Si/F Salt System Fluxes for High-Temperature Brazing of Aluminium. *Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding. Proc. Intern. Conf.* July 16-18.1998. Aachen. Germany. P. 192—201.

14. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Kuchuk-Jatsenko V.S. Technology for Brazing Aluminium to Steel. *IBSC-2000. Advanced Brazing and Soldering Technologies: Proc. Intern. Brazing and Soldering Conf.* April 2–5. 2000. Albuquerque. USA. P. 228—331.

15. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Высокотемпературная пайка алюминия с использованием флюса системы K, Al, Si/F. *Пайка, современные технологии, материалы, конструкции: Материалы междунар. конф.* 22-26 янв. 2001. Москва. РФ.С. 37—40.

16. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Technology and Equipment for Brazing Aluminum. “2001’IBSC”:*Proc. of 2001 Intern. Brazing and Soldering Conf.* October 29–31. 2001.Yangshong. China. P. 140—144.

17. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрийко О.О. Опыт применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Сварка и родственные технологии в современном мире: Материалы междунар. науч.-практич. конф. Т. 2.* 28-31 мая 2002. Санкт-Петербург. РФ. С. 26—29.

18. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивные флюсы для высокотемпературной и низкотемпературной пайки алюминия. Опыт применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы. Труды Междунар. научно-практич. семин. Т. 2.* 9—10 декабря 2003. Санкт-Петербург. РФ. С. 32—36.

19. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Высокотемпературная флюсовая пайка алюминия со сталью 12X18H10T. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы: Труды Междунар. научно-практич. семин. Т.2.* 9—10 декабря 2003. Санкт-Петербург. РФ. С. 13—17.

20. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Особенности взаимодействия флюсов системы $KF-AlF_3-K_2SiF_6$. *Пайка. Современные технологии, материалы, конструкции, опыт эксплуатации паяных конструкций: Материалы конф.* 23—24 апреля 2003. Москва. РФ. С. 126—129.

21. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсы для высоко- и низкотемпературной пайки алюминия *Сварка и контроль – 2004. Сборник докладов Межд. конф. т. 2.* 17—20 мая 2004. Пермь. РФ. С. 295—300.

22. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Технология флюсовой пайки алюминия с коррозионностойкой сталью. *Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной пайки: Материалы семинара Пайка–2004.* 24 – 25 ноября 2004. Москва. РФ С. 53—56.

23. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Пайка алюминия. *Современные методы металлообработки: Материалы междунар. науч.-техн. конф.* 14 – 17 июня 2005. Минск. Беларусь. С. 450—453.

24. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный флюс для пайки алюминия. *Сварка и родственные процессы в промышленности: Доклады 2-го науч.-технич. семинара*. 17 апреля. 2007. Киев. С. 48—49.

25. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивно-флюсовая пайка алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Сварка и родственные процессы – в третье тысячелетие. Тезисы докладов Международной конференции*. 24-26 ноября 2008. Киев. С. 114.

ЗМІСТ

ВСТУП		16
РОЗДІЛ 1	Сучасні флюси і технології паяння алюмінію та його сплавів з низьким вмістом магнію	23
1.1	Хімічний склад, фізико-хімічні властивості zdeформованих алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000	24
1.2.	Способи та особливості процесу флюсового паяння алюмінієвих сплавів	30
1.3	Сольові системи флюсів для високотемпературного паяння	41
	Висновки до розділу 1	57
РОЗДІЛ 2	Матеріали, методи досліджень і апаратура	60
2.1	Фізико-механічні властивості матеріалів, які використані для проведення досліджень	60
2.2	Обладнання для виготовлення флюсів	61
2.3	Апаратура і методи досліджень властивостей флюсів, структури паяних з'єднань і механічних характеристик паяних з'єднань	64
	Висновки до розділу 2	72
РОЗДІЛ 3	Технологічний процес виготовлення реактивних флюсів і дослідження їх фізико-хімічних властивостей	73
3.1	Термодинамічне обґрунтування особливостей хімічної взаємодії в системах Al_2O_3 -фторид, Al - фторид	73
3.2	Дослідження плавкості і хімічної взаємодії в сольовій системі K,Al,Si/F	78
3.3	Процес виготовлення реактивних флюсів сольової системи K,Al,Si/F	82
3.3.1	Синтез реактивного флюсу в водному розчині.	83

	Висновки до розділу 3	88
РОЗДІЛ 4	Дослідження характеру хімічної взаємодії реактивних флюсів і припоїв з алюмінієвими сплавами	90
4.1	Формування перехідного шару на контактній поверхні флюсо-сольової системи $K, Al, Si \setminus F$ – алюміній в умовах паяння	90
4.2	Дослідження впливу температурно-часових параметрів на характер розтікання Al-Si припою	102
4.2.1	Паяння припоями Al-Si в нейтральному і активному газовому середовищах	104
4.2.2	Дослідження впливу вмісту комплексних фторидів K_2SiF_6 , K_3SiF_7 , $KZnF_3$ на характер розтікання припою	106
4.2.3	Паяння при температурі вище утворення евтектики Al-12,5Si	108
4.2.4	Дослідження особливостей розтікання доевтектичних припоїв при різному співвідношенні реактивного флюсу до припою	109
4.2.5	Вплив якості підготовки поверхні алюмінієвих зразків на характер розтікання припою	111
4.3	Реактивно-флюсове паяння алюмінієвих сплавів з припоєм системи Al-Si та без присаджування припою	112
4.4	Короткочасна міцність паяних з'єднань	129
4.5	Оцінка корозійної стійкості реактивних флюсів, припоїв і основного металу	132
	Висновки до розділу 4	136
РОЗДІЛ 5	Розробка принципової технології пічного реактивно-флюсового паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в захисному середовищі	138
5.1	Паяння тонкостінної алюмінієвої фазованої антенної решітки	138
5.2	Паяння тонкостінної алюмінієвої слотової антени	142
5.3	Паяння алюмінієвого пластинчастого радіатора	145
5.4	Паяння алюмінієвого хвильоводу	148

Висновки до розділу 5	159
Загальні висновки	160
Список використаних джерел	163
Додатки	178

ВСТУП

Актуальність теми. Тонкостінні легкі конструкції (фазовані антенні решітки (ФАР)) з алюмінію і його сплавів Al-Mn знаходять широке застосування в приладобудуванні при виготовленні навігаційних приладів та систем управління.

Тонкостінні алюмінієві антени, як агрегат, це група окремих антен складної геометричної конфігурації, різноманітність яких визначається типом випромінювачів, що використовуються. Отримання фазованих антенних решіток з алюмінієвих сплавів шляхом паяння є найбільш надійною та інноваційною технологією, що забезпечує конструктивно-складним тонкостінним виробами можливість відтворення мікрохвильових характеристик з більшою точністю. До фазованих антенних решіток висуваються жорсткі технічні вимоги з якості множинних паяних швів (протяжністю більше 1000 мм), їх повторюваності в процесі виготовлення, що визначає надійність тонкостінних алюмінієвих конструкцій в цілому.

Відома технологія паяння тонкостінних конструкцій (ФАР) шляхом занурення в сольовий розплав корозійних хлоридно-фторидних флюсів має низку недоліків, які пов'язані з наступними особливостями: – значними витратами електроенергії на підігрів в електротермічній печі (споживча потужність сольової ванни складає 600-800 кВт/год.); – порушенням хімічного складу рідкого флюсу внаслідок випаровування ($T=620\text{ }^{\circ}\text{C}$) хімічних сполук і підвищенням вмісту оксифторидів алюмінію, які негативно впливають на якість паяних з'єднань; – забрудненням атмосфери токсичними хімічними сполуками; значними витратами флюсу (маса ванни 1300-1500 кг) після паяння алюмінієвого сплаву загальною площею 1000 м², об'ємів гарячої (60-90 °C) і холодної води на протязі тривалого часу (5-6 годин); видаленням корозійних залишків флюсів; необхідністю очищення водних стоків від токсичних сполук;

утилізацією флюсу, що пов'язано зі значними матеріальними і трудовими затратами.

Вирішальним фактором при серійному виробництві ФАР є доцільність забезпечення експлуатаційних характеристик, сучасних вимог до екологічної безпеки та мінімізація собівартості виробу.

В зв'язку з цим необхідно розробити та застосувати корозійно-неактивні флюси та технології реактивно-флюсового паяння в контрольованому середовищі захисних газів (азот, аргон), які забезпечать стабільну якість паяним з'єднанням алюмінієвих багатоелементних виробів, екологічну безпеку, зниження собівартості виробу та можуть бути реалізовані на новітньому технологічному устаткуванні в промислових умовах.

Особливо важливе значення набуває технологія реактивно-флюсового паяння алюмінію та його сплавів без обов'язкового додавання припоїв при одержанні паяних з'єднань з вузькими зазорами і тонкими (товщиною 100 мкм і більше) елементами конструкції.

Це обумовлює актуальність дослідження фізико-хімічних процесів при взаємодії корозійно-неактивних флюсів з основним металом в умовах нагріву та розробки технології реактивно-флюсового паяння алюмінієвих тонкостінних багатоелементних конструкцій зі складними замкнутими профілями.

Зв'язок з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконана в відділі фізико-хімічних процесів паяння Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України в період з 2000-2019 р. р. відповідно до планів науково-дослідних тем: № 1.6.1.29.4 (номер держреєстрації № 0100U004946) «Розробка композиційних припоїв, дослідження структури та фазових перетворень в припійних матеріалах та паяних з'єднаннях, розробка технологічних процесів паяння жароміцних нікелевих сплавів, алюмінієвих сплавів між собою та зі сталлю» (в період 2000...2002 р.р.); № 1.6.1.29.33 (номер державної реєстрації №0102U003961

«Розробка наукових основ створення адгезійно-активних припоїв, реактивних флюсів і технології паяння різномірних з'єднань, що працюють під дією високих і низьких температур, жорстких циклічних теплових навантажень, радіаційного опромінення та ін» (в період 2002...2006 р.р.); № 1.6.1.29.3 (номер держреєстрації 0110U001996) «Розробка присадних матеріалів для капілярного і некапілярного паяння і створення технологічних процесів з використанням цих матеріалів» (в період 2010-2012 р.р.); № 1.2 11.03.06 (номер держреєстрації № 0118U002320) «Створення матеріалів (флюсів) і технології пічного паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі» (в період 2018-2019 р. р.).

Мета дисертації і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є створення нових реактивних фторидних високотемпературних флюсів та розробка технології реактивно-флюсового пічного паяння тонкостінних конструкцій з алюмінієвих сплавів Al, Al-Mn.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

1. Дослідити температури солідусу, ліквідусу і характер хімічної взаємодії в сольовій системі K, Al, Si /F, визначити перспективні композиції флюсів;
2. Дослідити вплив гексафторсилікату кремнію (K_2SiF_6) і калій-цинк фториду ($KZnF_3$) на площу розтікання припою системи (Al-Si) та визначити оптимальне об'ємне співвідношення кількості флюсу до припою;
3. Дослідити структурні особливості паяних швів алюмінієвих з'єднань при застосуванні реактивних флюсів без присаджування припою та з припоєм;
4. Дослідити корозійну стійкість експериментальних флюсів після розтікання по алюмінієвій підкладці без присаджування припою та з припоєм;
5. Розробити принципову технологію пічного реактивно-флюсового паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в захисному середовищі аргону.

Об'єкт досліджень – процеси високотемпературного реактивно-флюсового паяння та формування нероз'ємних з'єднань алюмінієвих сплавів з низьким вмістом магнію.

Предмет досліджень – структура, механічні властивості паяних тонкостінних з'єднань та технологічні властивості реактивних флюсів.

Методи досліджень. Визначення температури плавлення сольових сумішей проводили диференційним термічним аналізом з застосуванням дериватографа Derivatograph-C та установки ВДТА-8МЗ. Мікроструктуру паяних з'єднань досліджували за допомогою оптичного (Neophot-32) і скануючих растрових електронних мікроскопів (CAMSCAN, TescanMira 3 LMU). Мікрорентгеноспектральний аналіз залишків флюсу після паяння, окремих ділянок (фаз) паяного з'єднання проводили за допомогою енергодисперсійного спектрометра Oxford Instruments X-max 80 mm² з програмним пакетом INCA. Міцність паяних з'єднань визначали випробовуванням на розтяг насувних листових зразків типу IV товщиною 1,0 мм на розривній машині Р-5 з максимальним зусиллям 50 кН.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше визначено області стабільних, метастабільних і нестабільних сумішей фторидів на діаграмі плавкості сольової системи K, Al, Si/F та встановлено склади евтектик, (мас.%): потрійної KF(28) – K₃SiF₇(10) – K₃AlF₆(62) з температурою плавлення 715 °С і подвійної K₃AlF₆ (19) – K₃SiF₇ (81) з температурою плавлення 817 °С.

2. Вперше експериментально встановлено, що площа розтікання алюмінієво-кремнієвого припою зростає в 1,6 – 1.8 разів при збільшенні вмісту гексафторсилікату калію до 20 мас. % і калій-цинк фториду до 15 мас. % в складі реактивного флюсу KF-AlF₃-K₂SiF₆-KZnF₃ за умови утворення легкоплавкого тонкого (2-4 мкм і більше) шару системи Al-Si на поверхні

основного металу при нагріві до температури, що перевищує температуру евтектики Al-12,5Si.

3. Вперше визначено закономірності структуроутворення швів алюмінієвих з'єднань за умов реактивно-флюсового пічного паяння без присаджування припою. На міжфазній границі основний метал-флюс кристалізуються дисперсні евтектичні включення поміж зерен основного металу, що обумовлено відновленням кремнію з флюсу і його взаємодією з алюмінієм. При паянні з присаджуванням припою в шві формується структура, яка містить дендрити твердого розчину на основі алюмінію і евтектичну складову.

4. Вперше встановлено, що різниця потенціалів корозії між алюмінієвою підкладкою та флюсом $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$ в системах: флюс-припій-алюміній та флюс-алюміній характеризується найменшою електрохімічною гетерогенністю і не перевищує 0,05В.

5. Вперше встановлено, що умовою забезпечення повноти алюмотермічного відновлення кремнію з флюсу $KF-AlF_3-K_2SiF_6$ є співвідношення K_2SiF_6/AlF_3 в межах 17/1–1,5/1, що сприяє зростанню масової частки припою системи Al-Si в вузькому зазорі та формуванню щільних паяних швів при оптимальній температурі (600-610 °С) паяння алюмінію.

Практичне значення отриманих результатів.

Створено негіроскопічні фторидні флюси і розроблено технологічний процес паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі, який забезпечує високі показники міцності швів в умовах статичних і динамічних навантажень. Технологія пічного реактивно-флюсового паяння успішно пройшла дослідно-промислову перевірку на ПАТ «Київський завод «РАДАР», стосовно алюмінієвого тонкостінного хвильоводу і показала відповідність експлуатаційних характеристик паяного виробу вимогам ТУ і має практичну цінність для вітчизняних виробників радарних антен, що входять до

складу навігаційних приладів літальних апаратів, стаціонарної і пересувної техніки.

Особистий внесок здобувача полягає постановці мети і задач роботи, програми досліджень. Дисертація є результатом експериментальних, теоретичних і розрахункових досліджень, які автор проводив особисто, виготовляв фторидні реактивні флюси, дослідні зразки, паяні з'єднання, проводив обробку експериментальних результатів досліджень [1-25]. Аналіз та узагальнення отриманих результатів досліджень проводили спільно з науковим керівником. Автор виготовляв паяні макетні зразки і тонкостінні алюмінієві багатoelementні конструкції для проведення дослідно-промислової перевірки і впровадження технології при виготовленні алюмінієвих виробів в умовах контрольованого газового середовища.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи і наукові положення дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних та всеукраїнських науково-технічних конференціях: «Пайка в создании изделий современной техники» (г. Москва, РФ 1997); «Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding» (Aachen, Germany 1998); «IBSC-2000. Advanced Brazing and Soldering Technologies» (Albuquerque, USA 2000); «Пайка, современные технологии, материалы, конструкции: (г. Москва, РФ 2001); «2001'IBSC» (Yangshong, China 2001); «Сварка и родственные технологии в современном мире» (г. Санкт-Петербург, РФ 2002); «Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы» (г. Санкт-Петербург, РФ 2003); «Пайка. Современные технологии, материалы, конструкции, опыт эксплуатации паяных конструкций» (г. Москва, РФ 2003); «Сварка и контроль – 2004» (г. Пермь, РФ 2004); «Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной пайки» (г. Москва, РФ 2004); «Современные методы металлообработки» (г. Минск, Беларусь 2005); «Сварка и родственные процессы в промышленности» (г. Киев, Украина 2007); «Сварка и родственные процессы – в третье тысячелетие» (г. Киев, Украина 2008).

Публікації. За темою дисертаційної роботи загалом опубліковано 25 наукових праць, в тому числі 6 статей у фахових науково-технічних журналах України (у т. ч. одна стаття в іноземному виданні, одна стаття в журналі, який входить до науково метричної бази «Scopus»), 2 розділи в книгах (у т. ч. один в іноземному виданні), 14 у збірниках міжнародних науково-технічних конференцій. Отримано 3 патенти України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Загальний об'єм роботи – 181 сторінка машинописного тексту, містить 79 рисунків, 26 таблиць, список використаної літератури з 159 найменувань на 14 сторінках, 5 додатків.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ФЛЮСИ І ТЕХНОЛОГІЇ ПАЯННЯ АЛЮМІНІЮ ТА ЙОГО СПЛАВІВ З НИЗЬКИМ ВМІСТОМ МАГНІЮ

Алюмінієві сплави мають високу міцність ($\sigma_B = 80 \dots 800$) МПа, високу питому жорсткість, корозійну стійкість, тепло- і електропровідність малу питому вагу ($G \cdot 10^{-3} = 2.7$ Кг/м³), властивості які визначають можливість застосування в конструкціях аерокосмічної техніки, наземному транспорті, будівництві та побутових виробках. Основним критерієм вибору алюмінієвого сплаву є зниження маси при забезпеченні відповідних експлуатаційних характеристик (міцності, корозійної стійкості і ін.).

Широку гаму алюмінієвих сплавів класифікують відповідно за вмістом легуючих елементів [1], які забезпечують їм відповідну структуру і механічні властивості.

До серії 1000 належить технічний алюміній, який використовується переважно в електротехнічній та хімічній промисловості, при виготовленні теплообмінної апаратури. Сплави даної серії містять мідь в якості основного легуючого елементу та магній і цинк.

Сплави серії 2000 відрізняються високою міцністю (межа текучості досягає 455 МПа) і широко використовуються в авіабудуванні.

Сплави серії 3000, в яких марганець є основним легуючим елементом, використовується в архітектурних формах та тонкостінних конструкціях апаратів систем зв'язку.

Сплави серії 4000, в яких кремній є основним легуючим елементом, застосовуються в зварювальних присадних матеріалах та паяльних листах (алюмінієвих листах, що плаковані силуміном).

Сплави серії 5000, в яких магній є основним легуючим елементом, використовується в внутрішніх панелях автомобіля, в корпусах човнів, нарізних площадках (трап), та інших, конструкціях, що експлуатуються в умовах морського середовища.

Сплави серії 6000, в яких магній і кремній є основними легуючими елементами зазвичай використовуються при екструзії профілів та автомобільних компонентів.

Сплави серії 7000, в яких цинк є основним легуючим елементом (хоча є інші елементи, такі як мідь, магній, хром та цирконій), знаходять застосування в елементах конструкцій літальних апаратів та інших високоміцних виробках. Серія 7000 - це найміцніші алюмінієві сплави з можливою межею текучості ≥ 500 МПа [2]. Найбільш перспективні в авіакосмічній техніці України є сплави системи Al – Zn – Mg – Cu, алюмінієво-літійові сплави систем Al – Mg – Li, Al – Cu – Li – Mg, Al – Cu – Li, а також сплави, леговані скандієм [3]. Ці матеріали мають високі механічні властивості, зокрема, питома жорсткість становить від $G = 28,9$ до $31,2$ ГПа $g^{-1} \text{ cm}^3$ і набагато краще ніж у серіях 2000 (26.1–27.1) та 7000 (25.9–26.4) [4].

Сплави серії 8000, що характеризують різні композиції, можуть містити значну кількість олова, літію та/або заліза.

Сплави серії 9000 зарезервовано для подальшого використання.

Сплави серій 1000 до 7000 можна з'єднувати аргонодуговим зварюванням, електроопором, електронним лазерним променем, а також гібридними способами. Для пічного паяння автомобільних радіаторів і кондиціонерів зі сплавів 1000 і 3000 використовують паяльні листи Al-Si.

1.1 Хімічний склад, фізико-хімічні властивості zdeформованих алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000.

Алюмінієві сплави серій 1000 та 3000 завдяки малій питомій вазі, високій корозійній стійкості, здатності до деформування, знайшли широке застосування при виготовленні багатоелементних тонкостінних конструкцій для аерокосмічної, авіаційної [3-5] та наземної техніки [6-8]. Хімічний склад,

температура плавлення та міцність алюмінієвих сплавів в вигляді листів серій 1000 (табл. 1.1) та 3000 (табл.1.2).

Таблиця 1.1– Хімічний склад технічного алюмінію. Серія 1000, мас. % [9]

ISO	МРН*	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Al99,8(A)	1080A	0,15	0,15	0,03	0,02	0,02	-	0,06	0,02	99,8
Al99,7	1070A	0,20	0,25	0,03	0,03	0,03	-	0,07	0,03	99,7
Al99,5	1050A	0,25	0,4	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	99,5
Al99,3	1230	0,3	0,3	0,05	0,025	0,02	-	0,1	0,15	99,3
	АДІ**	0,3	0,3	0,3	0,03	0,05	-	0,1	0,15	99,3

*МРН – міжнародний реєстраційний номер (Registration Record of International Alloys Designation and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum Alloys),

** ГОСТ 4784-97 Алюминий и Сплавы Алюминиевые Деформируемые. Марки.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад алюмінієвих сплавів серії 3000., мас. % [9]

ISO	МРН*	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
AlMn0,5Mg0,5	3105	0,6	0,7	0,3	0,3-0,8	0,2-0,8	0,20	0,4	0,1
AlMn1	3103	0,50	0,7	0,10	0,9-1,5	0,30	0,10	0,2	-
AlMn1Cu	3003	0,6	0,7	0,20	1,0-1,5	-		0,1	-
	АМЦ* *	0,6	0,7	0,1	1,0-1,5	0,2		0,1	0,1
AlMn1Mg0,5	3005	0,6	0,7	0,30	1,0-1,5	0,2-0,6	0,10	0,25	0,1

*МРН – міжнародний реєстраційний номер (Registration Record of International Alloys Designation and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum Alloys),

** ГОСТ 4784-97 Алюминий и Сплавы Алюминиевые Деформируемые. Марки.

Основними домішками (іншими металами) сплавів цієї серії є залізо і кремній, що малорозчинні в твердому алюмінії і утворюють потрібні проміжні фази - α (Fe_2SiAl_6) та β ($FeSiAl_5$) [10, 11]. Крім визначених домішок (Fe, Si, Cu, Zn, Ti) в первинному алюмінії знаходиться більше десятка інших металів, в кількостях декількох тисячних або десяткових часток відсотка, серед яких найбільший вплив на властивості алюмінію мають натрій і деякі інші лужні або

лужноземельні метали. В роботі [10] приведена класифікація легуючих та інших металів за їх впливом на різні структурні складові алюмінієвих сплавів.

Вплив заліза. Залізо присутнє в технічних сортах алюмінію в кількості декількох десятих часток відсотка. В той же час воно малорозчинне в твердому алюмінії. При температурі, що нижча за температуру евтектики (655 °С) розчинність становить 0,052 % і менше, а при 400-450 °С вона практично дорівнює нулю [11]. Другою фазою в евтектиці в системі Al-Fe є інтерметалід FeAl₃, який виділяється у вигляді голок або пластинок. Фаза FeAl₃ складається з 40,83% Fe і 59,17% Al, кристалічна решітка її відноситься до орторомбічної з періодами $a = 47,7\text{Å}$, $b = 15,52\text{Å}$ і $c = 8,11\text{Å}$, а питома вага становить 3,811 кг /м³ [12]. Температура плавлення знаходиться в межах 1147-1158 °С, мікротвердість становить 9400-10700 МН/м² [13]. За рахунок гетерогенізації структури межа міцності і твердість сплавів збільшуються, при цьому пластичні властивості різко знижуються. Крім того при вмісті заліза від 0,1 до 0,5 % в твердому розчині алюмінію підвищується швидкість корозії в кислому середовищі [14]. Аналогічно впливає на властивості сплавів збільшення вмісту заліза, причому найбільш сильно знижуються пластичність і ударна в'язкість сплавів [12]. У зв'язку з цим залізо, за винятком особливих випадків, є однією з найбільш шкідливих домішок для алюмінієвих сплавів.

Вплив кремнію. Кремній є неминучою домішкою в алюмінії і за винятком сплавів, в яких він знаходиться як легуючий елемент, чинить негативний вплив на експлуатаційні та технологічні властивості. Незважаючи на розчинність кремнію в алюмінії рівну 1,65 % при температурі евтектики, в нерівноважних умовах кристалізації вже при вмісті кремнію більше 0.05% спостерігається поява евтектики [15].

Нагрівання металу для подальшої пластичної деформації призводить до переведення евтектики в рідкий стан, що ускладнює або виключає проведення пластичної деформації, так як на деформованих виробах з'являються тріщини. Тріщини не утворюються, якщо вміст заліза перевищує вміст кремнію. В цьому

випадку кремній зв'язується в потрібні сполуки $AlFeSi$, які кристалізуються при більш високій температурі, ніж температура $T_e = 577$ °C евтектики складу $Al-12,6Si$. Температура плавлення фази α ($FeSiAl_8$) дорівнює 630 °C, а фази β ($FeSiAl_{15}$) - 611 °C, що є вище температури подвійної евтектики $Al-Si$ [15].

Вплив міді. Присутність міді в кількості 0,03...0,05 % в твердому розчині алюмінію мало впливає на механічні властивості сплавів технічного алюмінію, але істотно підвищує активність корозійного процесу, особливо для алюмінію високої чистоти [14].

Листи із нелегованого алюмінію товщиною 0,3...10,5 мм є основним напівфабрикатом. Наявність рівноосної дрібнозернистої структури листів визначає їх високу здатність до деформування, глибокої витяжки, вигинання, обтяжки, відбортовки отворів [16].

Високотемпературна гомогенізація відливок зменшує внутрішню дендритну ліквідацію за рахунок розпаду і розчинення домішок кремнію та заліза в зернах α -твердого розчину. Вирівнювання складу α -твердого розчину алюмінію за домішками приводить до більш рівномірної деформації в мікрооб'ємах. Гаряча прокатка при 500 °C порівняно з більш низькими температурами призводить до зменшення середнього розміру зерна на 10...15 % для листів з алюмінію А00 і АД1 [17].

В сплавах серії 3000 основний зміцнюючий компонент це α – твердий розчин на основі алюмінію з марганцем. Внаслідок часткового розпаду α – твердого розчину при переділі утворюються дисперсні інтерметалідні фази типу $(Mn, Fe)Al_6$ [10, 11]. Зі збільшенням кількості марганцевих фаз в листах в значній мірі подрібнюється зерно внаслідок гальмування його росту при збиральній рекристалізації.

Введення добавок магнію, заліза і кремнію також сприяє різкому подрібненню рекристалізованого зерна в сплавах серії 3000. Ефект твердорозчинного (концентраційного) зміцнення в сплавах 1000 і 3000

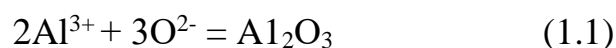
невеликий і для додаткового підвищення міцності листових матеріалів застосовують деформацію при кімнатних температурах [16].

Для покращення формування складних тонкостінних профілів проводиться відпал нагартованого матеріалу при температурах 300-500 ° С з наступним охолодженням на повітрі (стан М). Для підвищення пластичності сплаву АМц його піддають низькотемпературному відпалу при температурі 200 – 290 ° С (стани Н і Н2) (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Температура плавлення та міцність листів алюмінієвих сплавів АД1, АМц при кімнатній температурі [11, 18].

Сплав	T, °C	Стан	Товщина, мм	σ, МПа	δ, %
АД1	646 - 657	М	0,3-10,5	60	20
		Н2	0,8-4,5	100	6,0
		Н	0,3-10,5	130-145	3-5
АМц	643 - 654	М	0,5-10,5	90	18-20
		Н2	0,5-10,5	145	6,0
		Н	0,5-10,5	185	1-4

Сплави серії 3000 алюмінію з марганцем мають більш високу міцність, порівняно з алюмінієвими сплавами серії 1000. Алюміній має хорошу корозійну стійкість в атмосфері та багатьох органічних кислотах [19] завдяки щільному захисному шару тугоплавкого оксиду (табл. 1.4), який утворюється на його поверхні. Формування прилягаючого захисного оксидного шару пояснюється близькою подібністю між іонним радіусом аніона кисню (124 мкм) і металевим радіусом алюмінію (143 мкм), а також надзвичайно малим радіусом іона алюмінію (III) (53,5 мкм) [24]. Як наслідок, іони кисню можуть формувати оксид алюмінію за реакцією (1.1)

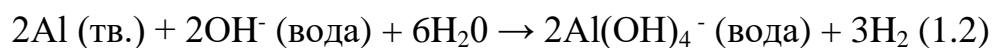


Розчинність кисню в твердому алюмінії становить декілька часток на 1 млн. ч. [15] і при відсутності води в рівновазі знаходиться оксид алюмінію γ - Al_2O_3 (47,1 % O). Якщо оксидна плівка руйнується під кислою водою ($\text{pH} < 7$), то катіон Al^{3+} (+вода) і разом утворюється аніон OH^- . Таким чином, захисний шар з оксиду алюмінію або гідроксиду знову утворюється на анодній поверхні (твердого розчину алюмінію), що відразу призводить до зупинення реакції корозії.

Таблиця 1. 4 – Фізико-механічні та термодинамічні властивості алюмінію і оксиду Al_2O_3 [19-23].

Властивість	Одиниці фізичних величин	Al (99,99)	γ - Al_2O_3
Питома вага	$(G) \cdot 10^{-3}, \text{Кг/м}^3$	2,7	3,96-4,02
Температура плавлення	$(T_{\text{пл}}), ^\circ\text{C}$	660	2037-2047
Температура кипіння	$(T_{\text{кип}}), ^\circ\text{C}$	2327	2227-3527
Питома теплота плавлення	$(\Delta H_{\text{пл}}), \text{кДж/Кг}$	389,372	110
Теплопровідність	$(\lambda \cdot 10^{-5}, 20 ^\circ\text{C}), \text{Вт/(м К)}$	228	27
Коеф. ліній. розширення	$(\alpha \cdot 10^{-6}), \text{м/м}\cdot\text{К}$	24,3	6,58
Електричний опір	$(\rho), \text{Ом}\cdot\text{м}$	26,2	108
Межа міцності на зріз	$(\tau_s), \text{МПа}$	40-40	330
Відносне подовження	$(\delta), \%$	40-40	0
Твердість	МН/м^2	245 НВ	20000-21000
Модуль норм. пружності	$(E), \text{ГПа}$	70	300
Теплоємність	$(C_p^\circ, 298 \text{ К}), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	24,35	79,03
Ентальпія	$(\Delta H^\circ, 298 \text{ К}), \text{кДж моль}^{-1}$	4,565	10,016
Ентропія	$(\Delta S^\circ, 298 \text{ К}), \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	28,35	50,32

Якщо водяне середовище не кисле ($\text{pH} > 7$) і коли катіон Al^{3+} (+вода) може переходити в об'ємний розчин (або дуже лужний), в такому випадку розчинний іон алюмінату $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (вода), утворюється за реакцією (1.2) [14]:



При кімнатній температурі в присутності вологи товщина шару оксиду на поверхні алюмінію дуже швидко ($\tau \sim 10^{-6}$ с) досягає 20-30 А° по параболічному

закону згідно теорії Мотта [25, 26]. Короткочасний нагрів і гаряче деформування на повітрі сприяють потовщенню оксидного шару до 0,5 мкм [15]. Товщина шару оксиду чистого Al (99,998%) і технічного Al (99,5%) зростає із збільшенням температури окислення. Вище температури 390...400 °C оксидний шар неоднорідний за товщиною внаслідок утворення оксиду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27, 28]. Результати досліджень показують, що в оксидному шарі на поверхні екструдованих або нагрітих зразків зі сплаву Al-1%Mn марганець не виявлено [29], що вказує на утворення шару з оксиду алюмінію ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Наявність на поверхні алюмінієвих деталей шару з тугоплавкого і хімічно стійкого шару оксиду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перешкоджає змочуванню припоєм алюмінію і формуванню паяного з'єднання.

1.2. Способи та особливості процесу флюсового паяння алюмінієвих сплавів.

При високій температурі паяння ($0,85...0,95T_{\text{пл,Al}}$, табл. 1. 5) міцність алюмінієвих сплавів мінімальна і становить ($\sim 10...15\%$ від вихідної в стані відпалу [18]), що може бути причиною руйнування тонкостінних елементів конструкції.

Таблиця 1.5 – Температура плавлення алюмінієвих сплавів серій 1000 та 3000 і інтервал паяння припоями системи Al-Si [30, 31]

Марки сплавів	Система легування	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$
1000	Al (90,3...99,98)	643–657	590–620
3000	Al-Mn	629–654	592–615
AlMn1 (3003)	Al-(0,9...1,5) Mn	643–654	592–615
AMц	Al-(0,9...1,6)Mn	643–657	592–615

Для локального нагріву і паяння деталей застосовують джерела концентрованої енергії: лазер, дуговий чи плазмовим розряди, полум'я газового пальника, високочастотне електромагнітне поле індуктора. На даний час для уникнення руйнування (розплавлення) основного матеріалу застосовують джерела електричної енергії, які за певним алгоритмом (режимом) здійснюють передачу теплової енергії або використовують спеціальну техніку переміщення, наприклад, газового пальника відносно виробу. Габаритні алюмінієві тонкостінні конструкції паяють в печах з контрольованим середовищем (вакуум, інертний газ (N_2 , Ar)) або шляхом занурення в нагрітий до температури паяння сольовий розплав, способи які забезпечують рівні температурні умови формування паяного з'єднання. Високотемпературне паяння алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000 здійснюється алюмінієвими припоями (в основному, евтектичних сплавів) систем: Al- Si, Al-Si-Mg, Al-Cu-Si, Al-Cu-Mg, Al-Ge (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Хімічний склад і температура плавлення припоїв [30-34], мас. %

Припій	Хімічні елементи				Температура, °C	
	Si	Cu	Mg	Ge	Tc	Tл
Система Al-Si (евт., Al-12Si, T= 577 ° C)						
BAISi-2*	6,8 -8,2	-	-	-	577	613
BAISi-5*	9,0-11,0	-	0,05	-	577	591
BAISi-4*	11,0-13,0	-	0,1	-	577	582
BAISi-3*	9,3-10	3,3 -4,7	0,15		521	585
Система Al-Cu-Si (евт. Al-26Cu-5Si, T= 525°C)						
34A ****	5,5 -6,5	27-29	-	-	525	525
35A	6.5- 7,5	20-22	-		-	540
Al-Mg (евт. Al-35Mg, T= 450°C), Al-Cu-Mg, (эвт. Al-30Cu-6Mg, T= 507°C)						
575A			19-21	-	550	575
B65A	6	20	24-26	-	491	550
Al-54Ge (евт. Al-54Ge T = 424°C)						
Германієвий 1	4,5	-	-	31,5	460	480
Германієвий 2	5,5	-	-	28	440	460

Примітка. * American Welding Society (Американське зварювальне товариство), ** ГОСТ 1583-93, *** ТУ 48-7822138, **** ТУ 1-92-76-46

Кремній в кількості 12,5 (мас. %) знижує температуру плавлення до 577 °С, підвищує текучість Al-Si сплавів та є економічно ефективною сировиною [15]. Механічні властивості в більшій мірі залежать від розміру і розподілення часток Si чим від його вмісту в бінарному сплаві. Наприклад, Al-Si сплави з округлими рівномірно розподіленими часточками кремнію (мають більшу здатність до розтікання [35], підвищену пластичність і відносно високу міцність сплавів Al-13-25Si [35, 36].

В сплавах системи Al – Cu вміст міді до 5 (мас.%) сприяє підвищенню пластичності і міцності [37]. При подальшому збільшенні вмісту міді до 33,2 мас.% температуру плавлення сплавів знижується до температури евтектики ($T_e = 547$ °С). Значний вміст міді сприяє виділенню крихкої фази $CuAl_2$ в вигляді сітки між зернами α -твердого розчину на основі алюмінію, яка є причиною різкого зменшення міцності подвійних сплавів [38]. Припої на основі евтектик Al-Cu-Si і Al-Cu-Mg мають обмежене застосування через високу крихкість і низьку корозійну стійкість. Германієві припої подібні до Al-Si припоїв за фізико-механічними властивостями [34], однак мають високу вартість.

До першої групи технологій, які найчастіше застосовуються в промисловості і здійснюються в печах, відноситься паяння в вакуумі і інертному газі високого очищення. Пічне паяння забезпечує однакові температурно-часові режими нагріву складеної одиниці при одночасному збільшенні продуктивності процесу виготовлення паяних виробів. Це питання вирішувалося шляхом використання заготовок (паяльних листів, пресованих напівфабрикатів), поверхня яких покрита тонким шаром припою Al-Si. При нагріванні необхідно активувати припій щоб плакований шар(и) після розплавлення об'єднати в єдиний сплав, який здатен заповнювати зазор і утворювати паяне з'єднання між деталями без додаткового механічного стискання. Застосування деталей плакованих алюмінієво-кремнієвим припоєм

(з однієї або двох сторін), які виготовляються по багатоопераційній технології на спеціальному устаткуванні підвищує вартість кінцевої продукції.

Розвиток паяння в високому вакуумі частково пов'язаний з економічними причинами (не треба видаляти флюс). Термодинамічними розрахунками визначено лише 18 елементів здатних відновлювати $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [39]. Як показує практика, цей спосіб дає хороші результати при застосуванні листів, плакованих припоями Al-Si [40], Al-Si-Mg (основна система легування) [41]. У відкритих і закритих зонах паяємість визначається балансом швидкостей випаровування магнію і дифузією домішок в печі [42]. Однак цей спосіб не забезпечує дифузію цинку в процесі паяння і, отже, корозійну стійкість з'єднань (катодний захист).

Паяння в середовищі захисних газів, наприклад, атмосфері азоту високої чистоти припоями системи Al-Si (без магнію) можливе при температурі, що вища за 550°C з додаванням в припої вісмуту або берилію [43]. Для паяння в інертній атмосфері (з низьким парціальним тиском O_2 і $T_{\text{роси}} = -50^\circ\text{C}$) необхідно використовувати оснастку з металів-гетерів: титану, цирконію та активних металевих сплавів.

Іншим напрямком в технології високотемпературного паяння алюмінієвих виробів є використання металевого покриття, яке захищає алюміній від окислення, вступає у взаємодію з паяємим матеріалом, наприклад, екзотермічна реакція між нікелем (з покриття) і алюмінієм [44]. Принаймні процес очищення інертних газів від кисню і парів води ($T_{\text{роси}} = -60^\circ\text{C}$) затратний, все ж цей спосіб впроваджується у виробництво, так як не вимагає використання дифузійних вакуумних насосів.

До другої групи технологій відноситься паяння з використанням некорозійноактивних фторидних флюсів. З'єднання деформованих алюмінієвих сплавів з вмістом менш 1 % магнію, паяні нерективним KF-AlF₃ флюсом і Al-Si припоєм близькі до міцності основного металу [45, 46].

Технологія високотемпературного пічного паяння алюмінієвих автомобільних радіаторів флюсами сольової системи KF-AlF₃ (флюс NOCOLOK) продуктивна і високоефективна, але вимагає обов'язкового використання дорогих плакованих припоєм алюмінієвих листів [47].

Виготовлення таких листів потребує застосування багатоступеневої затратної технології і спеціального дорогого обладнання. Товщина плакованого шару (більше 26 мкм, що становить 4 до 20 % від вихідної товщини заготовки) [48]. При високих температурах паяння ($T = 600 \dots 610 \text{ }^\circ\text{C}$) в паяльних листах має місце інтенсивна твердотільна дифузія кремнію з покриття (сплав Al-Si) до основного матеріалу [49]. Зміна вмісту кремнію в покритті призводить до підвищення температури ліквідусу рідкої фази і зменшенню її кількості в паяльному зазорі [50]. За складом нерозплавлений метал з покриття, що залишився на поверхні після паяння, є переважно α -фазою (Al-Si) твердого розчину [51]. Особливо це критично при паянні тонкостінних елементів.

Математичні дослідження для умов паяння в печі дають можливість оцінити твердотільну дифузію кремнію з розплавленого покриття в основний метал простою 1D чисельною моделлю [52]. Також запропонована спрощена математична модель формування таврового з'єднання, при паянні сплаву Al-Mn при температурі що нижча (на 50 $^\circ\text{C}$) солідусу [53]. Визначена залежність (приблизна) між площею розчинення алюмінієвого сплаву, товщиною плакованого шару і вихідним складом припою створює можливість порівнювати попередні дослідження, які були розглянуті іншими авторами [54, 55]. Тому для формування якісного паяного з'єднання з алюмінію потрібно контролювати кількість розплавленого припою на поверхні та в зазорі, надлишок якого може призвести до ерозії та неочікуваних деформацій.

Спосіб паяння алюмінієвих сплавів (з вмістом $\leq 0,7 \text{ Mg, мас. } \%$) без застосування плакованих припоєм полуфабрикатів в очищеному азоті сумішшю з порошку кремнію (частинки розміром 0,001...0,1 мм) і флюсу системи KF-AlF₃ розроблено Компанією Canadian Company AMP [56]. При температурах

вище 577 °С частинки кремнію з флюсу при контактному плавленні (значному градієнті концентрації кремнію) на межі з алюмінієм утворюють шар зі сплаву за складом близьким до евтектики Al-Si [57]. Недоліком даної технології є складність розчинення різних за розміром частинок кремнію при контактному плавленні з алюмінієм, локальної ерозії основного металу, що обмежує товщину (більше 0.4 мм) деталей з паяємого металу.

При пічному паянні застосовують активне газове (BCl_3 , PCl_3) середовище [33] для активації змочування алюмінієво-кремнієвого припою алюмінієвих сплавів. Для реалізації даного способу необхідне дороге та складне технологічне обладнання, яке очищує газ від парів води, а також забезпечує захист від забруднення атмосфери високотоксичними сполуками.

Недоліком паяння корозійним флюсом системи $\text{KCl-LiCl-NaCl-ZnCl}_2$ в середовищі сухого повітря [58] є неконтрольоване окислення поверхні і значна ерозія (внаслідок розчинення цинку відновленого з флюсу в алюмінії) тонкостінних алюмінієвих деталей.

Способи паяння в вакуумі, в інертному чи активному газовому середовищі, в яких використовуються паяльні листи, не знайшли застосування для паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій (антен, хвильоводів). Це обумовлено складною геометрією, наявністю прямолінійних і криволінійних деталей з закритими профілями, конструктивних різнорівневих заглиблень, нерівномірних зазорів та труднодоступних ділянок потенціальних паяних швів.

Слід зазначити, що сучасні військові радіолокаційні системи, де застосовуються алюмінієві вироби, виконують різноманітні завдання, які не були доступними радарним системам, розробленим більше шести десятиліть. Теперішня радарна інновація зобов'язана своєму існуванню успіхам, досягнутим в військовій радіолокаційній технології антен. Протягом останніх кількох десятиліть проводилися постійні зусилля щодо вдосконалення радарної системи в інтеграції з комп'ютерними технологіями для досягнення високої ефективності та суттєвого покращання продуктивності антен з електронним управлінням. Радарна антена є відмінним та значущим елементом конструкції

будь-якого радіолокатора, який виконує важливі функції [59]: (1) діє як перетворювач між розповсюдженням в космічному та керованому поширенні хвиль в лінії передачі, (2) концентрує випромінювану енергію в напрямку мішені (вимірюється посилення антени), (3) збирає енергію ехо сигналу, розсіяну від мішені (вимірюється ефективна апертура антени), (4) вимірює кут наближення отриманого ехо сигналу, щоб забезпечити місце розташування цілі в азимуті, висоті або обидва, (5) діє як просторовий фільтр для розділення (мікросекундні проміжки часу переключення просторового положення променя) цілі в кутовому (просторовому) домені і відхиляє небажані сигнали інших напрямків від головного променя, (6) забезпечує бажане об'ємне охоплення радаром, (7) зазвичай встановлює час спостереження між радаром за ціллю (час перегляду).

Антену характеризується різними параметрами, найважливішими з яких є коефіцієнт підсилення (спрямованість) та діаграма спрямованості антени. Діаграма антени є графічним представленням, як правило, в дальньому полі, одного із параметрів, таких як: амплітуда, фаза або поляризація.

Технологія виготовлення антени методом гальванічного осадження металу надто затратна по матеріалах і в часі.

На даний час існують два принципово відмінні методи виготовлення тонкої антенної решітки з повітряно-діелектричною істинною тимчасовою затримкою з матеріалів з низькою питомою вагою.

В першому методі використовують традиційну технологію обробки або формування шарів з металізованого пластика з бажаними функціями мікрохвильової схеми, які металізують та зварюють за допомогою ультразвуку в єдину конструкцію [60] або склеюють з різних конструктивних масивів, наприклад, моноімпульсна антена K_a -діапазону, яка може застосовуватися в радіолокаторах пошуку та супроводу високого дозволу з робочою частотою 0,2 ГГц [61]. Апаратура даної антени містить близько 1900 випромінюючих щілин, які формують діаграму спрямованості з низьким рівнем бічних пелюсток по нормалі до площини антени. Антена виготовлена з алюмінієвого сплаву методом склеювання струмопровідним клеєм, завдяки чому її вага становить

всього 1 кг, що спрощує її використання в радіолокаторах розміщених на борту літальних апаратів. Зварювання або склеювання шарів з металізованого пластика і нарощування структур з допомогою 3-D принтеру менше вартісні, але й менш надійні для виготовлення антен Ку частотного діапазону [62].

В другому методі, для відтворення з більшою точністю мікрохвильових характеристик схеми, використовують алюмінієві листи після спеціальної механічної обробки, які потім паяють алюмінієвими припоями в єдину міцну конструкцію.

Слотова антена складається з слотів радіохвилі забезпечуються хвилеводом. Слотові антени часто використовуються на УВЧ та мікрохвильових частотах замість лінійних антен, коли потрібен більший контроль над діаграмою випромінювання. Слотові антени широко використовуються в радіолокаційних антенах, зокрема морських радіолокаційних антенах на суднах, для галузевих антен, що використовуються для базових станцій мобільних телефонів, і часто зустрічаються в стандартних настільних джерелах хвильового випромінювання, що використовуються для дослідницьких цілей. Основними перевагами слот-антени є його розмір, простота дизайну та зручна адаптація до масового виробництва, використовуючи технологію паяного хвилеводу. Як приклад, за результати тестування паяної 112-елементної слот антени виявлені, незначні розбіжності в міліметровому хвильовому діапазоні між проектними і практичними параметрами [63, 64].

Паяні легкі і міцні фазовані антенні решітки з алюмінієвих сплавів є найбільш надійними і перспективними конструктивно-складними тонкостінними виробами для відтворення з більшою точністю мікрохвильових характеристик схеми.

Існує спосіб паяння тонкостінних конструкцій шляхом занурення в великий об'єм сольового розплаву $KCl-LiCl-NaCl-AlF_3-KF$, що дозволяє підтримувати температуру в межах $615...620$ °C, скорочує час паяння, але має низку недоліків. Використовується двостадійний нагрів: спочатку алюмінієву тонкостінну конструкцію (складену одиницю) підігрівають в термічній печі до

540...550 °С, а потім занурюють в попередньо зневоднений $KCl-LiCl-NaCl-AlF_3-KF$ сольовий розплав з температурою 620 °С, в якому протягом декількох хвилин проводять паяння [65]. Така технологія забезпечує мінімальне окислення, активне очищення поверхні алюмінію при контакті з сольовим розплавом, і відносно однакові умови змочування і формування Al-Si припоєм паяного з'єднання. Враховуючи особливості даної технології, конструкція виробу повинна бути спроектована так, щоб уникати захоплення повітря або солі при зануренні та забезпечити можливість повного її стікання після вилучення з соляної ванни. При даному методі необхідно застосування значної маси (від 1 до декількох тон) розплаву флюсу, підтримування стабільного хімічного складу, що впливає на температуру паяння. Випари токсичних сполук представляють небезпеку для здоров'я [66]. Окрім цього, можливе затвердіння ванни під час відключення електроенергії.

