

Aluminium Löten bei 500°C – Eigenschaften von Zn-Al – Verbindungen

H. – J. Belt*, H. – W. Swidersky*, B. Wielage**, L. Martinez**

* Solvay Fluor und Derivate GmbH, Hannover; ** Lehrstuhl Verbundwerkstoffe, TU-Chemnitz

Aluminium Brazing at 500°C – Characteristics of Zn-Al – Joints

Aluminium brazing using non-corrosive fluxes is now the easiest and most effective way for manufacturing automotive heat exchanger and other light-weight structures. The fluoride-based non-hygroscopic and non-corrosive fluxes are used with aluminium-silicon alloys. The brazing temperature of 590 to 610°C is ideal for many Aluminium-alloys, which have higher solidus temperatures.

In many other cases there is a great potential for non-corrosive fluxes with lower melting ranges, specially for the use with ZnAl-filler metals.

Various Aluminium samples brazed with ZnAl₂₅ using the cesium containing fluoroaluminates broke within the base material.

1. Einleitung

Der Werkstoff Aluminium wird auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften in vielen Industriebereichen eingesetzt. Die großen Einsatzbereiche der Aluminiumwerkstoffe sind in der Luft- und Raumfahrttechnik, bei der Fertigung von Wärmetauschern, im Fassaden-, im Schienenfahrzeug- und im Automobilbau.

Das spezifische Gewicht, die erreichbaren Festigkeiten, die Korrosionsbeständigkeit und die Verarbeitbarkeit erlauben kompakte, leichte und für den jeweiligen Einsatzzweck optimierte Leichtbaustrukturen.

Dazu sind für die jeweiligen Bereiche und Anforderungen verschiedene Aluminiumwerkstoffe entwickelt worden. Sie reichen von den übereutektischen Aluminium-Silizium-Legierungen, wie sie wegen ihrer Dämpfungs- und Wärmeleitungseigenschaften im Motorenbau eingesetzt werden, über die klassischen Knetlegierungen mit geringen Zusätzen an Mangan oder Magnesium bis hin zu den hochfesten und hochlegierten Werkstoffen aus der 7000- und 8000-Serie für die Luft- und Raumfahrt.

Verschiedene Fügeverfahren sind notwendig, um den Einsatz dieser Materialien im großen Umfang zu erlauben. Die Entwicklung und Qualifizierung dieser Techniken stehen im engen Zusammenhang mit dem Siegeszug des Aluminiums in den verschiedenen Industriebereichen.

Neben den mechanischen Verbindungselementen wie Nieten, die in den letzten Jahren hinsichtlich Ihrer Zuverlässigkeit und Handhabbarkeit verbessert worden sind, konnten in erster Linie bei den stoffschlüssigen Fügeverfahren erhebliche Fortschritte erzielt werden. Neben dem Kleben, welches auf Grund der Verfügbarkeit von entsprechend dimensionierten Autoklaven für große Strukturen der Luft- und Raumfahrttechnik nutzbar wurde, tragen die thermischen Verfahren wie Schweißen und Löten einen wesentlichen Beitrag dazu bei, dass komplizierte und auch bei höherer Temperatur belastbare Strukturen möglich sind [1].

Die Norm definiert bei einer Liquidustemperatur des Lotes von 450°C die Grenze zwischen Weich- und

Hartlöten. Während die konventionellen Aluminium-Silizium-Lote damit eindeutig dem Hartlötbereich zuzuordnen sind, liegen andere Legierungssysteme, wie Zink-Aluminium oder Aluminium-Germanium, an der Grenze, so dass diese Lote je nach Zusammensetzung sowohl für das Weich- als auch für das Hartlöten verwendet werden können. Diese Unterscheidung spielt jedoch für die technische Umsetzung keine Rolle.