Спосіб паяння зануренням тонкостінної конструкції в сольовий розплав корозійних хлоридно-фторидних флюсів є енергоємний і екологічно небезпечний порівняно з паянням в печі в контрольованому середовищі чистого азоту (табл. 1.7). До основних недоліків паяння зануренням в сольовий розплав належать: 1) значні витрати електроенергії на підігрів в електротермічній печі і паяння в сольовій ванні споживча потужність якої складає 600...800 кВт/час; 2) вагомні витрати хлоридного флюсу в 1000 разів більше, порівняно з флюсом NOCOLOK ;3) зміна складу флюсу внаслідок випаровування ($T= 620$ °С) хімічних сполук і підвищення вмісту оксифторидів алюмінію, що негативно впливає на якість паяних з'єднань; 4) забруднення атмосфери летючими хімічними сполуками небезпечними для здоров'я; 5) необхідність заміни флюсу (масою 1300...1500 кг) після паяння алюмінієвого сплаву загальною площею 1000 м²; 6) витрати величезних об'ємів гарячої 60...90 °С і холодної води; 7) тривалий час (5...6 годин) видалення корозійних залишків флюсів; 8) необхідність очищення водних стоків від токсичних сполук; 9) утилізація плавнів флюсу пов'язана з вагомими матеріальними і трудовими затратами.

Висока екологічна небезпека паяння шляхом занурення в сольовий розплав сприяли переходу до способу паяння в печі з газовою атмосферою (табл. 1.7).

Таблиця 1.7 – Порівняння способів флюсового паяння алюмінієвих складених одиниць шляхом занурення в сольовий розплав і в печі в середовищі азоту

Виріб\ присадні матеріали\ режими паяння\ операції	Способи паяння	
	шляхом занурення в сольовий розплав [67]	в печі [68]
виріб	пластинчасто-ребристий теплообмінник, розмір, мм (ДхВхШ=800х500х500)	автомобільний радіатор (аналог)
флюс	Флюс Ф-435АП (ТУ6-09-3533-74) KCl–LiCl–NaCl–AlF ₃ -KF Гігроскопічний, корозійноактивний	Флюс NOCOLOK, Суміш сполук: (KAlF ₄ , K ₃ AlF ₆), негігроскопічний, корозійно неактивний
витрати флюсу	Об'єм сольової ванни 5000 кг ~ 5кг\м ² ,	2...5г\м ²
припій	паяльний лист марка АМцСА2М сплав АМц – основа, плакований сплавом 1303(Al-11...12,5Si)	паяльний лист (сплав 1050 – основа, плакований сплавом 4343AA (Al-12Si))
джерело тепла	(1) піч електротермічна елеваторна (2) флюсова ванна	піч конвеєрна, азот (Троси = – 55 °С)
термічний цикл паяння	(1) підігрівання 545-565 °С, ≤ 35 хв (2) паяння 620 °С, 5...8 хв.	Паяння 595...610 °С,
Видалення залишків флюсу	Технологічні операції: 1– зливання флюсу 500 °С, 2 – промивання вода 90...95 °С, 120 хв., 3 – промивання вода 80 °С, 120 хв.. 4 – травлення 10% NaOH, 60 °С, 1 хв. 5 – промивання вода гар.+ хол. 20+20 хв. 6 – освітлення 30% HNO ₃ , вода хол. 15 с 7 – промивання вода хол.	Немає потреби,
Утилізація залишків флюсу	обов'язкова заміна всього складу флюсу після паяння 1000 м ² поверхні алюмінію утилізація	Немає потреби

Хлоридно-фторидний флюс при цьому наноситься у вигляді пасти (марка ППС-600) при складанні виробу, а припій може являти закладений елемент у вигляді фольги з алюмінієво-кремнієвого припою товщиною 50 мкм.

У багатьох випадках поширення такої технології стримує відсутність на ринку фольги з припою і складнощі з поставками пасти флюсу [69].

В даному екологічно небезпечному способі використовуються подібний, як і в способі паяння шляхом занурення в сольовий розплав, корозійноактивний хлоридно-фторидний флюс. Запропоновано спосіб паяння складнопрофільних антенних алюмінієвих конструкцій з використанням припійної пасти (суміш 1 частина флюсу марки 16ВК, який використовується при паянні в соляній ванні і 1 частина порошку силуміну марки АКД-12) в електротермічній печі в повітряній атмосфері, що дає можливість зменшити витрати хлоридно-фторидного флюсу [70].

Також, для індукційного паяння алюмінієвих хвильопровідних трактів (з'єднання труби прямокутного поперечному перерізу з товщиною стінки більше 0,5 мм з фланцем товщиною 7 мм) з застосуванням пасти з хлоридно-фторидного флюсу і порошку алюмінієво-кремнієвого припою розроблене автоматизоване устаткування [71].

Основним недоліком даних способів паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій є застосування корозійноактивного хлоридно-фторидного флюсу, який обов'язково необхідно видаляти замкнутих внутрішніх порожнин паяного виробу за обмеженого контролю стану поверхні.

Таким чином, аналіз особливостей екологічно небезпечних способів паяння алюмінієвих тонкостінних багатоелементних конструкцій з використанням корозійноактивних хлоридно-фторидних флюсів (шляхом занурення в сольовий розплав, паяння в печі в повітряному середовищі), потребує створення екологічно безпечного методу отримання паяних з'єднань в контрольованому середовищі з застосуванням некорозійноактивних фторидних флюсів.

Спосіб реактивно-флюсового паяння тонкостінних конструкцій повинен забезпечити: 1) одночасне з'єднання багатьох тонкостінних ($\leq 0,15$ мм) деталей, які утворюють закриті профілі; 2) рівні умови паяння ($\Delta T = \pm 3^\circ \text{C}$) всіх типів з'єднань складеної одиниці в контрольованому газовому середовищі; 3) ефективне управління джерелом теплової енергії при температурі паяння $0,93 \dots 0,95$ солідусу алюмінієвого сплаву; 4) мінімальну деформацію хвильоводних каналів; 5) суттєве зменшення витрат присадних матеріалів (особливо флюсу); 6) раціональне розподілення припою і флюсу для гарантованого пропаявання (не менше 95 %) швів; 7) відповідність сучасним вимогам екологічної безпеки.

1.3 Сольові системи флюсів для високотемпературного паяння

Змочування і формування припоєм паяного з'єднання можливе тільки після очищення поверхні алюмінію від його оксиду. Найбільш ефективним способом видалення оксидного шару з поверхні алюмінію в процесі паяння є застосування сольових розплавів (флюсів). Додатковою функцією флюсу є захист розплавленого припою і основного металу від окислення в атмосфері під час формування з'єднання і до кристалізації припою. Температура плавлення флюсу повинна бути нижчою за температуру солідусу припою. Флюс складається із термостійких сполук, розплав яких змочує основний метал, розплавлений припій і може затікати в капілярний зазор.

Корозійноактивні хлоридні флюси для високотемпературного паяння алюмінію і його сплавів складаються з сумішей хлоридів і фторидів (табл. 1.8) з температурою плавлення меншою за 600°C .

Основу хлоридних флюсів складають легкоплавкі евтектики з гігроскопічних хлоридів металів ІА групи (Li, Na, K). Добавки хлоридів: цинку, кадмію, олова і інших галогенідів металів в складі флюсу (табл. 1.8) при паянні

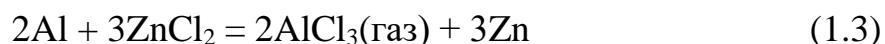
алюмінію підвищують активність припоїв при розтіканні і формуванні з'єднань [31-33].

Таблиця 1.8 – Основні системи хлоридних флюсів для паяння алюмінію і його сплавів [58, 65].

Сольова система (основа)\ (спосіб паяння)	точка	Вміст, мас.%			Т, °С	Добавки (MeCl, MeF) в основу флюсу	Тп, °С
		1-й	2-й	3-й			
KCl–LiCl–NaCl– MeCl\ (в печі, газовий пальник)	Е	36	55	9	346	(CuCl ₂ , ZnCl ₂ , CdCl ₂ , AgCl, SnCl ₂ , PbCl ₂ , BiCl ₃)	≥540
KCl–LiCl–NaCl– MeF\ (розплав солей)	Е	36	55	9	346	≤10AlF ₃ , KF, NaF	≥550

Добавки хлоридів групи ІВ (CuCl, AgCl), ІІВ (ZnCl₂, CdCl₂), ІVА(SnCl₂, PbCl₂), VА(BiCl₃) при паянні можуть відновлюватись алюмінієм до металів і утворювати легкоплавкі сплави на поверхні [33, 58]. В процесі нагрівання в поверхневому шарі γ-Al₂O₃ оксиду збільшуються термомеханічних напруження (коефіцієнт лінійного розширення алюмінію більше 3 разів), що приводить до появи дефектів (тріщини) [58].

В дефектних ділянках оксидного шару хлорид цинку з флюсу взаємодіє з алюмінієм по реакції (1.3):



В результаті проходження реакції (1.3) на контактній поверхні алюмінію на короткий час утворюється легкоплавкий Zn-Al сплав, по якому розтікається припій. Розчинність цинку в алюмінії зростає до 70 мас.% при температурі перитектики, що становить 443 °С [15]. При подальшому нагріванні рідкий шар Zn-Al сплаву швидко розчиняється і утворює твердий розчин цинку в алюмінії.

Одночасно, згідно по реакції (1.3) в газову фазу виділяється летучий хлорид алюмінію (AlCl_3 , $T_{\text{пл}} = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ [72, 73]).

Флюси (марок Ф3, Ф5, Ф7, Ф370 [31]) вміщують до 10 (мас.%) хлоридів кадмію і олова, відрізняються меншою ерозійною активністю порівняно з флюсами Ф4, 34А, ФВ3, з 7...25 (мас.%) хлориду цинку [74]. Для паяння алюмінієвих деталей товщиною більше 0,3 мм використовують флюси, в яких хлорид цинку частково заміщений на хлориди кадмію і олова, і які мають меншу ерозійну активність [75]. Вміст відновлених алюмінієм з флюсу металів (Cu, Ag, Pb, Cd, Bi, Sn) в паяному шві навіть в незначних кількостях призводить до корозії основного металу [14, 31].

Розчинність (г/л) хлоридів у воді при кімнатній температурі в ряду збільшується KCl (288), NaCl (359), LiCl (832) – основа флюсу; AgCl (0,0009), PbCl₂ (98), CuCl₂ (745), CdCl₂ (1140), ZnCl₂, SnCl₂, BiCl₃ (висока розчинність і гідроліз) – добавки хлоридів до основи флюсу [72, 73].

Високий негативний стандартний потенціал (-1660 мВ) алюміній вказує на тенденцію до окислення і таким чином до корозії в присутності іонів хлору в водяному середовищі [14]. Потенціал корозії сплаву визначається твердим розчином, основною частиною (площа) поверхні металу і вимірюється у розчині (58,5 г NaCl, 9 мл 30% H₂O₂, в 1 літрі деіонізованої води) відповідно стандартному методу ASTM G69 Standard Test Method for Measurement of Corrosion Potentials of Aluminum Alloys. Таким чином визначені потенціали корозії для сплавів, (мВ): 1060 (-750), 3003 (-740) [76] вказують на високу хімічну активність цих матеріалів в активному (розчини хлоридних флюсів) корозійному середовищі. Для запобігання корозійному руйнуванню алюмінієвої тонкостінної конструкції після паяння необхідно повністю видаляти хлоридні флюси і їх залишки з поверхні.

Термостійкі KCl-NaCl розплави з фторидами калію і алюмінію знайшли застосування в якості основи електролітів для одержання алюмінію при температурах електролізу 740...800 ° C [77, 78], з добавками хлориду магнію

при дегазації [79], виплавки [80] алюмінієвих сплавів. Розплави хлоридних флюсів сольової системи $\text{KCl-LiCl-NaCl-MeCl}$ мають низький поверхневий натяг і добре змочують $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксид при високотемпературному паянні алюмінію [30-32, 58, 79]. Однак, флюси і їх залишки з сумішею гігроскопічних, розчинних в воді хлоридів корозійноактивні, що потребує ретельного видалення з поверхні паяного виробу.

Для підвищення активності флюсів в основу флюсу сольової системи KCl-LiCl-NaCl додають (до 10 (мас.%) фториди KF , NaF , AlF_3 [65].

Дослідженнями [81] визначено високу потенціальну властивість щодо комплексотворення іона Al^{3+} і здатність його збільшувати розчинність оксиду алюмінію в сольових розплавах. Щоб визначити ступінь цього ефекту потенціометричним методом досліджували утворення флюорокомплексів алюмінію (III) в евтектиці LiCl-KCl при 470°C [82]. Встановлено, що розчинність оксиду алюмінію залежить від концентрації фтор-іонів і в 10 разів перевищує його розчинність порівняно в LiCl-KCl розплаві.

При нагріві в оксидному шарі утворюються тріщини, через які хлоридний флюс проникає до алюмінію і диспергує частки зруйнованого оксиду в сольовий розплав [83]. Таким чином здійснюється видалення оксиду алюмінію і очищення поверхні хлоридним флюсом при паянні.

В неактивних хлоридно-фторидних флюсах деполаризаторами катодного процесу руйнування шару з $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ є іони H^+ , H_2F^+ , AlF^{2+} , причому іон AlF^{2+} найбільш ефективний [67, 83-85]. Однак в розплаві сольової системи KCl-LiCl-NaCl з добавкою AlF_3 при паянні алюмінію концентрація деполаризатора катодного процесу AlF^{2+} і катіону Al^{3+} швидко знижується, головним чином із-за гідролізу [85]. Тому при тривалому використанні необхідно часто коректувати хімічний склад сольового розплаву.

Неактивний флюс $\text{KCl-LiCl-NaCl-AlF}_3\text{-KF}$ (марка 16BK) використовують для паяння алюмінієвих сплавів способом занурення тонкостінної конструкції в сольовий розплав. Перед паянням сольовий розплав

зневоднюють стружкою сплаву Al-6Mg щоб уникнути окислення поверхні алюмінію і запобігти непропаям. При температурі 620 °C виникають випари з сольового розплаву. Летючі хлоридні сполуки виділяються в газову фазу, забруднюють атмосферу і негативно впливають на здоров'я обслуговуючого персоналу. Видалення залишків флюсу з поверхні паяного виробу змиванням проточною водою забруднює водостоки токсичними сполуками. Утилізація плавнів хлоридного флюсу затратна.

На даний час способи флюсового паяння алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000 базуються на відмові від застосування хлоридно-фторидних флюсів, а в ряді випадків і вакуумних технологій, з повною заміною цих процесів екологічно безпечними процесами паяння в контрольованому середовищі захисних газів (азоті, аргоні) з використанням фторидних некорозійноактивних флюсів. Це дає можливість повністю виключити забруднення робочої зони та водних стоків високотоксичними речовинами - газоподібними і твердими продуктами хімічних реакцій.

Фторидні флюси можна поділити на дві окремі групи: нереактивні і реактивні, які забезпечують змочування припоєм алюмінієвого сплаву, що паяється, та мають різні механізми активації цього процесу. Нереактивні флюси руйнують шар оксиду Al_2O_3 не взаємодіють з алюмінієм. Паяння нереактивним флюсом здійснюється з обов'язковим присаджуванням припою в вигляді паяльного листа (поверхня алюмінієвої заготовки плакована тонким шаром припою), фольги, дроту.

Реактивний флюс складається з нереактивної основи (більше 50 (мас. %)), добавок простих і комплексних фторидів, елементи (метали) яких можуть відновлюватись алюмінієм і утворювати легкоплавкий сплав Al-Me, який істотно поліпшує змочування і формування припоєм з'єднання з алюмінію. Фторидні нереактивні флюси можуть складати суміші з негігроскопічних простих і комплексних фторидів елементів груп IA, IIA, IIIA (AlF_3).

Температура плавлення неактивного флюсу повинна бути нижчою від температури плавлення припою.

За результатами аналізу літературних джерел визначені системи, що утворені негігроскопічними фторидами з нонваріантними рівновагами в інтервалі температур 400...600 °С (табл. 1.9).

Таблиця 1.9 – Подвійні системи утворені фторидами елементів., моль. % [87-90]

Нонваріантні рівноваги T, °C	Основа MeF (>50)
400 - 500	LiF – KF, LiF- CsF, LiF- RbF; CsF- LiF; CsF – RbF, CsF -LiF
500-600	KF – AlF ₃ , CsF-MgF ₂ ;

Флюс із суміші фторалюмінатів калію KAlF₄ та K₃AlF₆ сольової системи KF-AlF₃ був розроблений фірмою Alcan для паяння в печі в атмосфері азоту з низькою точкою роси (T_p ≤ - 40 ° C) та концентрацією кисню (≤ 0,0002%) без ризику появи корозії [91].

Після паяння залишки неактивних флюсів (табл. 1.10) утворюють на поверхні алюмінію захисний шар з малорозчинних в воді фторидів и оксифторидів алюмінію, які є протекторами корозії.

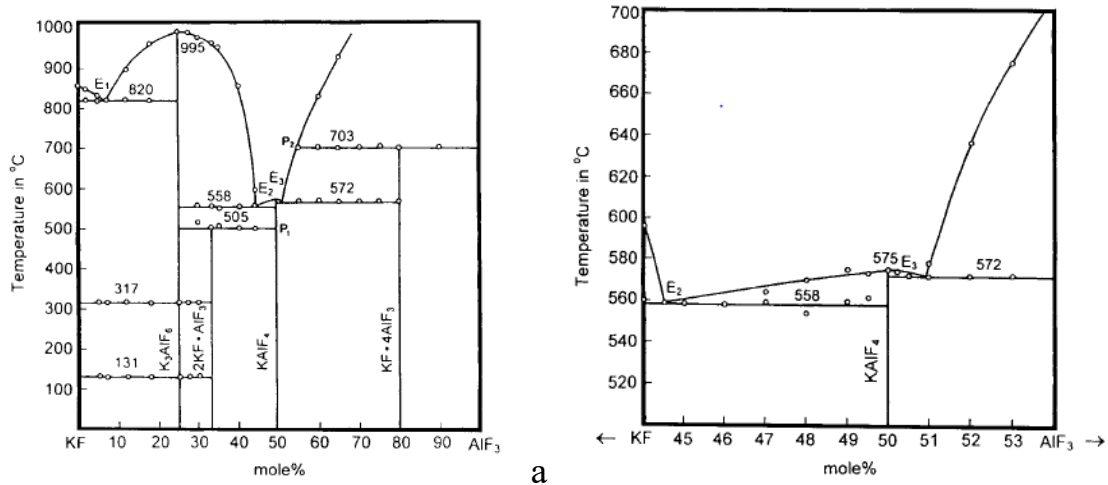
Таблиця 1.10 – Неактивні флюси на основі евтектики KF-AlF₃ для паяння алюмінію і сплавів Al-Mn, мас. %

Основа флюсу	точка	T, °C	Добавки до основи	T _p , °C
55KF-45AlF ₃	E	560	2-7LiF [92], ≤ 2 CaF ₂ [93], 1-8 Al(OH) ₃ [94], < 25(LiF, NaF, RbF, CsF, CaF ₂) [95]	>560

Розчинність в воді (г/л) подвійних фторидів при кімнатній температурі: CaF_2 , SrF_2 , MgF_2 , PbF_2 , BiF_3 , GaF_3 (менше 1), BaF_2 , LiF (1-3), ZnF_2 , CoF_2 , MnF_2 (3-10), NiF_2 (10-20), CdF_2 , NaF , AlF_3 , FeF_2 , InF_3 (20-100), TlF , RbF , CsF , KF (більше 100), BF_3 , SiF_4 , TiF_4 , ZrF_4 , SnF_4 , AsF_3 , SbF_3 , BeF_2 , GeF_4 , TaF_5 (значна розчинність і гідроліз) та комплексних фторидів K_2SiF_6 (менше 5), Na_2SiF_6 (5-10), $2\text{KF}\cdot\text{SnF}_4$ (10-100), K_2GeF_6 , $\text{ZnF}_2\cdot\text{SiF}_4$ (більше 100) [96]. Добавки мало малорозчинних в воді фторидів LiF , CaF_2 , підвищують захист від корозії і збільшують температуру плавлення флюсу [92, 93]. Подвійні фториди металів, розчинність яких менша розчинності фториду алюмінію можуть бути застосовані як добавки до флюсу.

При визначенні перспективної сольової системи треба враховувати, що температура плавлення основи реактивного флюсу при паянні є головним фактором, враховуючи малий час активності сольового розплаву при формуванні паяного з'єднання.

Сольова система $\text{KF}-\text{AlF}_3$ була досліджена рядом авторів [97-100] з уточненням точки нонваріантних перетворень (перитектичне, евтектичне) та складів окремих фаз (рис. 1.1).



Рисунк 1.1 – Фазова діаграма сольової системи $\text{KF}-\text{AlF}_3$ (а); більш точна шкала фазової діаграми системи між 44 і 55 мол.% AlF_3 (б) [100].

Вивчені склади з вмістом 25,5...7 (моль. %) AlF_3 з температурою плавлення 500...560 °C та виявлено фторалюмінат калію $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ з температурою плавлення 570 °C [97, 98]. В роботі [99] було уточнено склад евтектики E_2 з фторалюмінатів калію KAlF_4 , K_3AlF_6 і температура плавлення 559 ± 2 °C.

Для евтектичних сумішей наводяться склади 6.8 –7.5 і 45 (мол. %) AlF_3 і температури плавлення 820-840 і 560-570 °C відповідно. З'єднання аналогічне хиоліту $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$, в даній системі не утворюється.

В дослідженій методами DTA, XRD системі $\text{KF}-\text{AlF}_3$ [100] була встановлена друга легкоплавка евтектика E_3 (~ 51 мол.% AlF_3) з температурою плавлення 572 °C. Дані результати підтвердили існування орторомбічних фаз $2\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$ (K_2AlF_5) і $4\text{KF} \cdot \text{AlF}_3$. Це більш точне дослідження показало, що сполука KAlF_4 розплавляється конгруентно при 575 °C (рис. 1.1).

Механізм видалення оксидного шару з поверхні алюмінію флюсом системи $\text{KF}-\text{AlF}_3$ в процесі паяння розглядається як процес розчинення оксиду в розплаві флюсу, постільки Al_2O_3 може розчинятися в фторидному розплаві [101].

Системи $\text{MF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (M - Li, Na, K) вивчались у рідкому стані [102]. Раман спектри реєстрували для отримання інформації про структуру та іонний склад цих розплавів, проводили вимірювання тиску пари для отримання термодинамічної інформації, а розчинність Al_2O_3 вимірювали як функцію складу та температури розплаву. Ці дані показують, що іони AlF_4^- , AlF_5^{2-} , AlF_6^{3-} і F^- існують разом з оксианіонами $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$, $\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$ і, можливо, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{F}_4^{3-}$. Розчинність (моль. %) Al_2O_3 зростає і досягає максимального значення при (моль) $n\text{MF}/n\text{AlF}_3=4$ в системах: (16.8 моль % при 1027 °C) $\text{KF}-\text{AlF}_3$, (8.1 моль % при 1040 °C) для $\text{NaF}-\text{AlF}_3$, (~2.2 моль % при $n\text{MF}/n\text{AlF}_3=1,5$ при 1000 °C) для $\text{LiF}-\text{AlF}_3$. Однак інтерпретація експериментальних даних не є такою очевидною, оскільки неможливо встановити однозначно як структуру, так і концентрацію різних іонів в розплаві безпосередньо з Раман спектрами.

З приведених раніше експериментальних даних встановлено, що фторид алюмінію в сольовому розплаві (на основі хлоридів чи фторидів) сприяє руйнуванню оксиду на поверхні алюмінію. За допомогою камери з високою роздільною здатністю було встановлено, що при нагріві розплав флюсу NOCOLOK (сольова система KF-AlF_3) проникає через тріщини (в результаті значного термічного розширення алюмінію) шару оксиду, від'єднує і переміщує окремі фрагменти оксиду в рідкий флюс, які частково там розчиняються [103]. Механізм видалення оксиду з поверхні алюмінію аналогічний встановленому для хлоридного флюсу з добавками фториду алюмінію [83, 87].

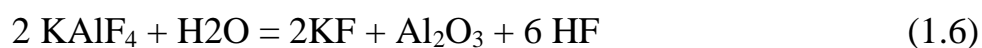
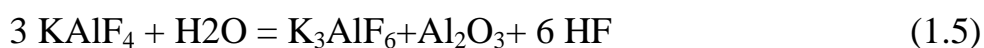
Однією з труднощів використання KF-AlF_3 флюсу є його летючість. Принаймні фторид калію і фторид алюмінію мають незначний парціальний тиск при нагріві до температури 700 °С. Парціальний тиск сполук KAlF_4 і $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-KAlF}_4$ обраховували за даними вимірювання термогравітометра при нагріванні розплавів до температури 815 °С [104]. Парціальний тиск визначався по масі парів фтору, що транспортуються з краю графітового тиглю з розплавом в проточному інертному газі-носії (99,9995 % Ar). Процедура дозволяє досить точно визначення парціального тиску, коли виконуються певні умови. Парціальний тиск KAlF_4 становить ($X_{\text{AlF}_3}=0,049$ мм рт. ст.) при 585 °С (плавлення сполуки або температура перитектики). Крім того, існує можливість реакції з фторидом алюмінію (AlF_3), розчиненому в розплаві, з атмосферою водяного пару з утворенням оксиду алюмінію та пару фтористого водню за реакцією (1.4). Остання складова, навіть у низьких концентраціях представляє потенційну небезпеку.



Розкладання KF-AlF_3 флюсу в умовах наближених до паяння алюмінію досліджувалося методом термодесорбційної спектроскопії з запрограмованою

швидкістю нагрівання $1\text{ }^{\circ}\text{K s}^{-1}$ [105]. Некорозійний флюс (100 мг) поміщали в центрі A1050 алюмінієвого диска, діаметром 40 мм і товщиною 3 мм з центральним отвором діаметром 12 мм. Склад випарів (газової фази) з флюсу аналізували за допомогою високочутливої квадрупольної мас-спектрометрії (СМК, Hitachi Zosen Corporation, HV-TDS-1000E). При температурі вище $450\text{ }^{\circ}\text{K}$ відбувається послідовне розкладання флюсу в присутності парів води по реакції (1.4). Паяння некорозійним флюсом (невелика кількість нанесеного флюсу) проведене в атмосфері азоту високої чистоти показали відмінну паяємість Al-Si припоями. В вологій атмосфері на алюмінії створюється товстий оксидний шар $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ з яким може реагувати флюс, особливо при розкладанні AlF_3 , в результаті утворюється HF по реакції (1.4). Це говорить про те, що алюміній з товстою оксидною плівкою має погану паяємість. Однак паяння на відкритому повітрі також можливе за умови швидкого нагрівання та подачі достатньої кількості флюсу. Проте в атмосфері повітря показник парів HF може стати вищим внаслідок реакції з вологою. І відповідно, важливо забезпечити безпечну атмосферу робочій зоні при паянні з використанням некорозійного флюсу.

Що стосується пічного паяння, де сліди вологи завжди присутні навіть при $T = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (яка відповідає 106 мм рт. ст. (0,139 атм) H_2O при атмосферному тиску), ряд сполук можуть бути сформовані в системі K-Al-F-H-O. Тому запропоновано більше одного механізму генерації HF по реакціях (1.5) і (1.6) [104]:



Флюси KF- AlF_3 евтектичного складу відносяться до некорозійних, оскільки вони є негігроскопічними, не вступають в реакцію з алюмінієм у твердому або розплавленому станах та можуть після паяння на поверхні формувати тонкий, щільно прилягаючий, інертний залишок. Розчинність при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, в (г/л) складає для сполук: KAlF_4 (2) [106], K_3AlF_6 (1) [107].

Результати досліджень вказують на перспективність сольової системи $KF-AlF_3$ як основи фторидних флюсів і безпечність паяння алюмінію і його сплавів в контрольованому середовищі газів (N_2 , Ar) високої чистоти.

З групи неактивних флюсів слід виділити флюс NOCOLOK[®] (фірма Solvay) на основі суміші фторалюмінатів калію ($KAlF_4$, K_3AlF_6) сольової системи $KF-AlF_3$. Флюс з моменту розплавлення вище температури $560\text{ }^\circ\text{C}$ активно руйнує поверхневий оксидний шар та покращує умови формування паяних з'єднань алюмінієвих сплавів з малим ($\leq 0,7$ мас. %) вмістом Mg в атмосфері захисного газу (азот) [45]. Порошок негігроскопічного флюсу NOCOLOK[®] наносять на поверхню деталей плакованих шаром припою $Al-12Si$ і проводять паяння автомобільних радіаторів в печі з атмосферою чистого азоту ($T_p = -50\text{ }^\circ\text{C}$) при температурі $600 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ [68]. Паяне з'єднання формується з сумарного об'єму розплавленого припою із плакованого шару. Витрати флюсу, який руйнує оксидну плівку розплаву, складають $5...10\text{ г/м}^2$. Флюс і його залишки корозійноактивні і не потребують обов'язкового видалення.

Одним з перспективних напрямків у розвитку флюсового паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій є використання реактивних флюсів, що містять прості або подвійні фториди, наприклад, кремнію, цинку, германію, міді, срібла. При алюмотермічному процесі відновлені метали (в даному випадку кремній умовно відноситься до металів) з комплексних фторидів можуть утворюватися легкоплавкі $Al-M$ сплави з температурою нижче $580\text{ }^\circ\text{C}$ (табл.1.11).

Таблиця 1.11 – Нонваріантні реакції сплавів $Al-M$ ($M - Si, Cu, Ag, Ge, Zn$) [15]

Система	Т	Т, $^\circ\text{C}$	Реакція	Вміст, (мас.%)		Розчинність M/Al (мас.%)	
				1	2	$T_E\text{ }^\circ\text{C}$	$337\text{ }^\circ\text{C}$
$Al-Si$	E	577	$L \rightarrow Al+Si$	77,5	12,5	1,65	0,25
$Al-Ag$	E	566	$L \rightarrow Al+Ag_2Al$	30	70	55,6	7,5
$Al-Cu$	E	547	$L \rightarrow Al+CuAl_2$	66,8	33,2	5,7	1,1
$Al-Ge$	E	424	$L \rightarrow Al+Ge$	46	54	7,2	4,0
$Al-Zn$	E	382	$L \rightarrow Al+Zn$	5,5	94,5	69,5	2,5 (77)

Евтектичні сплави мають низьку температуру плавлення, що необхідно для паяння при температурі 585...610 °С. Утворені на поверхні тонкі шари з легкоплавких Al-M сплавів, за короткий час можуть легувати припій і частково розчинятися в алюмінії. Бінарні сплави алюмінію з Si, Ge, Zn мають хорошу корозійну стійкість порівняно зі сплавами в яких є мідь і срібло [14,15].

Взагалі, міжфазовий натяг поміж двох рідин А і Б знижується коли взаємна розчинність цих рідин висока [108]. Згідно теоретичних положень [109] дифузія значно зростає (коефіцієнти дифузії в рідких металах на 4-5 порядків вище чим в твердих матеріалах [110]) в умовах розтікання одної рідини в шарі другої рідини, і якщо ці рідини змішуються.

Для паяння здеформованих алюмінієвих сплавів серій 1000 та 3000 припоями системи Al-Si в якості основи реактивного флюсу найбільш прийнятні суміші сольової системи KF-AlF₃ з температурою плавлення нижче 575 ° С. В (табл. 1.12) приведені деякі характерні склади реактивних флюсів сольової системи KF-AlF₃ взяті з патентної літератури.

Таблиця 1.12 – Реактивні флюси для паяння алюмінієвих сплавів., мас. %

Суміш фторалюмінатів калію	Інші компоненти
< 80	20 ZnF ₂ , < 25(LiF, NaF, RbF, CsF, CaF ₂) [111]
60–95	+(30-55KF, 50-70 ZnF ₂), 1-5LiF [112]
99	> 1(CuF, AgF, AuF, MgF ₂ , CaF ₂ , CdF ₂ , ZnF ₂) [113]
Добавка в K ₂ SiF ₆	≤ 5 (KAlF ₄ , K ₃ AlF ₆) [114]
80-99,9	(0,1-20) M ₂ SiF ₆ , M = Cs, K, Li, Rb, (NH ₄) ₂ SiF ₆ [115]
5-100	5-95 KZnF ₃ (ZnF ₂), 5-95K ₂ SiF ₆ [116]

При паянні цинк відновлюється з флюсу, на поверхні утворюється (в результаті контактного плавлення з алюмінієм) легкоплавкий сплав, сприяє змочуванню припоєм системи Al-Si алюмінію [111, 112].

Сумарне введення добавок простих фторидів міді, срібла, магнію, кальцію, кадмію, цинку [113] із-за різного характеру взаємодії цих фторидів з алюмінієм при паянні можливо заявлене по патетним міркуванням.

Флюси на основі гексафторсилікату калію використовують для нанесення шару сплаву системи Al-Si на поверхню алюмінієвої заготовки [114]. Реактивні флюси з добавками гесафторсилікатів елементів групи IA та калій-цинк фториду ($KZnF_3$) при нагрівання вище температури $577\text{ }^\circ\text{C}$ евтектики Al-12,5Si в можуть утворювати на поверхні алюмінію легкоплавкі сплави систем Al-Si [115] і Al-Si-Zn [116].

Порошковий дріт з флюсовим осердям, який поєднує припій і флюс в певному їх співвідношенні, застосовують в процесах високотемпературного паяння в печі (як закладний елемент) та при паяння з ручною (газовий пальник) і автоматичною (MIG – процес) подачею присадки.

Відома порошкова стрічка для паяння алюмінієвих деталей [117], в якій з одного боку вдовж осі сформовано відкритий прямокутний канал шириною 30...70 % і глибиною 10...50 % відповідно до розміру стрічки, який заповнено сольовою сумішшю фторидного флюсу, температурний інтервал активності якого технологічно сумісний відповідно до взятого складу припою. Недоліком цієї порошкової стрічки є обов'язкове використання органічної в'язучої допоміжної речовини (polyalkylene carbonate), яка при високотемпературному паянні виділяє в газову фазу продукти термічного розкладу та дисперсні стажисті частинки, що негативно впливають на капілярні властивості припою та якість паяних з'єднань. Окрім цього, порошковий дріт з відкритим каналом такого поперечного перерізу складно використовувати в способах високотемпературного паяння, наприклад флюсового дугового паяння, де обов'язковим є автоматичне механічне присаджування дроту безпосередньо в місце паяння.

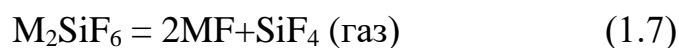
Для паяння алюмінієвих сплавів з малим вмістом магнію використовують порошковий дріт [118] склад якого вміщує оболонку з припою Al-(7...13)Si та

флюс-наповнювач з сольової евтектичної суміші фторалюмінатів калію (K_3AlF_6 , K_2AlF_5 та $KAlF_4$) з органічною в'язучою речовиною взятих в об'ємному співвідношенні флюс\припій = 60\40...10\90. Недоліком порошкового дроту є використання органічних нетермостійких в'язучих речовин (polybutene, wax, acrylic), які вказані в патенті як обов'язкові, в складі порошкової сольової суміші з флюсу-наповнювача, і які при високотемпературному паянні алюмінію в результаті термічного розпаду виділяють газові випари та димний осад в місці паяння, що негативно впливає на капілярні властивості припою при заповненні вузьких зазорів.

Загальним недоліком вищезгаданих дротів з флюсовим з неактивним флюсом-наповнювачем є те, що при паянні алюмінієвих сплавів кількість припою є незмінна і менша, порівняно з реактивним флюсом, який в результаті хімічній взаємодії сольового розплаву з алюмінієм може утворювати додаткову кількість припою, що покращує змочування і капілярні властивості припою при формуванні паяних з'єднань.

Паяння алюмінієвих конструкцій реактивними флюсами без присаджування припою дає можливість з'єднувати тонкостінні деталі шляхом утворення припою на основі алюмінію з елементами відновленими з флюсу.

Кількість утвореного припою (рідкої фази) можна регулювати вмістом окремих комплексних фторидів, композицією різних фторидів, витратами флюсу при нанесенні на поверхню паяемого алюмінієвого сплаву і температурно-часовими режимами паяння. Застосування таких хімічних сполук в складі флюсу визначається фізико-хімічними властивостями та механізми хімічних процесів, що відбуваються при їх нагріванні. Термічна дисоціація гесафторсилікатів елементів (M_2SiF_6) відбувається по реакції (1.7) [119]:



Методами високотемпературного диференціального і термографічного аналізу досліджено термічну дисоціацію гесафторсилікатів елементів M_2SiF_6 ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) and $MSiF_6$ ($M=Ca, Sr, Ba$) [119]. Сполуки Li_2SiF_6 та $MSiF_6$ ($M = Ca, Sr, Ba$) розкладаються при нагріванні до $480\text{ }^\circ\text{C}$. Гексафторсилікати калію, рубідію, цезію термостійкі до температури $630\text{ }^\circ\text{C}$, максимальна температура термічної дисоціації, ($^\circ\text{C}$): Na_2SiF_6 (630), K_2SiF_6 (790), Rb_2SiF_6 (840), Cs_2SiF_6 (760). Добавки гесафторсилікатів елементів M_2SiF_6 надають реактивні властивості (при паянні взаємодіють з алюмінієм) флюсу.

Відомий флюс [120], що містить (мас. частка,%): гексафторсилікат калію – 90...70, фторид алюмінію – 0...30. Недоліком даного флюсу є недостатня кількість утвореного алюмінієво-кремнієвого сплаву для формування паяного з'єднання, тому при паяння алюмінієвих сплавів припій попередньо наносять в вигляді тонкого шару по крайній мірі на одну із деталей.

Відомий флюс [121] для паяння алюмінію та алюмінієвих сплавів без присаджування припою, що містить (мас. частка,%): фторсилікатами металів з формулою M_2SiF_6 чи MM'_2SiF_6 , де (M – цезій, калій, літій, рубідій та амоній NH_4) – 0,1...20 як добавку до фторалюмінату $KAlF_4$. Техніка паяння алюмінієвих сплавів таким флюсом є складна, так як утворення достатньої кількості припою на поверхні алюмінію при алюмотермічному відновлення кремнію з фторсилікатів калію ускладняється одночасним проходженням кількох реакцій в вузькому інтервалі температури. Також, різна термічна стійкість і хімічна активність окремих комплексних фторсилікатів створює виділення SiF_4 в газову фазу, що призводить до виникнення неспаїв при формуванні різних типів з'єднань з вузькими капілярними зазорами.

Флюсом [122], що містить в (мас. частка,%): гексафторсилікат калію – 6...50 як добавку до суміші з фторалюмінатів калію, таких як $KAlF_4$, K_3AlF_6 та $K_2AlF_5 \cdot H_2O$ можна паяти алюмінієві сплави з малим вмістом магнію без присаджування припою. Паяння цим флюсом алюмінієвих сплавів без присаджування припою в інтервалі температур $580...605\text{ }^\circ\text{C}$, який визначений в

патенті як оптимальний, не є достатньо результативне, так як утворюється менша від можливого кількість алюмінієво-кремнієвого сплаву – припою необхідного для формування з'єднання, а процес відновлення кремнію з гексафторсилікату калію на поверхні алюмінію повністю не завершується.

Другим напрямом реалізації паяння реактивним флюсом без присаджування припою в обмеженому просторі капілярного зазору є підвищення міцності паяного з'єднання алюмінієвих сплавів шляхом легування новоутвореного сплаву (припою) металами відновленими з флюсу.

В способі паяння водна флюсуюча композиція [123], що містить флюс з фториду цинку типу $K - Zn - F$, органічну сполучну речовину та порошок кремнію в якості припійного металу. Придатні для паяння алюмінію суміші фториду калію і фториду цинку попередньо наносять в вигляді тонкого шару на паяємі поверхні деталей. Молярне співвідношення фториду калію до фториду цинку може перебувати в діапазоні приблизно 1: 1, наприклад, від 1: 1,05 до 1,05: 1.

Однак один з двох компонентів, зокрема фторид цинку, також може бути присутнім у більшому надлишку. Техніка паяння алюмінію з використанням такої композиції флюсу складна із-за низької текучості на і локальної ерозії поверхні деталей під дією рідкого сплаву $Al-Si$ утвореного при контактному плавленні часток кремнію.

Флюсуюча речовина [124], в якій як активатор використані фторид цинку чи суміш фториду цинку з фторидом цинку-калію, фторид цинку-цезію та фторалюмінатами калію використана для паяння алюмінію без присаджування припою. Така речовин мають бажаний ефект при очищенні поверхні алюмінію (особливо видаленні шарів оксиду алюмінію) під час паяння.

На даний час фазові рівноваги і фізико-хімічні властивості розплавів фторидних сольових систем з комплексними фторидами кремнію, цинку мало вивчені.

На основі аналізу літературних джерел визначені критерії вибору композиції реактивного фторидного флюсу для паяння алюмінієвих сплавів серії 1000 і 3000:

1. Реактивний флюс складається з неактивної основи (більше 50 (мас.%) і добавок простих і комплексних фторидів, елементи (метали) яких можуть відновлюватись алюмінієм і бути компонентами припою;
2. Негігроскопічні і термостійкі фторидні сполуки в складі флюсу;
3. Неактивна основа з суміші фторидів має температуру плавлення нижче температури ліквідусу припою;
4. Фторидні сполуки (добавки в основу) в складі флюсу відновлюються алюмінієм і утворюють легкоплавкий Al-M сплав, який істотно поліпшує змочування і формування припоєм з'єднання алюмінію;
5. Можливість легування металу паяного шва елементами відновленими алюмінієм зі складу фторидів;
6. Мала розчинність в воді флюсу і його залишків після паяння.

Висновки до розділу 1

1. Алюмінієві сплави знаходять широке застосування в різних галузях промисловості при виготовленні конструкцій спеціального призначення завдяки їх фізико-механічним, структурним та корозійним властивостям. Для поєднання алюмінієвих сплавів застосовують методи зварювання (аргонодугове, лазерне електроопором) та високотемпературне та низькотемпературне паяння. Паяння відноситься до широковживаних методів отримання з'єднань, а іноді є єдино можливим, завдяки збереженню вихідної структури алюмінієвих сплавів при правильному виборі параметрів процесу паяння і хімічного складу припою. Важливе значення для отримання нероз'ємних з'єднань алюмінієвих сплавів має попередня підготовка деталей та забезпечення ефекту змочування припоєм основного металу.

2. Створення умов для змочування та формування міцних з'єднань між деталями є важливою науково-технічною проблемою при паянні алюмінію, що покритий міцною та тугоплавкою оксидною плівкою. Однією з основних сучасних тенденцій високотемпературного паяння алюмінію є відмова від використання хлоридних флюсів, які вимагають ретельного видалення залишків корозійних флюсів з поверхні деталей та їх заміни на фторидні флюси, залишки яких не викликають корозійного руйнування.

3. Сфера застосування вакуумного паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій з закритими профілями в парах магнію навряд чи буде розширена. До недоліків даного методу відноситься складність обладнання та технологічного процесу паяння виробу в закритих зонах. Технології паяння алюмінію в інертній атмосфері (без флюсу) потребують високої чистоти. Дотепер вони застосовувались для виробництва деяких унікальних виробів, таких як великогабаритні теплообмінники.

4. Технологія паяння в контрольованому середовищі чистого азоту з обов'язковим використанням паяльних листів не застосовується для паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій (радарних антен, хвильоводів). Що обумовлено складною геометрією, наявністю прямолінійних і криволінійних деталей з закритими профілями, конструктивними глухими заглибленнями, нерівномірними зазорами та труднодоступними ділянками потенціальних паяних швів.

5. Спосіб паяння тонкостінної конструкції шляхом занурення в сольовий розплав корозійних хлоридно-фторидних флюсів є енергоємний, затратний і потребує застосування значної маси (від 1 до декількох тон) розплаву флюсу, підтримування стабільного хімічного складу, що впливає на температуру паяння. Випаровування хімічних сполук під час нагріву представляє загрозу для здоров'я. Окрім того, застосування такого методу потребує обов'язкового видалення залишків флюсу з виробу, що викликає забруднення токсичними

речовинами стічних вод. Утилізація флюсу і його залишків пов'язана зі значними трудозатратами та екологічними проблемами.

6. Таким чином, аналіз особливостей екологічно небезпечної технології паяння алюмінієвих тонкостінних багатоелементних конструкцій шляхом занурення в сольовий розплав, потребує створення екологічно безпечного методу отримання міцних нероз'ємних паяних з'єднань в контрольованому середовищі з застосуванням некорозійноактивних флюсів.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І АПАРАТУРА

2.1. Фізико-механічні властивості матеріалів, що використані для проведення досліджень

Одним з найважливіших критеріїв вибору матеріалів, що використовуються в даній роботі це можливість їх застосування в тонкостінних багатоелементних профільних алюмінієвих конструкціях. Дослідження виконували на зразках алюмінієвих сплавів АД1(99,3Al) і АМц(Al-1,6Mn) ГОСТ 21631-76 з низьким вмістом магнію, що призначені для виготовлення фазованих антенних решіток. В першому розділі надані фізико-механічні властивості алюмінієвих сплавів: хімічний склад сплаву АД1 (табл. 1.1) і сплаву АМц (табл. 1.2). Температура плавлення та міцність листів товщиною 0,3... 10,5 мм зі сплавів АД1 і АМц приведені в (табл. 1.3).

Для отримання флюсів використовували два методи: шляхом плавлення готових компонентів і шляхом синтезу хімічних сполук в водному розчині. При проведенні досліджень і розробленні нових реактивних флюсів, використовували наступні вихідні матеріали: сполуки (порошки, гранули) для отримання флюсу шляхом плавлення і хімічні сполуки одержані синтезом в водному розчині.

Для дослідження плавкості сумішей системи K, Al, Si /F і реактивних флюсів обрані наступні реактиви: алюміній фтористий (AlF_3), калій кислий фтористий ($KF \cdot 2H_2O$), а також високочистий калієвий кріоліт виробництва дослідного заводу ІОНХ (м. Одеса).

Фторид калію попередньо зневоднювали при температурі 250-300 °С, потім підігрівали при температурі 750-800 °С і переплавляли. Також, використовували сіль K_3SiF_7 , отриману термічним розкладанням K_2SiF_6 за відповідною методикою [125].

Термічний аналіз сумішей фторидів (KF , AlF_3 , KAlF_4 , K_3AlF_6 , K_2SiF_6 , K_3SiF_7) сольової системи K , Al , Si / F проводили в контрольованій атмосфері (в платинових тиглях) з застосуванням комп'ютерного обладнання (деріватограф Derivatograph-C фірми MOM для одночасного вимірювання TG і DTA - (Paulic-Paulic-Erdey)).

2.2. Обладнання для виготовлення флюсів.

Плавлення флюсу проводили в тиглі з дрібнокристалічного графіту марки МПГ-7 на високочастотній установці ВЧ - 65АВ (потужністю 40 кВт, робочою частотою 15-50 кГц).

Сольовий розплав заливали в кристалізатор з корозійностійкої сталі 12Х18Н10Т, який охолоджували проточною водою. Подрібнення плавнів (KAlF_4 , K_3AlF_6) (рис. 2.1) проводили на лабораторному обладнанні: шоковій дробарці ($a \leq 5$), дисковому розтирачі ($a \leq 1,5 \dots 2,0$), кульовому млині ($a \leq 0,05$).

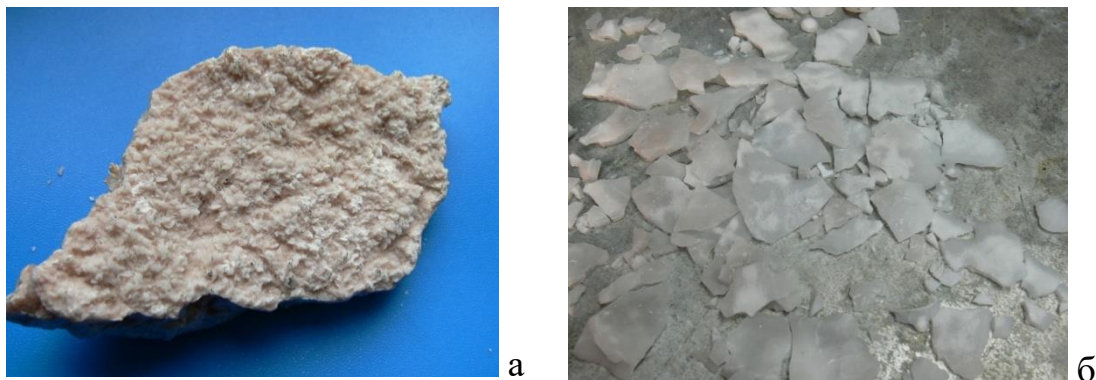


Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд закристалізованих сольових флюсів до подрібнення: а) основа плавленого флюсу KF-AlF_3 , б) пентафторсилікат калію K_3SiF_7 .

Негіроскопічні порошкові суміші реактивного флюсу (фторалюмінати калію (KAlF_4 , K_2AlF_6), гексафторсилікат калію (K_2SiF_6) та калій-цинк фторид (KZnF_3) готували шляхом змішування компонентів в блендері Waring 800S (рис. 2.2 а) з подальшим просіюванням в віброаналізаторі ВСА-1 з ситами із

корозійностійкої сталі № 004; 050, 063, 0,1 (рис. 2.2 б) до отримання рівномірного їх розподілу в дисперсному середовищі (рис.2.2 в).



Рисунок 2.2 – Подрібнювач флюсу (а), установка для просіювання флюсу (б), сита з певною фракцією просіяного флюсу (в)

Для синтезу реактивних флюсів обрані наступні реактиви: фтористоводнева кислота (48% HF), луг КОН, гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$, оксид кремнію SiO_2 , оксид цинку ZnO , дистильована вода.

Хімічний синтез основи реактивного флюсу (сполуки $KAlF_4$ і K_2SiF_6) проводили в лабораторному реакторі (з політерафторетилену), який оснащений механічним приводом з мішалкою (рис. 2. 3 а). Синтез калій-цинк фториду ($KZnF_3$) проводили в ємностях марки Р-4 з політерафторетилену (рис. 2.3 б).

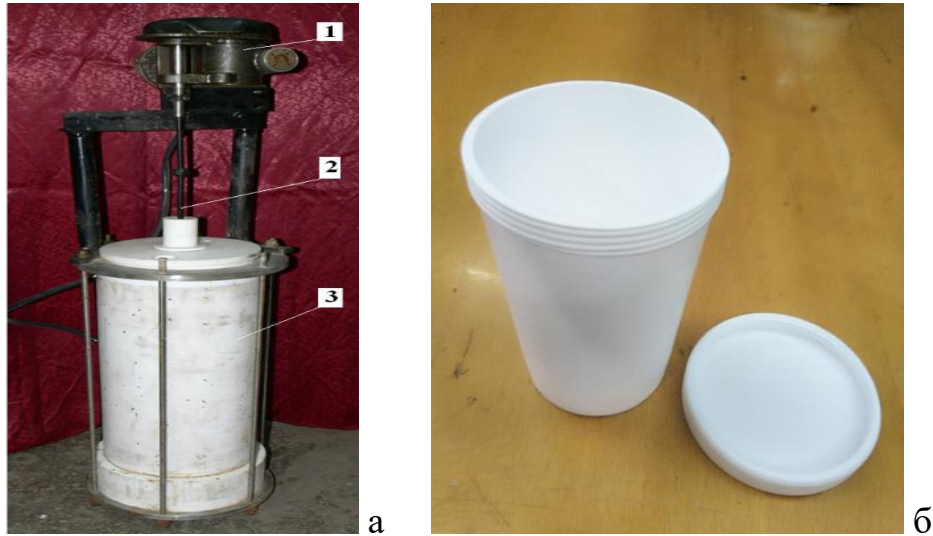


Рисунок 2.3 – Реактор для хімічного синтезу основи реактивного флюсу (а): 1 – електромеханічний привід мішалки; 2 – карданний вал; 3 – ємність з політерафторетилену; (б) ємність марки Р-4

Малорозчинні в воді осад ($KAlF_4$, K_2SiF_6) після сушки в лабораторній шафі подрібнювали в блендері Waring 800S і планетарному млині PQ-N04 Planetary Ball Mill (США) (рис.2. 4).



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд планетарного млина PQ-N04 Planetary Ball Mill (а) і контейнери з кульками з корозійностійкої сталі (б)

2.3. Апаратура і методи досліджень властивостей флюсів, структури паяних з'єднань і механічних характеристик паяних з'єднань

Температуру плавлення флюсу визначали на установці ВДТА-8М з автоматизованим вимірювальним комп'ютерним комплексом. Нагрів і охолодження наважки порошку флюсу (в платиновому тиглі) проводили в аргоні високої чистоти з контрольованою швидкістю (20 °С/хв).

Рентгеноструктурний аналіз порошку флюсу здійснювали з застосуванням дифрактометру ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні при $U = 25$ kV, $I = 25$ mA з покроковим скануванням $0,05^\circ$.

Перед паянням проводили очищення поверхні алюмінієвих зразків за такою схемою: знежирення в розчині луку, травлення в розчині кислот, промивання між операціями в воді (гарячій проточній і холодній подвійної дистиляції) (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Режими хімічної обробки алюмінієвих деталей перед паянням

п\п	Операція	Найменування (формула)	Склад розчину	T, °C	Тривалість, хв.
1	Знежирення	Натрій гідроксид (NaOH)	140...150 г/л	40-55	1-5
2	Промивання	Гаряча вода Холодна вода	-	50-55 18-25	5-10 5
3	Травлення	Азотна кислота (HNO ₃) Фтористоводнева кислота (HF)	20 об.% 2 об.%	18-25	2-5
4	Промивання	Гаряча вода Холодна вода	-	50-55 18-25	5-10 5
5	Сушіння	-	повітря	110-120	3...5

Паяння алюмінієвих зразків проводили в контрольованому середовищі (гелій, аргон високої чистоти) на установці (рис. 2.5), яка оснащена автоматизованою системою температурного нагріву і включає контролер температури марки DT-3 (Delta), термопари ХА₆₈, аналого-цифровий перетворювач Тритон 3000 і персональний комп'ютер (Fujitsu Siemens Computer).



Рисунок 2.5 – Лабораторна установка для пічного паяння в контрольованому газовому середовищі: 1 – силовий блок; 2 – температурний контролер марки DT3; 3 – термопари типу ТХА; 4 – аналого-цифровий перетворювач марки Тритон 3000; 5 – персональний комп'ютер; 6 – балон з газом; 7 – редуктор; 8 – ротаметр; 9 – крани напуску та відсічки газу

Температуру паяння визначали з точністю $\pm 1 \dots 3$ °С. Дозовану подачу захисного газу в робочу камеру здійснювали газорозподільчою системою в склад якої входить: балон з газом (6) (аргон високої чистоти з точкою роси не менше $T = -50$ °С), редуктор (7), ротаметр (8), крани напуску та відсічки газу (9) та газова арматура.

Досліджували вплив температурно-часових режимів паяння, складу флюсу і газового середовища на розтікання і формування алюмінієво-кремнієвими припоями паяних з'єднань з алюмінієвих сплавів. Площу розтікання припою досліджували за стандартною методикою.

На зразок з алюмінієвого сплаву розміром 40x40x1 мм поміщали порошковий флюс і алюмінієво-кремнієвий припій (об'ємом 64 мм³, вагою 0,17 г). На підкладку з графіту розташовану в горизонтальному положення встановлювали зразок і проводили нагрів в газовому середовищі (гелій, аргон високої чистоти, атмосферне повітря). Площу розтікання припою після кристалізації обраховували з застосуванням програми «Компас». Середнє значення площі розтікання припою, згідно ГОСТ 4784-97, визначали за результатами обрахування шести зразків для кожного складу флюсу при однакових температурно-часових параметрах. Також визначали вплив способів очищення (режими: А – знежирення (15% NaOH, T= 55...65 ° C, τ =1...2 хв.), травлення (20 об. % HNO₃ + 2 об.% HF, 18-20 ° C, τ = 30 с); Б – знежирення (15% NaOH, T= 65 ° C, τ =1...3 хв.); В – механічне зачищення, знежирення в розчині Alu-STAR EXTRA (BIO-CHEM, Німеччина [126]) поверхні алюмінієвих зразків на площу розтікання припою.

Заповнення припоєм горизонтального зазору згідно стандартної методики визначали на поперечних перерізах паяних зразків. Використовували складений з двох пластин зразок: верхня пластина розміром 20x15x1 мм встановлювалась на нижню пластину розміром 40x40x1 мм з горизонтальним зазором (0,05...0,1 мм). Наважки з припою об'ємом 120 % і реактивного флюсу (150 %) від розрахункового об'єму зазору встановлювали близько краю верхньої пластини. Ступінь заповнення зазору досліджували на поперечному перерізі паяного зразка. Коефіцієнт заповнення зазору визначали як середню величину від трьох замірів. Розроблений порошковий дріт з реактивним флюсом-наповнювачем [127] має трубчасту конструкцію (форму поперечного перерізу) оболонки з

алюмінієвого припою (Рис. 2. 6) і може використовуватись в якості присадки при пічному паянні ремонті дефектних ділянок.

Критерієм якісного паяння алюмінію порошковим дротом з реактивним флюсом-наповнювачем є реальна довжина (L) паяного з'єднання, одержаного в результаті заповнення припоєм (3) попередньо встановленого за допомогою упору (6) нерівномірного зазору між вертикальною (5) і горизонтальною (4) пластинами таврового зразка (рис. 2.6 б), при використанні наважки, яка вміщує однакову кількість – 0,02 г металу оболонки і, відповідно, різну кількість реактивного флюсу-наповнювача.

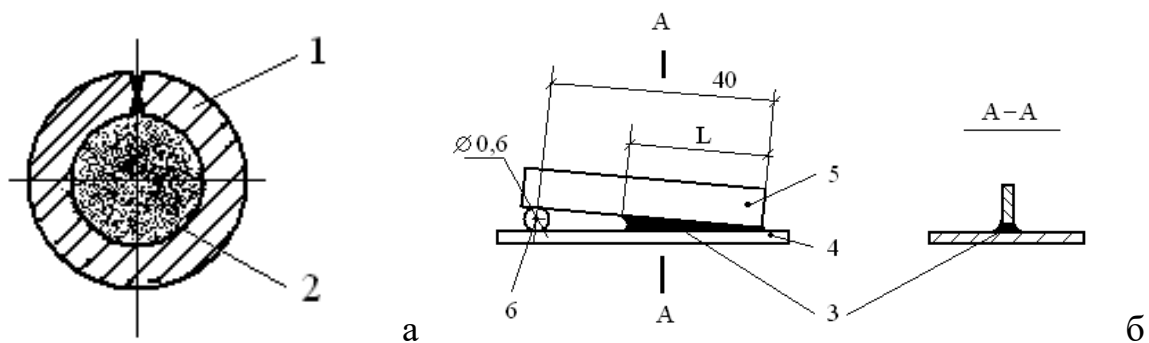


Рисунок 2.6 – Поперечний перетин порошкового дроту (а): 1 – трубчаста оболонка з алюмінієвого припою; 2 – реактивний флюс-наповнювач; зовнішній вид паяного зразка (б): 3 – припій, 4 – верхня пластина розміром 45x5x1 мм, 5 – нижня пластина розміром 40x30x1 мм, 6 – упор-циліндр діаметром 0,6 мм довжиною 10 мм.

Масове співвідношення реактивного флюсу-наповнювача до металу оболонки порошкового дроту в наважці відповідає встановленим межам. Для кожного складу порошкового дроту за одержаними результатами вираховували середнє значення довжини паяного з'єднання на базі шести зразків. Пічне реактивно-флюсове паяння макетних зразків (рис. 2. 7) з алюмінієвого сплаву АМц (Al-1.6Mn) з припоєм Al-12Si та без присаджування припою проведено в даній лабораторній установці в середовищі аргону високої чистоти.

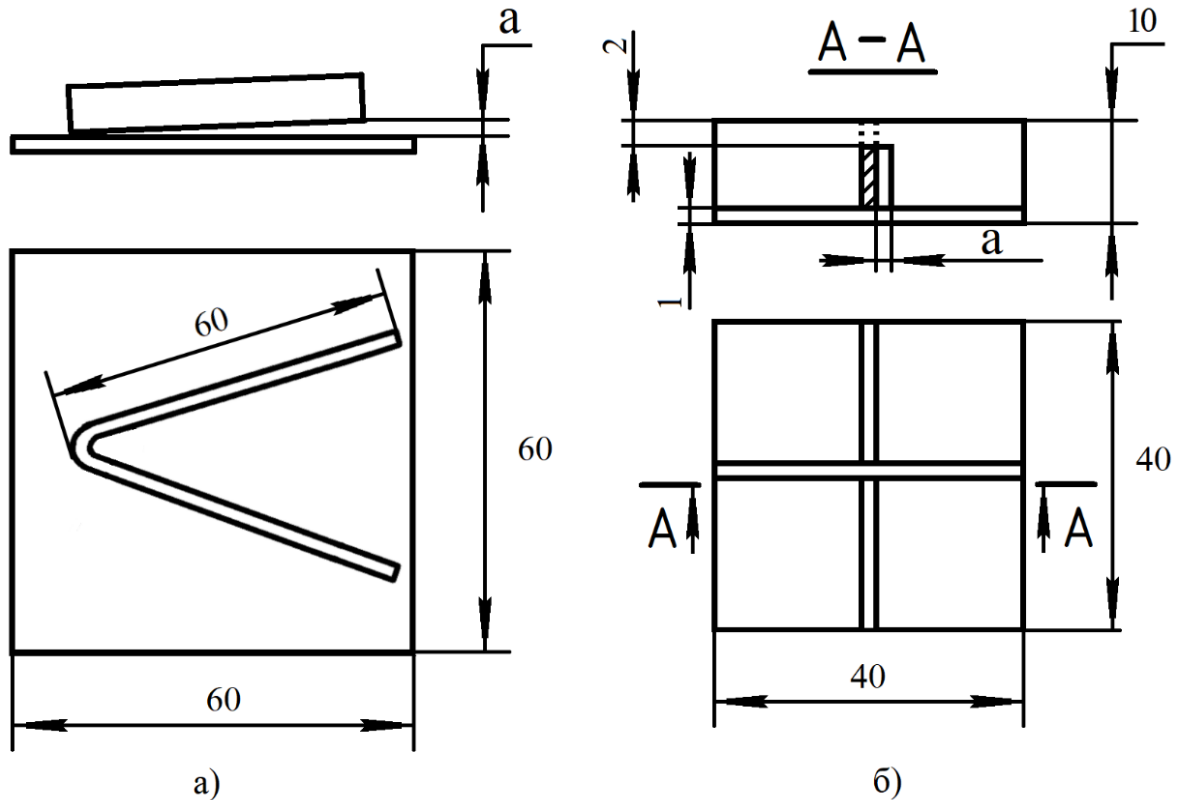


Рисунок 2.7 – Ескізи макетних зразків з алюмінієвого сплаву товщиною 1 мм з горизонтальним (а) та вертикальним (б) зазорами

На поверхню деталей в місці паяння наносили суспензію реактивного флюсу. Склад суспензії: частинки флюсу розподілені в розчині (об. %): 75 етиловий спирт; 24,5 дистильована вода; 0,5 – гліцерин. При приготуванні суспензії використовували матеріали, що хімічно неактивні до складових флюсу (поліетилен, фторопласт та інше). В експериментах застосовували наважки припою складу Al-12Si з силумінової стрічки товщиною 0,4 мм.

Після нанесення припою і флюсу складені макетні зразки просушували при температурі 280...300 °С протягом 5 хв. до повного видалення вологи з флюсу.

Вплив вмісту компонентів на технологічні властивості реактивного флюсу [128, 129] визначали шляхом паяння зразка без присаджування припою. Для оцінки паяння алюмінієвих сплавів без присаджування припою запропоновано зразок в вигляді циліндричного кільця 1 виготовлений з алюмінієвої стрічки з поперечним перерізом 12 x 1 мм на зовнішній поверхні

якого розміщені два витки дроту 2 діаметром $1 \pm 0,01$ мм з того ж матеріалу та нанесено наважки флюсу 3 (рис. 2. 8 а).

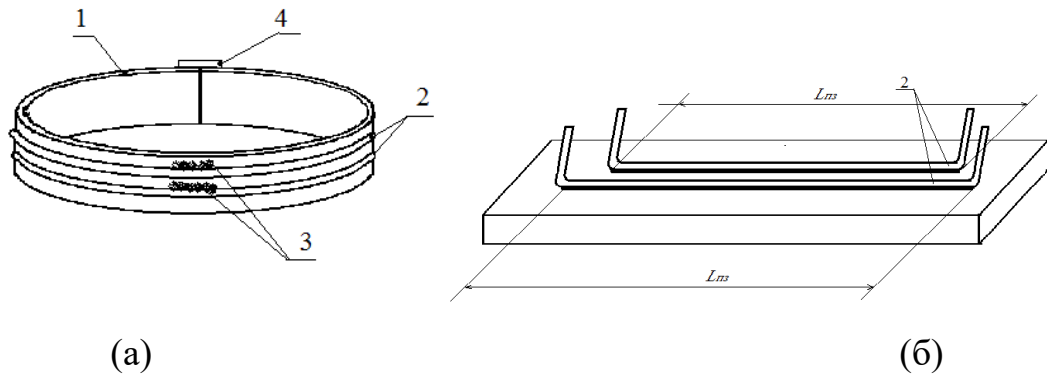


Рисунок 2.8 – Алюмінієвий зразок до (а) і після паяння (б)

Критерієм якісного паяння алюмінію реактивним флюсом без присаджування припою є реальна довжина ($L_{пз}$) паяного з'єднання між дротом і стрічкою. При складанні алюмінієвого зразка між дротом(ми) та зовнішньою циліндричною поверхнею кільця за допомогою механічного затискача 4 створювали постійний фізичний контакт (нульовий зазор) на відрізку довжиною не менше 130 мм. Маса флюсу в наважці становила $0,01 \pm 0,001$ г. Розчин з 1 об.% гліцерину і 99 об.% дистильованої води використовували як побічну речовину для компактного нанесення наважки флюсу в місці діаметрально протилежному розрізу кільця. Видалення вологи з наважки флюсу здійснювали при сублімаційному висушуванні при температурі 200...260 °С.

Паяння реактивним флюсом алюмінієвого зразка без присаджування припою проводили на горизонтальній підкладці в атмосфері захисного газу – азоту з точкою роси – 40 °С з витримкою 60 с при визначеній температурі, наприклад, температурі 600...605°С. Реальна швидкість нагрівання алюмінієвого зразка від початку плавлення флюсу до досягнення температури паяння становила 3...5 °С/с. Довжину ($L_{пз}$) паяного з'єднання окремого дроту зі стрічкою визначали на попередньо розігнутій та приведеній до плоского стану стрічці (рис. 2.9 б).

Знімки зразків до і після паяння отримували за допомогою сканера або цифрової камери Panasonic FZ-30 (Японія). Розрахунки енергії Гіббса хімічних реакцій проводили за допомогою програми HSC Chemistry 6.0.

Металографічні дослідження мікроструктури паяних з'єднань проводили з застосуванням оптичного НЕОФОТ-32 і скануючого растрового електронного (CAMSCAN, TescanMira 3 LMU) мікроскопів.

Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз залишків флюсу після паяння та окремих ділянок (фаз) паяного з'єднання проводили за допомогою енергодисперсійного спектрометра Oxford Instruments X-max 80 mm² з програмним пакетом INCA.

Міцність паяних з'єднань визначали при короткочасному випробовуванні на розрив насувних зразків (рис. 2.9, табл. 2.2) типу IV згідно ГОСТ 28830-97 (ІСО 51850-85) з використанням розривної машини Р-5 (максимальна сила навантаження 50 кН).

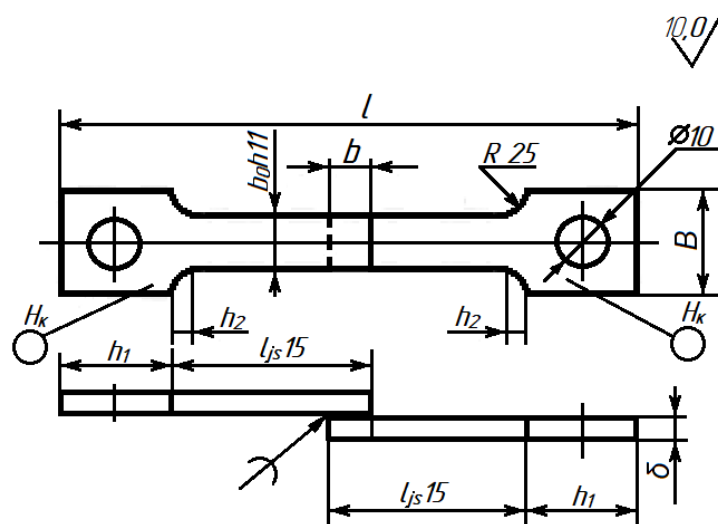


Рисунок 2.9 – Креслення алюмінієвого плоского зразка тип IV

Таблиця 2.2 – Розмір (мм) алюмінієвий плоский зразок тип IV

Товщина матеріалу (δ)	B	b_0	b_1	h	l
1,0	25	15	30	10	25

Швидкість навантаження при випробуваннях в умовах кімнатної температури не перевищувала 1 мм/хв. Межа міцності на зріз $\tau_{зр}$, (МПа) розраховують по формулі (2.1),

$$\tau_{зр} = \frac{P_{max}}{F_n} \quad (2.1)$$

де, P_{max} максимальне навантаження при руйнуванні зразку, Н; F_n площа паяного шву, мм².

Корозійну стійкість розроблених флюсів визначали крапельним експрес-методом згідно з ГОСТ 9.914-91 (ЕСЗКС) шляхом вимірювання потенціалу корозії в розчині 3 % NaCl. Потенціали вимірювали на поверхні припою (або флюсу) та на алюмінієвій підкладці відносно насиченого хлоридсрібного електроду упродовж 30 хв за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1. Схему випробувального стенду наведено на рис. 2.10

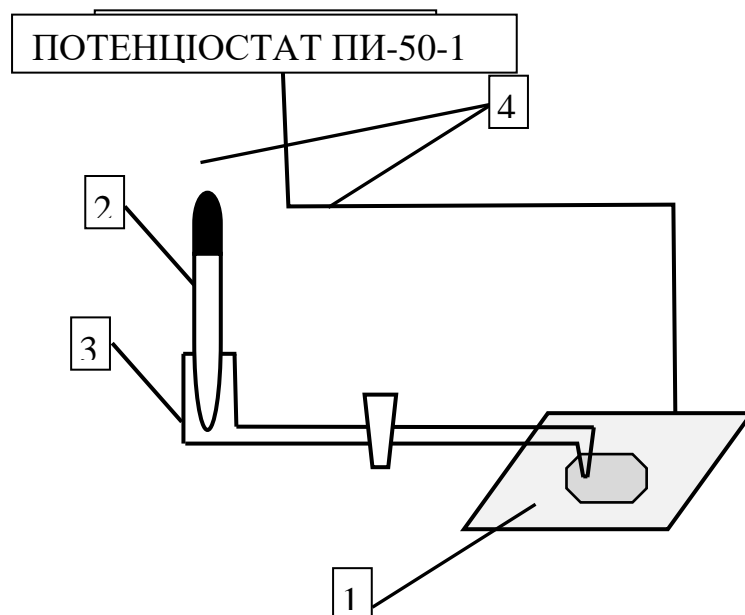


Рис. 2. 10 – Схема лабораторної установки для вимірювання потенціалів під каплею: 1 – дослідний зразок з наплавленим шаром флюсу або припою; 2 – ключ електролітичний; 3 – електрод порівняння; 4 – струмовідводи.

Висновки до розділу 2

1. Для проведення досліджень виготовляли експериментальні реактивні фторидні флюси двома методами: шляхом плавлення і синтезу. З метою отримання однорідної дисперсної порошкової суміші застосовували планетарний млин (шаровий подрібнювач) і подальше просіювання в віброаналізаторі ВСА-1.

2. Для визначення температурного інтервалу плавлення застосовували установку високотемпературного диференційного термічного аналізу ВДТА-8М. Нагрів і охолодження порошкового флюсу (в платиновому тиглі) проводили в середовищі аргону високої чистоти.

3. Мікроструктуру паяних з'єднань досліджували з застосуванням оптичної і електронної растрової скануючої мікроскопії (НЕОФОТ-32 і скануючого растрового електронного CAMSCAN, TescanMira 3 LMU) мікроскопів. Розподіл легуючих елементів в окремих ділянках шва визначали з застосуванням енергодисперсійного спектрометра.

4. Паяння зразків проводили в лабораторній установці, що призначена для пічного паяння в контрольованому газовому середовищі. Міцність паяних насувних з'єднань визначали при кімнатній температурі короткочасному випробовуванні на розрив з використанням розривної машини Р-5.

5. Корозійну стійкість визначали крапельним експрес-методом шляхом вимірювання потенціалу корозії в розчині 3 % NaCl на поверхні алюмінію, припою (або флюсу) відносно насиченого хлоридсрібного електроду з застосуванням потенціостату ПИ-50-1.1.

РОЗДІЛ 3

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ВИГОТОВЛЕННЯ РЕАКТИВНИХ ФЛЮСІВ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розрахунки енергії Гіббса хімічних реакцій в системах Al_2O_3 -фторид, Al - фторид дають уявлення про склад сполук (реагентів, продуктів реакції), які задіяні в хімічному перетворенні. Вперше проведено дослідження плавкості і хімічної взаємодії в сольовій системі K, Al, Si / F, яка є базовою для розробки реактивних флюсів. Виготовлені плавлені і синтезовані реактивні флюси та визначена їх температура плавлення і фазовий склад.

3.1 Термодинамічне обґрунтування особливостей хімічної взаємодії в системах Al_2O_3 -фторид, Al- фторид

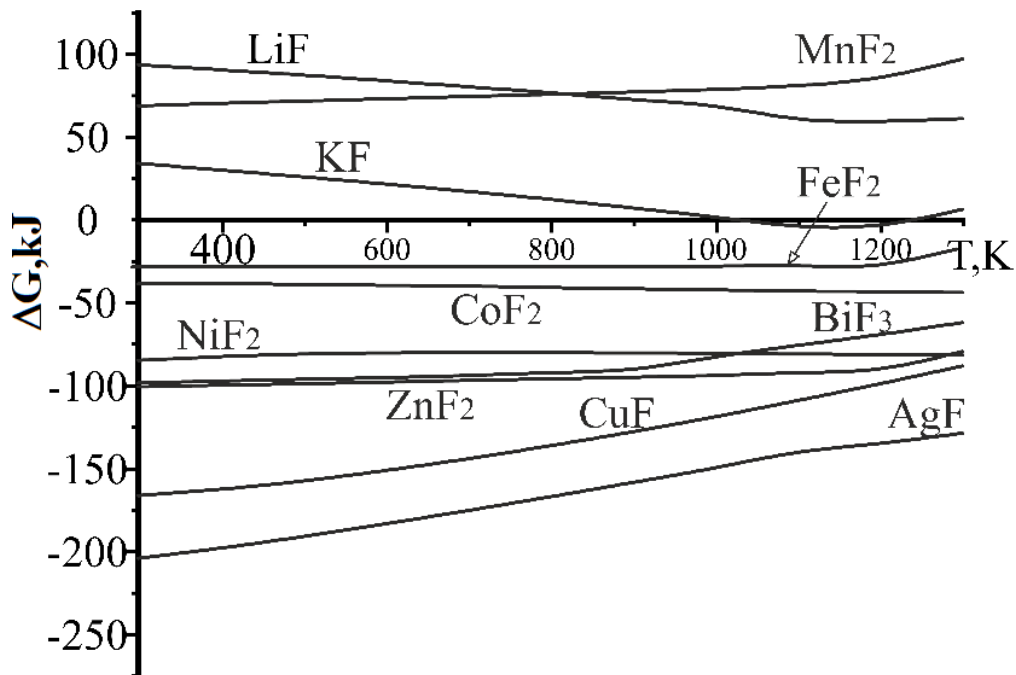
Температурний інтервал активності фторидних сполук при взаємодії з оксидом Al_2O_3 і алюмінієм визначається за зміною вільної енергії Гіббса. Ентропійний метод розрахунку енергії Гіббса (ΔG) для стандартного стану згідно формули (3.1) [130]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (3.1)$$

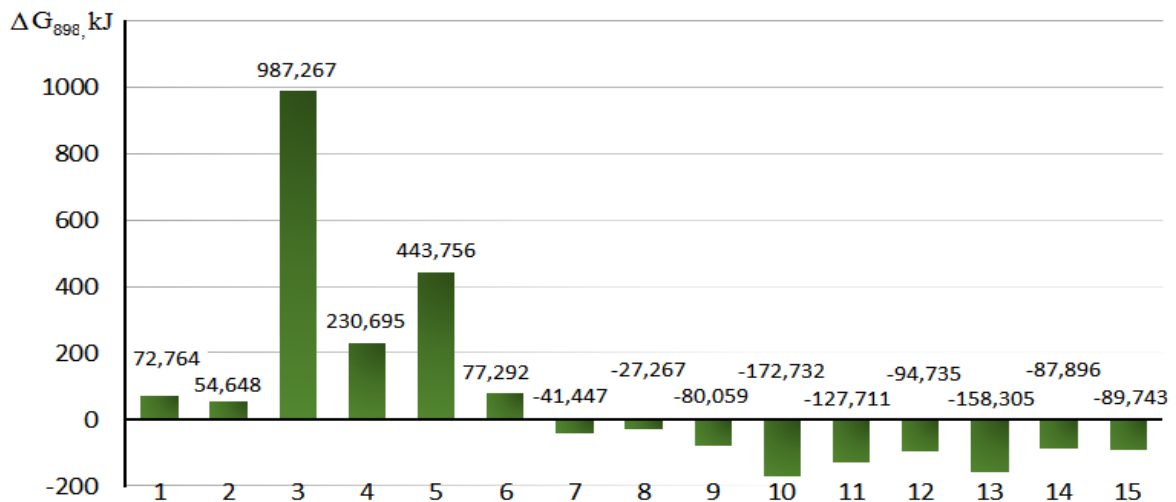
де, Δ означає різницю відповідних величин для продуктів реакції і реагентів. При розрахунках енергії Гіббса враховуються величини утворення реагентів і продуктів реакції (2): ентальпій; ентропій і теплоємностей в залежності від температури:

$$\Delta G(T) = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C(T)dT - \int_{298}^T \Delta C(T) \frac{dT}{T} \quad (3.2)$$

Результати розрахунків енергії Гіббса хімічних реакцій в системі Al_2O_3 -фторид представлені на (рис. 3.1 а, б, рис. 3. 2 а, б).



a)



б)

Рисунок 3.1 – Характер зміни енергії Гіббса (ΔG) хімічних реакцій в системі Al_2O_3 – простий фторид (MF_n) (а); ($\Delta G_{898 \text{ K}}$) при температурі паяння (б). Хімічні реакції: 1 – $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{LiF} = \text{Li}_3\text{AlF}_6 + 3\text{LiAlO}_2$, 2 – $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{KF} = 3\text{KAlO}_2 + \text{K}_3\text{AlF}_6$, 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{RbF} = 3\text{Rb}_2\text{O} + 2\text{AlF}_3$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MgF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{MgO}$, 5 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{CaO}$, 6 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MnF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{MnO}$, 7 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CoF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{CoO}$, 8 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{FeF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{FeO}$, 9 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{NiF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{NiO}$, 10 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CuF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{CuO}$, 11 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CuF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{Cu}_2\text{O}$, 12 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{ZnF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{ZnO}$, 13 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{AgF} = 2\text{AlF}_3 + 3\text{Ag}_2\text{O}$, 14 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SnF}_2 = 2\text{AlF}_3 + 3\text{SnO}$, 15 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{BiF}_3 = 2\text{AlF}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$.

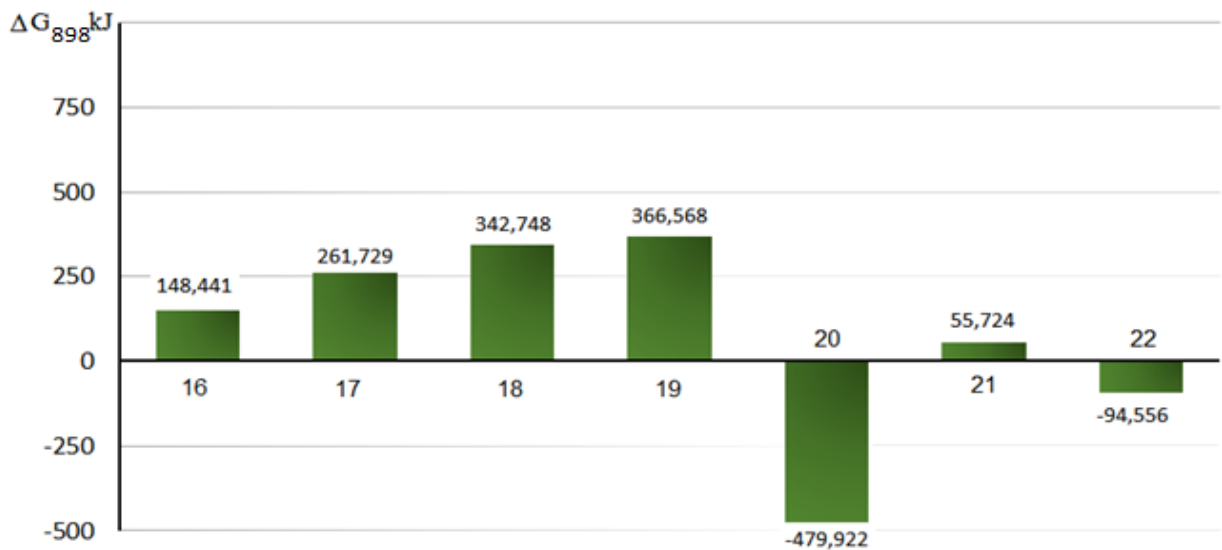
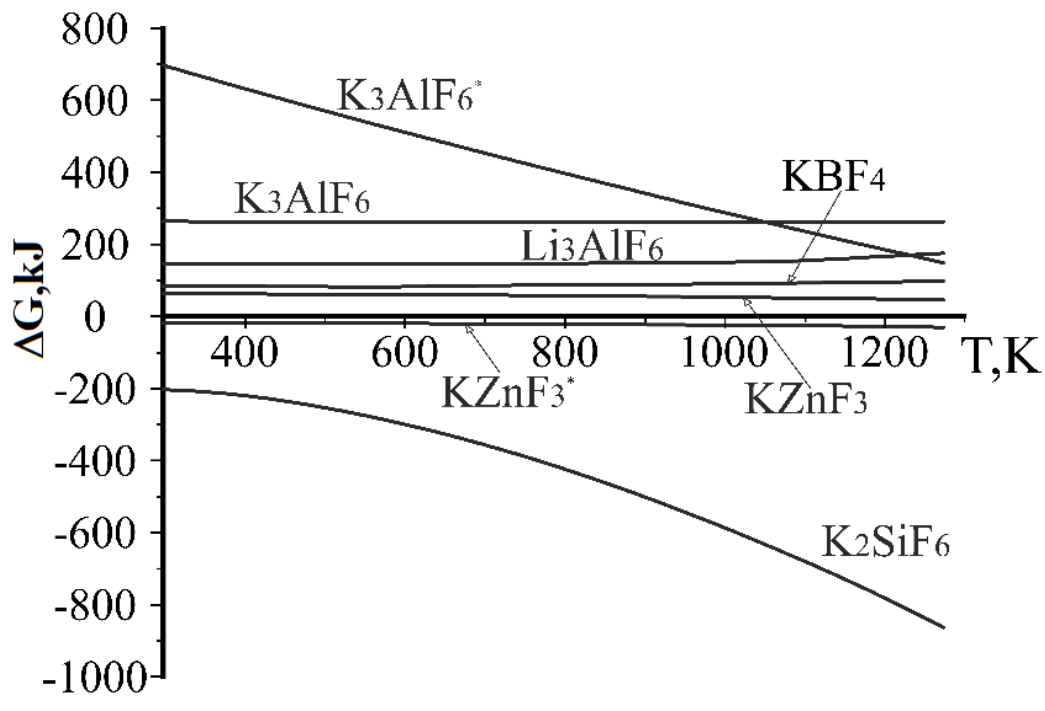
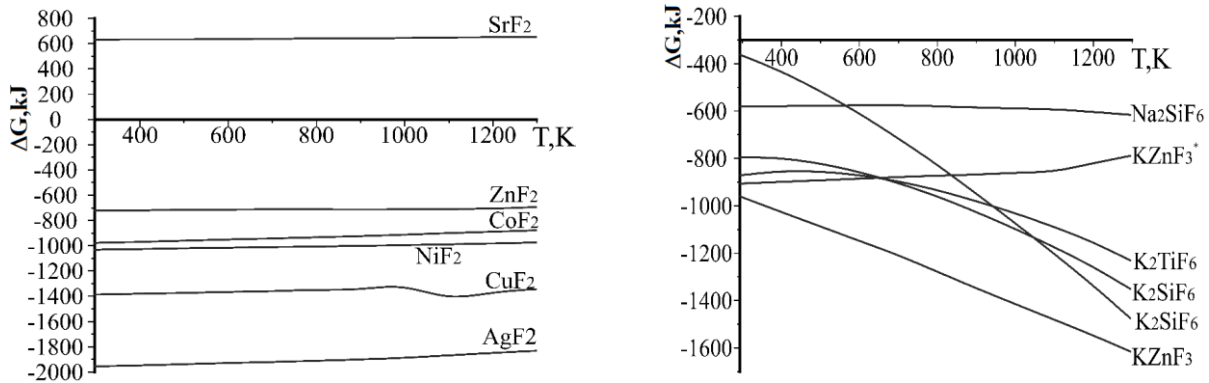


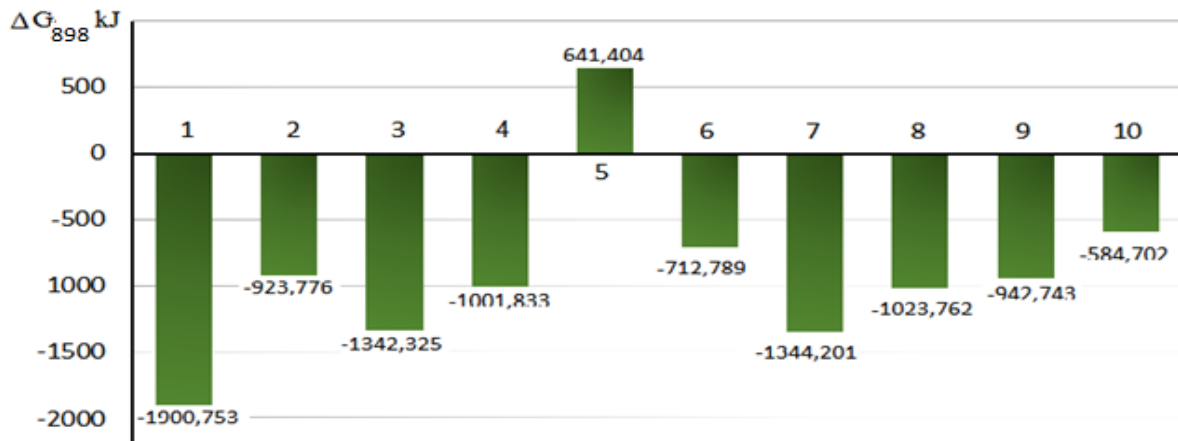
Рисунок 3.2 – Характер зміни енергії Гіббса (ΔG) хімічних реакцій в системі Al_2O_3 -фторид комплексний ($\text{M}_1\text{M}_2\text{F}_n$) – (а), (ΔG_{898} , к) при температурі паяння (б). Хімічні реакції: 16- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_3\text{AlF}_6 = 3\text{LiAlO}_2 + 2\text{AlF}_3$, 17- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_3\text{AlF}_6 = 3\text{KAlO}_2 + 2\text{AlF}_3$, 18- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_3\text{AlF}_6 = 3\text{KAlO}_2 + 3\text{KAlF}_4(\text{g})$, 19 - $7\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{KBF}_4 = 6\text{KAlO}_2 + 8\text{AlF}_3 + 3\text{B}_2\text{O}_3$, 20- $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{SiF}_6 = 2\text{K}_3\text{AlF}_6 + 2\text{AlF}_3 + 3\text{SiO}_2$, 21- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{KZnF}_3 = \text{KAlO}_2 + \text{AlF}_3 + \text{ZnO}$, 22- $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{KZnF}_3 = \text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{AlF}_3 + 3\text{ZnO}$.

На основі розрахунків енергії Гіббса (ΔG) встановлена особливість проходження хімічних реакцій в системі Al – фторид (MF_n); фторид комплексний ($M_1M_2F_n$) (рис. 3.3 а, б, в).



а)

б)



в)

Рисунок 3.3 – Характер зміни енергії Гіббса (ΔG) хімічних реакцій в системі Al– фторид (MF_n) (а); Al – фторид комплексний ($M_1M_2F_n$) (б); (ΔG_{898} , к) при температурі паяння (в). Хімічні реакції: 1– $2Al + 3AgF_2 = 2AlF_3 + 3Ag$, 2– $2Al + 3CoF_2 = 2AlF_3 + 3Co$, 3 – $2Al + 3CuF_2 = 2AlF_3 + 3Cu$, 4 – $2Al + 3NiF_2 = 2AlF_3 + 3Ni$, 5 – $2Al + 3SrF_2 = 2AlF_3 + 3Sr$, 6 – $2Al + 3ZnF_2 = 2AlF_3 + 3Zn$, 7 – $4Al + 6KZnF_3 = 6Zn + 3KAlF_4(g) + K_3AlF_6$, 8 – $4Al + 3K_2SiF_6 = 2K_3AlF_6 + 2AlF_3 + 3Si$, 9 – $4Al + 3K_2SiF_6 = 3KAlF_4(g) + K_3AlF_6 + 3Si$, 10 – $2Al + 3KZnF_3 = 2AlF_3 + 3KF + 3Zn$

На основі розрахунків встановлені термодинамічні умови (ΔG) проходження хімічних реакцій в системах Al_2O_3 – фториди, Al - фториди для температури паяння $T = 898^\circ K$ (в ряду зниження реакційної активності):

- 1) дифторид(и) срібла, міді, цинку, вісмуту, нікелю, кобальту і комплексні фториди кремнію (K_2SiF_6) і цинку ($KZnF_3$) сприяють руйнуванню оксиду алюмінію;
- 2) дифторид(и) срібла, міді, нікелю, кобальту, цинку в алюмотермічного процесі можуть відновлюватись до металів;
- 3) комплексні фториди $KZnF_3$, K_2SiF_6 , K_2TiF_6 в алюмотермічного процесі можуть відновлюватись до металів.

Гексафторсілікат калію (K_2SiF_6) виконує дві функції: реакція (1) - сприяє руйнуванню оксиду Al_2O_3 (рис. 3.4 а), реакція (2) - при його взаємодії з алюмінієм можливе алюмотермічне відновлення кремнію в складі подвійного фториду. Рівновага обох процесів практично повністю зміщена в бік продуктів взаємодії.

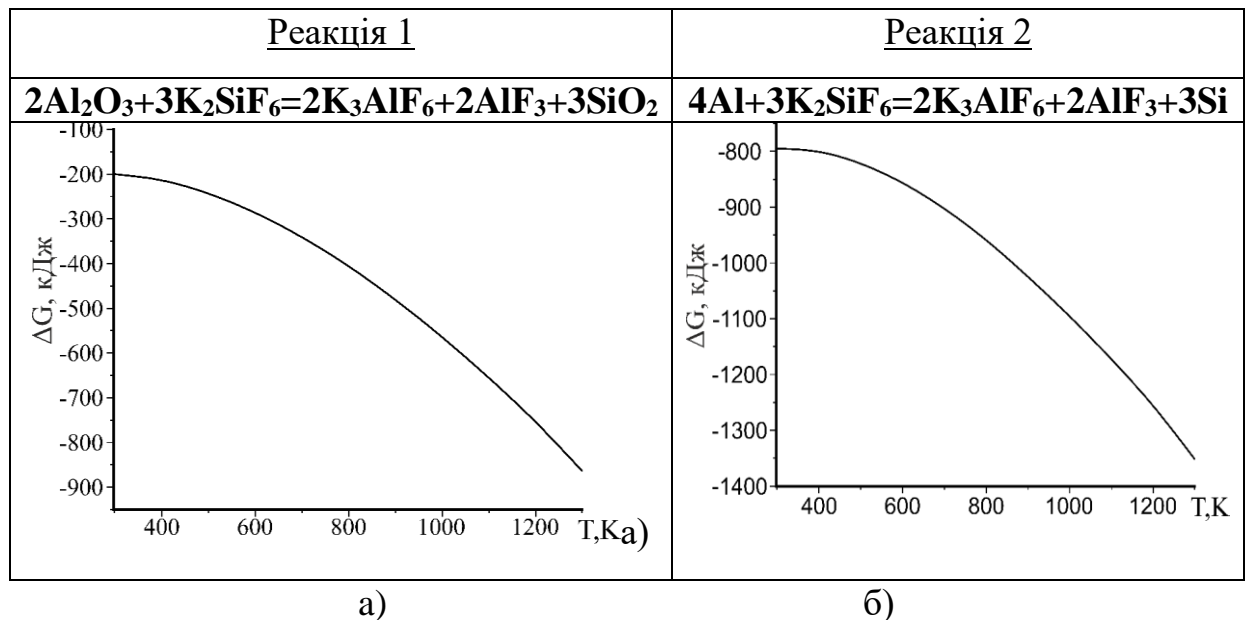
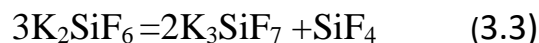


Рисунок 3. 4 – Зміна величини енергії Гіббса (ΔG) хімічних реакцій в системі оксид алюмінію – K_2SiF_6 – (а), алюміній- K_2SiF_6 – (б).

Алюмотермічний процес відновлення кремнію з сольового розплаву (фторидного флюсу) вище температури евтектики ($T_{\text{евт.}} = 577 \text{ }^\circ\text{C}$) створює можливість контактного плавлення з утворенням на поверхні алюмінію легкоплавкого алюмінієво-кремнієвого сплаву, який покращує змочування припоями алюмінію та може самостійно виконувати функцію припою.

3.2 Дослідження плавкості і хімічної взаємодії в сольовій системі K, Al, Si /F.

Фізико-хімічні властивості розплавів, що містять фториди калію, алюмінію і кремнію вивчені мало. Подвійна система KF-AlF₃ досліджена рядом авторів [98-100]. Показано, що в ній утворюється сполука - калієвий кріоліт K₃AlF₆, який конгруентно плавиться, а також сполука KAlF₄ яка плавиться інконгруентно. За даними різних авторів, температура плавлення калієвого кріоліту і перитектичного перетворення знаходяться в межах 980-1025 і 575-580 °C відповідно. Для евтектичних сумішей наводяться склади 6.8-7.5 і 45% (мол.) AlF₃ і температури плавлення 820-840 і 560-570 ° C відповідно. Сполука, аналогічна хиоліту Na₅Al₃F₁₄, в даній системі не утворюється. Подвійна система KF-K₂SiF₆ вивчалася в роботі [131]. Сполука K₂SiF₆ плавиться з розкладанням по реакції (3.3):



Продукт реакції (3.1), гептафторсілікат калію, більш термічно стабільний і плавиться конгруентно при температурі 860 °C. Евтектика містить 79,1% (мас.) K₂SiF₆ і плавиться при температурі 769 °C. Відомо, що фторид алюмінію при підвищеній температурі розкладає деякі комплексні фториди з утворенням більш міцного кріолітового комплексу з виділенням летючих простих фторидів в газову фазу [132]. Така реакція, зокрема, використовується в одному з сольових складів для очищення алюмінієвих сплавів методом дегазації [133, 134].

Тому в даній системі можна очікувати хімічну взаємодію за реакцією (3.4)



Досліджено хімічну взаємодію і плавкість сумішей частини потрібної системи К, А1, Si/F [135, 136], обмеженою трикутником KF-K₂SiF₆-AlF₃ (рис. 3.5, табл. 3.1).