2. Lötverfahren

Das Vakuumlöten nimmt in verschiedenen Bereichen auf Grund der damit erzielbaren Qualität, Reproduzierbarkeit und Automatisierbarkeit einen festen Platz bei der Herstellung von Wärmetauschern ein. Nachteile dieses Verfahrens sind die hohen Kosten, die durch die Investition für Ofen und die für den Betrieb notwendigen Wartungsarbeiten verursacht werden. Legierungstechnisch ist man bei großen Stückzahlen auf Aluminiumwerkstoffe mit Solidustemperaturen von mehr als 620°C beschränkt, da für diesen Einsatz nur Lote aus dem System Aluminium-Silizium mit Arbeitstemperaturen von 595 - 610°C eingesetzt werden können. Aluminium-Germanium-Silizium-Lote können wirtschaftlich nur in Nischenmärkten eingesetzt werden [2], da sowohl die notwendigen Rohstoffe als auch die Verarbeitung zu Folien sehr aufwendig und damit kostenintensiv sind. Allerdings sind damit hochfeste Verbindungen hochlegierter Aluminiumwerkstoffe möglich.

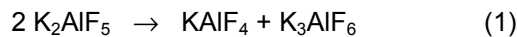
Eine größere Verbreitung als das Vakuumlöten haben zur Zeit Hartlöttechniken, die Flussmittel einsetzen. Während chloridische Flussmittel wegen der schlechten Umweltverträglichkeit, der Korrosionsgefahr und den für die Reinigung und Entsorgung notwendigen Kosten nur in wenigen Fällen industriell eingesetzt werden, haben sich die fluoridischen Flussmittel einen festen Platz in den Fertigungslinien erobert. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in erster Linie darin, dass die Reinigung nach dem Fügeprozess in den meisten Fällen entfällt. Die Rückstände sind nicht hygroskopisch und nicht korrosiv. Daher müssen sie nur dann entfernt werden, wenn die Gefahr besteht, dass es zu Beschädigungen kommt, wenn sie sich

während des Betriebes lösen oder wenn sie aus ästhetischen Gründen nicht gewünscht sind.

3. Flussmittel

Das als NOCOLOK® Flux bekannte Flussmittel besteht aus einer Mischung aus Kaliumfluoraluminaten, wobei 70 – 80 % KAIF_4 sind und der Rest von ca. 20-30% aus K_2AlF_5 besteht. Dieses Aluminat tritt üblicherweise in zwei Modifikationen auf, zum Einen als Hydrat ($\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und zum Anderen hydratrei (K_2AlF_5).

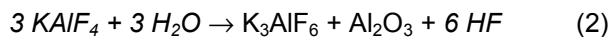
Während des Lötprozesses wird das Flussmittel verschiedenen physikalisch-chemischen Veränderungen unterworfen. Während der Hauptbestandteil, KAIF_4 , lediglich reaktionsfrei aufgewärmt wird, verliert das Gemisch $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ab 90°C das Kristallwasser [3]. In den Temperaturbereichen von 90 bis 150°C und von 290 – 330°C verändern sich die kristallografischen Strukturen des K_2AlF_5 und ab 490°C beginnt es nach der folgenden chemischen Gleichung (1) zu reagieren:



Die exakte Menge an K_3AlF_6 für die Bildung der eutektischen Zusammensetzung wird aus dem ursprünglich vorhandenen K_2AlF_5 gewonnen. Bei Löttemperatur weist das verbleibende Flussmittel einen definierten Schmelzbereich von 565 – 572°C auf. Dabei schmilzt die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit [4].

Bedingt durch den Dampfdruck von $0,06$ mbar bei 600°C verdampft ein Teil des KAIF_4 während des Lötzyklus, insbesondere wenn die Löttemperatur erreicht wird. Dabei ist der Anteil von KAIF_4 , welcher in den Abgasen vorhanden ist, von der Temperatur und der Haltezeit abhängig.