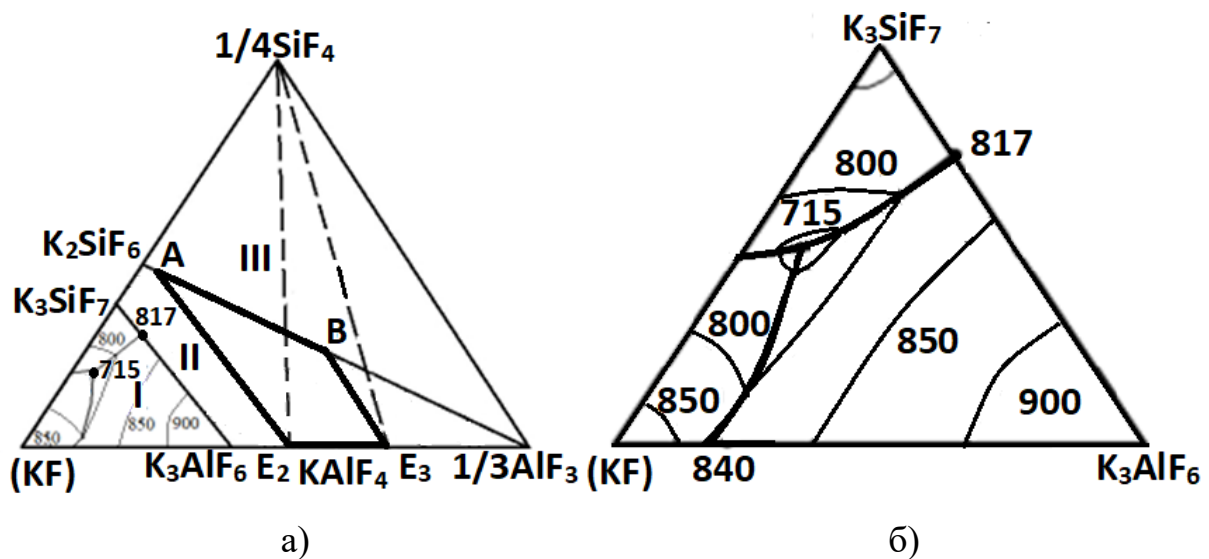


Рисунок 3.5 – Сольова система К, А1, Si /F (а), область KF-K₂SiF₇-K₃AlF₆ в більшому масштабі (б)

Таблиця 3.1 – Області сольової системи К, А1, Si/F

Ділянка	область	Стан
I	KF-K ₃ SiF ₇ -K ₃ AlF ₆ KF(28)-K ₃ SiF ₇ (10)-K ₃ AlF ₆ (62), T _{евт} =715°C	стійкий
II	K ₃ AlF ₆ -K ₃ SiF ₇ -K ₂ SiF ₆ -AlF ₃	метастабільний (перехід кремнію в газову фазу в вигляді SiF ₄)
III	AlF ₃ -K ₂ SiF ₆ -SiF ₄	нестійкий

Проведені експерименти показали, що при надлишку фториду алюмінію (щодо стехіометрії криоліту) при нагріванні відбувається взаємодія, що супроводжується суттєвою втратою маси. Взаємодія починається при

температурі близько 550 °С, досягає максимальної швидкості при температурі 580-590 °С і супроводжується значним поглинанням теплоти.

Вивчені кількісні показники втрати маси стосовно складів, що належать до сумішей в межах концентраційного трикутника K_3SiF_7 - K_3AlF_6 - AlF_3 . Отримані дані (рис. 3.6, 3,7) щодо втрати маси у вигляді відповідної залежності показують, що взаємодія протікає до повного вироблення надмірного фториду алюмінію з утворенням кінцевих продуктів SiF_4 і K_3AlF_6 , за реакцією (3.5):

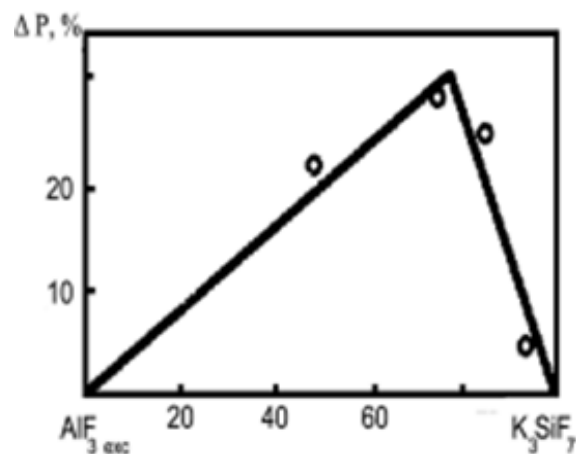


Рисунок 3.6 – Розрахункова (пряма) по реакції (3.5) і фактична (точки) втрати маси сумішей ($0.44 AlF_3 + 0.56 K_3SiF_7$)

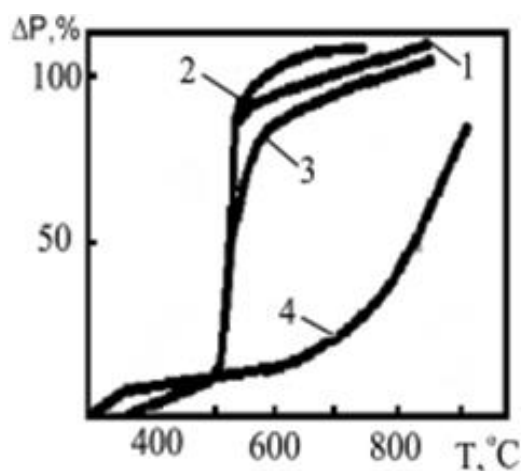


Рисунок 3.7 – Ступінь протікання реакції (3) в сумішах (рис. 3.6) при вмісті K_3SiF_7 % (мас): 1 - 3; 2 - 54.5; 3 - 73.1; 4 - 88. Швидкість нагріву 12 °С / хв.

Кінетика реакції (3.5) залежить від складу суміші $K_3AlF_6-AlF_3-K_3SiF_7$. При надлишку або при незначній недостатці фториду алюмінію щодо стехіометрії реакції (3.5) процес протікає без істотних ускладнень і практично закінчується при температурі 600-650 ° С (рис. 3.6). Якщо ж у великому надлишку знаходиться сіль K_3SiF_7 , реакція протікає більш повільно за умов більш високих температур (рис. 3.7, крива 4). Можна припустити, що така закономірність обумовлена тим, що для протікання реакції (3.5) необхідно попереднє утворення рідкої фази в системі, наприклад, евтектики $K_3AlF_6-KAlF_4$.

Таким чином, в потрійній системі $KF-AlF_3-K_3SiF_7$ будь-які суміші, що містять надлишковий щодо стехіометрії K_3AlF_6 фторид алюмінію, нестійкі і при розплавленні під часом перетворюються в двокомпонентні системи $K_3AlF_6-AlF_3$ (при надлишку AlF_3) або $K_3AlF_6-K_3SiF_7$. Іншими словами, в даній системі стабільні суміші знаходяться в межах трикутника $KF-K_3SiF_7-K_3AlF_6$. Нами вивчена діаграма плавкості даної потрійної системи. Подвійна система $K_3SiF_7-K_3AlF_6$, вивчена методом ДТА по кривим охолодження, які записувалися на дериватографі. Отримані дані (рис. 3.8) показують, що система відноситься до простої евтектичної. Евтектика містить 19 % (мол.) K_3AlF_6 (18 % мас.) і плавиться при температурі 817 °С (рис. 3.8).

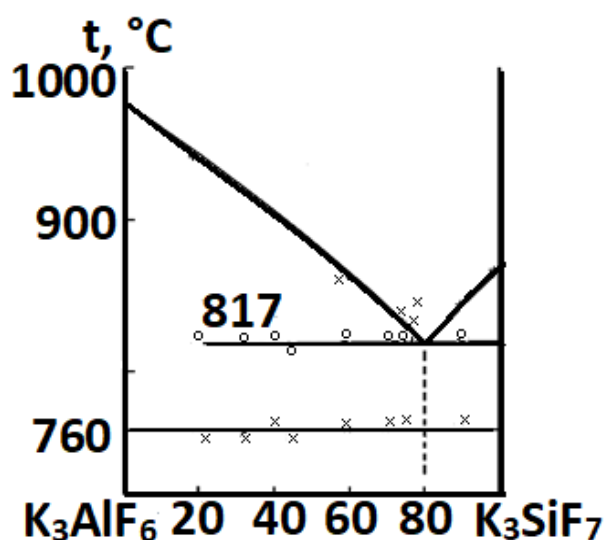


Рисунок 3.8 – Евтектика (% мас.) 19 K_3AlF_6 – K_3SiF_7 ($T_{пл.} = 817$ °С)

При температурі 760 °С протікає поліморфне перетворення в твердій фазі (K_3SiF_7). Потрійна система побудована за даними вивчення чотирьох розрізів методом візуально-політермічного аналізу. Вона також відноситься до простого евтектичного типу (рис. 3.5 б). Температура плавлення евтектики, уточнена методом ДТА, дорівнює 715 °С; склад, % (мас): K_3AlF_6 - 10; K_3SiF_7 - 62; KF - 28. Основну частину концентраційного трикутника займає поле кристалізації гексафторалюмінату калію. Розплави термічно стабільні. Таким чином, стійкі сольові суміші потрійної системи K, Al, Si/F обмежуються тільки трикутником складів KF- K_3AlF_6 - K_3SiF_7 . В інших областях діаграми сольові суміші при розплавленні виділяють в газову фазу тетрафторид кремнію, утворюючи, в кінцевому підсумку, подвійні суміші K_3AlF_6 - K_3SiF_7 або K_3AlF_6 - AlF_3 (в залежності від вихідного складу).

На основі проведених досліджень встановлено, що стабільні склади дослідженої системи знаходяться в межах концентраційного трикутника KF- K_3AlF_6 - K_3SiF_7 . Дана система відноситься до евтектичної. Потрійна евтектика (% мас.) KF(28) - K_3AlF_6 - K_3SiF_7 (62) плавиться при температурі 715 °С. Подвійна евтектика K_3AlF_6 - K_3SiF_7 має температуру плавлення 817 °С. У розплавах, що не відносяться до зазначеного трикутника, протікає хімічна взаємодія з переходом кремнію в газову фазу у вигляді SiF_4 . Цей факт необхідно враховувати при практичному використанні сольових сумішей, наприклад, в якості флюсів для паяння алюмінію.

3.3 Процес виготовлення реактивних флюсів сольової системи K,Al,Si/F

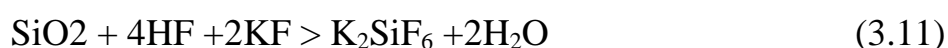
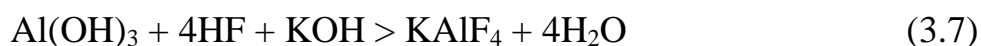
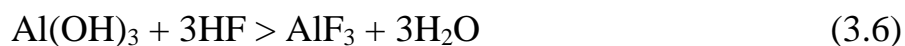
Фторидні реактивні флюси сольової системи K,Al,Si/F є дрібнодисперсними (розмір частинок менше 50 мкм) сумішами сполук: фторалюмінатів калію ($KAlF_4$, K_3AlF_6) і гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) і мають температуру плавлення, що нижча за 600 °С. Реактивні флюси

виготовляли двома методами: сплавленням окремих компонентів шихти і синтезом сполук фторалюмінату (KAlF_4) і гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) з застосуванням реагентів (фтористоводнева кислота HF , гідроксидів алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ і калію KOH , діоксиду кремнію SiO_2). Калій-цинк фторид (KZnF_3) одержували препаративним синтезом фтористоводневої кислоти (48% HF) і оксиду цинку (ZnO). Для реактивних фторидних флюсів були встановлені межі концентрацій (1...50 мас.%) фторидів калію та калій-цинк фториду (2...20 мас.%) в складі основи з суміші фторалюмінатів калію. Устаткування і порядок проведення плавки і технологія виготовлення порошкового флюсу представлено в Розділі 2.

3.3.1 Синтез реактивного флюсу в водному розчині.

Реактивний флюс сольової системи $\text{K,Al,Si}\backslash\text{F}$ виготовляли з недефіцитних реагентів (фтористоводневої кислоти, гідроксиду алюмінію і калію та оксиду кремнію і цинку). В результаті хімічного перетворення ці реагенти переходять в продукти – комплексні сполуки KAlF_4 , K_2SiF_6 в вигляді малорозчинного у воді осаду. Послідовність процесів хімічного перетворення можна представити у вигляді схеми з ряду простих обмінних (3.7-3.11) та складних гетерогенних реакцій (3.13-3.14):

реакції синтезу фторалюмінатів калію



Реакції синтезу флюсу.



Для забезпечення високого виходу флюсу окислювально-відновні реакції повинні проходити в кислому середовищі (концентрація кислоти в маточному розчині не нижче 5-10%) і в температурному інтервалі 60...90 °С. Розрахунок маси реагентів проводили за реакціями (3.7) і (3.11) для кислого середовища. Після проведення ряду експериментів в розрахунки вносили поправки та коректували масовий склад реагентів для одержання різного вмісту кремнефториду калію.

Температуру визначали на різних стадіях проходження процесу синтезу (до і після завантаження чергового реагенту, а також під час проходження реакцій). За результатами вимірювань було встановлено зміну температури, пов'язану з типом реакції: 1) хімічне перетворення за реакціями (3.7, 3.9, 3.12) в кислому середовищі супроводжується поглинанням тепла і відносним зниженням температури на 5 ... 20 °С; 2) хімічне перетворення при розчиненні та додаванні лугу, може супроводжуватися виділенням тепла і швидким підвищенням температури на 35...80 °С, в окремих випадках навіть до кипіння маточного розчину.

При утворенні фторалюмінатів калію та гексафторсилікату калію можливе пониження температури (реакції 3.12, 3.14). У цих випадках слід пролонгувати ці процеси до повного їх завершення, щоб уникнути утворення щільних і твердих осадів в реакторі. Температура розчину лугу не повинна перевищувати 50 °С, щоби запобігти кипінню маточного розчину та небажаної зміни складу кінцевого продукту. Експериментально встановлений температурний інтервал проходження синтезу реактивного флюсу становить

45...65 °С. Введення реагентів має визначальне значення при проведенні процесу НТС, а їх правильне дозування разом з механічним перемішуванням є важливими факторами обраної технології.

Експериментально визначена послідовність введення реагентів в хімічний реактор: 1) фтористоводнева кислота; 2) гідроксид алюмінію; 3) оксид кремнію; 4) гідроксид калію. Як показали дослідження, зміна дозування реагентів впливає на характер хімічного перетворення і склад кінцевого продукту. Надмірна подача сипучих реагентів призводить до утворення твердих осадів з гідроксиду алюмінію і діоксиду кремнію і передчасного завершення хімічного перетворення. Застосування механічного перемішування (швидкість обертання мішалки становить 5-12 об/хв) маточного розчину є необхідним для покращання умов хімічної взаємодії між реагентами.

Після завершення синтезу вилучений з маточного розчину твердий осад піддавали тривалому сушінню (декілька годин) в мідній реторті при температурі 150 ... 260 ° С до повного зневоднення. Осад подрібнювали до дисперсного стану в ножовому млині (блендері) при швидкості обертання 4500...6000 об/хв. та просіювали на ситовому аналізаторі до розміру частинок менше 50 мкм.

Температуру плавлення флюсу досліджували методом високотемпературного диференційного-термічного аналізу (ВДТА) в середовищі аргону високої чистоти (рис. 3.9, табл. 3.2.).

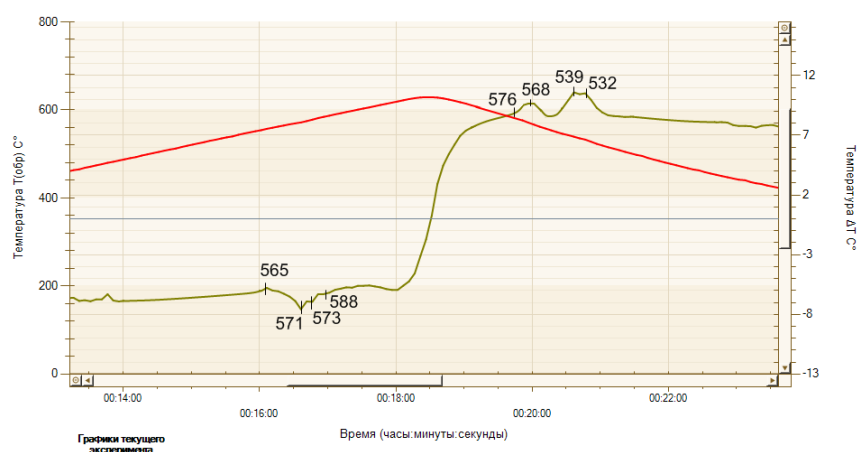


Рисунок 3.9 – Температура плавлення основи реактивного флюсу KF-AlF₃

В результаті аналізу проведених досліджень визначено температуру плавлення флюсів сольових систем $K,Al/F$ та $K,Al,Si/F$ з добавками (мас.%) кремнефторидів калію (2..50) та калій-цинк фториду (2...20).

Таблиця.3.2 - Температура плавлення фторидних флюсів

№	Склад компонентів, мас. %				Температура, °С	
	AlF_3	KF	$AlF_3/$ KF	інші компоненти	T_s	T_l
Нереактивна основа						
1	54,2	45,8	1,183	–	558	560
2	55,0	45,0	1,22	–	554	565
3	60,0	40,0	1,5	–	573	575
Реактивні флюси з кремнефторидом калію						
4	53,0	45,0	1,17	2 K_2SiF_6	562	572
5	51,5	43,5	1.18	5 K_2SiF_6	562	572
6	49,5	40,5	1,22	10 K_2SiF_6	557	566
7	46,0	39,0	1,18	15 K_2SiF_6	557	572
8	44,0	36,0	1,22	20 K_2SiF_6	558	568
9	38,5	31,5	1,22	30 K_2SiF_6	557	572
10	27,5	22,5	1.22	50 K_2SiF_6	546	610
11	46,8	31,2	1,5	2 K_2SiF_6 , 20 $KZnF_3$	560	586
12	52,8	35,2	1,5	10 K_2SiF_6 2 $KZnF_3$	556	570
13	50	35	1,42	10 K_2SiF_6 5 $KZnF_3$	547	575
14	48	32	1,5	10 K_2SiF_6 10 $KZnF_3$	564	581
15	46,8	31,2	1,5	20 K_2SiF_6 , 2 $KZnF_3$	567	572

Фазовий склад порошків фторидних флюсів досліджували методом рентгеноструктурного аналізу (РСА, розділ 2). Результати аналізу приведені на (Рис. 3.10, 3.11).

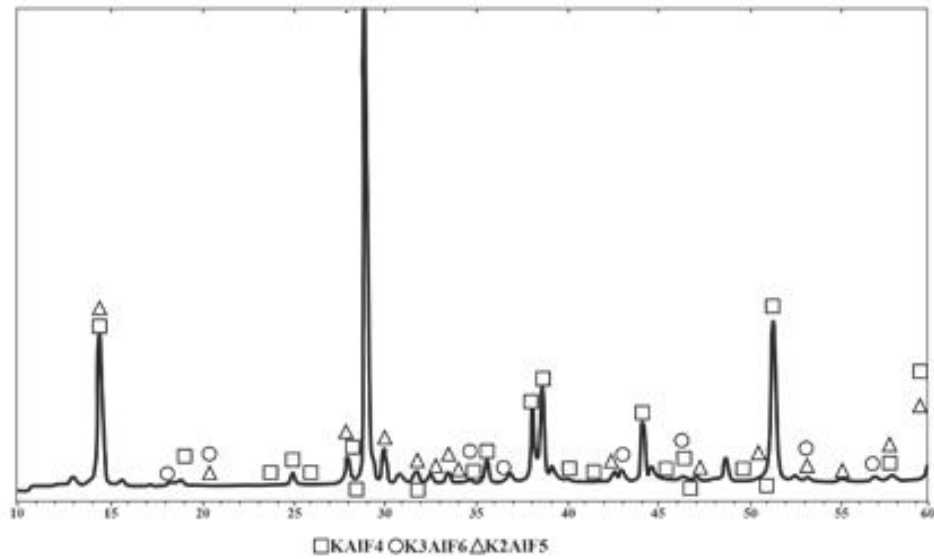


Рисунок 3.10 – Рентгенівська дифракція зразку плавеного флюсу. Основа флюсу містить фторалюмініти калію $KAlF_4$, K_3AlF_6 , K_2AlF_5

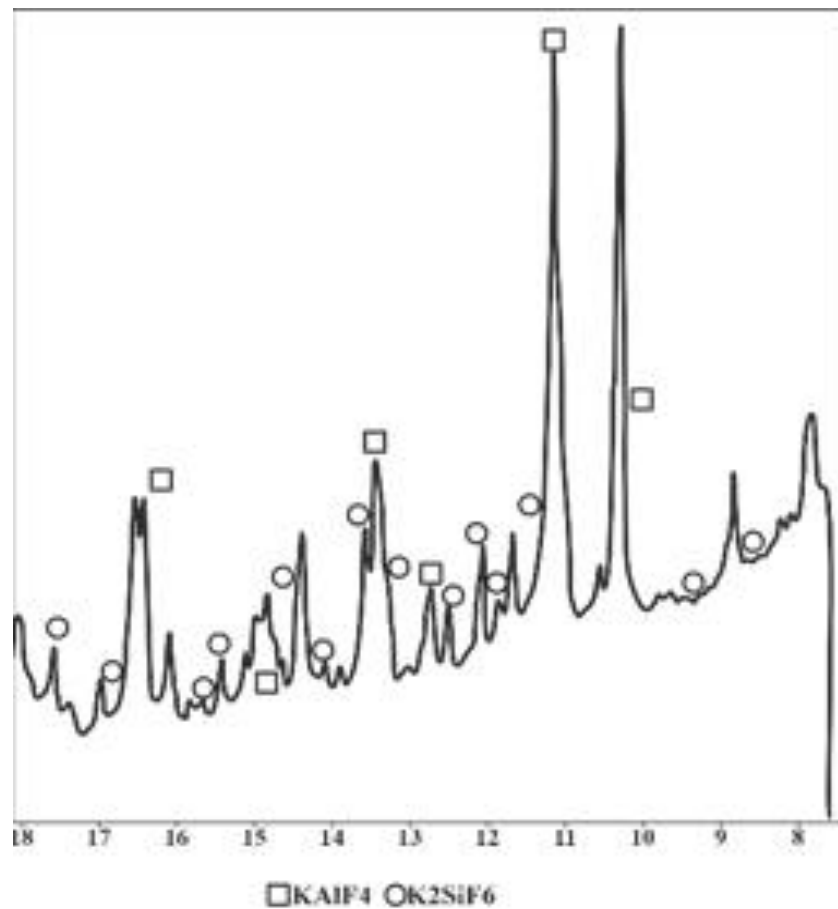


Рисунок 3.11 – Рентгенівська дифракція зразку синтезованого флюсу сольової системи $K, Al, Si \setminus F$

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено що основа плавлених фторидних флюсів складається з суміші кристалічних фаз фторалюмінатів калію $KAlF_4$ (більше 90 %), K_3AlF_6 та $KAlF_5$ (сліди). Флюс вміщує також комплексні фториди кремнію: гексафторсилікат K_2SiF_6 , домішки гептафторсилікату K_3SiF_7 .

В флюсах, одержаних синтезом розчинів виявлені фази, які відповідають складу комплексних фторидів $KAlF_4$ і K_2SiF_6 .

Висновки до розділу 3

1. За розрахунками зміни величини енергії Гіббса (ΔG) хімічних реакцій в системах Al_2O_3 фториди, Al - фториди в інтервалі температур 298...1298 °К визначено реакційну активність простих і комплексних фторидів (в ряду зниження): – дифториди срібла, міді, цинку, вісмуту, нікелю, кобальту, комплексні фториди кремнію (K_2SiF_6) і цинку ($KZnF_3$) сприяють руйнуванню оксиду алюмінію; – дифториди срібла, міді, нікелю, кобальту, цинку, комплексні фториди $KZnF_3$, K_2SiF_6 , K_2TiF_6 можуть відновлюватись алюмінієм до металів.

2. Гексафторсилікат калію (K_2SiF_6) виконує дві функції: сприяє руйнуванню оксиду Al_2O_3 і алюмотермічному відновленню кремнію в складі подвійного фториду. Рівновага обох процесів практично повністю зміщена в бік продуктів взаємодії. Фізико-хімічні властивості таких фторидних розплавів вивчені мало.

3. Досліджено температуру солідусу та ліквідусу сольових розплавів, хімічну взаємодію в системі K, Al, Si\F. Встановлено області стабільних, метастабільних і нестабільних сумішей фторидів. В стабільній області температура плавлення евтектик (потрійна евтектика (% мас.)) $KF(28)$ — $K_3AlF_6(10)$ - $K_3SiF_7(62)$ становить 715 °С; подвійна евтектика $K_3AlF_6(18)$ — $K_3SiF_7(82)$ - 817 °С), що перевищує температуру плавлення алюмінію, тому

для подальших досліджень використовували сольові суміші, які відносяться до метастабільної області. В таких розплавах протікає хімічна взаємодія з переходом кремнію в газову фазу у вигляді тетрафториду кремнію (SiF_4). В потрійній системі $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_3\text{SiF}_7$ будь які суміші, що містять надлишковий щодо стехіометрії K_3AlF_6 фторид алюмінію, нестійкі та з часом при розплавленні перетворюються в двокомпонентні системи $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ (при надлишку AlF_3) або $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{SiF}_7$. На основі отриманих результатів визначені склади сумішей сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$.

4. Фторидні порошкові флюси сольової системи KF-AlF_3 з вмістом (1...50 %) гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) виготовлені шляхом плавлення та синтезу сполук, які малорозчинні в воді. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що основа плавлених фторидних флюсів є сольова суміш кристалічних фаз з фторалюмінатів калію KAlF_4 (більше 90 %), K_3AlF_6 та KAlF_5 (сліди), а також гексафторсилікату калію (K_2SiF_6). В синтезованих реактивних флюсах виявлені фази, які відповідають складу комплексних фторидів алюмінію (KAlF_4) і кремнію (K_2SiF_6).

РОЗДІЛ 4

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРУ ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ РЕАКТИВНИХ ФЛЮСІВ І ПРИПОЇВ З АЛЮМІНІЄВИМИ СПЛАВАМИ

Взаємодія в гетерогенній системі сольовий розплав (флюс) – металевий сплав (припій) – алюміній (сплав) визначає характер змочування припоєм основного матеріалу та формування міцного нероз’ємного з’єднання при реактивно-флюсовому паянні. Активація змочування припоєм алюмінію при реактивно-флюсовому паянні відбувається шляхом очищення поверхні сольовим розплавом системи $K, Al, Si \setminus F$ і утворення легкоплавкого алюмінієво-кремнієвого сплаву. Новоутворений сплав покращує розтікання, капілярні властивості припою при формуванні з’єднання і може самостійно виконувати функцію припою. Дослідження даних процесів має велике значення при створенні технологічного процесу паяння тонкостінних алюмінієвих конструкцій.

4.1 Формування перехідного шару на контактній поверхні флюс сольової системи $K, Al, Si \setminus F$ – алюміній в умовах паяння

Проведені експериментальні дослідження плавкості і хімічної взаємодії в сольовій системі $K, Al, Si \setminus F$ показали, що термостійкі сольові суміші обмежуються трикутником $KF - K_3AlF_6 - K_3SiF_7$. У потрійній системі $KF-AlF_3-K_2SiF_6$ будь які суміші, що мають надлишок щодо стехіометрії фториду алюмінію термічно нестійкі. При високих температурах можливе розкладання фтористим алюмінієм (AlF_3) комплексного фториду (K_2SiF_6) по реакції (3.4) і виділення тетрафториду кремнію SiF_4 в газову фазу. Згідно результатів досліджень [119,137,138] комплексні фториди калію K_2SiF_6 та K_3SiF_7 термічно стабільні при нагріванні в інтервалі температур $T=590...630$ °C Гексафторсилікат калію (K_2SiF_6) виготовляється в промислових масштабах,

негігроскопічний і технологічно більш перспективний для виготовлення композицій реактивних флюсів для паяння алюмінію.

Дослідження, які проведені з використанням реактивних флюсів сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ показали, що в інтервалі температур 580...630 °С сольові розплави змочують і швидко видаляють поверхневий шар оксиду Al_2O_3 . При контакті з алюмінієм відбувається відновлення кремнію зі складу кремнефториду калію та утворення на поверхні тонкого рідкого шару, що за складом близький до евтектики Al-12Si [139-146]. Це істотно покращує змочування алюмінію (контактний кут становить 4...22°) припоями системи Al-Si , розтікання [146-153] і заповнення паяльних зазорів, а також дає можливість паяння без присаджування припою [128,129,141].

Для проведення експериментів використовували підкладки з алюмінієвого сплаву марки АД1, графіту марки МПГ-7 і реактивний флюс сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$. На поверхню підкладок розміром 10x10x0,5 мм з алюмінію АД1 (після хімічного очищення в водних розчинах: 15 % лугу NaOH для знежирення; 20 об.% HNO_3 2 об. % HF для травлення) та графіту марки МПГ-7 наносили шар флюсу з різним вмістом 3...10 мас. % гексафторсилікату калію (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Склад реактивного флюсу сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$

№ зразка	Склад флюсу, мас. %	
	Гексафторсилікат калію (K_2SiF_6)	Суміш фторалюмінатів калію (KAlF_4 , K_3AlF_6)
1	3	97
2	5	95
3	7	93
4	10	90

Маса флюсу в наважці становила 0,01 г. В якості допоміжної речовини для нанесення флюсу використовували розчин 1 об. % гліцерину і 99 об. % дистильованої води. Видалення вологи з наважки флюсу здійснювали при сублімаційному висушуванні при температурі 200...260 °С. Нагрівання зразків з флюсом проводили на лабораторному обладнанні (оснащеному системою автоматичного контролю і запису температурно-часових параметрів) при температурі підкладки 605 ± 3 °С, яка є оптимальною для паяння здеформованих алюмінієвих сплавів з низьким вмістом магнію, та витримці 120...130 сек в атмосфері аргону високої чистоти зі швидкістю нагрівання 38-40 °С/сек.

В процесі нагріву відбувається відновлення кремнію зі складу гексафторсилікату калію та його взаємодія з алюмінієм. На контактній межі сольовий розплав (флюс $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{K}_2\text{SiF}_6$) – алюмінієва підкладка формується шар зі сплаву системи Al-Si [154].

Дослідження мікроструктури, вмісту і розподілу елементів на поверхні залишків флюсу та в сформованих металевих шарах, що проведені з застосуванням растрової електронної мікроскопії і енергодисперсійного аналізатору показали наступне.

Порівняння вмісту елементів в поверхневому шарі залишків флюсу після нагрівання дає можливість визначити повноту проходження основних процесів: (1) відновлення зі складу K_2SiF_6 кремнію, що утворює сплав Al-Si на контактній поверхні алюмінієвої підкладки; (2) – термічного розкладу K_2SiF_6 з переходом SiF_4 в газову фазу на «нереактивній» графітовій підкладці.

Результати мікрорентгеноспектральних досліджень поверхні закристалізованого сольового розплаву (залишків реактивного флюсу) представлені на (рис. 4.1 – 4.4).

Поверхня залишків флюсу, що отримана на алюмінієвій підкладці відрізняється від такої, яка отримана на графітовій підкладці (рис. 4.1, а, б). Це вказує на різний характер хімічної взаємодії соляного розплаву з матеріалом підкладки.

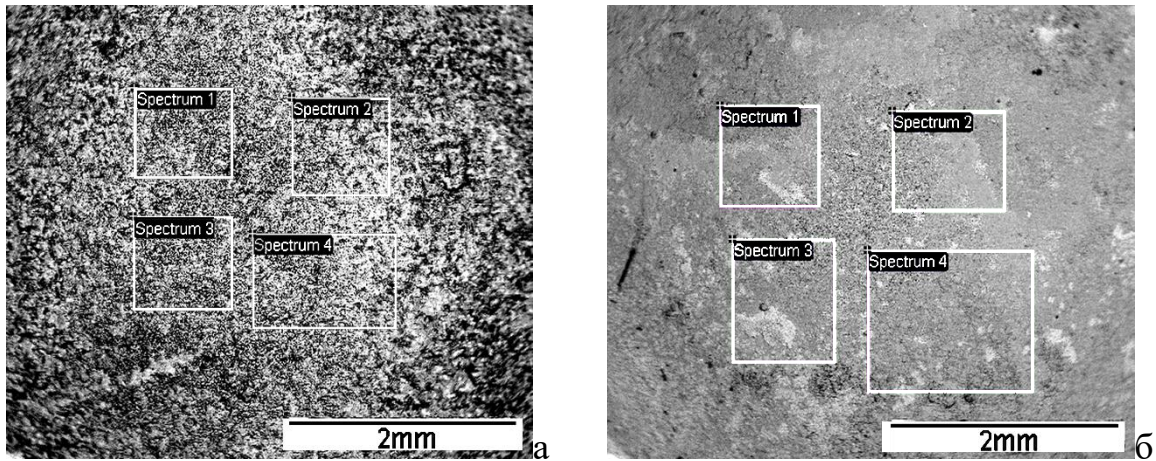


Рисунок 4.1 – Макроструктура ділянок залишків флюсу $\text{KF-AlF}_3\text{-}10\text{K}_2\text{SiF}_6$ на алюмінієвій (а) і графітовій (б) підкладках

Слід зазначити, що показник вмісту елементів локального мікрорентгеноспектрального аналізу рельєфної поверхні зразків з залишками флюсу визначали, як середній показник за 7-9 вимірами.

В процесі нагрівання сольовий розплав добре змочує поверхню підкладки та затікає на зворотну сторону. З'ясовано, що на алюмінієвій підкладці спостерігається зональна кристалізація залишків флюсу (рис. 4.2, а, б, в). Це може бути пов'язано з реакцією відновлення кремнію зі складу гексафторсилікату калію.

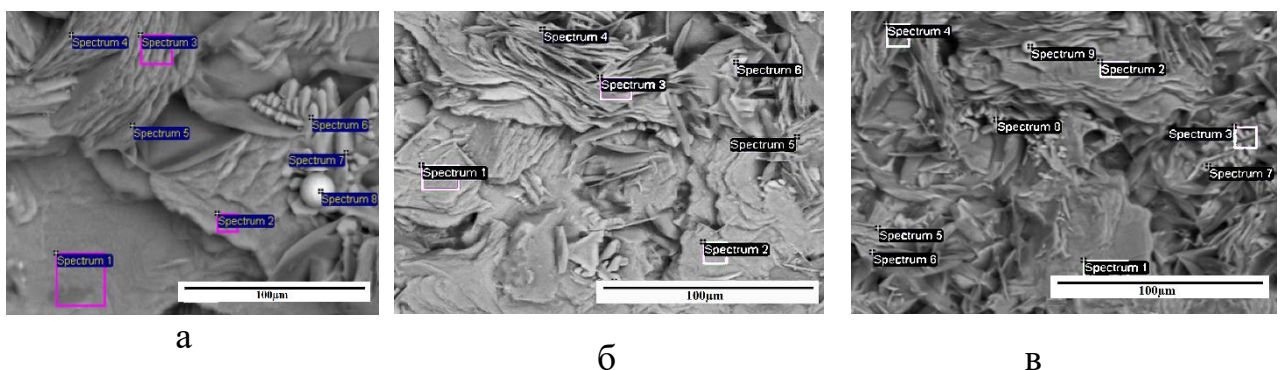


Рисунок 4.2 – Мікроструктура залишків флюсу $\text{KF-AlF}_3\text{-}10\text{K}_2\text{SiF}_6$ на алюмінієвій підкладці в 3-х ділянках: центральній (а) і периферійній (б, в)

З метою вивчення особливостей протікання фізико-хімічних процесів визначали вміст (мас.%) елементів методом мікрорентгеноспектрального аналізу та перераховували у екв.% (% E формула (4.1)) згідно закону еквівалентів за рекомендаціями [155]:

$$\% E = \left(\frac{P_E \times Z_E / A_E}{3 \times P_{Al} / A_{Al} + 4 \times P_{Si} / A_{Si} + P_K / A_K} \right) * 100\% \quad (4.1)$$

де P_E (мас. %) згідно з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу, A_E - атомні маси елементів, Z_e числа еквівалентності, які дорівнюють 1 для калію (K) і фтору (F), 2 для кисню (O), 3 для (Al) і 4 для (Si). Вуглець в розрахунках не враховувався, оскільки передбачалося, що він знаходиться у вільному стані.

Зміна вмісту алюмінію і кремнію для зразків флюсів (табл. 4.1) за даними мікрорентгеноспектрального аналізу показана на (рис. 4.3) та рис. (4.4).

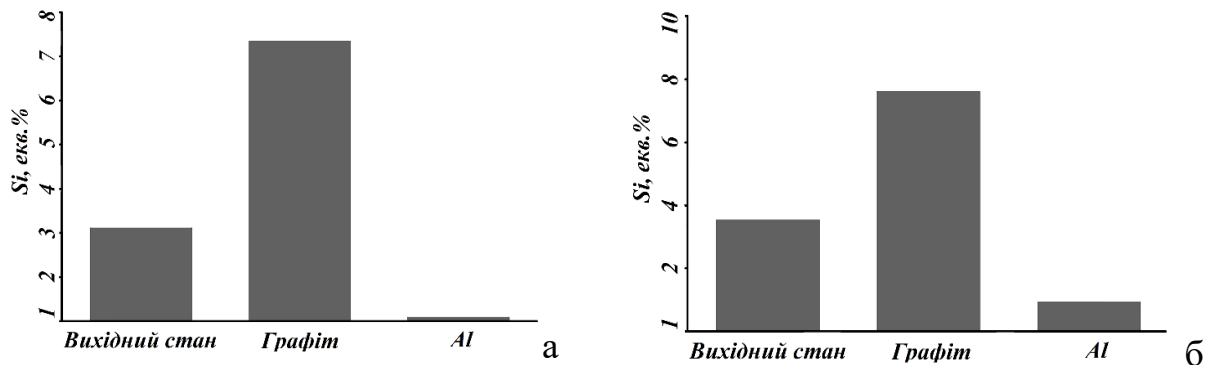


Рисунок 4.3 – Вміст кремнію в залишках реактивних флюсів №1 (а) і № 2 (б) на алюмінієвій і графітовій підкладках в порівнянні з вихідним станом

Встановлено, що реакція розкладання K_2SiF_6 з виділенням кремнію у вигляді летючого SiF_4 не встигає відбутися в умовах нагрівання. Про це свідчить значний вміст кремнію в залишках флюсу на графітовій підкладці, який близький до його початкового вмісту у флюсі (рис. 4.3). Відповідно

встановлено практично нульовий вміст кремнію в поверхневих залишках флюсу на алюмінієвій підкладці (рис 4.4, а), що вказує на його участь в утворенні сплаву Al-Si в результаті проходження процесу відновлення кремнію зі складу K_2SiF_6 на реакційній поверхні алюмінію.

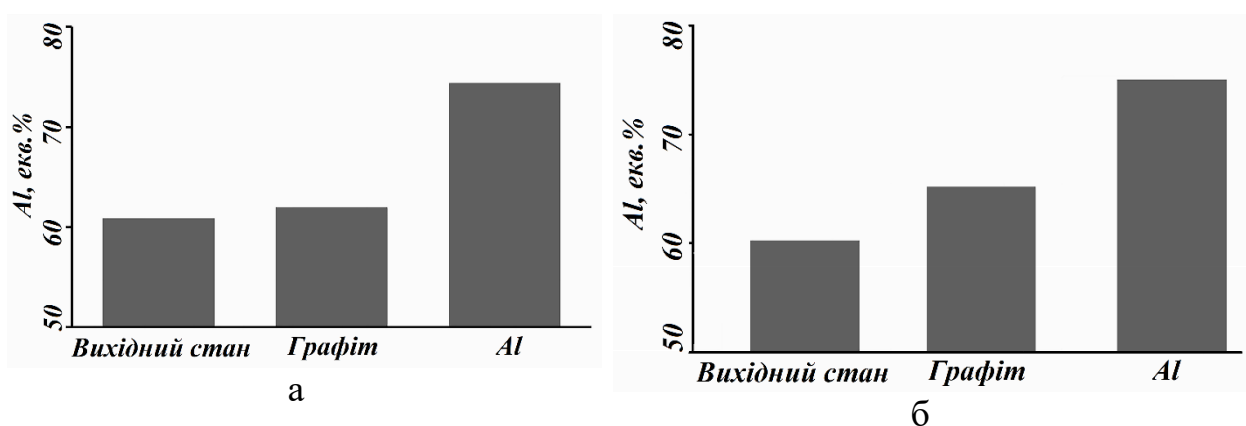


Рисунок 4.4 – Вміст алюмінію в залишках реактивних флюсів №1(а) і № 2 (б) на алюмінієвій і графітової підкладках в порівнянні з вихідним станом.

В цілому результати елементного аналізу вказують на декілька аспектів. По-перше, на алюмінієвій підкладці практично відсутній кисень, а отже можна вважати, що ці зразки являють собою суміш фторидів. Наявність незначних кількостей кисню може бути пов'язана з можливим утворення оксифторидів змінного складу. По-друге, вміст алюмінію в зразках, що отримані на алюмінієвій підкладці, завжди вищий ніж у вихідному стані. По-третє, у всіх зразках на графітових підкладках співвідношення фтор/катиони істотно більше за 1 і присутній вуглець.

Як було встановлено [156], після нагрівання в реакційній зоні алюмінієвого зразка формуються два шари (рис. 4.5): верхній (світлий) – залишки реактивного флюсу в вигляді сольової суміші фторидів; нижній (темний) – закристалізований шар з алюмінієво-кремнієвого сплаву.

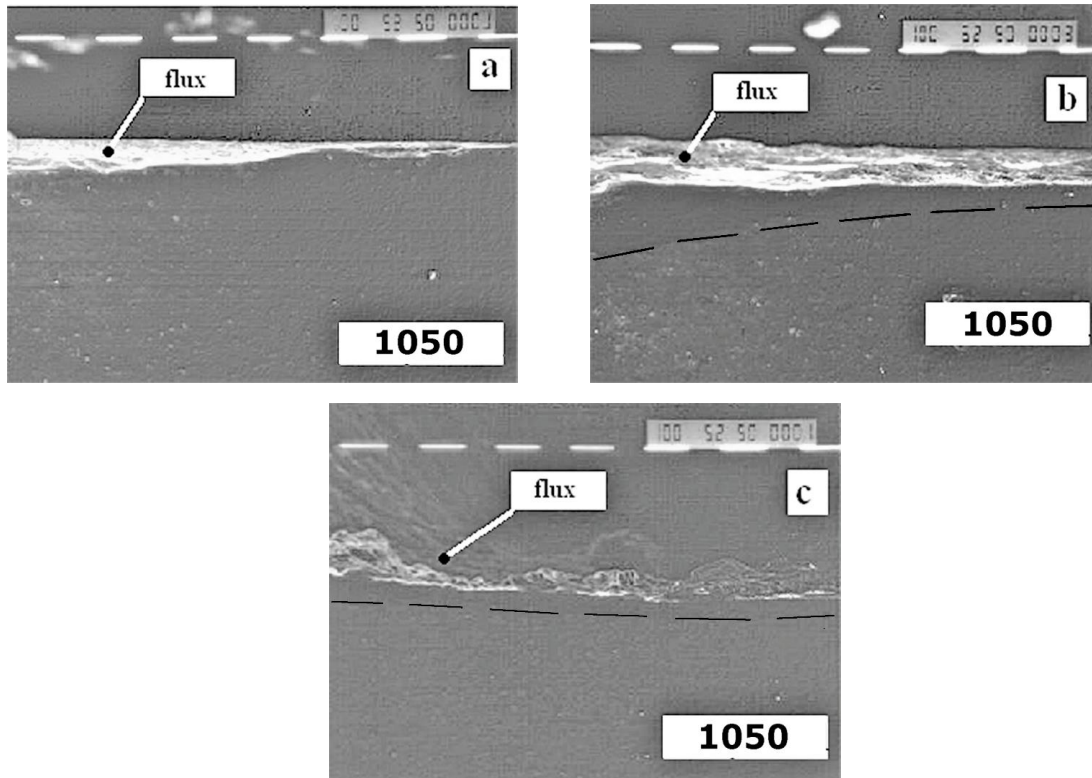


Рисунок 4.5 Мікроструктура зразка алюмінієвого сплаву 1050 (аналог сплаву АД1) після розтікання реактивного флюсу сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$: а) кінцева, б) середня, с) початкова ділянки [156].

Особливість паяння реактивними флюсами сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ полягає в тому, що при взаємодії розплаву флюсу з алюмінієм за дуже короткий час на міжфазній границі «сольовий розплав – алюміній» зі складу гексафторсилікату калію відновлюється значна кількість кремнію (реакція 4.2), яка достатня для утворення рідкого поверхневого шару при контактному плавленні компонентів з обмеженою розчинністю у твердому стані, що утворюють евтектичну систему (реакція 4.3):



де $(\text{SiF})_{\text{зв'язаний}}$ – вказує на стан, в якому перебуває кремній до його відновлення.

На (рис. 4.6 (а, б)) показана мікроструктура алюмінієвої підкладки (поперечний переріз), яка містить залишки флюсу системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ і сформований металічний шар на алюмінієвому сплаві АД1.

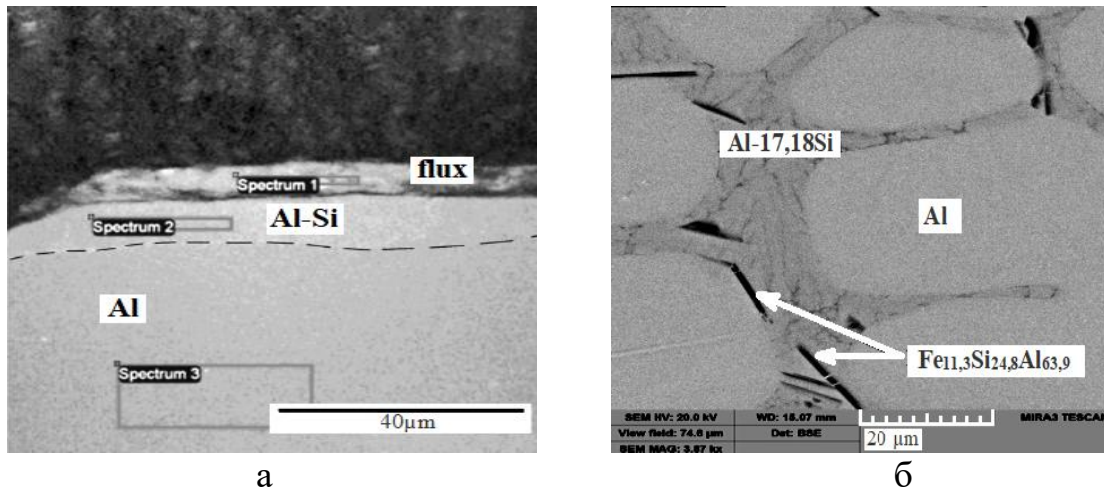


Рисунок 4.6 – Поперечний переріз алюмінієвої підкладки (а) та мікроструктура сформованого металевого шару Al-Si (б) після хімічної взаємодії з реактивним флюсом сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$

Структура металевого шару містить зерна твердого розчину на основі алюмінію, заевтектичну складову, в якій присутні окремі пластинчасті включення інтерметалідної фази (рис. 4.6, б).

Мікрорентгеноспектральними дослідженнями встановлена значна неоднорідність розподілу кремнію в мікрооб'ємах різних ділянок закристалізованого металевого шару. В зернах твердого розчину на основі алюмінію кремній присутній в незначній кількості та знаходиться в межах 1,11... 1,26 (мас. %), що не перевищує його максимальну розчинність при рівноважних умовах кристалізації 1,65 (мас. %) в системі алюміній-кремній [26].

В міжзеренних ділянках концентрація кремнію складає (мас. %): 17,18. В даних ділянках виявлені окремі включення пластинчастої фази на основі алюмінію, що містять 11,3 % заліза та 24,8% кремнію, що за стехіометричним

складом близька до сполуки FeSiAl_5 [11]. Такі мікроструктурні особливості поверхневого алюмінієво-кремнієвого шару в зоні контактного плавлення з повним переходом у рідкий стан можливі за умов постійної температури та при евтектичному співвідношенні їхніх мас. Таким чином, в нерівноважних умовах і встановленому температурному інтервалі (вище температури 577°C утворення евтектики Al-12,5Si) на реакційній поверхні зразків алюмінію здійснювалося контактне плавлення з утворенням металічного шару. Після кристалізації формується мікроструктура з зерен твердого розчину на основі алюмінію з тонкими виділеннями псевдоевтектики Al-Si пластинчастого типу. Встановлено, що більший вміст гексафторсилікату калію в складі реактивного флюсу призводить до приросту товщини алюмінієво – кремнієвого шару на алюмінієвій підкладці.

Високий вміст кремнію в міжзеренних ділянках твердого розчину на основі алюмінію вказує на те, що при нагріванні в евтектичній області (вище температури утворення евтектики Al-Si) можливим є утворення рідкого шару зі сплаву Al-Si , склад якого близький до заевтектичного. Окрім того, проведені дослідження показали, що при формуванні поверхневого шару Al-Si в міжзеренних ділянках твердого розчину на основі алюмінію, крім заевтектичної складової, виявлена пластинчата фаза $\text{Fe}_{11,3}\text{Si}_{24,8}\text{Al}_{63,9}$. Пояснити це можна кристалізацією металу в нерівноважних умовах і за наявності концентраційного градієнту по залізу і кремнію, що призводить до протікання активних дифузійних процесів і формування даної фази.

Проведені дослідження взаємодії реактивного флюсу сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-K}_2\text{SiF}_6$ на алюмінієвій (реакційній) і графітовій (нейтральній) підкладках при температурі $605 \pm 3^\circ\text{C}$ (що вище температури утворення подвійної евтектики Al-Si) в атмосфері аргону високої чистоти показали, що на поверхні алюмінію відбуваються два процеси: відновлення кремнію зі складу гексафторсилікату калію і контактне-реактивне плавлення кремнію з алюмінієм.

В результаті такої взаємодії формується металічний шар системи Al-Si, склад якого близький до заевтектичного, що підтверджено результатами мікрорентгеноспектрального аналізу. В залишках флюсу на графітій підкладці визначено, що вміст складових хімічних елементів, в тому числі кремнію, майже не змінюється і відповідає їх вмісту в вихідному складі флюсу.

Відповідно, практично нульовий вміст кремнію в залишках флюсу на алюмінієвій підкладці, вказує на його участь в утворенні тонкого поверхневого шару зі сплаву Al-Si при контактному евтектичному плавленні на реакційній поверхні алюмінію.

Також можна стверджувати, що реакція розкладання K_2SiF_6 з виділенням кремнію у вигляді летючого SiF_4 не встигає відбутися при даних температурно-часових режимах нагрівання.

Мікроструктура закристалізованого металічного шару Al-Si містить зерна твердого розчину на основі алюмінію, заевтектичну складову з концентрацією кремнію (мас. %): 17.18, а також окремі дискретні включення пластинчастої фази $Fe_{11,3}Si_{24,8}Al_{63,9}$, яка за стехіометричним складом близька до сполуки $FeSiAl_5$.

При розтіканні флюсу (20 %) на поверхні алюмінію формується легкоплавкий шар Al-13,46 % Si товщиною 4 мкм (табл. 4.2, рис. 4.7).

Таблиця 4.2 – Вміст хімічних елементів в сформованому шару на поверхні алюмінієвої підкладки, мас. %

№ спектру	Хімічні елементи					
	O	F	Al	Si	K	Fe
1	5.57	1.45	78.05	13.46	1.25	0.22
2	3.13	0.60	82.13	10.58	0.17	3.39
3	2.49	0.19	94.39	2.78	0.00	0.16
4	2.29	0.00	95.86	1.60	0.00	0.25
6	2.06	0.00	96.38	1.38	0.07	0.11

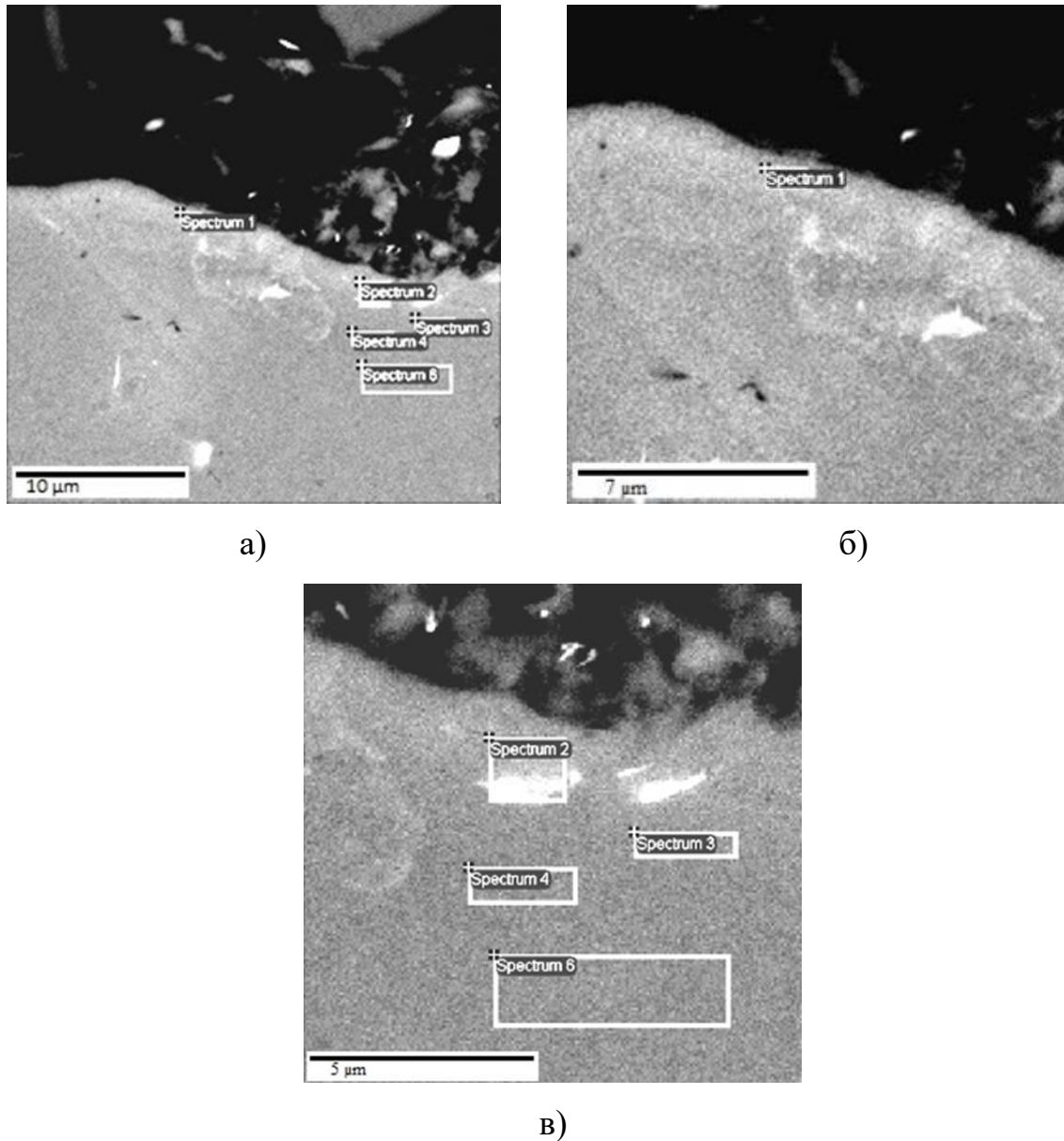
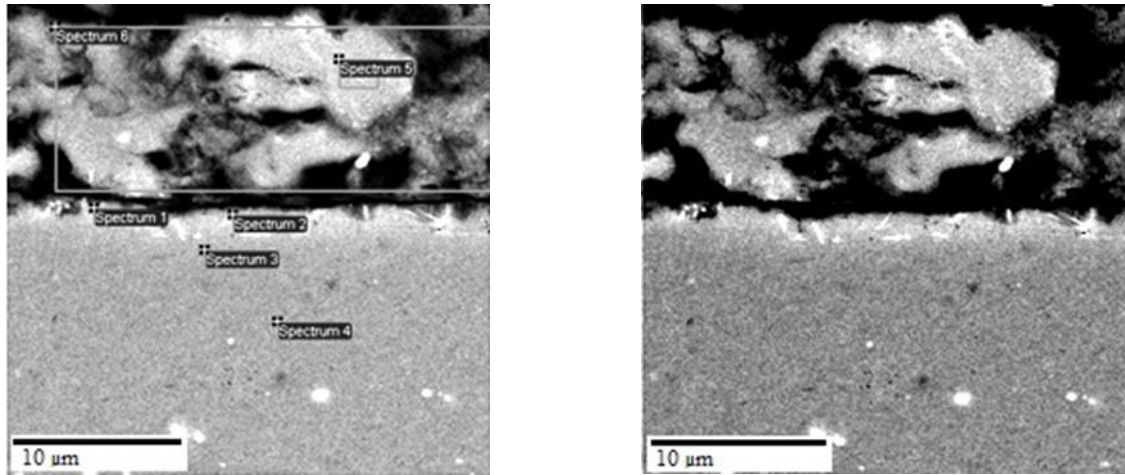


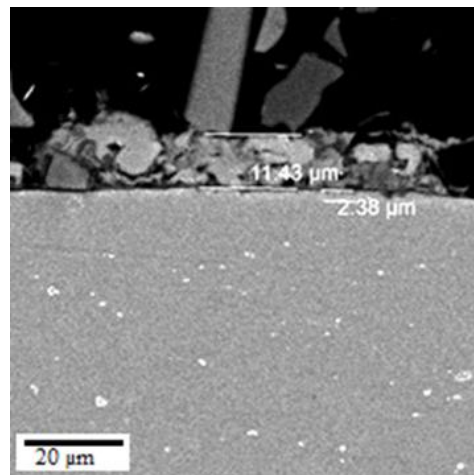
Рисунок 4.7 – Поперечний переріз алюмінієвої підкладки та мікроструктура сформованого металевого шару Al-Si (а) - (б) після хімічної взаємодії з реактивним флюсом сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-}20\text{K}_2\text{SiF}_6$

При зменшенні кількості гексафторсилікату калію в флюсі (до 10 %) концентрація елементів в легкоплавкому прошарку змінюється, його товщина зменшується до 2,38 мкм (рис. 4.8, табл. 4.3).



a)

б)



в)

Рисунок 4.8 – Поперечний переріз алюмінієвої підкладки та мікроструктура сформованого металевого шару Al-Si розміром 2,38 мкм (а) - (в) після хімічної взаємодії з реактивним флюсом сольової системи $\text{KF-AlF}_3\text{-}10\text{K}_2\text{SiF}_6$ розміром (11,43 мкм).

Таблиця 4.3 – Вміст хімічних елементів в сформованому шару на поверхні алюмінієвої підкладки, мас. %

№ спектра	Хімічні елементи					
	O	F	Al	Si	K	Fe
1	4.90	1.41	76.93	14.77	1.53	0.46
2	4.47	1.18	78.35	14.14	1.28	0.57
3	2.39	0.09	94.97	2.55	0.00	0.00
4	2.25	0.07	96.69	0.92	0.06	0.00
5	2.67	0.51	75.58	17.31	3.09	0.84
6	14.67	3.79	69.27	5.74	6.14	0.39

Дані результати показують, що концентрація кремнію в легкоплавкому прошарку (на поверхні алюмінію) знаходиться в межах 10.58-14.77 мас. %.

4.2. Дослідження впливу температурно-часових параметрів на розтікання Al-Si припою.

Для оцінки здатності припою змочувати паяємий матеріал використовують наступні характеристики: кут змочування, поверхневий натяг $\sigma_{\text{пр}}$, площа розтікання припою (змочена припоєм площа на поверхні зразка) [32]. При реактивно-флюсовому паянні досліджували вплив газового середовища, температури паяння, складів флюсів і припоїв, а також спосіб підготовки поверхні алюмінієвих сплавів на площу розтікання припоїв. Дослідження розтікання наважки (0,17 г) Al-Si припою проводили на зразках розміром 40x40x1 мм з алюмінієвих сплавів АД1 і АМц згідно ГОСТ 4784-97.

Нагрів проводили в температурному інтервалі 590...630 °С в контрольованому газовому середовищі (He, Ar) і в повітряній атмосфері. В дослідженнях використовували реактивні флюси сольової системи KF-AlF₃ з комплексними фторидами кремнію (1...20)K₂SiF₆, (3...50)K₃SiF₇ і фторидом цинку (1...20) KZnF₃. Активність флюсів при паянні алюмінієвих сплавів визначали за величиною площі розтікання припою. Для порівняння результатів дослідження площі розтікання використовували неактивний флюс NOCOLOK (система KF-AlF₃). Величину площі розтікання припою обраховували з цифрової копії за допомогою програми Компас (Розділ 2).

Особливості змочування та розтікання припою в умовах високотемпературного реактивно-флюсового паяння (вище температури евтектичного перетворення) алюмінієвих сплавів серій 1000 і 3000 можна розділити на окремі стадії (рис. 4.9).



Рисунок 4.9 – Схема розтікання припою на поверхні алюмінію

Перша стадія (1) – розплав флюсу сольової системи $\text{K,Al,Si}\backslash\text{F}$ швидко розтікається по поверхні зразка та за малий час (секунди) очищує від оксиду поверхню алюмінієвого сплаву. Гексафторсилікат кремнію (K_2SiF_6) в складі флюсу сприяє руйнуванню шару оксиду Al_2O_3 . На другій стадії (2) – новий стан поверхні активує алюмотермічний процес відновлення кремнію з флюсу і його осадження, подальше контактне плавлення з утворенням рідкої фази, спочатку у вигляді дискретних ділянок легкоплавкого сплаву на контактній межі з твердим алюмінієм, які пізніше розростаються і утворюють суцільний шар сплаву Al-Si за складом близьким до евтектичного. Можливість алюмотермічного процесу відновлення кремнію та утворення сплаву Al-Si зумовлена термодинамічними умовами проходження хімічних реакцій на межі з твердим алюмінієм в температурному інтервалі паяння (розділ 3). На третій стадії (3) – змочування проявляється в розтіканні розплавленого припою по рідкому шару Al-Si сплаву до моменту набуття рівноважної форми каплі на поверхні алюмінієвої підкладки. При паянні розплавлений евтектичний припій Al-12Si взаємодіє з легкоплавким сплавом тієї ж системи Al-Si (розчинність цих рідин висока), що покращує умови змочування та сприяє розтіканню згідно теоретичних положень [108-110]. При реактивно-флюсовому паянні змочування і розтікання припоєм по поверхні алюмінієвої підкладки відбувається за умов активної хімічної взаємодії (результат проходження багатьох хімічних реакцій) на межі твердий алюміній – розплави (солей, сплавів).

Такі процеси підвищення активного стану припоїв є реальними при паянні, а тому вивчення реактивно-флюсового паяння допомагає ефективніше цей процес здійснювати.

4.2.1 Паяння припоями Al-Si в нейтральному і активному газовому середовищах

Контрольоване газове середовище створює найбільш сприятливі умови змочування та формування Al-Si припоями з'єднань при флюсовому паянні алюмінієвих тонкостінних конструкцій. При нагріванні окислення алюмінієвих сплавів і рідких припоїв значно уповільнюються в газовому середовищі з низьким парціальним тиском кисню та парів води порівняно з активною повітряною атмосферою.

За результатами дослідження розтікання алюмінієво-кремнієвого припою встановлено, що площа розтікання припою при реактивно-флюсовому паянні в середовищі гелію збільшується в 1,2...1,5 разів (рис. 4.10) порівняно з неактивним флюсом.

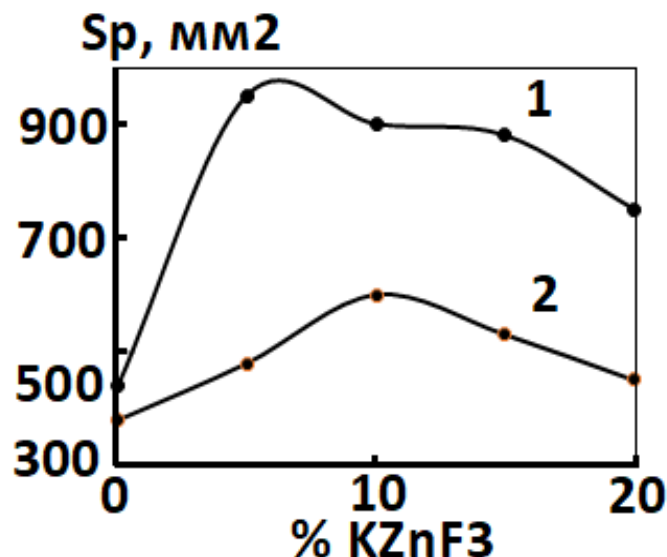


Рисунок 4.10 – Площа розтікання (S_p) припою Al-12Si при флюсовому паянні в середовищі гелію і повітря (сплав АД1, $T_{п} = 600 \pm 3$ °C)

Також встановлено збільшення часу (до 90 с) активної дії реактивного флюсу в гелії при проходженні алюмотермічного процесу відновлення кремнію зі складу гексафторсилікату калію, що в 1,5 рази більше, порівняно з флюсом NOCOLOK [136]. При вмісті до 20 мас.% гексафторсилікату калію в флюсі площа розтікання припою зростає майже до 70 % від вихідної величини. Підвищення вмісту оксиду кремнію до 15 мас.% в складі флюсу призводить до її зменшення вдвічі. Враховуючи значний вміст кремнію в діоксиді SiO_2 (30,44Si мас.% [22]) можна припустити, що тільки його невелика кількість може відновлюватись при температурі паяння та сприяти розтіканню припою. Збільшення тугоплавкого діоксиду кремнію знижує активність і текучість флюсу.

Встановлено, що компоненти з вмістом кремнію (фторид, оксид) в складі реактивного флюсу системи KF-AlF_3 по різному впливають на площу розтікання алюмінієво-кремнієвого припою (рис. 4.11).

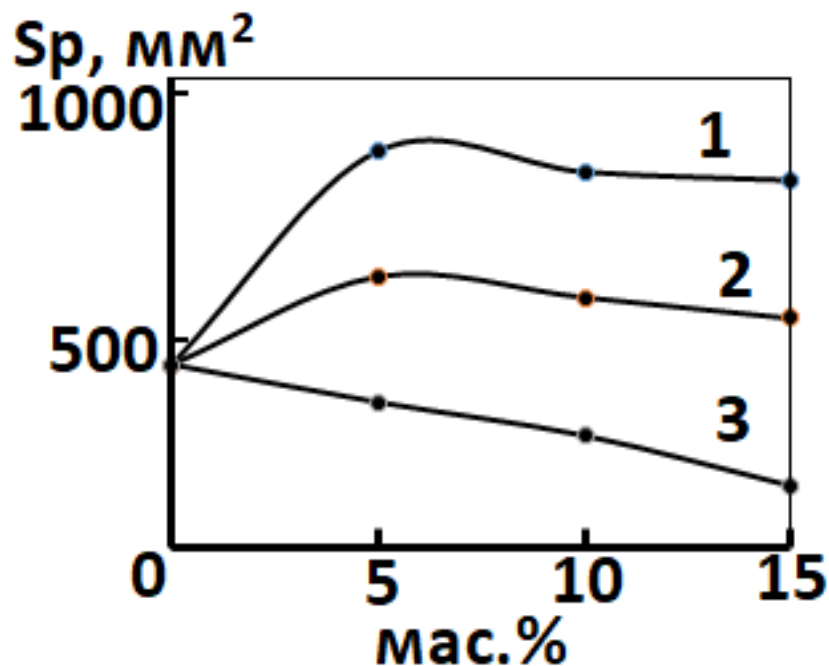


Рисунок 4.11 – Площа розтікання (S_p) припою Al-12Si при флюсовому паянні в гелії (сплав АД1, $T_p = 600 \pm 3$ °C)

4.2.2 Дослідження впливу вмісту комплексних фторидів K_2SiF_6 , K_3SiF_7 , $KZnF_3$ на характер розтікання припою

Результати обчислень площі розтікання припою показують, що комплексний фторид калію (K_2SiF_6) покращують розтікання припою Al-12Si (рис. 4.12, 4.13).

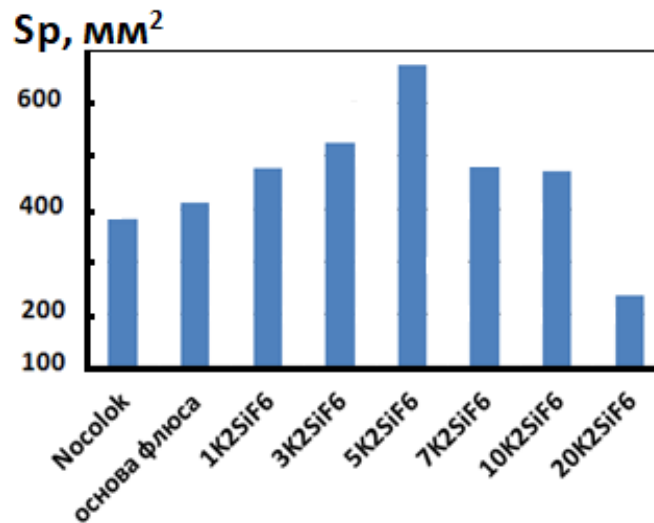


Рисунок 4.12– Характер зміни площі розтікання (Sp) припою Al-12Si по АД1 в аргоні. Флюс $KF-AlF_3-K_2SiF_6$. $T_{п} = 600...605$ °C

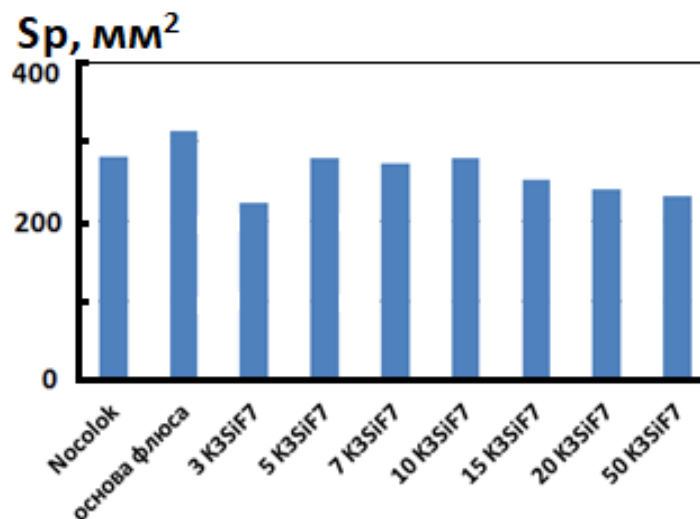


Рисунок 4.13– Характер зміни площі розтікання (Sp) припою Al-12Si по поверхні АД1 в аргоні. Флюс $KF-AlF_3-K_3SiF_7$. $T_{п} = 600...605$ °C

За результатами досліджень встановлено, що підвищення вмісту гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) сприяє збільшенню площі розтікання алюмінієво-кремнієвого припою [143, 157-159]. Добавки в реактивний флюс гептакремнефториду калію (K_3SiF_7) не призводять до підвищення площі розтікання припою, що пов'язано з його високою гігроскопічністю. Навіть незначні залишки вологи сприяють розкладанню основи флюсу за реакцією (1.5). Гептакремнефторид калію (K_3SiF_7) дуже гігроскопічний, тому в подальших дослідженнях фізико-хімічних властивостей реактивних флюсів його не використовували.

Комплексні фториди кремнію (K_2SiF_6) і цинку ($KZnF_3$) в реактивному флюсі сприяють розтіканню припоїв по алюмінієвим сплавам, що вказує на їх високу активність при паянні (рис. 4. 14).

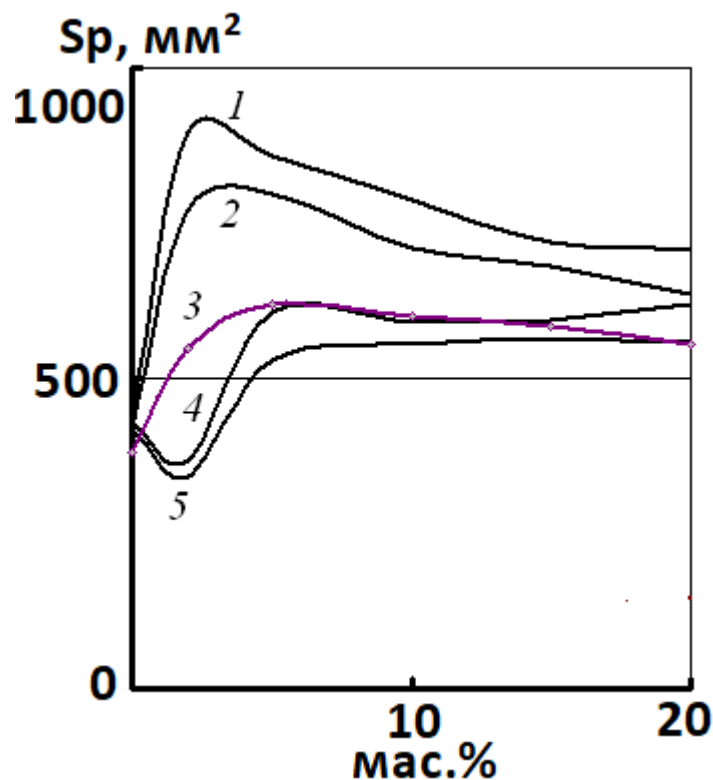
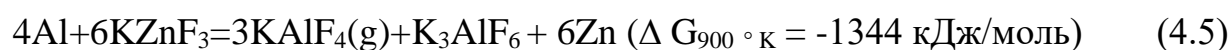


Рисунок 4.14 – Площа розтікання (Sp) припою Al-12Si на поверхні алюмінію АД1 при використанні флюсу $KF - AlF_3 - K_2SiF_6 (KZnF_3)$: аргон 1- ($K_2SiF_6 + KZnF_3$); 2 - K_2SiF_6 , повітря 3 - ($K_2SiF_6 + KZnF_3$), а також по поверхні сплаву АМц: аргон 4 - ($K_2SiF_6 + KZnF_3$); повітря 5 - K_2SiF_6 . $T_p = 600 \dots 605 \text{ } ^\circ\text{C}$

В інтервалі температур 580...630 °С з флюсу KF-AlF₃-K₂SiF₆(KZnF₃) в алюмотермічному процесі за реакціями (4.4, 4.5) відновлюються кремній і цинк [156]:



В подальшому, відбувається контактне плавлення, а на межі з алюмінієвим сплавом утворюється шар рідкого сплаву системи Al-Si-Zn.

Добавка до флюсу KF-AlF₃-K₂SiF₆ комплексного калій-цинк фториду покращує умови розтікання припою системи Al-Si. Встановлено, що площа розтікання припою збільшується ($S_p \geq 1,5$ рази) з ростом сумісної добавки комплексних фторидів кремнію (K₂SiF₆) і цинку (KZnF₃). Оптимальне відношення становить K₂SiF₆:KZnF₃ = 2:1-1:1.

4.2.3 Паяння при температурі вище утворення евтектики Al-12,5Si

Підвищення температури прискорює процеси хімічної взаємодії в гетерогенній системі сольовий розплав (флюс) – металевий сплав (припій) – алюміній (сплав) при реактивно-флюсовому паянні.

За результатами досліджень встановлено, що в умовах перегрівання ($\Delta T = T_{\text{п}} - T_{\text{евт.}} = 20...50$ °С) вище температури евтектики Al-12Si площа розтікання припою більше в 1,5...1,7 разів з застосуванням реактивного флюсу KF-AlF₃-10K₂SiF₆ порівняно з неактивним флюсом NOCOLOK (рис. 4.15). В температурному інтервалі паяння (перегрів $\Delta T \geq 35...50$ °С) посилюється взаємодія між реакційним шаром зі сплаву Al-Si, припоєм і основним матеріалом, що уповільнює розтікання припою.

Металографічними дослідженнями встановлено, що при перегріванні в поверхневому шарі збільшується концентрація кремнію з 13 до 19 мас. % і в міжзеренному просторі утворюється заевтектичний сплав.

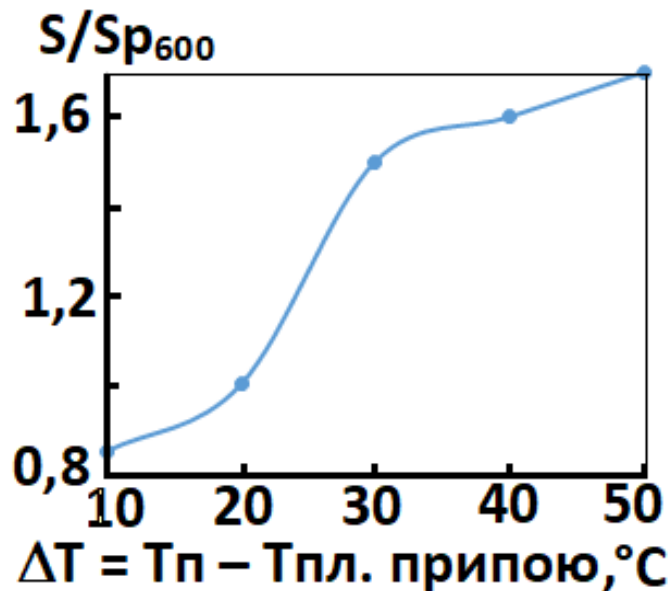


Рисунок 4.15 – Характер зміни площі розтікання припою Al-12Si по поверхні алюмінію АД1. Флюс $\text{KF-AlF}_3\text{-}10\text{K}_2\text{SiF}_6$; час витримки $\tau = 90$ с; гелій

Другим чинником спротиву розтіканню припою є швидка зміна складу флюсу при алюмотермічному відновленні кремнію та підвищення температури плавлення сольового розплаву, в якому зростає кількість тугоплавких сполук.

4.2.4 Дослідження розтікання доевтектичних припоїв Al-Si при різному співвідношенні реактивного флюсу до припою

Співвідношення флюс/припій при реактивно-флюсовому паянні впливає на площу розтікання компактного припою. За результатами досліджень встановлено, що зі збільшенням цього співвідношення площа розтікання припою збільшується (рис. 4.16) [153]. При проходженні алюмотермічного відновлення з флюсу кремній осаджується на контактній поверхні алюмінію, а

також частково переходить в припій, що, відповідно, збільшує об'єм утвореної рідкої фази сплаву Al-Si.

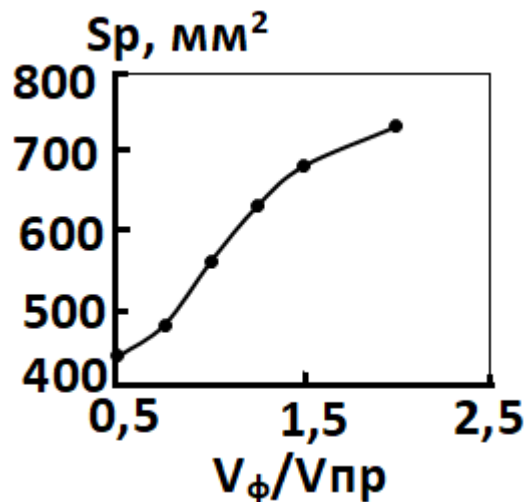


Рисунок 4.16 – Площа розтікання (S_p) припою Al-12Si по поверхні сплаву АД1 (флюс KF-AlF₃-10K₂SiF₆; співвідношення об'ємів $V_{\phi}/V_{\text{пр}}$; $T_{\text{п}} = 600 \pm 3$ °C; аргон)

Подібні умови характерні й для розтікання доєвтектичних припоїв, які мають широкий інтервал кристалізації (рис. 4.17).

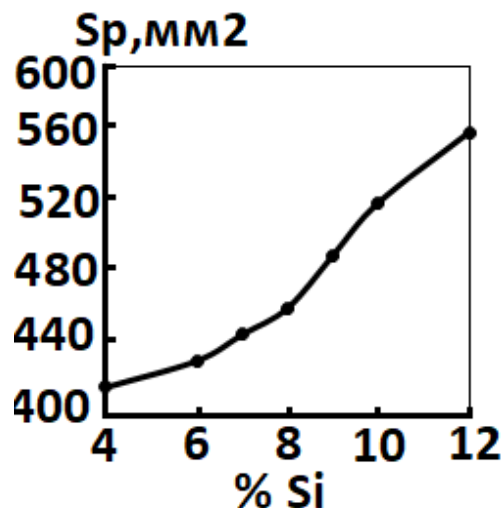


Рисунок 4.17– Площа розтікання (S_p) припою Al- 4...12Si на поверхні сплаву АД1 (флюс KF-AlF₃-10K₂SiF₆; $T_{\text{п}} = 600 \pm 3$ °C; аргон)

Кремній з флюсу доповнює його вміст в рідкому реакційному шарі на межі з алюмінієм і в припої, що зменшує температуру ліквідусу доєвтектичного

припою. При цьому сприяє розтіканню доєвтектичного припою по шару легкоплавкого сплаву на поверхні алюмінію.

4.2.5 Вплив якості підготовки поверхні алюмінієвих зразків на характер розтікання припою

Відомо, що стан поверхні зразків (деталей) перед паянням впливає на змочування, розтікання і формування припоєм основного металу при паянні алюмінієвих тонкостінних конструкцій.

На рисунку 4.18 показано результати досліджень впливу способів очищення поверхні алюмінієвих сплавів на площу розтікання припою при використанні флюсу $KF-AlF_3-10K_2SiF_6$ ($T_p = 600 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$; аргон високої чистоти).

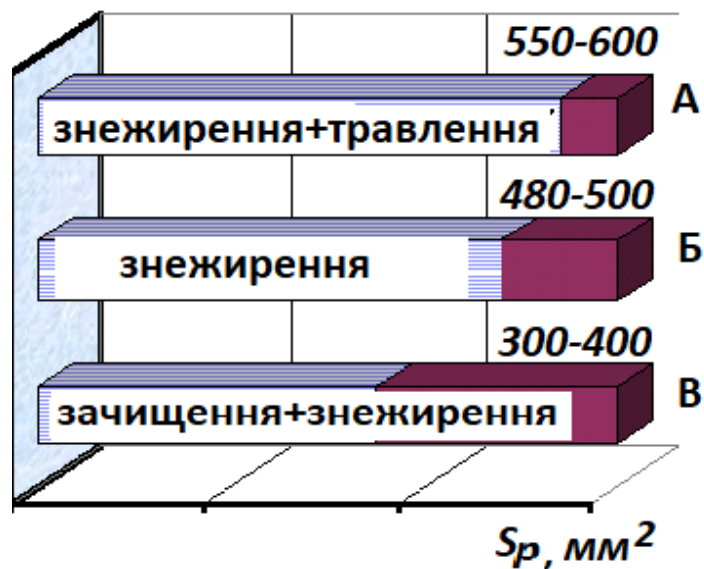


Рисунок 4.18 – Площа розтікання (S_p) припою Al-12Si по сплаву АД1 (максимальні значення) і АМц (мінімальні значення) при різних способах підготовки поверхні зразків: А - знежирення (15% NaOH, $T = 55 \dots 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \dots 2$ хв.), травлення (20 об. % HNO_3 + 2 об.% HF, $18-20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 30$ с); Б – знежирення (15% NaOH, $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \dots 3$ хв.); В – механічне зачищення, знежирення в розчині Alu-STAR 100 [126]).

Встановлено, що площа розтікання припою Al-12Si в залежності від режиму підготовки поверхні алюмінієвих зразків зменшується в такому порядку: $S_{pA} > S_{pB} > S_{pB}$.

На основі експериментів визначений оптимальний спосіб підготовки поверхні алюмінієвих тонкостінних конструкцій перед пічним паянням за режимом А: знежирення (15% NaOH, $T = 55 \dots 65$ °C, $\tau = 1 \dots 2$ хв.), травлення (20 об. % HNO_3 + 2 об.% HF, 18-20 °C, $\tau = 30$ с). Після кожної операції здійснюють промивання деталей в воді подвійної дистиляції, сушку при температурі 120...150 °C.

При проведенні ремонту дефектних ділянок (забруднена і окислена поверхня) конструкції може застосовуватися механічне зачищення (щіткою, шабером) з подальшим знежиренням в розчині Alu-STAR EXTRA 100. Для менш забруднених поверхонь використовують процес знежирення поверхні в розчині (15 % NaOH) лугу.

4.3. Реактивно-флюсове паяння алюмінієвих сплавів з припоєм системи Al-Si та без присаджування припою

Реактивно-флюсового паяння алюмінієвого сплаву АМц досліджували в температурному інтервалі (600-610 °C). При температурах вище зазначеного інтервалу, спостерігається руйнування тонкостінних елементів конструкції основного матеріалу через різке зниження його міцності.

Час витримки при температурі реактивно-флюсового паяння повинен бути достатнім для походження алюмотермічного процесу з відновлення кремнію, утворення легкоплавкого сплаву Al-Si на контактній границі «сольовий розплав (реактивний флюс)-алюміній» та заповнення припоєм зазору між деталями. В іншому випадку є ймовірність виникнення в паяному шві дефектів (включень флюсу, непропаїв і т. інше).

Швидкість нагрівання конструкції з моменту розплавлення флюсу впливає на повноту проходження алюмотермічного процесу (реакцій відновлення алюмінієм кремнію та цинку зі складу комплексних фторидів) та утворення рідкого металічного сплаву на міжфазних границях. При цьому потрібно витримувати температуру (≤ 5 °C) в усіх точках алюмінієвої тонкостінної конструкції та враховувати, що процес паяння здійснюється в достатньо вузькому температурному інтервалі ($T_n = 0,92...0,95$ T солідусу сплаву АМц).

Заповнення утвореним сплавом капілярного зазору, формування міжфазних прошарків (дифузійних зон) та плавних переходів (галтелей) визначають експлуатаційні характеристики тонкостінних алюмінієвих конструкцій. Тому, зазор, як величину просторового проміжку між поєднуваними деталями, доцільно вибирати з урахуванням вимог щодо складання конструктивної одиниці, паяння і, головне, забезпечення максимального рівня міцності паяних насувних, таврових, стикових з'єднань.

Реактивний флюс в визначеному температурному інтервалі паяння алюмінію повинен мати достатню термічну стійкість, відповідні фізико-хімічні властивості для змочування, активного очищення поверхні і проникнення (текучість) в капілярний зазор. Утворення такого легкоплавкого металевого шару на контактній поверхні поліпшує капілярні властивості алюмінієвих припоїв, а при його достатньому об'ємі дає можливість виконувати процес паяння тонкостінних деталей без додаткового присаджування припою в зазорах менше 0,05 мм.

В нерівномірних зазорах ($a = 0,05...0,15$ мм) використовували припій у вигляді порошкового дроту з флюсовим осердям, який складається з оболонки, виготовленої з алюмінієво-кремнієвого припою з вмістом кремнію 7...13 % і флюсу-наповнювача сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6$. Експериментально встановлене необхідне масове співвідношення компонентів в наступних межах: реактивний флюс-наповнювач\метал оболонки (припій) = 1\10...1\1,7.

Формування паяного з'єднання алюмінію здійснюється проходженням послідовних процесів: швидке очищення сольовим розплавом реактивного флюсу поверхні алюмінію від оксиду, відновлення на контактній границі кремнію з гексафторсилікату калію за реакцією (4.1).

В результаті контактного плавлення на поверхні утворюється шар рідкого алюмінієво-кремнієвого сплаву, який сприяє подальшому розтіканню і заповненню капілярного зазору рідким припоєм (з оболонки порошкового дроту).

Додаткова кількість рідкого припою, утвореного в результаті хімічного перетворення компонентів реактивного флюсу при проходженні алюмотермічної реакції відновлення кремнію, сприяє зниженню температури ліквідусу оболонки з алюмінієво-кремнієвих припоїв доєвтектичного складу.

В умовах паяння алюмінію сумісна добавка гексафторсилікату калію та фториду алюмінію до флюсу-наповнювачу визначає температурний інтервал плавлення реактивного флюсу, а також повноту проходження реакції відновлення кремнію з гексафторсилікату калію.

Вплив вмісту компонентів на технологічні властивості реактивного флюсу визначали при паянні алюмінієвого таврового з'єднання в температурному інтервалі 600-610 °С та середовищі захисного газу – аргону марки А. Хімічне очищення алюмінієвих деталей перед паянням проводили за режимом «А» (табл. 2.1).

Критерієм якісного паяння алюмінію марки АД1 порошковим дротом з реактивним флюсом-наповнювачем є реальна довжина (L) паяного з'єднання (табл. 4.4). Для кожного складу порошкового дроту (за одержаним результатом паяння шести зразків) вираховували середнє значення довжини паяного з'єднання і округляли це значення до 1,0 мм.

Межі вмісту компонентів порошкового дроту вибрані за результатами випробувань показали, що сумісна добавка гексафторфторсилікату калію та

фториду алюмінію, покращує капілярні властивості припою при високотемпературному паянні алюмінію.

Додатковою перевагою порошкового дроту є можливість використовувати для паяння при температурі 600...610 °С алюмінієво-кремнієві евтектичні і доевтектичні припої, які мають вузький або широкий інтервали плавлення.

Таблиця 4.4 – Склад і технологічні властивості порошкового дроту

Масове співвідношення реактивний флюс\метал оболонки (сплав Al-12Si)	Склад реактивного флюса, мас. частка, %			Реальна довжина паяного з'єднання L, мм	Lпр\ L
	K ₂ SiF ₆	AlF ₃	Суміш фторалюмініа тів калію		
1\10	5	0.5	94,5	29	1,26
1\10	30	7	63	26	1,13
1\3	10	1,5	88,5	33	1,44
1\2,5	20	3	77	30	1,30
1\1,17	5	10	75	28	1,22
1\1,17	30	10	60	27	1,17
Nocolok	–	–	100	23	–

Паяння в контрольованому захисному середовищі (аргон високої чистоти) з низьким вмістом парів води і кисню ($T_{\text{роси}} = - 50 \text{ } ^\circ \text{C}$) суттєво зменшує окислення поверхні алюмінію та припою, забезпечує активну хімічну дію флюсу, чим покращує змочування, розтікання та заповнення припоєм паяльних зазорів, як правило, менше 0,1 мм.

Вплив температурно-часових режимів на формування з'єднань алюмінієвого сплаву АМц визначали при пічному реактивно-флюсовому паянні макетних зразків (рис. 2.6) в захисному середовищі (аргоні високої чистоти). Вибрані макетні зразки імітують типи з'єднання деталей з нерівномірними горизонтальним та вертикальним зазорами, які застосовуються в тонкостінних алюмінієвих конструкціях.

Величину пропаю визначали шляхом вимірювання довжини сформованого (суцільного і без дефектів) паяного шва і розраховували середні значення.

Хімічне очищення алюмінієвих деталей перед паянням проводили у розчинах лугу та суміші кислот за режимами (табл. 2.1).

Термін часу поміж операціями хімічного очищення деталей і паянням не перевищував 2 години.

Об'єм присадних матеріалів визначали з розрахунку 120 % від об'єму паяльного зазору.

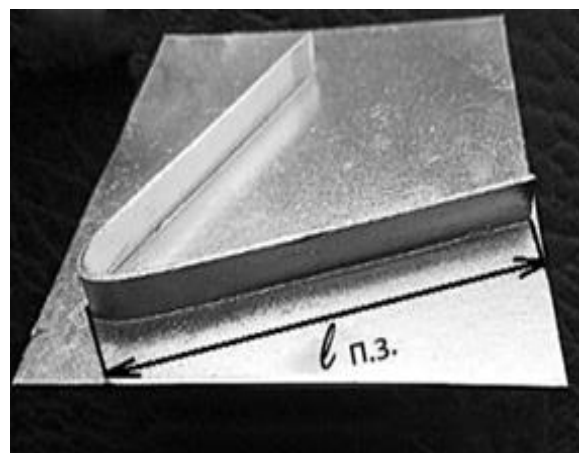
Після нанесення припою і флюсу складені зразки (рис.2.7) просушували при температурі 280-300 °С до повного видалення вологи з флюсу.

Пічне реактивно-флюсове паяння зразків з алюмінієвого сплаву АМц (Al-1.6Mn) здійснювали з припоєм Al-12Si та без нього в лабораторній установці (розділ 2, рис. 2.5).

Встановлені оптимальні температурно-часові режими паяння ($T_{п} = 605 \pm 2$ °С, $\tau = 2$ хв.), за яких досягається рівномірний нагрів зразків та максимальне пропаювання більше 95 % довжини таврового з'єднання з формуванням плавних галтелей (рис. 4.19 - 4.22).



а



б

Рисунок 4.19 – Зовнішній вигляд зразків з горизонтальним зазором після паяння: реактивним флюсом без присаджування припою (а), порошковий дріт (б)

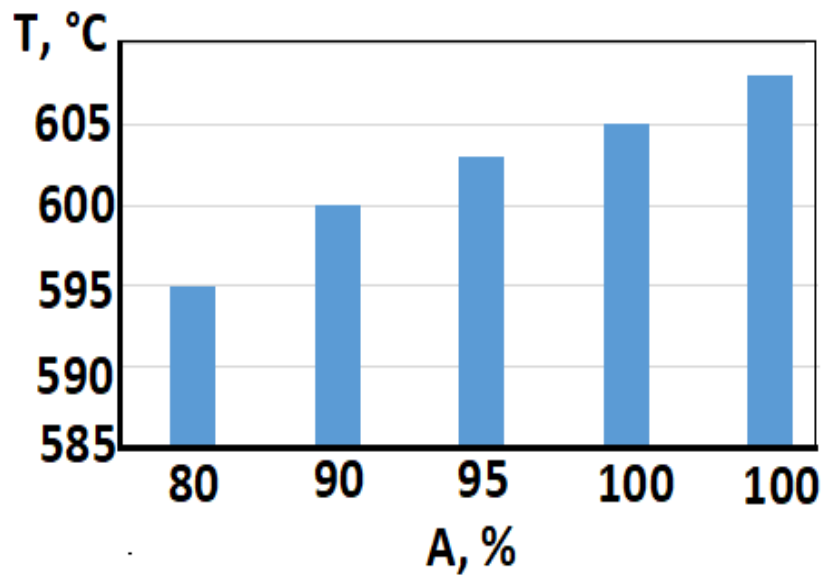
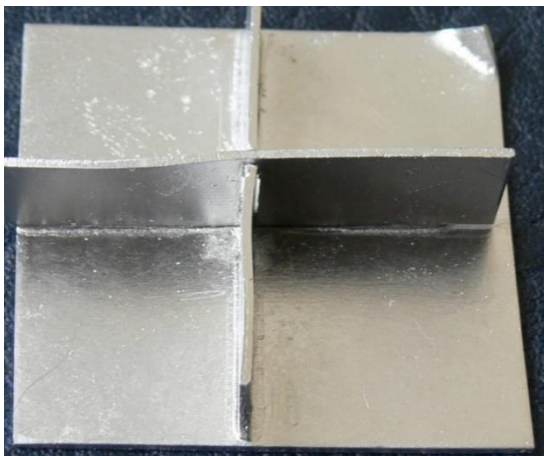
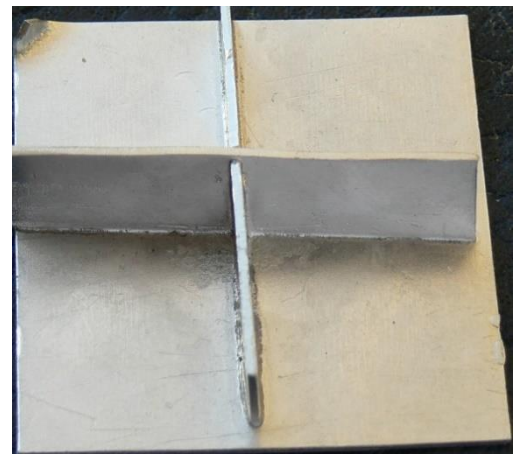


Рисунок 4.20 – Зміна величини пропаю (A, %) в горизонтальному зазорі зразка зі сплаву АМц в залежності від температури паяння 595...615 °С. Присадні матеріали: порошковий дрiт (спiввiдношення флюсу\припiй Al-12Si = 0,5:1)



а)



б)

Рисунок 4.21 – Зовнішній вигляд зразків з вертикальним зазором після паяння ($T_{п} = 605 \pm 2$ °С): реактивний флюс без присаджування припою (а) і з використанням реактивного флюсу і припою Al-12Si (б)

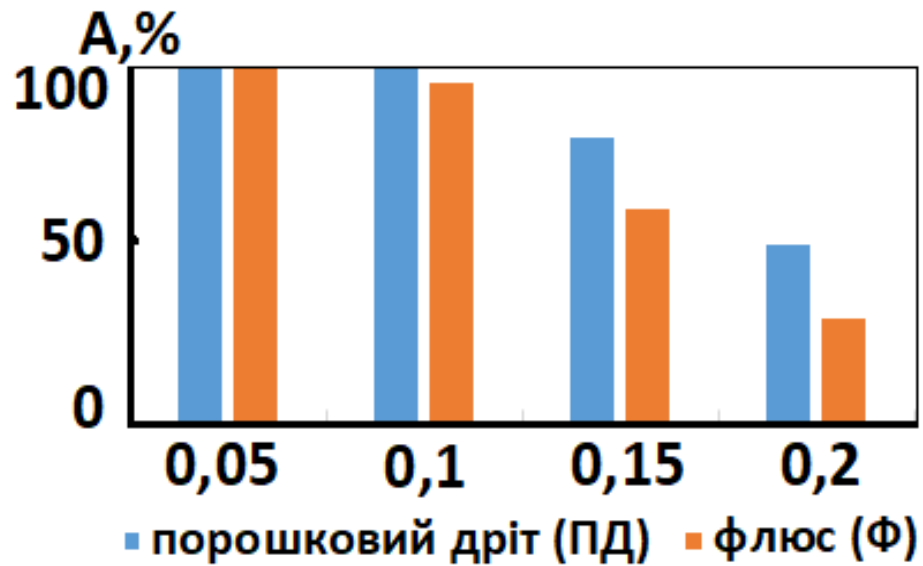


Рисунок 4.22 – Величина пропаю (А, %) вертикального зазору (0,05...0,2 мм) зразка зі сплаву АМц ($T_{п} = 605 \pm 2$ °С). Порошковий дріт (ПР/Ф = 1/0,5), флюс – KF-AlF₃-10K₂SiF₆ без присаджування припою

Встановлено, що температура процесу паяння в аргоні реактивним флюсом сольової системи K,Al,Si/F без присаджування припою тонколистових стикових і таврових зразків зі сплаву АМц має бути вищою на 25 °С за температуру утворення евтектики $T = 577$ °С [6]. Це відповідає області на діаграмі, в якій знаходяться в рівновазі твердий розчин кремнію в алюмінії і твердий розчин алюмінію в кремнії [15].