Thermogravimetrische Messungen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $20^\circ\text{C}/\text{min}$ haben ergeben, dass der Anteil an flüchtigen Komponenten zwischen 250 und 550°C lediglich $0,2$ bis $0,5$ % beträgt. Diese Gase enthalten Fluoride, die mit der Umgebung insbesondere mit dem Wasserdampf innerhalb der Ofenatmosphäre reagieren. Dabei entsteht Flusssäuredampf nach der folgenden Gleichung (2):



Daher sollten die Lötprozesse, bei welchen dieses Flussmittel eingesetzt wird, in einer kontrollierten, möglichst trockenen Atmosphäre durchgeführt werden. Neben einem niedrigen Taupunkt sollte auch ein möglichst niedriger Sauerstoffgehalt eingehalten werden, um eine erneute Oxidation der Aluminiumwerkstoffe ausschließen zu können. Aufgrund der Wirktemperaturen sind diese Flussmittel lediglich für das Fügen mit Aluminium-Silizium-Löten bei Temperaturen um 600°C geeignet. Um das Löten bei niedrigeren Temperaturen durchführen zu können, sind fluoridische Flussmittel notwendig, die eine Alkalimetall (Li-

thium, Rubidium oder Cäsium)-Fluor - Kombination enthalten, um den eutektischen Schmelzpunkt zu niedrigeren Temperaturen zu verschieben [5,6,7]. Eine andere Möglichkeit, den Schmelzbereich zu senken, bietet die Mischung mit chloridischen Komponenten. Auf Grund der korrosiven Rückstände, die ein solches Flussmittel nach dem Löten hinterlassen würde, wird diese Möglichkeit nicht in Betracht gezogen.

Die Cäsium-Aluminium-Fluor-Verbindungen treten in verschiedenen Modifikationen und Kristallstrukturen auf, darunter:

- CsAlF_4 ,
- $\text{Cs}[\text{AlF}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$,
- Cs_2AlF_5 ,
- $\text{Cs}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und
- Cs_3AlF_6 .

Die Schmelzbereiche dieser Verbindungen betragen 430 – 450°C [8,9].

Ein Zusatz von z.B. 2% Cäsium-Aluminium-Fluor verändert die Wirkung des handelsüblichen NOCOLOK® derart, dass sich auch bis zu 0,6% magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen bearbeiten lassen. Dabei beträgt der Schmelzbereich dieser Flussmittel-Mischung 545°C bis 570°C .

Höhere Anteile des cäsiumhaltigen Flussmittels werden genutzt, um bei niedrigeren Temperaturen Aluminiumlegierungen mit ZnAl-Löten zu fügen [10,11]. Dabei eignen sich für diesen Zweck Legierungen mit Aluminiumanteilen zwischen 15 und 25 Gew.-%, Rest Zink. Das eutektische ZnAl5-Lot lässt sich nur dann verarbeiten, wenn weitere Randbedingungen, wie z.B. hohe Aufheizgeschwindigkeiten, eingehalten werden können.

Für die Versuche sind sowohl Proben mit der Flamme als auch im Schutzgasofen gelötet worden. Die Proben wurden für Stumpfplötungen mit Spaltbreiten von ca. $0,1$ mm vorbereitet und entsprechen den standardisierten Flachzugproben.

Da die Schmelzbereiche des Flussmittels (430 – 450°C) und des eutektischen ZnAl5-Lotes (381°C) nicht harmonieren, wurde die übereutektische Legierung ZnAl25 zum Fügen der Proben gewählt. Diese hat einen Schmelzbereich von 450 – 500°C , so dass das Flussmittel seine Wirkung entfalten kann, bevor die Solidustemperatur des Lotes erreicht wird. Das verwendete Lot ZnAl25 wurde als Drahtabschnitt auf den Spalt gelegt, das cäsiumhaltige Flussmittel als Paste aufgetragen. Zum Vergleich wurden auch mit Aluminium-Silizium und reinem NOCOLOK® gefügte Proben hergestellt.

Die so entstandenen Proben sind mittels licht- und rasterelektronischer Untersuchungen analysiert und dokumentiert worden. Bei den metallografischen Untersuchungen der Lötnahte wurden einige charakteristische Eigenschaften der übereutektischen ZnAl-Lote erkannt.