Визначено величину паяльного зазору для з'єднання деталей макетних зразків: з нерівномірним горизонтальним зазором (a) = 0,03...0,1 мм, при якому досягається 95...100 % пропай з мінімальними затратами реактивного флюсу. Термічний цикл паяння макетних зразків представлений на рис.4.23.

Алюмінієві тонкостінні конструкції за масою та габаритами значно відрізняються від експериментальних зразків і, відповідно, за температурно-часовими режимами реактивно-флюсового паяння з використанням пічного обладнання. Тому, необхідно було з'ясувати можливість реактивно-флюсового паяння при зменшенні швидкості нагрівання з моменту розплавлення флюсу до температури паяння 605 °С.



Рисунок 4.23 – Зображення реального термічного циклу паяння зразків з монітору ПК ($T_p = 605 \dots 607 \text{ } ^\circ\text{C}$, час витримки 2 хв.)

Відомо, що наявність рідкої фази з сольового розплаву на контактній поверхні в гетерогенній системі «сольовий розплав-твердий алюміній» спричиняє хімічну взаємодію реактивного флюсу з алюмінієм, але є недостатньою умовою для отримання спаю. Паяння реактивним флюсом відбувається при достатньому об'ємі утвореного легкоплавкого сплаву для заповнення капілярного зазору.

Для проведення експериментальних досліджень використовували алюмінієвий лист розміром 40x40x1 мм, на який за допомогою трафарета (сітки) наносили відносно рівномірний шар флюсу і встановлювали верхній алюмінієвий елемент в вигляді вигнутої стрічки шириною 5 мм (рис. 4.24).

Процес паяння проводили за температурних умов $605 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ з перемінною швидкістю нагріву (V_n) з моменту утворення рідкого сольового розплаву флюсу (вище $560 \text{ } ^\circ\text{C}$). Гранична (мінімальна) швидкість в рамках даного температурного інтервалу вказує на значення, за якої цей процес не є ефективним, тобто відсутній спай між деталями.

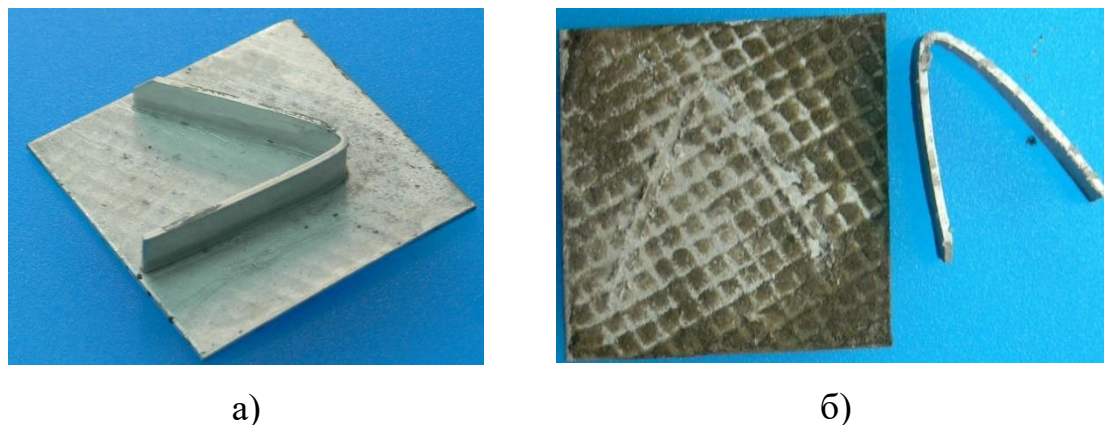


Рисунок 4.24. – Макетні зразки після паяння ($T_{п}=605\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, час витримки 5 хв.): повний пропай $V_{н} = 20\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ (а); відсутність пропаю $V_{н} = 8\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$ (б)

Якість спаювання деталей макетного зразка визначали шляхом механічного руйнування (відрив верхнього елемента). Зовнішній вигляд макетних зразків, що отримані з різною швидкістю нагріву, свідчать про негативний вплив зменшення швидкості нагріву (рис. 4.24 б). При швидкості нагріву $V \leq 20\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. з'являються дефекти (непропаї, флюсові включення) між алюмінієвими деталями. Визначено, що при швидкостях нагріву $V \geq 20\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. з моменту плавлення (вище за $575\text{ }^{\circ}\text{C}$) флюсу та за наявності сольового розплаву формується паяне з'єднання з повним пропаєм.

За результатами металографічних досліджень встановлено, що при застосуванні припою і флюсу структура паяного шва складається з дендритів твердого розчину на основі алюмінію та евтектики, яка виділяється в міждендритних проміжках (рис. 4. 25). Вміст кремнію в α -твердому розчині на основі алюмінію значно менший (0,4 %) ніж в евтектичній складовій (біля 12,6 %). Ширина паяного шва не перевищує 250 мкм.

В паяних швах при застосуванні реактивного флюсу без присаджування припою формується, відповідно малий об'єм евтектичної фази пластинчастого типу (рис. 4. 26, 4,27).

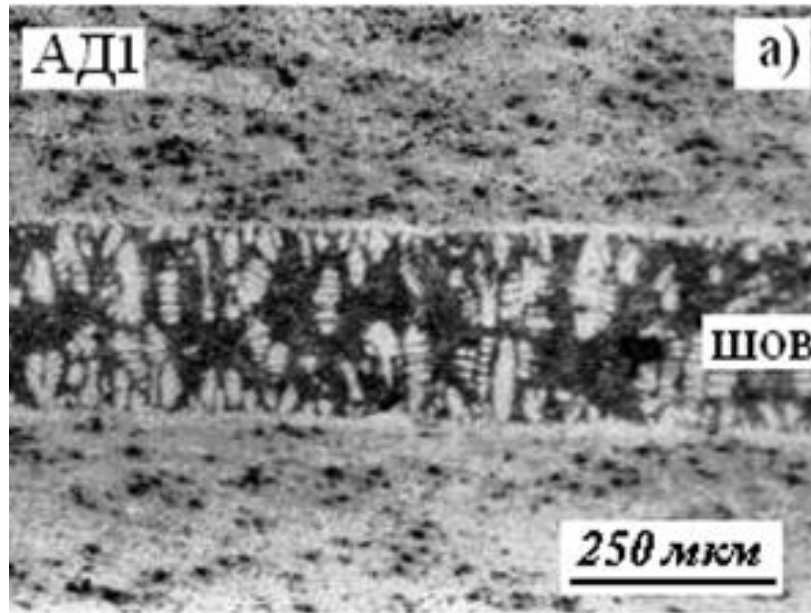


Рисунок 4.25 – Мікроструктура паяного припоєм Al-12Si з'єднання сплаву АД1. Флюс $KF-AlF_3-10K_2SiF_6$; $T_{п} = 600 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$, час витримки $\tau = 90 \text{ с}$, аргон.

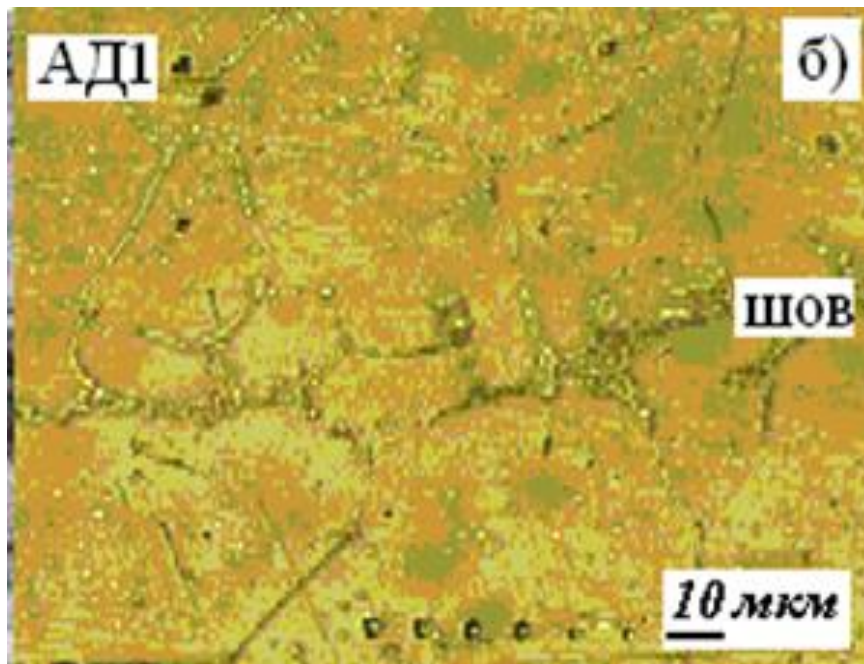


Рисунок 4. 26 – Мікроструктура паяного з'єднання сплаву АД1. Флюс $KF-AlF_3-10K_2SiF_6$ без присаджування припою; $T_{п} = 600 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$, час витримки $\tau = 90 \text{ с}$, аргон

Результатами досліджень показано, що зменшення часу паяння практично не впливає на формування паяних швів, отриманих з застосуванням припою і флюсу (рис. 4.27 а)

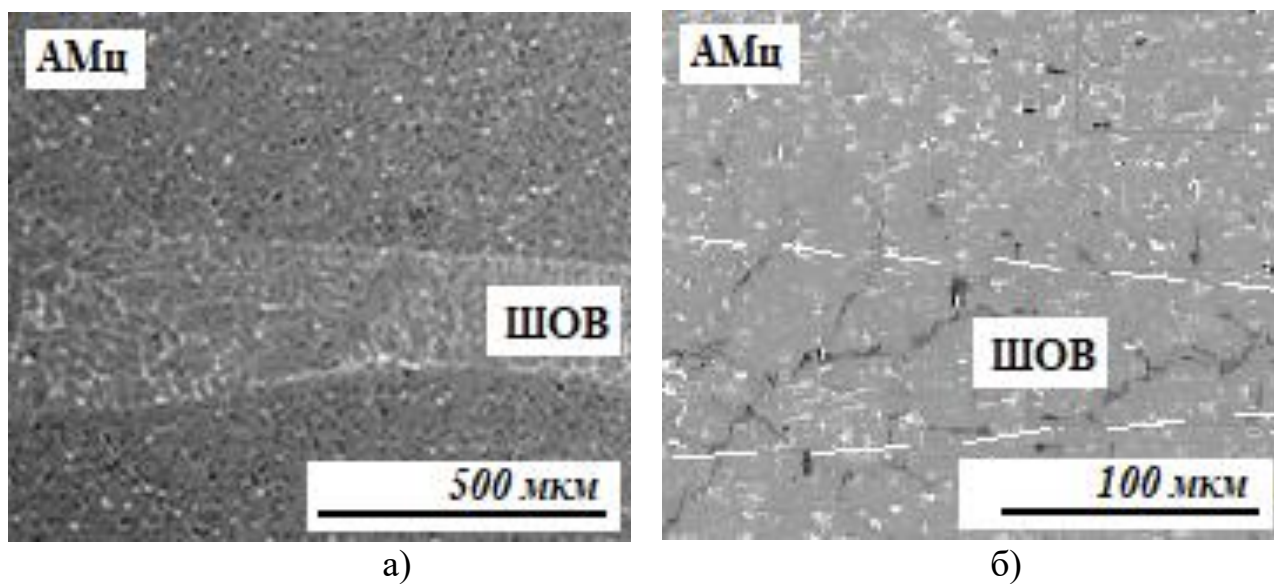


Рисунок 4. 27 – Мікроструктура з'єднання алюмінію АД1 (а) та ділянка паяного шва (б): припій Al-12Si і флюс $KF-AlF_3-10K_2SiF_6$ ($T_{п} = 600 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\tau = 30 \text{ с}$)

При паянні без присаджування припою (тільки з флюсом) формується структура, яка характерна при проникненні рідкої фази легкоплавкого сплаву Al-Si по границям зерен основного металу (рис. 4.27 б). Вміст Si в зернах первинного α_{Al} твердого розчину змінюється від 0,96 до 1,98 (мас. %), що можна пояснити нерівноважними умовами кристалізації. В міжзеренних прошарках α_{Al} – твердого розчину виявлено незначну кількість інтерметалідних фаз $Al_4Si_yFe_z$ (вкраплення світлого тону) змінного складу. Це вказує на те, що при кристалізації металу паяного шва в нерівноважних умовах та наявності градієнту концентрацій складових елементів основного металу і легкоплавкого сплаву, інтерметалідні фази Al-Si-Fe кристалізуються в міжзеренних прошарках (рис.4.27 б).

Особливість процесу паяння реактивними флюсами сольової системи K,Al,Si\F. полягає в тому, що при взаємодії розплаву флюсу з алюмінієм вище температури евтектики $577 \text{ } ^\circ\text{C}$ за короткий час відновлюється значна кількість "вільного" кремнію, достатнього для утворення сплаву Al-Si (припою), який може формувати міцне з'єднання.

Встановлена послідовність основних стадій формування з'єднання алюмінію при паянні реактивним флюсом без присаджування припою при температурі, що перевищує $600\text{ }^{\circ}\text{C}$: (1) - розплавлення флюсу, видалення поверхневого шару оксиду, заповнення сольовим розплавом паяльного зазору; (2) - алюмотермічне відновлення кремнію зі складу гексафторсилікату калію, подальше контактне плавлення кремнію з утворенням легкоплавкого сплаву Al-Si; (3) - заповнення сплавом зазору під дією капілярних сил; (4) - кристалізація металу шва (рис. 4.28).

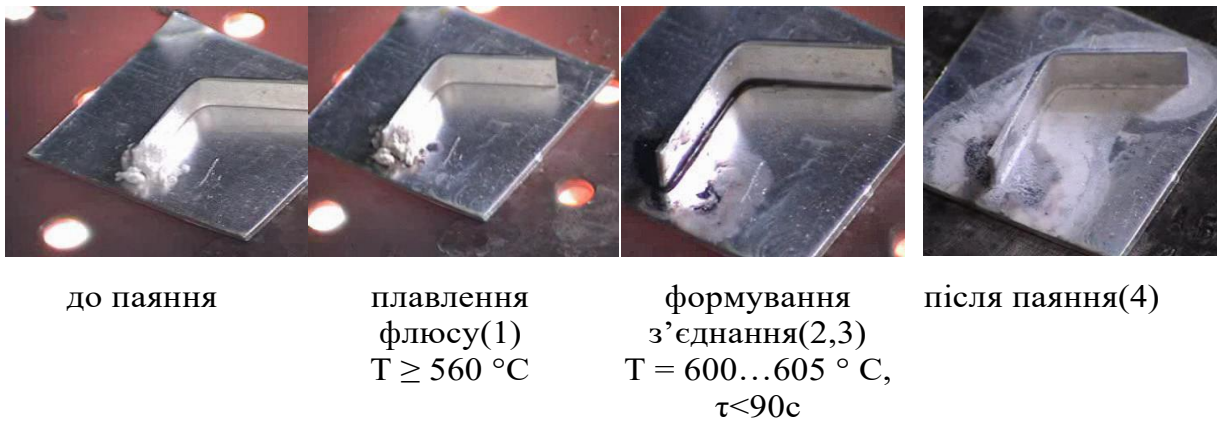


Рисунок 4.28 – Стадії формування паяного реактивним флюсом KF- AlF_3 - K_2SiF_6 з'єднання з алюмінію (АД1) без присаджування припою

На основі аналізу властивостей сольової системи K,Si,Al/F з'ясували перспективну область сольових сумішей з метою оптимізації складу реактивного флюсу для паяння алюмінію без присаджування припою. Найбільш придатною для визначення легкоплавкого складу реактивного флюсу для паяння алюмінію без присаджування припою є область діаграми, яка обмежена чотирикутником E_2 -A- B- E_3 (рис. 4.29).

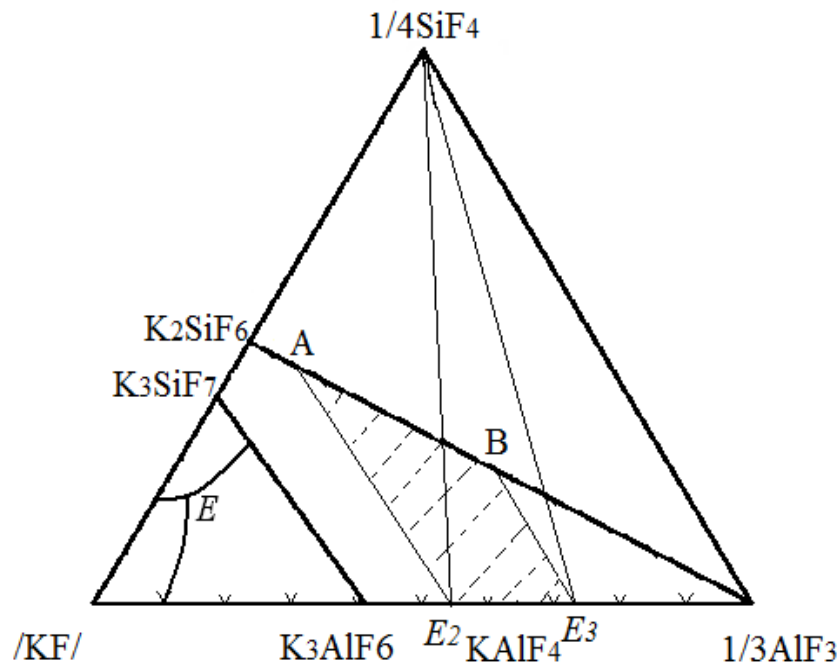


Рисунок 4.29 – Область E_2 – A – B – E_3 на діаграмі в сольовій системі K, Si, Al/F

При проходженні процесу відновлення кремнію з флюсу (реакція 4.2) в області K_3AlF_6 – K_3SiF_7 – K_2SiF_6 – AlF_3 реальний склад флюсу буде змінюватись відповідно лінії, що паралельна стороні $1/4SiF_4$ – $1/3AlF_3$ за відсутності виділення SiF_4 в газове середовище. Граничні прямі E_2A та E_3B відповідають зміні складу флюсу і вказують, що кінцевим продуктом будуть легкоплавкі евтектики E_2 та E_3 . З іншої сторони, якщо врахувати виділення SiF_4 із зони реакції, то може утворюватися склад флюсу, який зовсім не має рідкої фази, що може призупинити реалізацію процесу контактного плавлення кремнію з алюмінієм (реакція 4.2) та формування новоутвореним легкоплавким сплавом паяного з'єднання.

Тому добавка гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) в евтектичну легкоплавку сольову суміш з фторалюмінатів калію не є оптимальною, оскільки при паянні алюмінієвих сплавів без присаджування припою проходження процесу (реакція 4.1) повністю не завершується внаслідок утворення тугоплавких продуктів реакції, які швидко кристалізуються. Це необхідно враховувати при визначенні складу флюсу для якісного паяння алюмінієвих сплавів при температурі, що близька до $600\text{ }^\circ\text{C}$. Вплив вмісту компонентів на технологічні властивості

реактивного флюсу визначали при паянні алюмінієвого зразка без присаджування припою (рис. 2.8).

Критерієм якісного паяння алюмінію реактивним флюсом без присаджування припою є реальна довжина ($L_{пз}$) паяного з'єднання між дротом і стрічкою на відрізку довжиною 130 мм. Маса флюсу в наважці становила $0,01 \pm 0,001$ г. Паяння реактивним флюсом алюмінієвого зразка без присаджування припою проводили при температурі $600...605$ °С в середовищі аргону. Реальна швидкість нагрівання алюмінієвого зразка від початку плавлення флюсу до досягнення мінімальної температури паяння становила $3...5$ °С/с. Середнє значення довжини паяного з'єднання визначали за результатами вимірів 6 зразків, які виготовлені в однакових умовах (рис. 4.30).

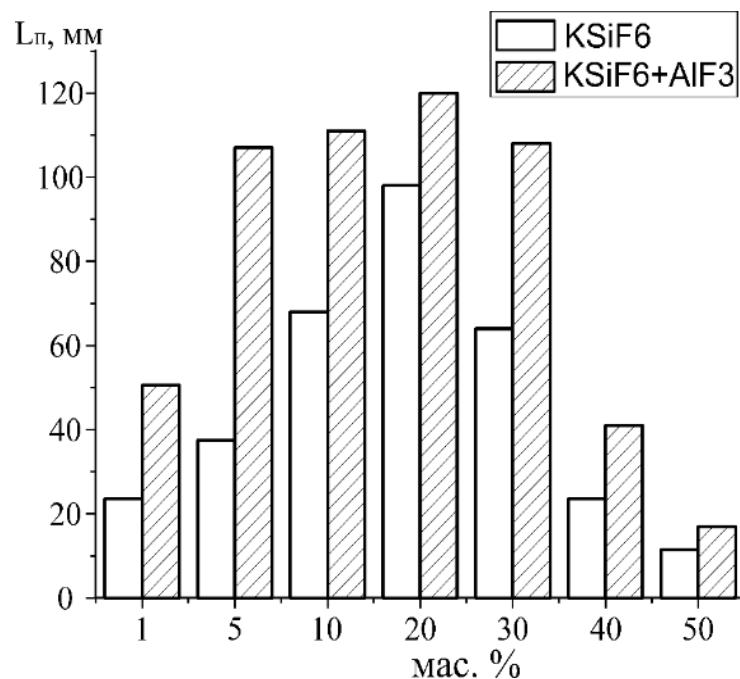


Рисунок 4.30 – Довжина ($L_{п}$, мм) з'єднання сплаву АД1 паяного реактивним флюсом без додавання припою, $T_{п} = 600...605$ °С.

При однаковому вмісті гексафторсилікату калію в складі флюсу добавка фториду алюмінію в межах співвідношення $K_2SiF_6/AIF_3 = 17/1 - 1/1$ підвищує масову частку припою, утвореного в процесі паяння алюмінію. Оптимальною

для паяння алюмінію реактивним флюсом без присаджування припою є сумісна добавка гексафторфторсилікату калію та фториду алюмінію в сольову легкоплавку суміш з фторалюмінатів калію, яка сприяє повному проходженню процесу (реакція 4.2). У відповідних межах її вмісту вона не викликає значного підвищення температури ліквідусу сольового розплаву. Додатковою перевагою реактивного флюсу є його висока текучість, що дає можливість здійснювати паяння без присаджування припою тонкої алюмінієвої фольги та насувних з'єднань алюмінію з вузьким капілярним зазором.

Мікроструктура паяного з'єднання алюмінієвого сплаву АД1 реактивним $\text{KF-AlF}_3 - (\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{AlF}_3)$ флюсом містить зерна твердого розчину на основі алюмінію та заевтектичну складову з концентрацією кремнію (мас. %) 17.18 в міжзеренних ділянках (рис. 4.31).

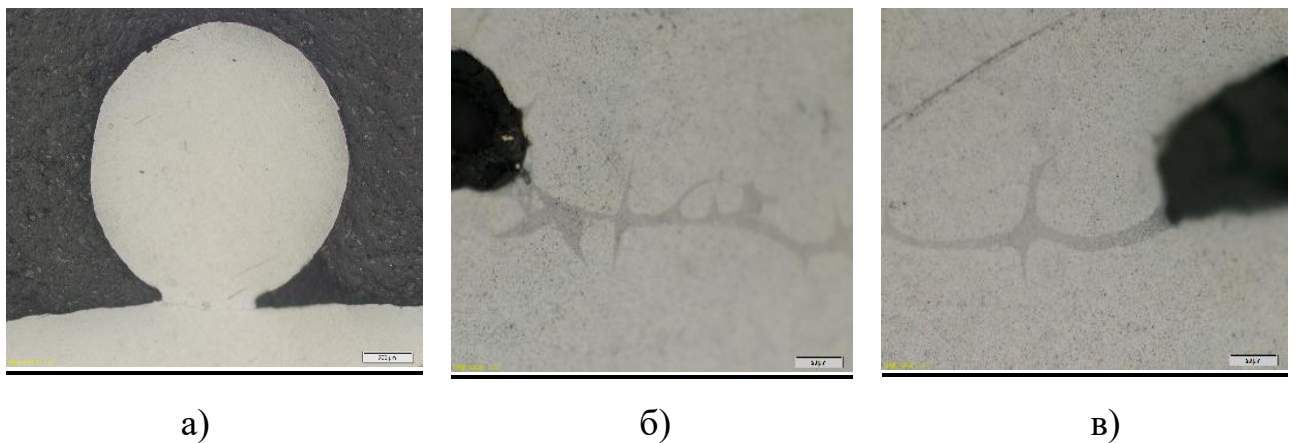
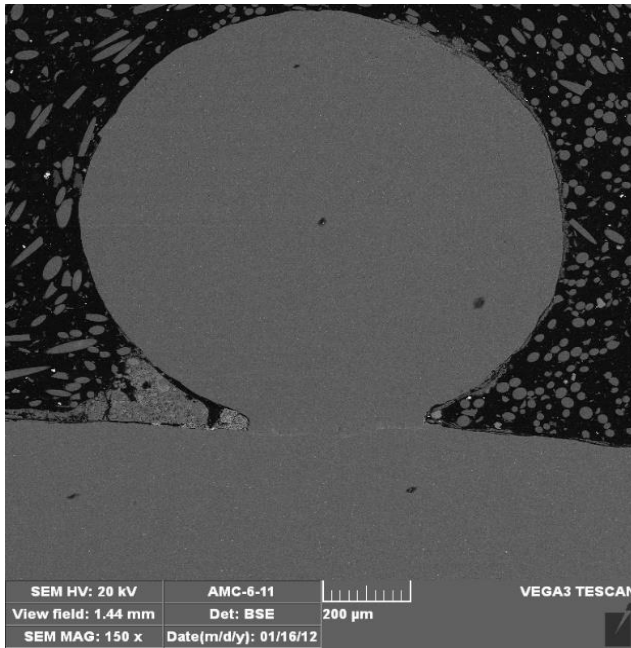
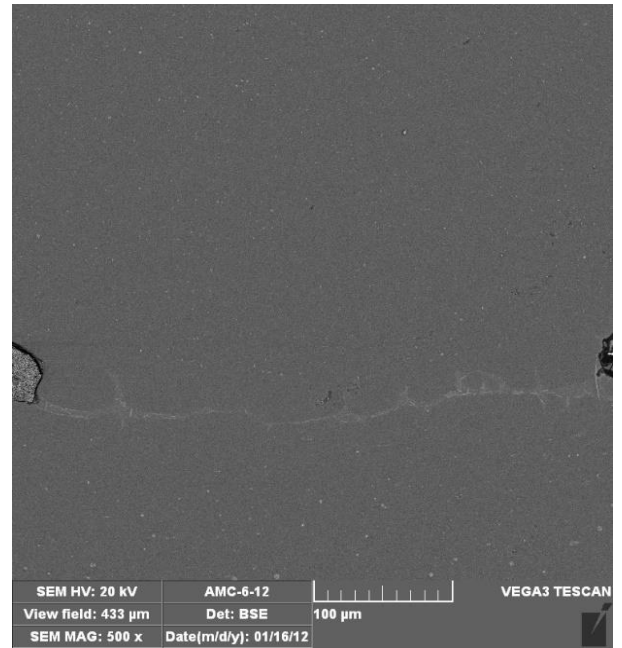


Рисунок 4.31 – Зовнішній вигляд (а) і мікроструктура галтельних ділянок (а, б) паяного з'єднання зі сплаву АД1, отриманого з застосуванням реактивного флюсу $\text{KAlF}_4 - 10 \text{K}_2\text{SiF}_6 - 2\text{AlF}_3$; $T_{\text{п}} = 603 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$

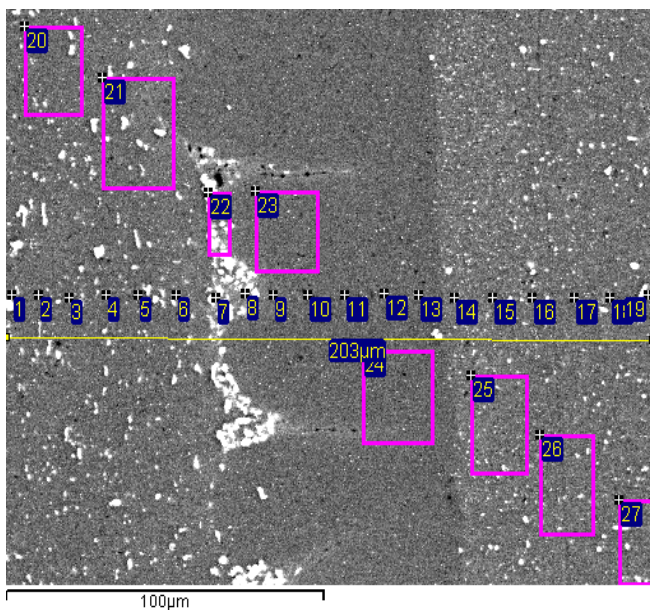
Мікроструктура паяного з'єднання алюмінієвого сплаву АМц, отриманого з застосуванням реактивного флюсу $\text{KF-AlF}_3 - (\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{AlF}_3)$, містить зерна твердого розчину на основі алюмінію і заевтектичну складову з концентрацією кремнію (мас. %): 12.93 - 14,73 в міжзеренних ділянках (рис. 4.32, табл. 4.5 і 4.6).



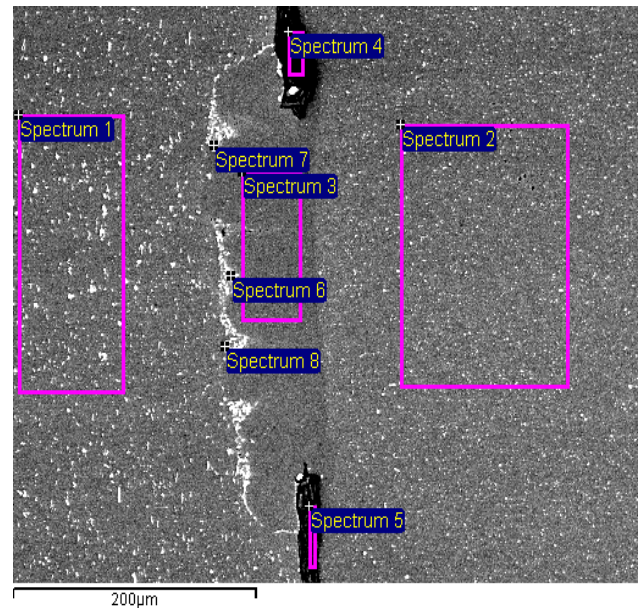
a)



б)



в)



г)

Рисунок 4.32 – Мікроструктура паяного з'єднання з сплаву АМц, отриманого з застосуванням реактивного флюсу $\text{KAlF}_4\text{-}10\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-}2\text{AlF}_3$ (а, б); ділянки шву, в яких визначали локальний розподіл елементів (в, г); $T_{\text{п}} = 605 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$

Таблиця 4.5 – Вміст хімічних елементів в з'єднанні сплаву АМц, мас. %

№ спектру	Хімічні елементи								
	O	F	Na	Al	Si	K	Mn	Fe	Total
1				98,43			1,2	0,37	100
2				98,27			1,73		100
3				98,46	1,54				100
5	19,62	39,36	0,55	26,49		13,97			100
6				72,23	14,80		8,66	4,31	100
7				70,98	13,43		11,59	4,0	100
8				63,23	25,01		7,74	4,02	100

Таблиця 4.6 – Вміст хімічних елементів в паяному з'єднанні сплаву АМц (покроковий мікрорентгеноспектральний аналіз), мас. %

№ спектру	Хімічні елементи				
	Al	Si	Mn	Fe	Total
1					
2	99,25		0,75		100
3	98,89		1,11		100
4	99,06		0,96		100
5	98,46		1,54		100
6	97,36	0,69	1,32	0,63	100
7	57,39	34,73	5,39	2,49	100
8	60,12	38,22	1,13	0,53	100
9	98,5	1,5			100
10	98,68	1,14	0,18		100
11	98,65	1,35			100
12	98,86	0,96	0,18		100
13	99,01	0,99			100
14	97,94	0,83	1,23		100
15	97,57		1,43		100
16	98,12		1,88		100
17	98,43		1,57		100
18	98,79		1,0	0,21	100
19	97,54		2,46		100
20	98,43		1,08	0,49	100
21	96,69	1,33	1,36	0,62	100
22	79,86	12,93	4,92	2,29	100
23	98,68	1,18	0,14		100
24	98,83	0,96	0,1		100
25	98,63		1,37		100
26	97,43		1,57		100
27	97,23		2,0	0,77	100

4.4. Короткочасна міцність паяних з'єднань

Придатність розроблених реактивних флюсів для технологічного процесу паяння алюмінієвих сплавів оцінювали за результатами короткочасних випробувань насувних зразків при кімнатній температурі. В процесі механічних випробувань руйнування всіх зразків відбувалось по основному металу (рис. 4.33).

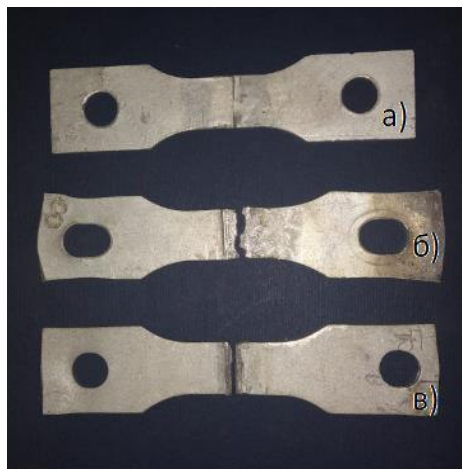


Рисунок 4.33 – Зовнішній вигляд паяних реактивним флюсом $\text{KF-AlF}_3\text{-(K}_2\text{SiF}_6 + \text{AlF}_3 + \text{KZnF}_3)$ алюмінієвих зразків (без присаджування припою): АД1 (а) до та після випробування: АД1 – (б), АМц – (в)

Паяні зразки виготовлені з двох пластин алюмінієвих сплавів АД1 (аналог сплаву 1050) та АМц (аналог сплаву 3003) товщиною 1,0 мм. Встановлений паяльний зазор між деталями алюмінієвого зразка не перевищував 0,05 мм. За результатами короткочасних випробувань на розрив встановлено, що насувні з'єднання алюмінію АД1 рівномічні основному матеріалу, а міцність з'єднань зі сплаву АМц складає 0,85...0,90 від його міцності при кімнатній температурі.

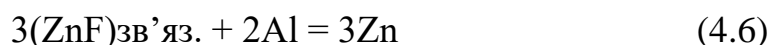
Визначено другий напрям оптимізації реактивного флюсу для паяння алюмінію без присаджування припою, це – підвищення міцності паяних з'єднань шляхом добавки калій-цинк фториду (KZnF_3) в складі флюсу на основі сольової системи K, Al, Si/F. Встановлено [128], що добавка фториду алюмінію

в межах співвідношення $K_2SiF_6/AlF_3 = 20/1 - 1,5/1$ до флюсу призводить до утворення більшої кількості легкоплавкого сплаву системи Al-Si в процесі паяння алюмінію. Оптимальне масове співвідношення гексафторсилікату калію до фториду алюмінію в реактивному флюсі знаходиться в межах від 10:1 до 1,5:1.

Калій-цинк фторид ($KZnF_3$) отримували шляхом синтезу калій-цинк фториду в лабораторних умовах з застосуванням хімічних стаканів (об'ємом 500 мл) з хімічно малоактивного матеріалу – політерафторетилену (розділ 2). Оксид цинку вступає в реакцію з фтористоводневою кислотою з утворенням розчину фториду цинку (розчин 1). Розчин 1 додають при перемішуванні до попередньо приготовленого водного розчину фториду калію і плавикової кислоти (розчин – 2 виготовлено з 23,3 г фториду калію і 16 г плавикової кислоти). Перемішування водного розчину продовжують протягом ще однієї години до випадання твердої речовини, яку відфільтровують. Тверду речовину сушать в печі при температурі 110 °C до постійної маси. Індивідуальність синтезованих сполук доведена хімічним і рентгенофазовим аналізом

Флюс являє собою суміш з гексафторсилікату калію, фториду алюмінію, фторид цинку-калію та легкоплавкої суміші з фторалюмінатів калію доведену механічним змішуванням до рівномірного розподілення частинок компонентів в усьому об'ємі дисперсного середовища

Паяння алюмінію реактивним флюсом без присаджування припою відбувається в температурному інтервалі 590-610 °C в результаті проходження алюмітермічного процесу (реакція 4.2) – відновлення кремнію з гексафторсилікату калію (K_2SiF_6) та (реакція 4.6) – калій -цинк фториду ($KZnF_3$) алюмінієм:



де $(ZnF)_{зв'яз.}$ - вказує на стан, в якому перебуває цинк до відновлення.

На межі «сольовий розплав –алюміній» при контактному плавленні утворюється сплав, який заповнює капілярний зазор і, таким чином, формує паяне з'єднання. Склад реактивного флюсу при паянні алюмінію без присаджування припою дає можливість утворювати достатню кількість рідкого Al-Si-Zn сплаву для формування з'єднання в обмеженому просторі капілярного зазору [129].

Вплив вмісту компонентів реактивного флюсу без присаджування припою на міцність паяних з'єднань визначали за результатами розривання насувних зразків типу IV по ГОСТ 28830-90 (ISO 5187-85) при кімнатній температурі.

Перед паянням проводили хімічне очищення алюмінієвих зразків в розчинах: лугу і кислот (режим А табл. 2.1). Розчин з 2 об.% гліцерину, 75 об.% етилового спирту та 23 об.% дистильованої води використовували як побічну в'язучу речовину для нанесення наважки флюсу на зразок. Видалення вологи з наважки флюсу здійснювали при сублімаційному висушуванні при температурі 150-200 °С.

Паяння реактивним флюсом алюмінієвих зразків зі сплаву АМц без присаджування припою проводили в атмосфері захисного газу – аргону високої чистоти з витримкою 90 с при визначеній температурі 603...605 °С.

Межі вмісту компонентів флюсу (табл. 4.5) вибрані за результатами випробувань трьох алюмінієвих зразків паяних при однакових температурно-часових режимах.

Швидкість навантаження зразків при розриванні складала 1 мм/хв. Згідно результатів випробувань, добавка фториду цинк-калію в межах 2...20 мас.% сумісно з гексафторфторсилікатом калію та фторидом алюмінію в сольову легкоплавку суміш з фторалюмінатів калію є оптимальною для підвищення міцності та якісного паяння алюмінію без присаджування припою при температурі 600-605 °С (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 – Хімічний склад реактивних флюсів і міцність паяних з'єднань сплаву АМц

Номер флюсу	Склад реактивного флюсу, мас. %				Міцність з'єднання на зсув ($\tau_{зр.}$), МПа
	K_2SiF_6	AlF_3	$KZnF_3$	Суміш фторалюмінатів калію	
1	10	2,0	0	88	70
2	5	0,5	20	74,4	90
3	10	2,0	2,0	86	71
4	10	2,0	5,0	83	100
5	10	2,0	10	78	102
6	10	2,0	20,0	68	86
7	30	20,0	2,0	48	68
8	30	7,5	20	42,5	76

При перевищенні вмісту калію-цинк фториду (більше 20 мас.%) та гексафторсилікату калію (більше 30% мас.%) ускладнюється формування якісного паяного шва. Сольовий розплав флюсу частково заповнює паяльний зазор, зменшується кількість утвореного припою, можливий непропай, що може призвести до зменшення міцності з'єднання.

Встановлене оптимальне масове співвідношення гексафторсилікату калію до фториду цинку-калію знаходиться в межах від 0,25:1 до 5:1.

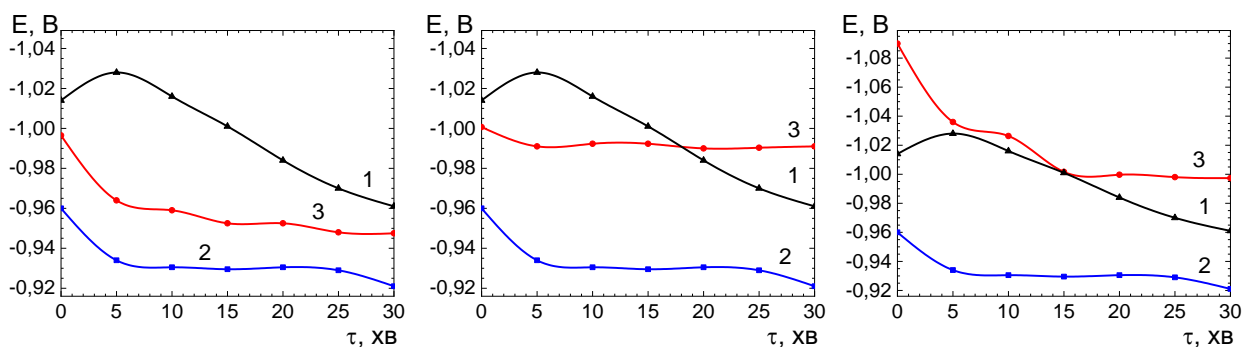
4.5. Оцінка корозійної стійкості реактивних флюсів, припоїв і основного металу

Оцінку корозійної стійкості проводили шляхом вимірювання потенціалу корозії з застосуванням відповідного обладнання (рис. 2.9). Отримані результати представлені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8 Потенціали корозії та різниця потенціалів між алюмінієвою підкладкою та флюсом (або припоєм)

№ п.п.	Назва	Потенціал корозії, В	Різниця потенціалів, В
0	Al	-0,961	-
1	NOCOLOK-Al	-0,921	-0,04
2	Al-12Si припій + флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+88}$ основа	-0,948	-0,013
3	Al-12Si припій + флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+10KZnF_3+77}$ основа	-0,991	0,03
4	Al-12Si+ флюс $_{15K_2SiF_6+3AlF_3+5KZnF_3+78}$ основа	-0,998	0,037
5	флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+0KZnF_3+88}$ основа	-0,957	-0,004
6	флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+10KZnF_3+78}$ основа	-1,024	0,063
7	флюс $_{15K_2SiF_6+3AlF_3+5KZnF_3+77}$ основа	-1,006	0,045

В графічному вигляді (рис. 4.34. рис. 4, 35, рис. 4.36) наглядно показано вплив часу випробувань і складу флюсу на зміну потенціалів корозії.



а

б

в

Рис. 4.34 - Зміна потенціалів корозії в часі алюмінієвої основи (1) та нанесених на алюмінієву основу припою NOCOLOK (2), розроблених флюсів: а – Al-12Si+ флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+88}$ основа; б – Al-12Si+флюс $_{10K_2SiF_6+2AlF_3+10KZnF_3+77}$ основа; в – Al-12Si+флюс $_{15K_2SiF_6+3AlF_3+5KZnF_3+78}$ основа

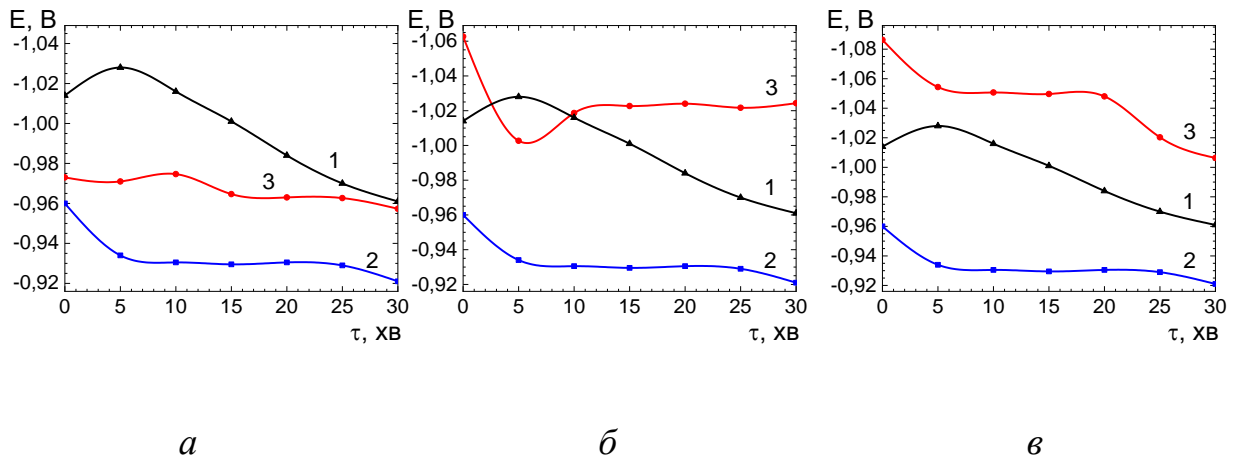


Рис. 4.35. Зміна потенціалів корозії в часі алюмінієвої основи (1) та нанесених на алюмінієву основу флюсів: NOCOLOK (2) та експериментальних флюсів: а – $10\text{K}_2\text{SiF}_6+2\text{AlF}_3+0\text{KZnF}_3+88\text{основа}$; б – $10\text{K}_2\text{SiF}_6+2\text{AlF}_3+10\text{KZnF}_3+78\text{основа}$; в – $15\text{K}_2\text{SiF}_6+3\text{AlF}_3+5\text{KZnF}_3+77\text{основа}$.

Згідно аналізу даних найменшим потенціалом корозії характеризується флюс №1 і №2, а найменшою різницею потенціалів – флюс №5 і №2 (рис. 4.37).

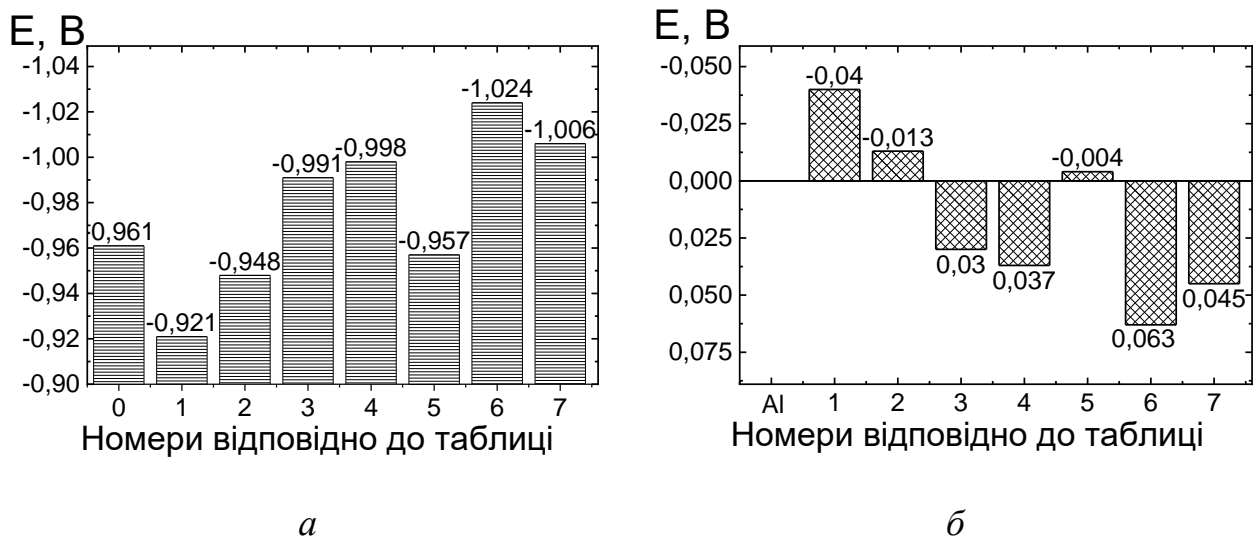


Рис. 4.36 - Потенціали корозії (а) та різниця потенціалів (б) між алюмінієвою підкладкою, флюсом NOCOLOK та експериментальними флюсами і припоями

З аналізу експериментальних результатів видно, що потенціали флюсів №3 (Al-12Si+флюс_10K₂SiF₆+2AlF₃+10KZnF₃+77основа), №4

(Al₁₂Si+флюс₁₅K₂SiF₆+3AlF₃+5KZnF₃+78основа) та флюсів № 6 (10K₂SiF₆+2AlF₃+10KZnF₃+78основа), №7 (15K₂SiF₆+3AlF₃+5KZnF₃+77) основа мають більш від'ємні значення, ніж алюмінієва підкладка.

Різниця потенціалів між алюмінієм та флюсом № 6 становить 0,063, між алюмінієм та припоями № 3, № 4 і флюсом № 7 – 0,03 В, 0,037 та 0,045, відповідно. Згідно з ГОСТ 9.005 (ГОСТ 9.005-72 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами) в зварних та паяних з'єднаннях різниця потенціалів не повинна перевищувати 0,05 В. Тобто різниця потенціалів між алюмінієм та флюсом № 6 перевищує допустиме значення.

Внаслідок того, що площа флюсу на поверхні виробу набагато менша площі алюмінієвої основи, створюється небезпека його переважного розчинення при контакті з корозивним середовищем.

Потенціали корозії флюсу NOCOLOK, припою з флюсом № 2 (Al₁₂Si+флюс₁₀K₂SiF₆+2AlF₃+88основа) та флюсу № 5 (10K₂SiF₆+2AlF₃+0KZnF₃+88основа) більш позитивна, ніж в алюмінію. Для них різниця з основною дорівнює 0,04 В, 0,013 В і 0,004 В, тобто є допустимою.

Отже, для отримання паяного з'єднання з найменшою електрохімічною гетерогенністю під час вибору матеріалів для паяння рекомендовано керуватися наступними підходами:

- потенціал корозії припою (флюсу) повинний мати більш позитивне значення, ніж алюміній;
- різниця потенціалів між підкладкою та припоєм не повинні перевищувати 0,05 В.

У разі, якщо матеріали для паяння задовільняють ці вимоги, доцільно вибирати флюс з найменшим вмістом KZnF₃. За результатами проведених попередніх випробувань такими матеріалами для паяння є припій з флюсом №

2 (Al-12Si+флюс₁₀K₂SiF₆+2AlF₃+88основа) та флюс № 5 (10K₂SiF₆+2AlF₃+0KZnF₃+88основа).

Висновки до розділу 4

1. Встановлено особливості взаємодії реактивного флюсу сольової системи KF-AlF₃-K₂SiF₆ з графітовою (нейтральною) та алюмінієвою (реакційною) підкладкою при температурі 605 ± 3 °С. (що вище температури утворення подвійної евтектики Al-Si) в атмосфері аргону високої чистоти. На поверхні алюмінію відбуваються два процеси: відновлення кремнію зі складу гексафториду калію та контактено-реактивне плавлення з алюмінієм. Результатами мікрорентгеноспектрального аналізу визначено нульовий вміст кремнію в залишках флюсу на алюмінієвій підкладці, що вказує на його участь в утворенні легкоплавкого сплаву системи Al-Si. Визначено, що в залишках флюсу на графітовій підкладці вміст кремнію відповідає його вмісту в вихідному складі флюсу.

2. Встановлено, що застосування реактивного флюсу KF-AlF₃-K₂SiF₆(KZnF₃) при нагріві вище евтектичного перетворення Al-Si припою сприяє збільшенню площі розтікання в середовищі газу (He або Ar високої чистоти) вдвічі (в порівнянні з повітряним середовищем). Підвищення вмісту до 20 мас. % гексафторсилікату кремнію (K₂SiF₆) і до 15 мас.% калій-цинк фториду (KZnF₃) в складі флюсу збільшує площу розтікання в 1,6...1,8 разів (АД1) і в 1,2...1,4 разів (АМЦ). При використанні доевтектичних припоїв Al-(4...10Si) застосування реактивного флюсу збільшує площу розтікання в 1,1...1,21 разів.

3. Встановлено, що область E₂-A-B-E₃ діаграми найбільш придатна для визначення складу реактивного флюсу для паяння алюмінію без присаджування припою. Сумісна добавка гексафторфторсилікату калію (K₂SiF₆) та фториду алюмінію (AlF₃) в суміш з фторалюмінатів калію, сприяє повному

проходженню процесу відновлення кремнію. При однаковому вмісті гексафторсилікату калію в складі флюсу добавка фториду алюмінію в межах співвідношення $K_2SiF_6/AlF_3 = 17/1 - 1/1$ підвищує масову частку припою, що утворюється в процесі паяння алюмінію.

4. При масовому співвідношенні реактивний флюс-наповнювач : сплав Al-Si (метал оболонки) = 1:1,7-1:10 підвищується масова частка припою в нерівномірному зазорі. Визначені оптимальні температурно-часові режими паяння (швидкість нагріву $V = 35-46$ °C/хв., $T_p = 605 \pm 3$ °C, $\tau = 2$ хв.) зразків, що забезпечує пропай 95-100 % при зазорі 0,03...0,1 мм. За результатами досліджень розроблено порошковий дріт з Al-Si трубчатої оболонки і флюсу-наповнювачу $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$.

5. Застосування реактивного флюсу з добавкою калій - цинк фториду покращує його розтікання на поверхні алюмінієвого сплаву. При вмісті 10 % сполуки $KZnF_3$ підвищується міцність на зсув до 102 МПа паяних з'єднань сплаву алюмінію (АМц).

6. Встановлено, що мікроструктура з'єднань технічного алюмінію, які паяні припоєм Al-12Si і реактивним флюсом $KF-AlF_3-K_2SiF_6$ містить первинні кристали α – твердого розчину на основі алюмінію в вигляді дендритів з округлими відгалуженнями та відносно широкі ділянки подвійної евтектики Al-Si. При реактивно-флюсовому паянні без присаджування припою в шві формуються евтектичні колонії зі значним вмістом кремнію (13-17 %) поміж зерен α – твердого розчину на основі алюмінію.

7. Встановлено, що в гетерогенній системі припій-флюс ($KF-AlF_3$, $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$ -алюміній різниця потенціалів корозії між алюмінієм та флюсами $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$ і $KF-AlF_3-K_2SiF_6-5KZnF_3$ не перевищує 0,05В, що відповідає вимогам стандарту і характеризується найменшою електрохімічною гетерогенністю.

РОЗДІЛ 5

РОЗРОБКА ПРИНЦИПОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ПІЧНОГО РЕАКТИВНО-ФЛЮСОВОГО ПАЯННЯ АЛЮМІНІЄВИХ ТОНКОСТІННИХ КОНСТРУКЦІЙ В ЗАХИСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

5.1 Паяння тонкостінної алюмінієвої фазованої антенної решітки

Паяні тонкостінні алюмінієві конструкції (фазовані антенні решітки, слотові компактні антени) є надійними і найбільш перспективними конструктивно-складними виробами які широко використовуються в стаціонарній, пересувній техніці, на борту літальних апаратів в системах супутникового мовлення і зв'язку з штучними супутниками Землі, системах зв'язку з рухомими об'єктами та інше. Слід зазначити, що конструктивна складність фазованих антенних решіток (рис. 5.1) з тонкостінних елементів виготовлених точною механічною обробкою потребує прецензійного складення різнотовщинних деталей: випромінюючих хвилеводів, решіток з прорізами, постачальних хвилеводів прямокутного поперечного перерізу, деталей різної геометрії з неоднаковим заниженням поверхні і глухими отворами.

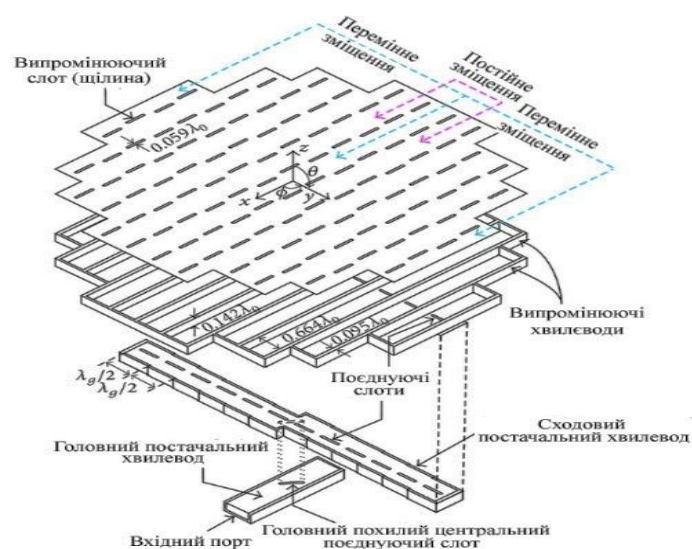


Рисунок 5.1 – Алюмінієва фазована антенна решітка [64].

Поєднання таких деталей в одну складену одиницю не дає можливості використовувати плаковані припоєм паяльні листи.

Алюмінієва фазована антена решітка (далі антена) згідно креслення складається з окремих з різною товщиною деталей (корпусу, випромінюючих хвильоводів, решіток з прорізами, закладних фігурних деталей різної геометрії), які після паяння утворюють єдину міцну та легку паяну тонкостінну конструкцію. Товщина поєднуваних алюмінієвих деталей становить 0,8...12 мм. Габаритні розміри антени складають (мм): (В х Д х Ш)=26х640х640. Загальна вага 1740 г. Довжина паяних швів – $6600 \times 2 = 13200$ мм.

В умовах Замовника відпрацьована технологія паяння алюмінієвої антени зі сплаву АМц з використанням розроблених реактивного флюсу і порошкового дроту. Паяння проводили при температурі 605...610 °С в контейнері з корозійностійкої сталі в середовищі аргону високої чистоти в шахтній печі з двома зонами нагрівання. Експериментально визначали температурно-часові режими паяння антени. Попередньо робочу зону печі (місце де розташовується контейнер зі складеною одиницею) нагрівали до температури паяння (температуру визначали окремо для кожної з двох зон). Після визначеного часу витримки (4-5 хв.) при температурі паяння контейнер видаляли з робочої зони і охолоджували виріб до температури 250-300 °С. В контейнері підтримували надлишковий (вище атмосферного) тиск аргону. В даній технології можна багаторазово використовувати складну (з багатьох шарів тонкостінних трубок з корозійностійкої сталі діаметром 6...16 мм) технологічну оснастку, яку необхідно було часто замінювали при паянні шляхом занурення в сольовий розплав. Зовнішній вигляд паяної алюмінієвої тонкостінної антенної решітки показано на (рис. 5.2.а, б, рис. 5.3).

Виготовлені паяні тонкостінні антени успішно пройшли дослідно-промислові випробування в умовах замовника (ПАТ Київський завод «Радар») на міцність згідно вимогам ТУ У 14307274-009:2016.



а)



б)

Рисунок 5.2 – Зовнішній вид паяної антени. а) вид решітки, б) вид зворотної сторони.



а)



б)

Рисунок 5.3 – Зовнішній вид ділянок алюмінієвої паяної ФАР. а) паяні з'єднання по зовнішньому контуру від решітки, б) паяні з'єднання в центрі.

Витрати присадних матеріалів на один паяний виріб становлять, (в грамах) : порошковий припій – 38, флюс – 45.

5.2 Паяння тонкостінної алюмінієвої слотової антени

Слотова антена з алюмінієвого сплаву 3003 згідно креслення складається з окремих тонкостінних деталей: корпусу з хвильоводними масивами і двох щілинних решіток (рис. 5.4).

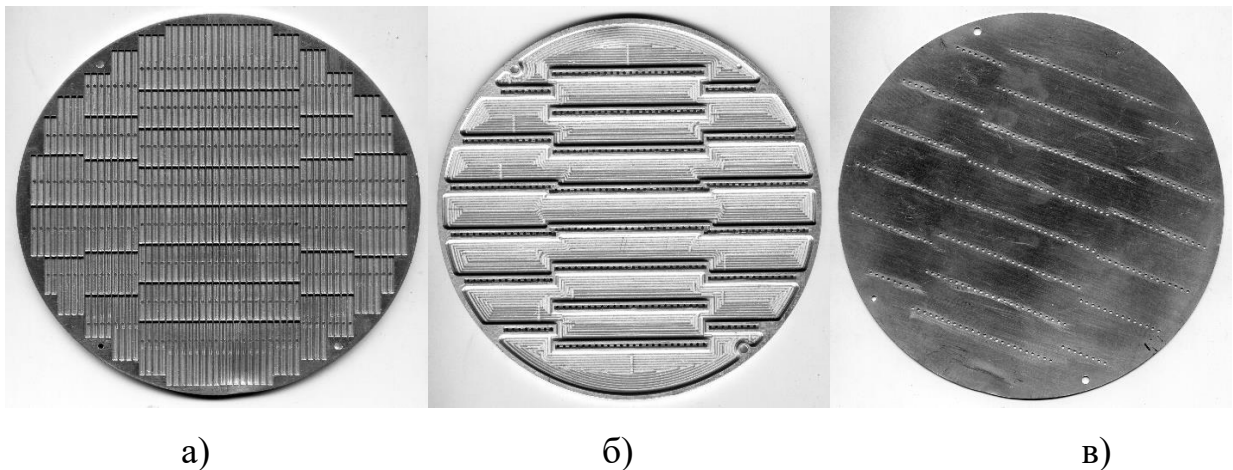


Рисунок 5.4 – Зовнішній вигляд тонкостінних деталей слотової антени: корпус (а); решітки з прорізами (б), (в)

Габаритні розміри антени, мм: діаметр 150; висота 7; товщинна (δ) деталей 0,1...5. Довжина паяних швів, мм $2 \times 1500 = 3000$. Маса виробу 109 г.

Враховуючи особливості геометрії і поєднання різної товщини деталей, тонкостінної конструкції застосовано спосіб паяння реактивним флюсом без присаджування припою.

Попередньо відпрацьовували спосіб нанесення реактивного флюсу, його витрати, режими паяння на макетних зразках з алюмінієвого сплаву 3003 в середовищі аргону високої чистоти.

Макетний зразок (розміром 60x60x4 мм) складається з двох деталей: верхньої з пазами і нижньої – листовий квадратний фрагмент товщиною 0,5 мм. Мінімальна товщина верхньої алюмінієвої деталі в місці з'єднання складає 0,08...0,1 мм.

В експериментах встановлено спосіб нанесення рівномірного шару реактивного флюсу на деталі, спосіб кріплення деталей за допомогою оснастки, температуру паяння $T = 605 \pm 2$ °С (в аргоні). З метою визначення якості формування паяного шву проводили металографічні дослідження поперечних перерізів паяних з'єднань макетних зразків (рис.5.5).

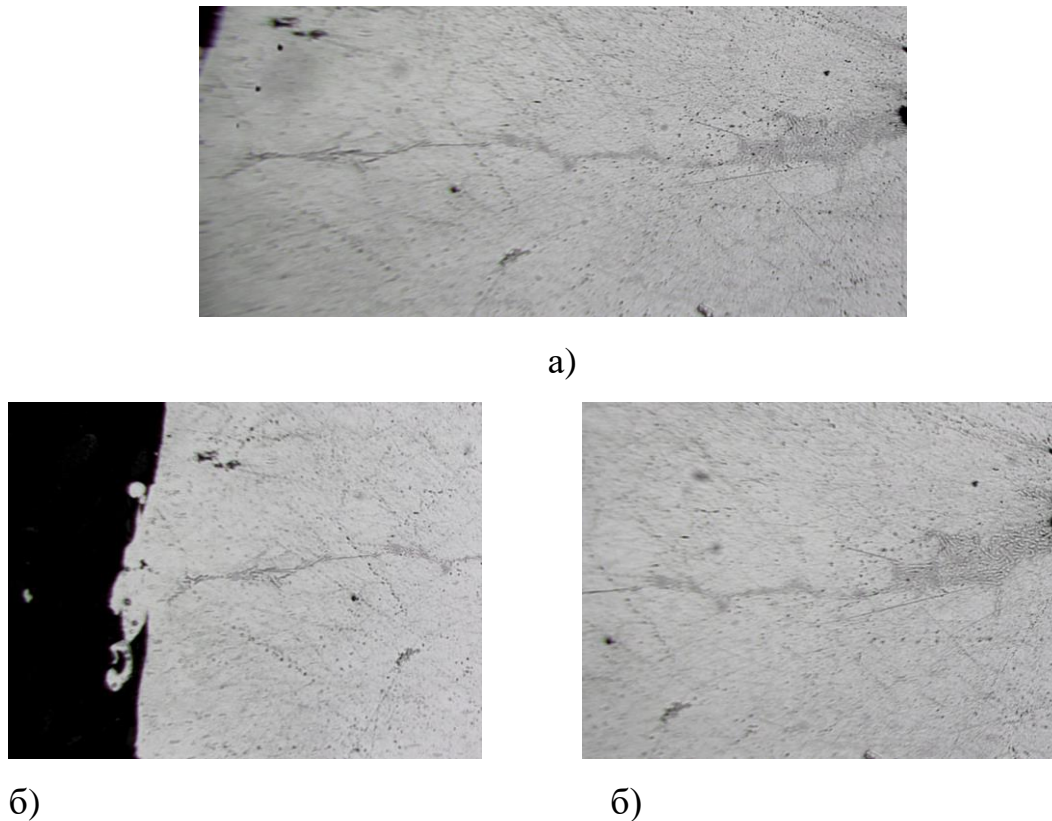


Рисунок 5.5 – Мікроструктура паяного флюсом $KF-AlF_3-K_2SiF_6-KZnF_3$ з'єднання сплаву 3003, ділянки шву: середина (а), галтелі (б), (в) x 250.

Після паяння для визначення якості паяних з'єднань окремі макетні зразки випробовували на міцність при механічному відриві пластини (рис. 5.6).

Встановлено, що при реактивно-флюсовому паянні одержані якісні (без дефектів) і міцні паяні з'єднання (руйнування здійснюється по основному металу). Експериментально встановлено спосіб нанесення рівномірного шару реактивного флюсу на деталі алюмінієвої тонкостінної конструкції.



а



б

Рисунок 5.6 – Зовнішній вид паяного макетного зразку зі сплаву 3003. Після паяння – (а); після випробування на механічний відрив – (б)

Для паяння слотової антени розроблено і виготовлено технологічну оснастку з графіту марки МПГ7. Визначено, що паяльні зазори між алюмінієвими деталями не повинні перевищувати 0,05 мм.

Нагрів до температури паяння 605 ± 2 °С (рис. 5.7) здійснюється в з управлінням від температурного контролера ТРМ101.

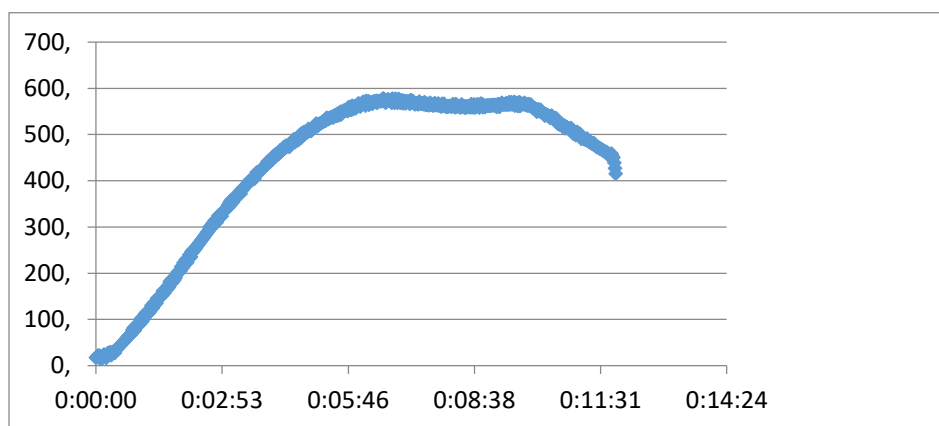


Рисунок 5.7 – Типовий термічний цикл паяння слотової антени

Основною умовою, що забезпечує відповідну якість паяного шва, є рівномірний нагрів (допустимий перепад температури (± 2 °C) в центрі і периферійних ділянках) складеної одиниці. Новоутворений легкоплавкий сплав системи Al-Si-Zn після відновлення (кремнію і цинку) з флюсу заповнює зазор і формує міцне паяне з'єднання з плавним переходом (галтель) між деталями. Виготовлена партія (3 шт.) слотової антени (рис. 5.8) успішно пройшла випробовування на міцність і цілісність паяної конструкції.

Якість паяних з'єднань визначається методами неруйнівного контролю, відповідно до технічних умов на даний алюмінієвий виріб.

Витрати реактивного флюсу на один паяний виріб, складають 9 грамів.

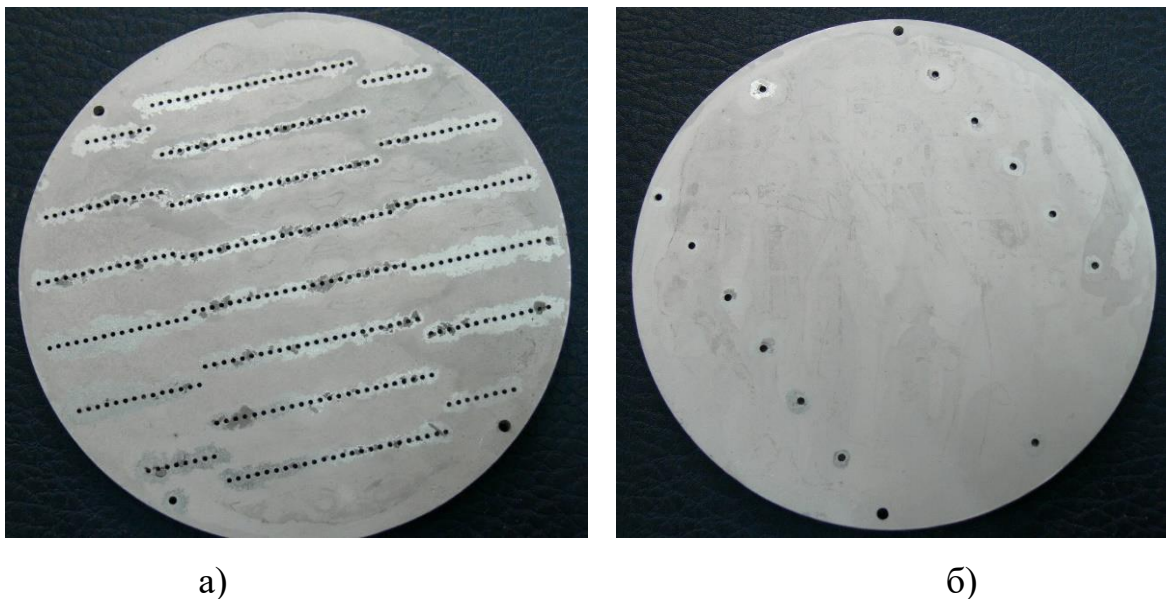


Рисунок 5.8 – Зовнішній вид паяної слотової антени: зверху (а), знизу (б)

5.3 Паяння алюмінієвого пластинчастого радіатора

Алюмінієві пластинчасті радіатори термоелектричних модулів для систем підігрівання і охолодження води залізничних потягів виготовляються з алюмінієвого сплаву АД1М механічним з'єднанням комплекту пластин товщиною 0,5...0,8 мм, які відводять тепло від напівпровідникового модуля (табл. 5.1).

Механічне з'єднання не забезпечує ефективного відведення тепла від модуля, що призводить до його перегрівання і частого виходу з ладу (температурна деградація напівпровідникових кристалів з телуриду вісмуту).

При розробці технології виготовлення алюмінієвих тонкостінних пластинчастих радіаторів термоелектричних модулів ставилася мета: зменшити тепловий опір паяних пластинчастих радіаторів і витрати флюсу.

Таблиця 5.1 – Тип, розміри пластинчатого радіатора, задана площа шву

Тип і розмір ШхДхВ	Комплект пластин, шт	Площа шву, мм ²
СППВ 145x160x55	82	17400
ВОТ100 205x235x55	156	473600
ВОТ150 205x564x55	180	547600
ВОТ500 136x156x55	102	204000

Основні технологічні труднощі при паянні таких виробів полягають в забезпеченні гарантованого пропаю значної площі з'єднання в умовах з нерівномірними зазорами.

Паяння алюмінієвих пластинчастих радіаторів здійснювали в лабораторній установці в середовищі аргону високої чистоти. Розроблений реактивний флюс сольової системи K,Al,Si /F наносили на верхню частину радіатора в вигляді суміші порошку з в'язучою речовиною (розчин спирту в воді). Експериментально визначено температурний профіль процесу виготовлення паяних радіаторів в середовищі аргону високої чистоти: підігрів до температури 400...450 °С з часом витримки 5...8 хв.; паяння при 605...610 °С з часом витримки 2...3 хв., охолодження до 400 °С. Далі (до кімнатної температури) охолодження відбувається в повітряній атмосфері. Новоутворений, при відновленні алюмінієм кремнію з флюсу, металічний сплав

швидко заповнює 0,02...0,5 мм паяльні зазори і формує «монолітне» паяне з'єднання. Цей спосіб може бути використаний при паянні радіаторів в однокамерній та прохідних печах. Розроблена принципова технологія високотемпературного паяння алюмінієвих пластинчастих радіаторів з використанням реактивного флюсу без присаджування припою в електричній прохідній конвеєрній печі ПЭК-8-2М в середовищі азоту високої чистоти. Використання тільки реактивного флюсу без присаджування припою дає можливість формувати значні площі з'єднання алюмінієвих пластин (рис.5.9).

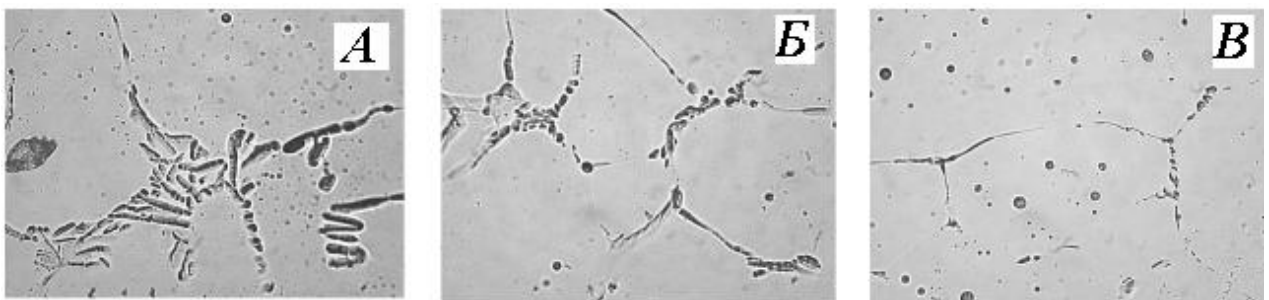
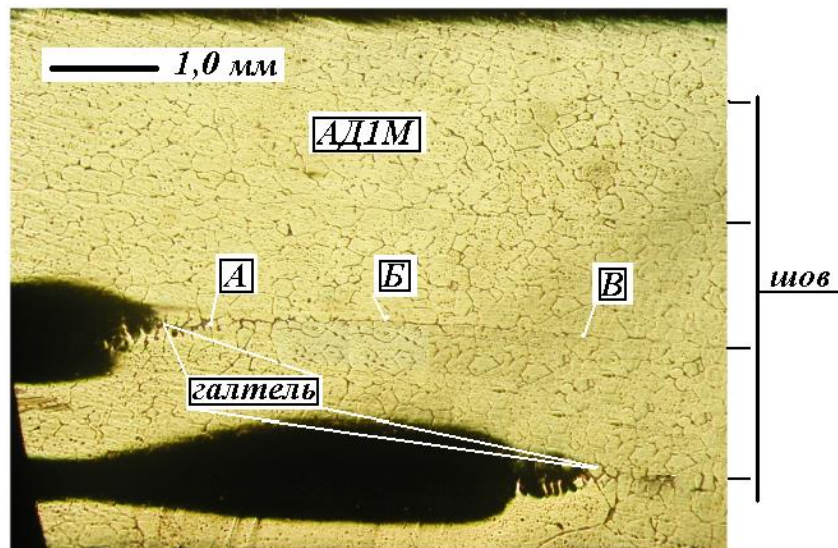


Рисунок 5.9 – Мікроструктура ділянок паяного з'єднання алюмінієвого радіатора, сплав АД1М флюс К,Al,Si/F

Виготовлена партія паяних радіаторів показала високу якість пропаю в умовах Замовника (рис. 5.10).



Рисунок 5.10 – Зовнішній вигляд паяного алюмінієвого пластинчастого радіатора

Витрати реактивного флюсу на один паяний виріб ВОТ100 (табл. 5.1) складають 22 грами.

5.4 Паяння алюмінієвого хвильоводу

Алюмінієвий хвильовод згідно з кресленням складається з окремих тонкостінних масивів (основи, кришки, конструкції хвильовода, втулки, бобишок), які після паяння утворюють єдину міцну та легку за масою паяну тонкостінну конструкцію. Основні типи паяних з'єднань даної конструкції: напускні і таврові, які відрізняються геометрією, площею паяння і розташовані в різних положеннях в 3-D просторі. Товщина поєднаних алюмінієвих

деталей становить 0,5...8 мм. Габаритні розміри хвильовода: (висота x умовний діаметр) = 40 x 177 мм. Загальна вага 210 г.

Основні вимоги до паяних з'єднань – це гарантований пропай (не менше 95%) випромінюючих каналів в усіх просторових положеннях, збереження їх точних геометричних розмірів та достатньої міцності вузлів в умовах значних механічних навантажень (статичних, динамічних та вібрації і інш.) згідно ТУ У 14307274-009:2016.

Параметри реактивно-флюсового паяння визначають експлуатаційні характеристики з'єднань тонкостінної алюмінієвої конструкції. Найбільш важливі операції технологічного процесу паяння можна представити наступним чином: 1) підготовка поверхні алюмінієвих деталей; 2) складання деталей з необхідною величиною зазору; 3) використання реактивного флюсу сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6-KZnF_3$; 4) кріплення деталей, що з'єднуються в пристрої за допомогою технологічної оснастки; 5) температурний цикл паяння; 6) видалення залишків флюсу (при необхідності).

Формування з'єднань при реактивно-флюсовому паянні досліджували на зразках-свідках, які мають різну геометричну форму і площу з'єднання (рис. 5.11).

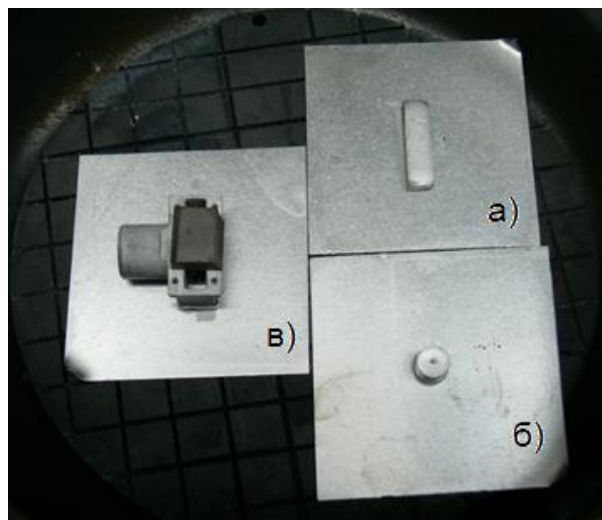


Рисунок 5.11 – Зовнішній вигляд алюмінієвих зразків-свідків до паяння: бобишка прямокутна (а); бобишка-циліндр (б) – сплав АМц; хвильовод литий зі сплаву АЛ9 (в), нижній лист сплав АМц

Перед паянням деталі і алюмінієвий лист розміром 60х60х1 мм очищали в розчинах лугу і кислот (у розділі табл. 2.1).

На деталі наносили флюс, наважки порошкового дроту і встановлювали в центрі алюмінієвого зразка.

Для фіксації литого хвильоводу на алюмінієвому листі використовували пластину зі сплаву ВК6 (карбід вольфраму) масою 18 г.

Встановлено, температурно-часовий режим паяння алюмінієвих зразків: підігрів 500...550 °С, швидкість нагріву 20...25 °С/хв. до температури паяння $T_{п} = 606 \pm 1$ °С, час витримки 2 хв. при якому формуються паяні з'єднання з різною площею шву ($S_{ш}$), мм² (рис. 5. 12).

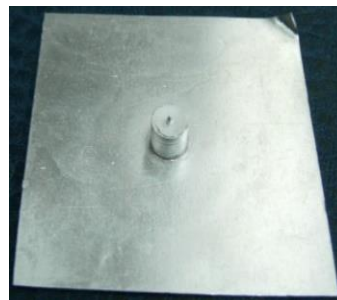
Бобишка прямокутна

Бобишка-циліндр

Хвильовод литий



$S_{ш} = 162$



$S_{ш} = 44$



$S_{ш} = 75$

Рисунок 5.12 – Зовнішній вигляд зразків-свідків після паяння

З метою визначення якості формування паяного шву проводили металографічні дослідження поперечних перерізів паяних з'єднань зразків-свідків.

Детальне дослідження мікроструктури з'єднань, що отримані шляхом реактивно-флюсового паяння з застосуванням припою, показало хороше формування швів і галтельних ділянок (рис. 5.13, а, б).

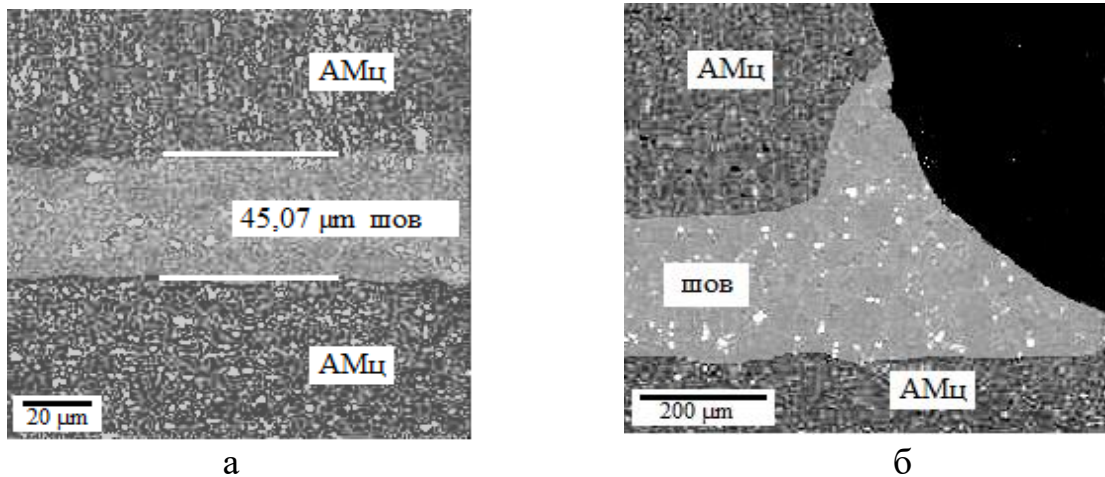


Рисунок 5.13 –Мікроструктура паяного шва (а) шириною ~ 45 мкм сплав АМц і галтельної ділянки (б)

Результатами локального мікрорентгеноспектрального аналізу визначено, що основною структурною складовою паяного шва є твердий розчин на основі алюмінію, на фоні якого спостерігаються окремі дисперсні включення інтерметалідної фази, збагаченої Si, Fe, Mn (табл. 5. 2, рис. 5. 14).

Таблиця 5.2 – Хімічний склад окремих фаз і шву з'єднання сплаву АМц, мас. %

№ спектру	Хімічні елементи,				
	Al	Si	Mn	Fe	Zn
1	65.89	10.81	12.07	11.00	0.23
2	89.56	9.71	0.23	0.13	0.37
3	82.23	17.46	0.00	0.00	0.31
4	98.03	0.25	1.25	0.48	0.00
5	97.92	0.37	1.35	0.36	0.00
6	91.05	2.48	3.49	2.82	0.17
7	97.24	1.10	1.13	0.26	0.27

Слід зазначити, що кількість таких включень незначна і становить біля 1-3 %. Розміри інтерметалідної фази $Al_{59}(Mn,Fe,Si)_{41}$ кристалізуються в паяному шві хаотично і знаходяться в межах 3-17 мкм. Дані фази утворюються завдяки наявності градієнту концентрацій на границі припій – основний метал (АМц).

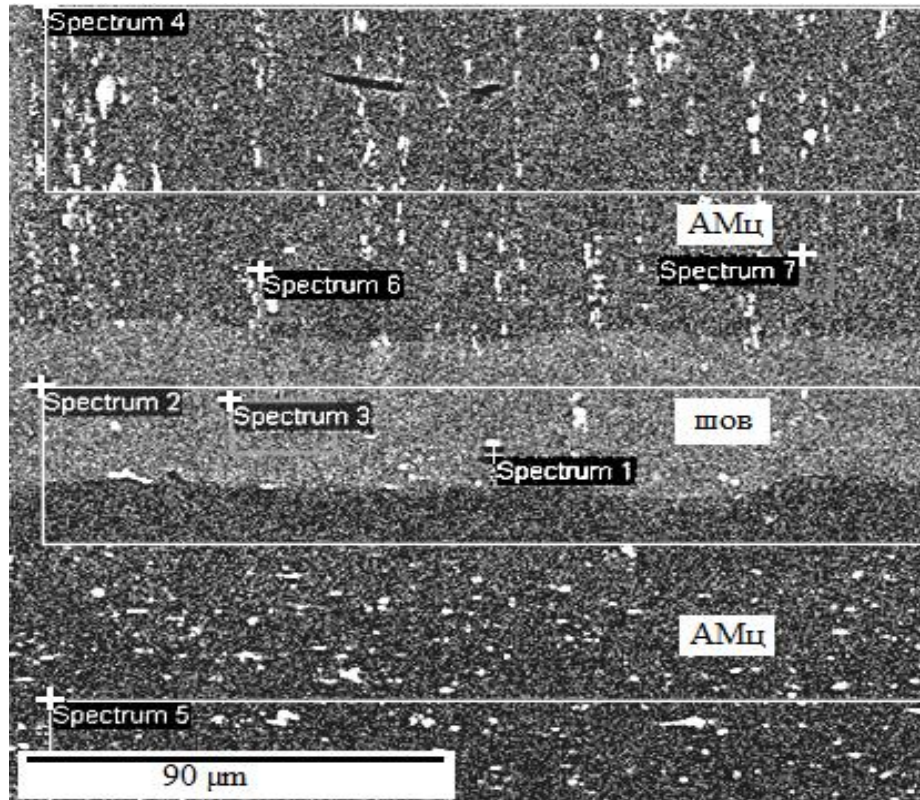


Рисунок 5.14 – Ділянки паяного з'єднання (сплав АМц) і шву, в яких визначено хімічний склад

Відповідно до потрійної діаграми стану системи Al-Fe-Mn в рівноважних умовах залізо може заміщати марганець в сполучі $MnAl_6$, склад якої при цьому змінюється до $FeMnAl_{12}$ [15]. Але процес кристалізації металу паяного шву протікає в нерівноважних умовах, що впливає на концентрацію складових елементів.

В технологічному процесі перед паянням хвильоводу проводили хімічне очищення, нанесення присадних матеріалів (припій, флюс) і складання деталей. Хімічне очищення алюмінієвих деталей проводили (у розчинах лугу і суміші

кислот за режимом А (табл. 2.1.), що забезпечило отримання чистої поверхні, придатної для паяння (рис. 5.15, 5.16). Максимальний паяльний зазор між з'єднуваними алюмінієвими деталями не повинен перевищувати 0,1 мм.



Рисунок 5.15 – Зовнішній вигляд алюмінієвої кришки хвильоводу після хімічного очищення з закріпленими зварюванням деталями

Термін часу поміж операціями хімічного очищення деталей і паянням не повинен перевищувати 2 годин. Згідно вимог креслення допускається кріплення хвильоводу, втулки, бобишок методом зварювання в аргоні.

Реактивний негігроскопічний флюс це суміш: основи з фторалюмінатів калію (95...97 % $KAlF_4$, інше K_3AlF_6) і добавок: гексафторсилікату калію (K_2SiF_6), алюмінію фтористого (AlF_3), калій-цинк фтористого ($KZnF_3$), які рівномірно розподілені в усьому об'ємі дисперсного середовища.

Реактивний флюс у вигляді дисперсної суміші з розміром часток 0,040...0,063 мкм зберігається в банках з поліетилену відповідно до групи Л (1) ГОСТ 15150-69. Флюс за ступенем впливу на організм людини відноситься до шкідливих речовин другого класу небезпеки по ГОСТ 12.1.007-79. При роботі з

порошковим флюсом необхідно застосовувати індивідуальні засоби захисту за типовими галузевими нормами, що затверджені в установленому порядку.

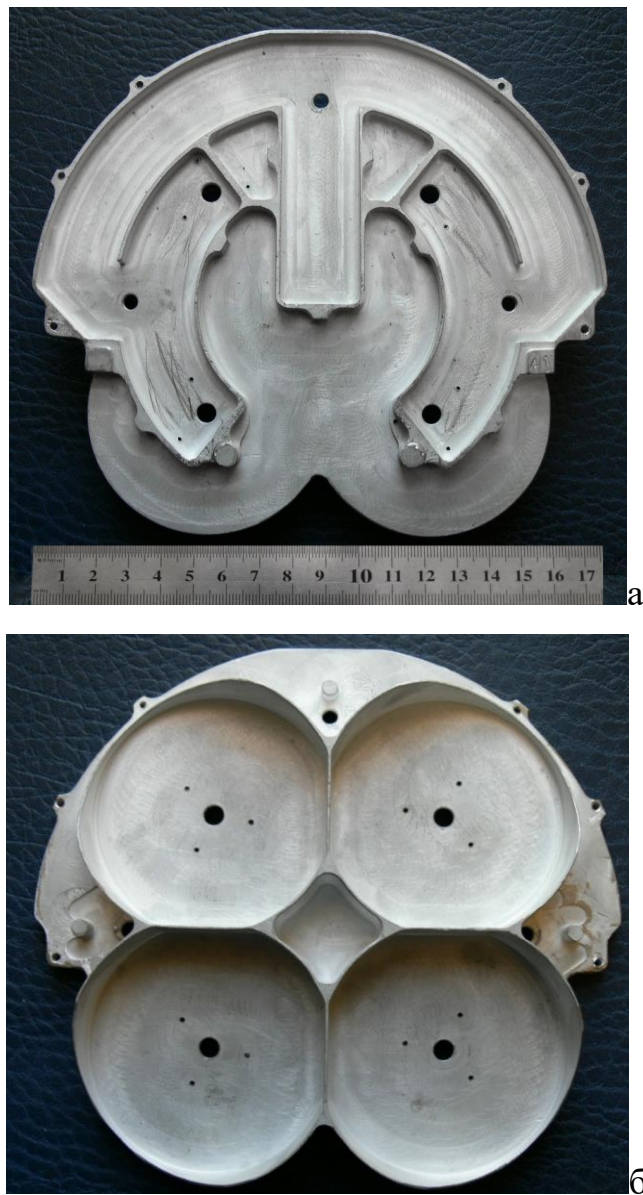


Рисунок 5.16 – Зовнішній вигляд основи хвильоводу після хімічного очищення: сторони лицьова (а); зворотна (б)

Приміщення, в яких проводяться роботи з флюсом, повинні бути обладнані припливно-витяжною вентиляцією ГДК (гранично допустима концентрація) шкідливих речовин в повітрі робочої зони повинна відповідати вимогам ГОСТ 12.1.007-79. Алюмінієва кришка з припаяними елементами деталями показана на (рис.5.17).



Рисунок 5.17 – Зовнішній вигляд алюмінієвої кришки після паяння окремих елементів

Складену конструкцію встановлювали в робочу камеру установки в горизонтальному положенні (рис.5.18).



Рисунок 5.18 – Зовнішній вигляд хвильоводу (складена одиниця): основа (а), кришка (б), бобишка прямокутна (в), бобишка-циліндр (г), хвильовод литий (д), пластини сплав ВК6 (е)

Ваги зі сплаву ВК6 загальною вагою 450 г встановлені на поверхні алюмінієвих деталей по експериментально визначеному алгоритмі. Нагрів і

паяння хвильоводу здійснюється в автоматичному режимі з управлінням від температурного контролера марки DTЗ в аргоні високої чистоти.

Типовий температурно-часовий режим реактивно-флюсового паяння хвильоводу (тонкостінної алюмінієвої конструкції): підігрів та витримка (4,5...5 хв.) при 540...550 °С для вирівнювання температури в усіх точках конструкції, підігрів зі швидкістю не менше 20 °С\хв. до температури паяння 605 ... 607 °С з витримкою (не менше 3...4 хв.) (рис. 5.12).

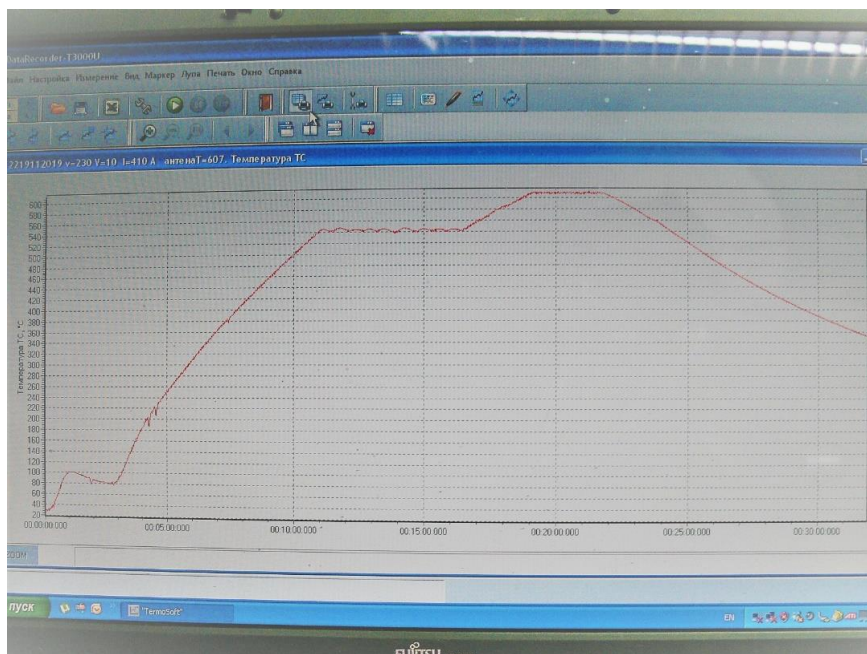


Рисунок 5. 19 – Типовий температурно-часовий режим реактивно-флюсового паяння хвильоводу

Рівномірний нагрів виробу та витримка при температурі паяння забезпечує заповнення припоєм (пропаювання 95...100 %) сумарної довжини паяних швів. Зовнішній вигляд паяної конструкції представлений на рис. 5. 20



Рисунок 5.20 – Зовнішній вигляд паяного в аргоні хвильоводу після: паяння (а) без кріплення деталей на кришці зварюванням, показане заниження для литого хвильоводу

Кріплення складних елементів на кришці хвильоводу точковим зварюванням призводить до локальної деформації тонкостінної конструкції. Тому зварювання було замінено на паянням реактивним флюсом деталей, які знаходяться в спеціальних місцях (заниженнях) на кришці. Таким чином, для формування паяних з'єднань з нерівномірним зазором використовується порошковий припій з реактивним флюсом, а для паяння з вузьким зазором реактивний флюс. Витрати присадних матеріалів на один паяний виріб, (грами): порошковий припій – 1,1...1,5, флюс – 2...3.

Якісний паяний шов представляє собою рівні меніски (галтелі) з припою, мати рівну, поверхню без раковин, тріщин, непропаїв, каплевидних напливів та інших дефектів (рис. 5. 21 а-в).