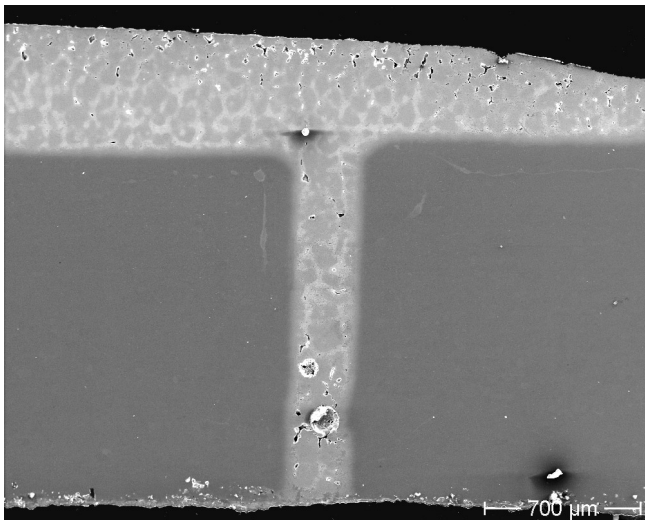


Bild 1: Lötspalt einer mit ZnAl25 mit der Flamme gelöteten Probe. Nach dem Löten ist die Probe bei 500°C im Ofen 30 min wärmebehandelt worden.

Beim Löten mit der Flamme sind sehr große Aufheizgeschwindigkeiten realisierbar. Zwischen dem Wirken des Flussmittels und dem Fließen des Lotes vergeht nur kurze Zeit, so dass der Lötspalt in wenigen Sekunden gefüllt wird. Eine das Benetzen oder Fließen behindernde Oxidation der Oberfläche oder der Lotlegierung kann in dieser kurzen Zeit nicht beobachtet werden. Nach dem Löten mit der Flamme sind die Proben bei 500°C im Ofen geätzt worden.

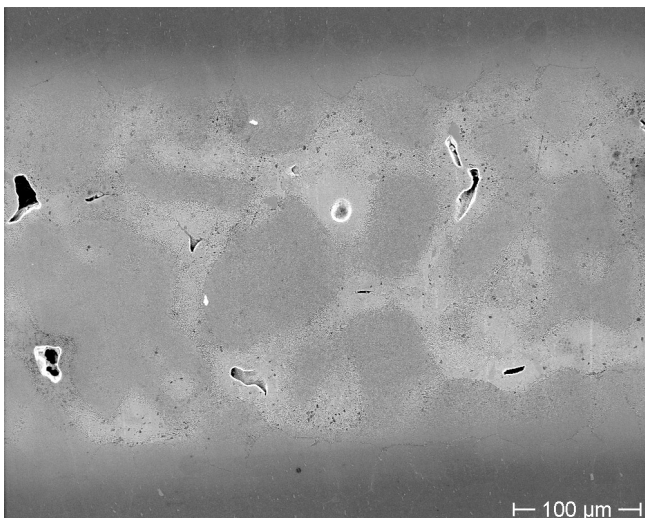


Bild 2: Schliff durch eine mit der Flamme gelöteten Probe. Die Wärmebehandlung nach dem Löten wurde bei 500°C, 30 min durchgeführt

Die Lötnaht zeigt sich sehr homogen (Bild 2). Das Lot löst Aluminium aus dem Grundwerkstoff und es bildet sich ein Gemisch, bei dem der Zn-Gehalt zwischen 40 und 60 Gew.-% variiert. Innerhalb der Lötnaht lassen sich jedoch Bereiche erkennen, die bei der Erstarrung

nicht vollständig gefüllt werden konnten, da das Volumen der Restschmelze nicht ausreichte.

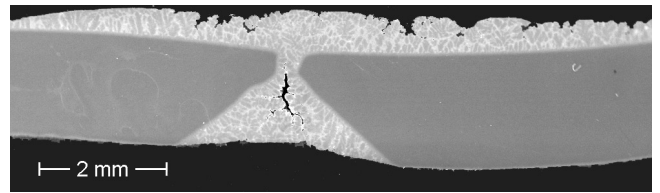


Bild 3: Lötspalt einer mit ZnAl25 im Ofen gelöteten Probe

Bei den im Schutzgasofen gelöteten Proben waren diese Lunker ausgeprägter. Dabei werden die Erstarrungsoberflächen innerhalb der Fehlstellen sichtbar (Bild 4). Die Analyse der Lötnaht zeigt eine ähnliche Zusammensetzung wie bei der mit der Flamme gelöteten und wärmebehandelten, das heißt, es sind zwischen 40 und 50 Gew.-% Al, Rest Zn, in den einzelnen Bereichen nachweisbar. Im Bild sind jedoch deutlich Erosionsspuren zu erkennen (Bild 3).