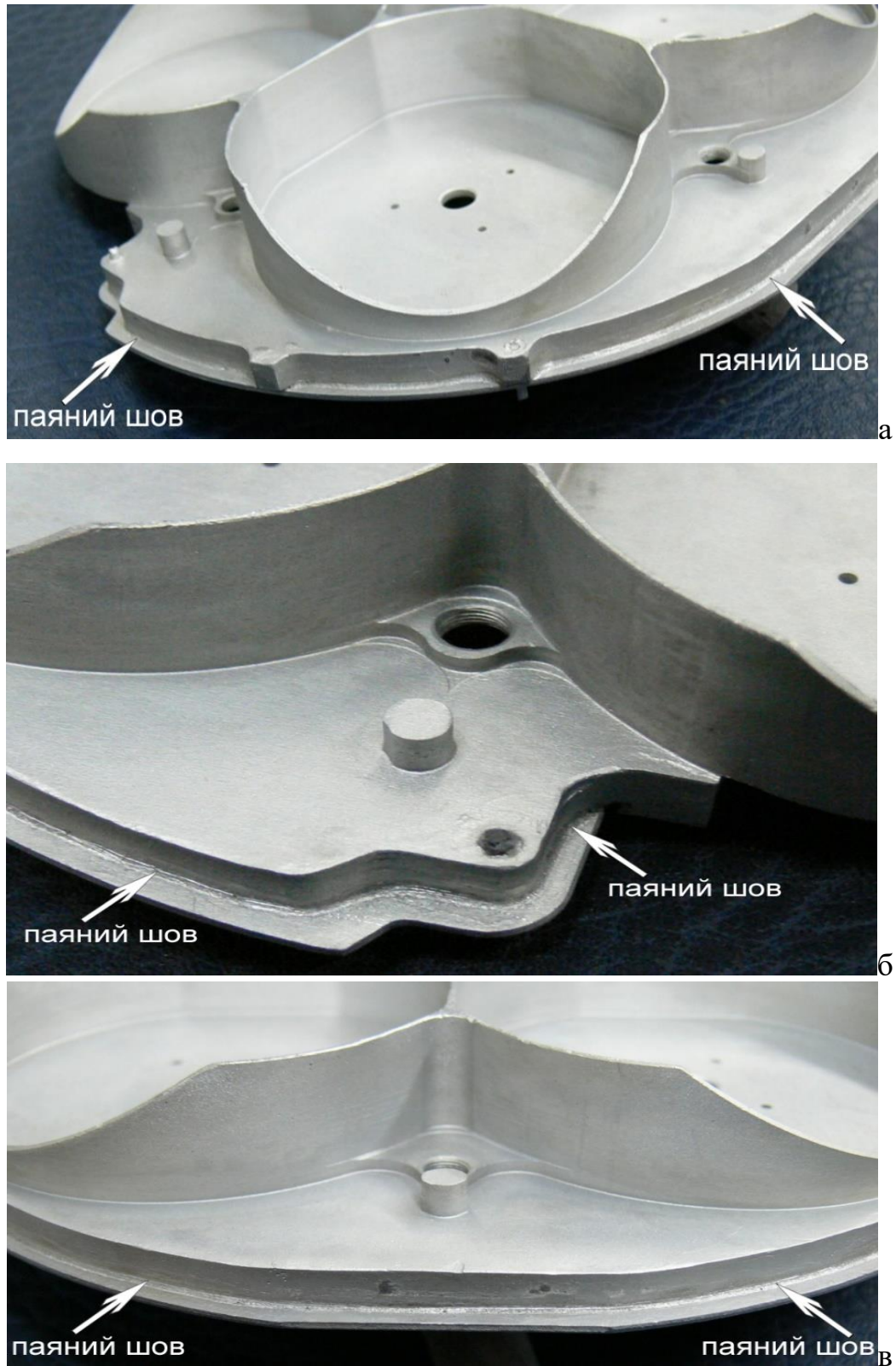


Рисунок 5.21 – Вигляд окремих ділянок зовнішнього паяного шва хвильоводу (зворотна сторона): периферійні (а, б); центральна (в)

Проведені подальші випробування паяних алюмінієвих тонкостінних конструкцій в умовах Замовника показали їх відповідність технічним вимогам

ТУ. Проведеними комплексними випробуваннями визначено, що виріб стійкий до дії одиночних ударів по осях X і мінус X з прискоренням 35 g і 15 g відповідно з тривалістю ударного імпульсу (20 - 40) мс і часом наростання ударного імпульсу (10 - 20) мс, кількість ударів – складає п'ять по кожній осі; стійкий при впливі випадкової широкосмугової вібрації з середньоквадратичним значенням прискорення 7; 7; 5 g в діапазоні частот від 20 до 2000 Гц по осях Y, Z, X відповідно; ударостійкий при впливі багаторазових ударів по осях Y, Z і X (10 ударів зі збереженням конструктивної цілісності).

Висновки до розділу 5

1. На основі проведених досліджень створено негігроскопічні фторидні флюси і розроблено принципову технологію паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій без присаджування припою в контрольованому газовому середовищі з застосуванням реактивного флюсу компактної слот антен, пластинчатого алюмінієвого радіатора термоелектричного модуля для систем підігрівання і охолодження води.

2. Розроблено технологічний процес паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій (фазованої антенної решітки, хвильоводу) в контрольованому газовому середовищі (в аргоні високої чистоти), які успішно пройшли комплексні випробування на ПАТ «Київський завод «РАДАР». Дослідно-промислові випробування експлуатаційних характеристик паяного виробу в умовах Замовника показали їх відповідність вимогам ТУ. За результатами проведених досліджень отримано 3 патенти України на винахід, підготовлено технологічну інструкцію на процес реактивно-флюсового паяння тонкостінних багатоелементних алюмінієвих конструкцій.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Визначено характерні складові та обґрунтовано вибір нереактивної основи флюсів з негігроскопічного і термостійкого тетрафторалюмінату калію $KAlF_4$ з температурою плавлення $575\text{ }^\circ\text{C}$, що нижча за температуру евтектичного перетворення припоїв системи Al-Si.

2. За розрахунками енергії Гіббса в системах оксид (Al_2O_3) -фторид, алюміній (Al) - фторид визначені перспективні добавки – кремнефторид калію (K_2SiF_6) і калій-цинк фторид $(KZnF_3)$, які виконують дві функції: (1) – сприяють руйнуванню оксиду (Al_2O_3) алюмінію; (2) – при взаємодії з алюмінієм відновлюються кремній і цинк.

3. Вперше досліджено плавкість і хімічну взаємодію в сольовій системі K, Al, Si/F, визначено області стабільного, метастабільного і нестабільного станів. Встановлено, що стабільні склади досліджуваної системи знаходяться в межах трикутника $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$. Потрійна евтектика (% мас.) $KF(28)-K_3AlF_6(10)K_3SiF_7(62)$ плавиться при $715\text{ }^\circ\text{C}$. Подвійна евтектика $K_3AlF_6(18)-K_3SiF_7(82)$ - при $817\text{ }^\circ\text{C}$. В розплавах, що не відносяться до вказанного трикутника, можлива хімічна взаємодія з виділенням кремнію в газову фазу SiF_4 .

4. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу залишків реактивних флюсів після їх розплавлення при температурі $600 \pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону високої чистоти на хімічно активній (алюміній) та умовно нейтральній (графіт) підкладках показали, що реакція розкладання K_2SiF_6 з виділенням кремнію у вигляді летючого SiF_4 не встигає відбутися в умовах паяння. Встановлено практично нульовий вміст кремнію в залишках флюсу на алюмінієвій підкладці.

6. Встановлено, що при взаємодії реактивного флюсу сольової системи $KF-AlF_3-K_2SiF_6$ в атмосфері аргону високої чистоти на контактній поверхні алюмінію при температурі, що вища утворення подвійної евтектики Al-Si відбуваються два процеси: відновлення кремнію зі складу кремнефториду

калію і контактено-реактивне плавлення кремнію з алюмінієм. В результаті такої взаємодії формується металічний шар системи Al-Si, склад якого близький до заевтектичного, що підтверджено результатами мікрорентгеноспектрального аналізу. Мікроструктура закристалізованого металічного шару Al-Si містить зерна твердого розчину на основі алюмінію, заевтектичну складову з концентрацією кремнію (мас. %):15,48–17.18, а також окремі дискретні включення пластинчастої фази $Fe_{11}Si_{25}Al_{64}$.

7. За результатами досліджень кінетики розтікання припоїв з застосуванням реактивних флюсів встановлено, що добавки K_2SiF_6 , AlF_3 , $KZnF_3$ підвищують площу розтікання в 1,6...1,8 разів, порівняно з неактивним флюсом NOCOLOK. Визначено оптимальні співвідношення припій/флюс = 1/1,0...1,5.

8. Визначено, що різниця потенціалів між алюмінієвою підкладкою та флюсом $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$ в гетерогенній системі Al-припій (Al-12Si)-флюс ($KF-AlF_3$, $KF-AlF_3-(K_2SiF_6+AlF_3)$) не перевищує 0,05В, що відповідає вимогам стандарту і характеризується найменшою електрохімічною гетерогенністю.

9. Визначено, що найбільш придатною для перспективних складів реактивного флюсу для паяння алюмінію є область обмежена чотирикутником $E_2-A-B-E_3$. Встановлено, що в результаті проходження алюмотермічного відновлення кремнію і його взаємодією з алюмінієм є утворення легкоплавкого сплаву системи Al-Si, який виконує функцію припою. Показано, що фторид алюмінію в межах співвідношення $K_2SiF_6/AlF_3 = 17/1 - 1,5/1$ сприяє повному проходженню алюмотермічного відновлення кремнію і відповідно підвищує масову частку припою в паяльному зазорі. За результатами випробувань на розтяг паяних насувних зразків сплаву АМц визначено, що добавка 10-20 мас. % калій-цинк фториду ($KZnF_3$) до реактивного флюсу сприяє підвищенню міцності на зріз на 20 %.

10. На основі проведених досліджень створено негігроскопічні фторидні флюси, отримано 3 патенти України на винахід і розроблено технологічний процес паяння алюмінієвих конструкцій хвильоводу в контрольованому газовому середовищі (стосовно радарних антен, які входять до складу навігаційних приладів літальних апаратів, стаціонарної і пересувної техніки), які апробовано на ПАТ «Київський завод «РАДАР», підготовлено технологічну інструкцію. Дослідно-промислові випробування експлуатаційних характеристик паяного виробу в умовах Замовника показали їх відповідність вимогам ТУ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of Aluminum. Physical Metallurgy and Processes. Vol. 1\ed. by Totten G. E.D., Scott MacKenzie. Washington: Marcel Dekker. 2003. 1309 p.
2. ASM Handbook: 10 Vol. USA. Vol. 2. Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. N.Y.: ASM International, 1992. 3470 p.
3. Калініна, Н. Є., Бондаренко О. В., Використання алюмінієвих сплавів в авіаційній та ракетно-космічній техніці. Дніпро: РВВ ДНУ. 2011. 64 с.
4. Gloria A., Montanari R., Richetta M., Varone A. Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives. *Metals*. 2019. 9. 662. P. 2—26.
5. Wessel James K. Handbook of Advanced Materials. New Jersey: Wiley & Sons, Inc. 2004. 647 p.
6. Sanghoon Y., HyungJun K., Changhee L. Fabrication of Automotive Heat Exchanger Using Kinetic Spraying Process. *Surface & Coatings Technology*. 2007. P. 9524—9532.
7. Yvan C., Lucas P. Joining Technologies for Future Automobile Multi-material Modules. *Procedia Engineering*. 2014. 81. P. 2104—2110.
8. Goran D. Latest Trends for Aluminium Demand in Automotive Industry. Market Review. 24.07.2018/ <https://www.spotlightmetal.com>1.
9. ДСТУ ISO 209-1:2002. Алюміній та алюмінієві сплави здеформовані. Хімічний склад та види продукції. [Чинний від 2003-07-01]. Київ. 2004. 11 с.
10. Belov N. A., Eskin D. G., Aksenov A. A. Multicomponent Phase Diagrams: Applications for Commercial Aluminum Alloys. Elsevier. 2005. 414 p.
11. Белов Н.А. Фазовый состав алюминиевых сплавов. Москва: Изд. Дом МИСиС. 2009. 236 с.
12. Matysik P., Józwiak S., Czujko T. Characterization of Low-Symmetry Structures from Phase Equilibrium of Fe-Al. *System-Microstructures and Mechanical Properties. Materials*. 2015. 8. P. 914—931.

13. Zheng X., Bin W., Changzeng F. Structure and Stability of the Stoichiometric Al_3Fe Phase. *Metals*. 2019. 9. (12). P.1322—1335.
14. Vargel C. Corrosion of aluminium. Elsevier. 2004. 658 p.
15. Мондольфо Л. Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия. 1979. 640 с.
16. Алюминиевые сплавы: Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия. 1974. 432 с.
17. Арчакова З. Н., Балахонцев Г. А., Басова И. Г. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов. М.:Металлургия. 1984. 408 с.
18. Белецкий В. М., Кривое Г. А. Алюминиевые сплавы Киев: Коминтех. 2005. 365 с.
19. Swaddle Thomas W. Inorganic Chemistry. An Industrial and Environmental Perspective. Elsevier. 1997. 476 p.
20. Структура и свойства металлов и сплавов. т. 2. Кристаллическая структура металлов и сплавов. Киев:Наукова Думка. 1986. 598 с.
21. Справочное издание ГСССД. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: в 4 т. М.: Изд. Стандартов. 1981. т.3. кн.1. 471с.
22. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. Физико-химические свойства окислов. Москва:Металлургия. 1978. 472 с.
23. Беляев А.И. Металловедение алюминиевых сплавов. Москва: Металлургия.. 1980. 280 с.
24. Тихонов В. Н. Аналитическая химия алюминия. М.: Химия. 1971. 266 с.
25. Mott N. F. Theory of the Formation of Protective Oxide Films on Metals. *Transactions of the Faraday Society*. 1939. Vol. 35, P. 1175—1177.
26. Cabrera N., Mott N. F. Theory of the Oxidation of Metals. *Reports on progress in physics*. 1948-1949 .vol.12. P.163—184.

27. Olefiord I., Nylund A. Surface Analysis of Oxidized Aluminium. Oxidation of Aluminium in Dry and Humid Atmosphere Studied by ESCA, SEM, SAM and EDX. *Surface and Interface Analysis*. 1994. vol. 21, P. 290—297.
28. Jeurgens L.P.H., Sloof W.G., Tichelaar F.D., Mittemeijer E.J. Structure and Morphology of Aluminium-Oxide Films Formed by Thermal Oxidation of Aluminium. *Thin Solid Films*. 2002. 418. P.89—101.
29. Wilson S.C., Kvithyld A., Tranell G., Engh T.A. Oxidation of Manganese-Containing Aluminum Alloys. *Light Metals*. 2014. P. 925—930.
30. Aluminium brazing handbook. 4 ed. Washington: AWS. 1990. 84 p.
31. Справочник по пайке /под. ред. И. Е. Петрунина. Москва: Машиностроение. 2003. 480с.
32. Лашко С. В., Лашко Н. Ф. Пайка металлов. Москва: Машиностроение. 1988. 376 с.
33. Лашко С. В., Лашко Н. Ф., И. Г. Нагапетян и др. Проектирование технологии пайки металлических изделий. Москва: Metallurgia. 1983. 280 с.
34. Song H., Hellawell A. Solidification in the System Al-Ge-Si: The Phase Diagram, Coring Patterns. Eutectic Growth and Modification. *Metallurgical and Materials Transaction A*. 1990.Vol 21. No 2. P.733—740.
35. Yin-na H., Xin C., Zhao-jun Z., Long L., and De-jing Z. Effect of Eutectic Silicon Particle Morphology on the Fluidity of 4045Aluminum Alloy Filler. *International Conference on Electronic, Control, Automation and Mechanical Engineering*. November 19-20. 2017. Sanyi. China. P.302—309.
36. Mohamed H. A., Agnes M. S., Herbert W. D., Salvador V., Fawzy H. S. Effect of Additives on The Microstructure and Tensile Properties of Al-Si Alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. 8.(2). P. 2255—2268.
37. Ebhota W. S., Jen T.-C. Effects of Modification Techniques on Mechanical Properties of Al-Si Cast Alloys. Ch. 4. 59—79 p. <http://hdl.handle.net/10210/244729> (дата звернення 10.10.2020).

38. Rios C.T. Intermetallic Compounds in the Al-Si-Cu System. *Acta Microscopia*. 2003.12. P. 77—82.
39. Anderson W.A. Metallurgical Studies of the Vacuum Brazing of Aluminium. *Welding Journal*. 1977. 56. N 10. P. 314—318.
40. Engstrom H., Gullman L-O. A Multilayer Clad Aluminum Material with Improved Brazing Properties. *Welding Journal*. 1988. №10. P. 222s—25s.
41. Ohashi Y., Gotou A., Suzuki Y., Yanagawa Y. Flux-free Brazing Using Brazing Sheets with Thin Aluminum Layer. *Journal of The Japan Institute of Light Metals*. 2014.Vol. 64, No. 4. P.137—141.
42. Такэмото Т. Современные направления исследований в области пайки алюминия. пер. Кэикипдзоку (яп.). 1991.т. 41. № 10. P. 639-649.
43. Pat. 6959853 US. B23K 31/02. Graham M. E., Hoffman R. A., Hoffman M. A. Fluxless brazing method and method for manufacturing layered material systems for fluxless brazing. Filed: Nov. 21, 2002. Pub.Data: Nov. 01, 2005.
44. Pat. 2006/0121306 US. B32B I5/0. Wijenberg J. H. O. J., Wittebrood A. J., Mooij J. N. Brazing product and method of its manufacture. Filed: Jul. 18, 2003. Pub. Date: Jun. 8, 2006.
45. NOCOLOK® Encyclopedia. Solvay Special Chemicals. 2013. 88 p. (www.solvay.com). (дата звернення 06.11.2020).
46. Zhao H., Elbel S., Hrnjak P. Controlled Atmosphere Brazing of Aluminum Heat Exchangers. *Welding Journal*. 2013. 2. P. 44—46.
47. Aluminium brazing sheets. Technical data. Alcoa Mill products. (www.brazingsheet.com) (дата звернення 12.11.2020).
48. Bordoï K., Chakravarthy V.G., Peguet L., Afseth A., Ambat R. Electrochemical and Microstructural Characterization of Multi-Clad Aluminium Brazing Sheets. *European Corrosion Congress Conference*. September 12-18. 2016. Montpellier, France. P. 45—48.

49. Gao F., Zhao H., Sekulic D. P., Qian Y., Walker L. Solid State Si Diffusion and Joint Formation Involving Aluminum Brazing Sheet. *Materials Science and Engineering: A*. 2002. 33. (Issues 1–2). P. 228—235.

50. Turriffa D.M., Corbina S.F., Kozdrasb M., Diffusional Solidification Phenomena in Clad Aluminum Automotive Braze Sheet. *Acta Materialia*. 2010. 58. 4. P.1332—1341.

51. Gao F., Sekulic D. P., Qian Y. Y., Morris J. G. Formation of Microlayers of Clad Residue on Aluminium Brazing Sheet During Melting and Resolidation in Brazing Proces. *Materials Science and Technology*. 2004. 20. P. 577—582.

52. Lacaze J., Jacques B., Mazet T., Vynnycky M. Numerical Simulation of Brazing Aluminium Alloys with Al–Si Alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2018. 71. 11. P. 2623—2629.

53. Vynnycky M., Jacques B. On The Modelling of Joint Formation in Dissolutive Brazing Processes. *Journal of Eng. Mathematics*. 2019. 116. P.73—99.

54. Warren J.A., Boettinger W. J., Roosen A. R. Modeling Reactive Wetting. *Acta Materials*. 1998. 46. 9. P. 3247—3264.

55. Singler T. J., Su S., Yin L., Murray B. T. Modeling and Experiments in Dissolutive Wetting: *Journal of Materials Science*. 2012. 47. P. 8261—8274.

56. Timsit R. S. Cost-Effective Brazing Technique for Aluminum Parts Eliminates the Use of Alloy Cladding. *Materials Technology Advanced Performance. Materials*. 1994. Vol. 9. Issue 11-12. P. 240—242.

57. Timsit R. S., Janeway B J. A Novel Brazing Technique for Aluminum and Other Metals. *Journal of Materials Research*. 1993. 8. P. 2749— 2752.

58. НИКИТИНСКИЙ А.М. Пайка алюминия и его сплавов. Москва: Машиностроение. 1983.192 с.

59. Singh A. K. Dish to digital: Amazing Growth in Military Radar Antenna Technology. *J. of the Indian Inst. of Sci*. 2010. Vol. 90. 3. Jul–Sep. P. 413—451.

60. Pat. 691019705 US. H01P 11/00. Methods of Fabricating True-time- delay Continuous Transverse Stub Array Antennas/ Ronald I. Wolfson, William W. Milroy, Stuart B. Coppedge. Filed: Nov. 18, 1997, Pub.date: Aug. 15, 2000.

62. Секретаров С.С., Ваврів Д.М. Радоме інтегровані щілинні хвилеподібні антени. *XI Міжнародна конференція з теорії і методики антен (ICATT 2017)*. 24-27 травня 2017. Київ. С.46—49.

63. Metals Handbook. 9th Edition. Vol. 6: Welding, Brazing, and Soldering by Nippes E. F. N.Y.:ASM International. 1983.1152 p.

64. Son T.-V., Sung C. S., Seung-Hee S., Keum C. H. Waveguide Slot Array Antenna with a Hybrid-Phase Feed for Grating Lobe Reduction. *International Journal of Antennas and Propagation*. 2016. Vol.1 P.1—8 pages

65. Сторчай Е. И. Флюсовая пайка алюминия. Москва: Машиностроение. 1980. 123 с.

66. Schwartz Mel M. Brazing. USA: ASM International®. 2003. 406 p.

67. Сторчай Е. И. Электрохимические основы теории активации алюминия в расплавленных флюсах и ее применение в разработке технологии пайки изделий криогенной техники: дис.... д-ра. техн. наук. :05.17.14. Москва. 1980. 312 с.

68. Swidersky W. Aluminium Brazing with Non-corrosive Fluxes State of the Art and Trends in NOCOLOK Flux Technology. *High Temperature Brazing and Diffusion. The 6th International Conference on Brazing*. May 5-8, 2001. Aachen. Germany P. 8—14.

69. Балашов В.М., Пашков И.Н., Каплунов А.А. Высокотемпературные припойные пасты для пайки сложнопрофильных волноводных конструкций. *Вопросы радиоэлектроники. Серия Общетеchnическая*. 2009. 3. С. 89—98.

70. Балашов В.М., Семенова Е.Г., Лю Ч.Ц. Ресурсосберегающие технологии высокотемпературной пайки сложнопрофильных антенных конструкций в электропечах. *IV Всероссийская конференция «Радиолокация и радиосвязь» – ИРЭ РАН*. 29 ноября -3 декабря 2010. Москва. РФ. С.826—838.

71. Злобин С. К. та ін. Автоматизированное оборудование и технология для пайки волноводных трактов космических аппаратов. *Вестник СибГАУ*. 2014. №4. 56. С.219—229.

72. Ефимов А. К и др. Свойства неорганических соединений. Ленинград: Химия.1983. 392 с.

73. Кириленко Д. К Краткий справочник по химии. Киев: Наукова Думка 1974. 991 с.

74. Петрунин И.Е., Маркова И.Ю., Гржимальский Л.Л. Краткий справочник паяльщика. Москва: Машиностроение.1991. 224 с.

75. Екатова А.С., Парфенова Л.В. Реакционно-флюсовая пайка алюминия в соляной ванне. С.71—75. В Кн. Теоретические основы пайки металлов. Москва: ГНТИ. 1973. 90 с.

76. Burleigh T.D., Bovard F.S., Rennick R.C. Corrosion Potential for Aluminium Alloys Measured by ASTM. *Corrosion*. vol. 49, 1993, P. 683— 685.

77. Ye J., Sahai Y. Surface Tension and Density of Molten Salts Based on Equimolar NaCl-KCl with Addition of Fluorides. *Material Transaction. JIM*. 1996. vol. 37. N2. P. 170—174.

78. Utigard T.A., Friesen K., Roy R.R., Lim J., Silny A. The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing. *JOM*.1998. N11. P. 38—43.

79. Utigard T.A., Roy R.R., Friesen K., The Roles of Molten Salt in The Treatment of Aluminium. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2001. Vol.40. N3. P.327—334.

80. Masson D. B., Taghiey M. M., Interfacial Reaction between Aluminum Alloys and Salt Flux during Melting. *Materials Transaction JIM*. 1989. Vol. 30. No. 6. P. 411—422.

81. Grjotheim K. Aluminium Electrolysis:Fundamentals of the Hall-Hérault. Intl Public Service. 1982. 443 p.

82. Picard G., Seon F., Tremillon B. Effect of the Addition of Fluoride on the Conditional Solubility of Alumina in LiCl-KCl Eutectic Melt. *Electrochimica Acta*. 1980. Vol. 25. P. 1453—1462.

83. Terrill J. R., Cochran C N, Stokes J. J. and Haupin W E. Understanding the Mechanisms of Aluminum brazing. *Welding Journal*. 1971. 50. P. 833 — 839.

84. Беляев А. И. Жемчужина Е. А. Фирсанова Л.А. Физическая химия расплавленных солей. Москва: Металлургиздат, 1957. 395 с.

85. Антипин Л.И. Электрохимия расплавленных солей. Москва: ГНТИ литературы по черной и цветной металлургии 1963. 355 с.

86. Сторчай Е.И., Кинетика и механизм процесса флюсования при пайке алюминия его сплавов в расплавах хлориднофторидных солей. *Автоматическая сварка*. 1975. №1. 262. С. 36-39.

87. Посыпайко В. К и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Спр., в 6 ч. Москва: Химия. 1977. ч. 1. 416 с., ч. 2. 304 с., 1979., ч. 3. 204 с. 1977, ч. 4 - 328 с. , 4.5 - 392с., ч. 6 - 216 с.

88. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот. Фазовые равновесия в галогенидных системах Д. В. Москва: Химия. 1979. 82 с.

89. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В. Галогенидные системы. Москва: Химия. 1984. 304 с.

90. Воскресенская Н. К. Справочник по плавкости солевых систем. в 2-х Т. Москва: Химия. Т.1. 1961. 845 с., Т.2. М-Л.: 1961. 585 с.

91. Pat. 3971501 US. B23K 35/36. Cooke W. E. Method of brazing aluminum. Filed: April 9, 1975. Pub. data: July 27, 1976.

92. Pat. 4475960 US. В 23 к. 55/34. Satoshi Y., Sugihara A., Kobayashi Y., Ishida H., Kuramasu Y., Gotoh I. Flux for brazing aluminum and method of employing the same. Filed: May 13, 1983. Pub. data: October 9, 1984.

93. Заявка Яп. № 58-132394, В 23 к, 35/62. Заявл. 03.02.82; оп. 06.08.83.

94. Заявка Яп. К57-14916, В 23 к, /01. Заявл. 13.02.82; оп. 06.08.83.

95. Заявка Яп. № 61-33791, В 23 к, 35/362. Заявл. 24.07.84; оп. 17.02.86.

96. Kroll W.J., Anhydrous Fluorides in Metallurgy. *Metal Industry*. 1953. 7. 31. P. 81—82.

97. Puschin N., Basko A. Das Gleichgewicht in binaren Systemen einiger Fluorverbindungen. *Elelctrotechnkches Institut Kaiser Alexander III*. 5. Mtirz. St. Petersburg, 1913. P. 347—363.

98. Fedotieff P. P., Timofeeff K. Sohmelzdiagramme von KF-AlF_3 , u. LiF-AlF_3 , *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. Band 1932. 206. P. 263—265.

99. Phillips B., Warshaw C. M., Mockrin I. Equilibria in KAlF_4 -Containing Systems. *J. of the American Ceramic Society*. 1966. Vol. 49, No. 12. P. 631—634.

100. Chen R., Wu G., Zhang Q. Phase Diagram of the System KF-AlF_3 . *Journal of the American Ceramic Society*. 2000. Vol. 83. Issue 12. P. 3196—3198.

101. Robert E., Olsen J E., Gilbert B and Ostvold T. Structure and thermodynamics of potassium fluoride-aluminum fluoride melts – Raman spectroscopic and vapor pressure studies. *Acta Chemica Scandinavica*. 1997. 51. P. 379 – 386.

102. Robert, J. E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Østvold, and B. Gilbert. Structure and Thermodynamics of Alkali Fluoride-Aluminum Fluoride-Alumina Melts. Vapor Pressure, Solubility and Raman Spectroscopic Studies. *Journal of Physics Chemistry*. B. 1997. 101. P. 9447—9457.

103. Zhao H., Woods R. Controlled Atmosphere Brazing of Aluminum. *Advances in Brazing/Ed. by Seculic D. P. Oxford, England*. 2013. P. 280—318.

104. Thompson W.T., Goad David G.W. Some Thermodynamic Properties of K_3AlF_6 - KAlF_4 melts. *Can. J. Chem*. 1976. 54. P. 3342—3349.

105. Takemoto T., Matsunawa A. Decomposition of Non-Corrosive Aluminium Brazing Flux During. Heating. *Journal of Materials Science Letters*. 1996.15. P. 301— 303.

106. Tressaud A. Functionalized Inorganic Fluorides. Wiley and Sons. 2010. 617 p

107. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. Москва. 1956. 718 с.
108. Adamson A. W., Gast A.P., Physical Chemistry of Surfaces. 6th Ed. N. Y. Wiley. 1997. 808 p.
109. Френкель Я.И., Кинетическая теория жидкостей. Москва: Гостехиздат. 1975. 592 с.
110. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. Москва: Металлургия.1976. 232 с.
111. Заявка Яп. № 61-33791. В 23k 35/362. Заявл. 24.07.84; оп. 17.02.86.
112. Заявка Яп. № 61-232092. В23k 35/362. Заявл. 08.02.83; оп. 18.08.84.
113. Заявка Яп. № 60-37292. В23k 35/362. Заявл. 11.08.83; оп. 26.02.85.
114. Pat. 2002/0070263 US. B23K 001/20. Seseke-Koyro U., Frehse J.; Becker A. Components coated with an aluminum-silicon alloy. Filed: December 3, 2001. Pub. Date: June 13, 2002.
115. Pat. 5785770 US. B23K 35/00. Meshri D.T.; Timsit D., Contractor D.B.; Parker B. J. Brazing flux. Filed: May 30, 1996. Pub. Date: Jul. 28, 1998.
116. Pat. 000019913111 DE. B23K 35/362. Seseke-Koyro U., Frehse J.; Becker A. Brazing of aluminum and its alloys e.g. automobile radiators or heat exchangers Filed: March 25, 1993. Pub. Date: Mart 23, 1999.
117. Pat. 7858204 US. B23B 1/00. Filler Metal with Flux for Brazing and Soldering/ Campbell S., Scott J. Filed: May 24 2007. Pub. Date: Dec. 28, 2010.
118. Pat. 5781846 US. B22F 7/04. Flux Cored Brazing Composition. James L., Jossick. Filed: Aug. 7, 1995. Pub. Date: July 14, 1998.
119. Zachara J., Wigniewski W. Electronegativity Force of Cations and Thermal Decomposition of Complex Fluorides. I. Thermal Decomposition of Fluorosilicates. *Journal of Thermal Anatysis*. 1995. Vol. 44. P. 363—373.
120. Pat. 4906307 US. B23K 35/34. Flux used for Brazing Aluminum-based Alloy/ Fujiyoshi T. Filed: Sep. 20, 1988. Pub. Date: Mar. 6, 1990.

121. Pat. 5785770 US. B23K 35/00. Brazing flux. Meshri D. T.; Meshri S. D.; Dinshaw B., Filed: May 30, 1996. Pub. Date: Jul. 28, 1998.

122. Pat. 6019856 US. B23K 35/00, Solderless Aluminum Brazing/ Born T., Belt H.-J. Filed: Oct. 29, 1997. Pub.Date: Feb. 1, 2000.

123. Pat. 7534309 US. B23k 35/34; Aqueous Aluminum Brazing Composition, Aluminum Material Coated with The Brazing Composition. Brazing Method using The Aluminum Material, and Automotive Heat Exchanger Manufactured by using The Brazing Method/ Taketoshi T., Ryoichi S., Takashi H.; Yoshiharu H., Yuji H., Taninaka I. Filed: June 16, 2003. Pub.Date: Dec. 24, 2003.

124. Pat. 6,432,221 US. B23K 35/363; Fluxing Agents. Seseke-Koyro U., Vellmar J. F., Becker A., Filed: Mar. 23, Pub.Date: Aug. 13, 2002.

125. Мошенко В. А., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. *Жур. неорган. химии*. 1975. 20. № 4. С. 1961.

126. URL:<https://www.bio-circle.com/products/cleaners/industrial-cleaners/cold-cleaner-alternative/alustar-100> (дата звернення 02.11.2020).

127. Патент України (UA) на винахід № 106923. В22F 7/04, 35/363. В23к 35/363. Порошковий дріт для паяння алюмінію та його сплавів. Сабадаш О.М., Хорунов В. Ф. заяв. 04.02.2013. опубл. 27.10.2014. Бюл. № 20.

128. Патент України (UA) на винахід №103963. В23к 35/363. Реактивний флюс для паяння алюмінію та його сплавів. Хорунов В. Ф., Сабадаш О.М., Андрійко О.О. заяв. 10.12.2013. опубл. 27.10.2014. Бюл. № 23.

129. Патент України (UA) на винахід № 122452. В23К 35/14, В23К 35/363, В23К 103/10. Реактивний флюс для паяння алюмінієвих сплавів. Сабадаш О.М., Максимова С. В., Ковальчук П. В., Богатирьов М. М. заяв. 06.02.2019; опубл.10.11.2020. Бюл. № 21.

130. Слободов А.А., Липин В.А., Липин А.Б. Основы химической термодинамики. 2014. СПб, 64 с.

131. Дергунов Е. П. Комплексообразование между фторидами щелочных металлов и металлов третьей группы. Доклады АН СССР. 1948. 60. № 7. С. 1185—1188.

132. Андрийко А.А. Многоэлектронные электрохимические процессы в расплавах, содержащих комплексные фториды/Автореферат дис., докт. хим. наук. Киев, 1993. 45 с.

133. Stodolski R. Kolditz L. Thermische zersetzung von K_2SiF_6 : einfluss von oberfläche und wasserdampfpartialdruck. *Z. Chem.*- 1985. V.25. № 5. P. 190-191.

134. Чернов Р.В., Дюбова Л.Д., Войко О.И. *Жур. неорган. химии*. 1985. 58. № 2. С. 383—389.

135. Андрийко А.А., Панов Э.В., Яковлев В.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Плавкость и химическое взаимодействие в солевой системе K, Al, Si/F. *Украинский химический журнал*, 1997. Т. 63. № 10. С. 121—124.

136. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Andreiko A.A. Investigation of fusibility and chemical interaction in the K, Al, Si/F salt system fluxes for high-temperature brazing of aluminium. *Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding. Intern. Conf.* 16-18 June 1998. Aachen. P. 200—202.

137. Делімарський Ю.К., Голов О.Г., Чернов Р.В. Дослідження термічної дисоціації систем, що містять кремнефторид калію. *Український хімічний журнал*. 1969. т.35. №6. С. 563—568.

138. Kolditz L., Wilde W., Bentrup U. Zur Bildung der Phase K_3SiF_7 durch thermische Zersetzung von $K_2[SiF_6]$. *Zeitschrift Für Chemie*. 1983. 23. No. 7. P. 246-247. <https://doi.org/10.1002/zfch.19830230703>

139. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Перспективы использования некоррозионноактивных флюсов системы $KF-AlF_3$ для пайки алюминия. *Пайка в создании изделий современной техники: Материалы Междунар. конф.* 6-9 сентября 1997. Москва. РФ. С. 74—76.

140. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Kuchuk-Jatsenko V.S. Technology for Brazing Aluminium to Steel. *IBSC-2000. Advanced Brazing and Soldering*

Technologies: Proc. Intern. Brazing and Soldering Conf. April 2–5. 2000. Albuquerque. USA. P. 228–331.

141. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Reactive-flux brazing of aluminium to steel. *Welding & Material Testing*. 2009. n.4. P.46 —50.

142. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Высокотемпературная пайка алюминия с использованием флюса системы K, Al, Si/F. *Пайка, современные технологии, материалы, конструкции: Материалы междунар. конф.* 22-26 января 2001. Москва. РФ.С. 37—40.

143. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Особенности взаимодействия флюсов системы $KF-AlF_3-K_2SiF_6$. *Пайка. Современные технологии, материалы, конструкции, опыт эксплуатации паяных конструкций: Материалы конф.* 23–24 апреля 2003. Москва. РФ. С. 126–129.

144. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Кучук-Яценко В.С. Пайка алюминия и композиционных материалов на его основе/ *Энциклопедия в 40 т.* Москва. 2007. Т. 3 С. 648-651.

145. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсовая дуговая пайка алюминия с оцинкованной сталью. *Автоматическая сварка*. 2013. № 2. С. 32— 37.

146. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Материалы и технология флюсовой пайки алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Автоматическая сварка*. 2005. № 8. С. 69—75.

147. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный флюс для пайки алюминия и разнородных соединений. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2006. вып. 39. С. 68— 76.

148. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Опыт применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Сварка и родственные технологии в современном мире: Материалы междунар. науч.-практич. конф.* Т. 2. 28-31 мая 2002. С.-Петербург. С. 26—29.

149. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивные флюсы для высокотемпературной и низкотемпературной пайки алюминия. Опыт

применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы. Труды Междунар. научно-практич. семин. Т. 2. 9–10 декабря 2003. С.-Петербург. РФ. С. 32—36.*

150. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный флюс для пайки алюминия. *Докл. 2-го науч.-технич. семинара Сварка и родственные процессы в промышленности», 17 апреля 2007. Киев. С. 48—49.*

151. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивно-флюсовая пайка алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Сварка и родственные процессы – в третье тысячелетие. Тезисы докладов Междунар. конф. 24-26 ноября 2008. Киев. С. 114.*

152. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Высокотемпературная флюсовая пайка алюминия со сталью 12Х18Н10Т. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы. Тр. Междунар. научно-практич. семин. Т.2. 9–10 декабря 2003. Санкт-Петербург. РФ. С. 13—17.*

153. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсы для высоко- и низкотемпературной пайки алюминия. *Сварка и контроль – 2004. Сб. докл. Межд. конф. Т. 2. 17–20 мая 2004. Пермь, РФ. 2004. С. 295—300.*

154. Сабадаш О.М., Максимова С.В. Формування та структура шару Al–Si на контактній поверхні алюміній–реактивний флюс системи KF–AlF₃–K₂SiF₆. *Металофізика і новітні технології. 2020, т. 42, N. 8, С. 1079—1092.*

155. Позин М.Е. та ін. Расчеты по технологии неорганических веществ. Ленинград: Химия. 1977. 496 с.

156. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Brazing of aluminium and aluminium to steel. *Advances in brazing. Science technology and applications/ed. by Dusan P. Seculic., Oxford. 2013. P. 249—279.*

157. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Technology and equipment for brazing aluminum. *2001 'IBSC. Proc. of 2001 Intern. Brazing and Soldering Conf. October 29–31, 2001. Yangshong, China. 2001. P. 140–144.*

158. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Технология флюсовой пайки алюминия с коррозионностойкой сталью. *Пайка–2004. Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной пайки. Материалы семинара.* 24 – 25 ноября 2004. Москва. РФ. 2004. С. 53—56.

159. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Пайка алюминия. *Современные методы металлообработки. Материалы междунар. науч.-техн. конф.* 14 – 17 июня 2005. Минск. Беларусь С. 450—453.

ДОДАТОК А

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Заступник директора
ІЕЗ ім. Е.О. Патона НАН України
академік НАН України


С.І. Кучук-Яценко
«___» _____ 2019 р.



«ПОГОДЖЕНО»
Директор-
ПАТ «Київський завод
«РАДАР»


В.В. Зеленський
«___» _____ 2019 р.



АКТ

**Реалізації науково-технічних результатів роботи за темою:
«Створення матеріалів (флюсів) і технології пічного паяння алюмінієвих
тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі»**

В 2018-2019 рр. Інститутом електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України виконані науково-дослідні роботи, спрямовані на підготовку підприємств Укроборонпрому, а також ПАТ «Київський завод «РАДАР» до виконання державних цільових програм з паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі стосовно виготовлення радарних антен, які входять до складу навігаційних приладів літальних апаратів, стаціонарної та пересувної техніки.

В ході їх виконання:

- визначено перспективні склади сумішей фторидних флюсів на основі сольової системи К, АІ, Зі /Р, досліджено їх температурні інтервали плавлення;
- встановлено, що створені реактивні флюси суттєво покращують змочування основного металу і капілярні властивості припоїв;
- встановлена можливість паяння тонкостінного алюмінію реактивним флюсом (без присаджування припою) за рахунок алюмотермічного відновлення кремнію зі складу гексафторсилікатів калію при нагріві і утворення на поверхні алюмінію легкоплавкого розплаву системи АІ-Зі, який виконує функцію припою;
- визначено вплив температурно-часових параметрів на формування паяних з'єднань макетних зразків;
- створено негігроскопічний фторидний флюс і розроблено екологічно безпечний принциповий технологічний процес високотемпературного пічного реактивно- флюсового паяння алюмінієвого хвильоводу ВА5.092.043СБ в контрольованому газовому середовищі;
- проведено випробування паяного алюмінієвого хвильоводу ВА5.092.043СБ, показали відповідність їх експлуатаційних характеристик вимогам ТЗ;
- підготовлено технологічну інструкцію з реактивно-флюсового паяння алюмінієвого хвильоводу в контрольованому газовому середовищі.

Створений негігроскопічний фторидний флюс і розроблений екологічно безпечний технологічний процес паяння алюмінієвих тонкостінних конструкцій в контрольованому газовому середовищі (стосовно радарних антен, які входять до складу навігаційних приладів літальних апаратів, стаціонарної та пересувної техніки) апробовано на ПАТ «Київський завод «РАДАР». Дослідно-промислові випробування в умовах Замовника експлуатаційних характеристик паяного виробу показали їх відповідність вимогам ТЗ.


Завідуючий відділу №29

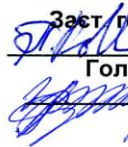
Д. Т. Н., С. Н. С.,


С.В. Максимова

Ст. наук співр. від. № 29


О. М. Сабадаш

Головний інженер
ПАТ «Київський завод «РАДАР»

М.М. Богатирьов

Заст. головного інженера
П.В. Ковальчук
Головний технолог
В.Ф. Чаплай


ДОДАТОК Д

Список опублікованих праць здобувача
за матеріалами дисертаційної роботи

1. Андрийко А.А., Панов Э.В., Яковлев В.В., Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Плавкость и химическое взаимодействие в солевой системе K, Al, Si/F. *Украинский химический журнал*. 1997. т. 63. № 10. С. 121–124.
2. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Материалы и технология флюсовой пайки алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Автоматическая сварка*. 2005. № 8. С. 69–75.
3. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный фторидный флюс для пайки алюминия и разнородных соединений. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2006, вып. 39. С. 68–76.
4. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Кучук-Яценко В.С. Пайка алюминия и композиционных материалов на его основе. *Энциклопедия*. В 40 т. Т. 3-4 Технология сварки, пайки и резки. Москва. РФ. 2006. С. 648-651
5. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Reactive-Flux Brazing of Aluminium to Steel. *Welding & Material Testing*. 2009. no. 4. P.46–50.
6. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсовая дуговая пайка алюминия с оцинкованной сталью. *Автоматическая сварка*. 2013. № 2. С. 32–37.
7. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Brazing of Aluminium and Aluminium to Steel. *Advances in Brazing. Science Technology and Applications* /ed. By Dušan P. Seculić. Oxford-Cambridge Woodhead Publishing, England. 2013. Ch. 9. P. 249–279.
8. Патент України (UA) на винахід №103963. В23К 35/363 (2006.1). Реактивный флюс для паяння алюмінію та його сплавів/ Сабадаш О.М., Хорунов В.Ф., Андрийко О.О. № а 2012 09025; заяв. 23.07.2012; опубл. 10.12.2013. Бюл. № 23.
9. Патент України (UA) на винахід № 106923. В22F 7/04, В23К 35/363, В23К 35/14 (2006.1). Порошковий дріт для паяння алюмінію та його сплавів./Сабадаш О.М., Хорунов В.Ф. № а 2013 01261; заяв. 04.02.2013; опубл. 27.10.2014. Бюл. № 20.
10. Сабадаш О.М., Максимова С. В. Формування та структура шару Al–Si на контактній поверхні алюміній–реактивний флюс системи KF–AlF₃–K₂SiF₆. *Металлофізика і новітні технології*. 2020, т. 42, № 8, С. 1079–1092.
11. Патент України (UA) на винахід № 122452. В23К 35/14, В23К 35/363, В23К 103/10 Реактивный флюс для паяння алюмінієвих сплавів. Сабадаш О.М., Максимова С. В., Ковальчук П. В., Богатирьов М. М. № а 2019 01205; заяв. 06.02.2019; опубл.10.11.2020. Бюл. № 21.
12. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Перспективы использования некоррозионноактивных флюсов системы KF–AlF₃ для пайки алюминия. *Пайка в создании изделий современной техники: Материалы Междунар. конф.* 6-9 сентября 1997. Москва. РФ. С. 74-76.
13. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Andreiko A.A. Investigation of Fusibility and Chemical Interaction in the K,Al,Si/F Salt System Fluxes for High-Temperature Brazing of Aluminium. *Brazing, High Temperature Brazing and Diffusion Welding. Proc. Intern. Conf.* July 16-18.1998. Aachen. Germany. P. 192–201.

14. Khorunov V.F., Sabadash O.M., Kuchuk-Jatsenko V.S. Technology for Brazing Aluminium to Steel. *IBSC-2000. Advanced Brazing and Soldering Technologies: Proc. Intern. Brazing and Soldering Conf. April 2–5. 2000.* Albuquerque. USA. P. 228–331.

15. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Высокотемпературная пайка алюминия с использованием флюса системы K, Al, Si/F. *Пайка, современные технологии, материалы, конструкции: Материалы междунар. конф. 22-26 янв. 2001.* Москва. РФ.С. 37–40.

16. Khorunov V.F., Sabadash O.M. Technology and Equipment for Brazing Aluminum. “2001’IBSC”:*Proc. of 2001 Intern. Brazing and Soldering Conf. October 29–31. 2001.* Yangshong. China. P. 140–144.

17. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М., Андрейко О.О. Опыт применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Сварка и родственные технологии в современном мире: Материалы междунар. науч.-практич. конф. Т. 2.* 28-31 мая 2002. Санкт-Петербург. РФ.С. 26–29.

18. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивные флюсы для высокотемпературной и низкотемпературной пайки алюминия. Опыт применения некоррозионноактивных флюсов при высокотемпературной пайке алюминия. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы. Труды Междунар. научно-практич. семин. Т. 2.* 9–10 декабря 2003. Санкт-Петербург. РФ. С. 32–36.

19. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Высокотемпературная флюсовая пайка алюминия со сталью 12X18H10T. *Пайка в приборостроении и машиностроении. Технология материалы: Труды Междунар. научно-практич. семин. Т.2.* 9–10 декабря 2003. Санкт-Петербург. РФ.С. 13–17.

20. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Особенности взаимодействия флюсов системы KF–AlF₃–K₂SiF₆. *Пайка. Современные технологии, материалы, конструкции, опыт эксплуатации паяных конструкций: Материалы конф. 23–24 апреля 2003.* Москва. РФ. С. 126–129.

21. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Флюсы для высоко- и низкотемпературной пайки алюминия *Сварка и контроль – 2004. Сборник докладов Межд. конф. т. 2.* 17–20 мая 2004. Пермь. РФ. С. 295–300.

22. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Технология флюсовой пайки алюминия с коррозионностойкой сталью. *Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной пайки: Материалы семинара Пайка–2004.* 24 – 25 ноября 2004. Москва. РФ С. 53–56.

23. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Пайка алюминия. *Современные методы металлообработки: Материалы междунар. науч.-техн. конф. 14 – 17 июня 2005.* Минск. Беларусь. С. 450–453.

24. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивный флюс для пайки алюминия. *Сварка и родственные процессы в промышленности: Доклады 2-го науч.-технич. семинара.* 17 апреля. 2007. Киев. С. 48–49.

25. Хорунов В.Ф., Сабадаш О.М. Реактивно-флюсовая пайка алюминия и алюминия с нержавеющей сталью. *Сварка и родственные процессы – в третье тысячелетие. Тезисы докладов Междунар. конф. 24-26 ноября 2008.* Киев. С. 114.