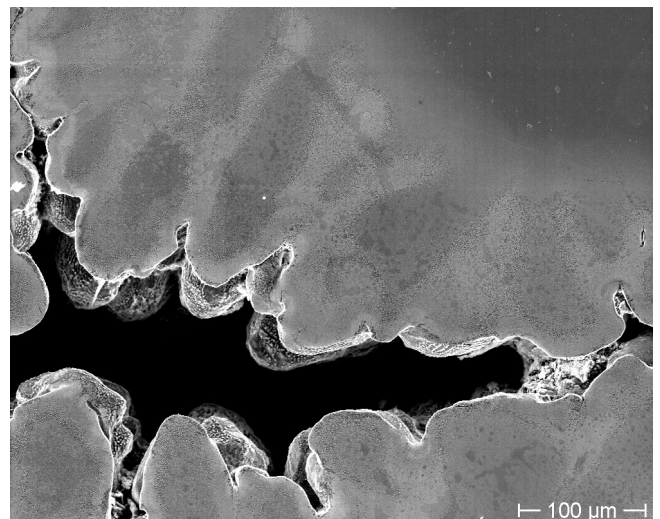


Bild 4: Fehlstellen innerhalb der Lötnaht einer mit ZnAl25 im Ofen gelöteten Probe.

Bei der gewählten Probengeometrie lässt sich feststellen, dass in den Lötnahten nur wenige kleine durch Flussmittelreste verursachte Poren zu finden sind. Dies trägt dazu bei, dass relativ hohe Festigkeiten erreicht werden.

4. Festigkeiten

Die Zugfestigkeiten der gelöteten Proben zeigen, dass trotz der gefundenen Schwachstellen sich Festigkeiten erzielen lassen, die im Bereich des verwendeten Grundwerkstoffes liegen.

Während alle mit NOCOLOK® und Aluminium-Silizium im Ofen gelöteten Vergleichsproben im Grundwerkstoff versagten, zeigen die mit ZnAl25 gelöteten so-

wohl mit der Flamme als auch im Ofen hergestellten Verbindungen unterschiedliche Versagensmechanismen. Während einige der Verbindungen ebenfalls im Grundwerkstoff versagen, brechen andere Proben in der Lötnaht bzw. der Bruch verläuft teils in der Naht, teils durch den Grundwerkstoff.

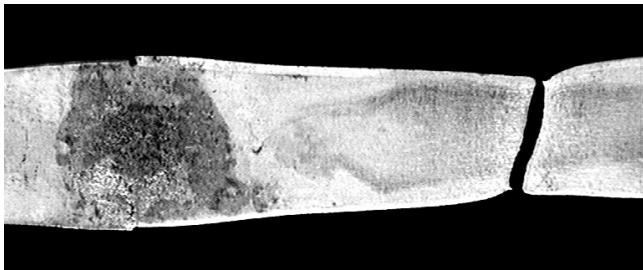


Bild 5: Die Probe ist im Ofen gelötet, die Lötnaht ist durch das Lot stark erodiert. Die Festigkeit der Verbindung ist ausreichend, um bei Belastung einen Bruch im Grundwerkstoff zu gewährleisten

Die Einschnürung erfolgt im Grundwerkstoff. Bei der Vermessung zeigt sich, dass die Lötnaht sich schlechter verformen lässt. Auch bei den Mischbrüchen, bei denen das Versagen sowohl teils im Grundwerkstoff als auch in der Lötnaht erfolgt, befindet sich die größte plastische Verformung im Grundwerkstoff.

5. Zusammenfassung

Das Löten mit übereutektischen Zink-Aluminium-Loten und cäsiumhaltigen Flussmitteln eröffnet neue Möglichkeiten, um Aluminiumlegierungen bei 500°C zu fügen. Durch die an das Lot und den Grundwerkstoff angepasste Mischung aus cäsiumhaltigen und konventionellen Kalium-Aluminium-Fluor-Verbindungen lassen sich Flussmittel herstellen, die bei definierten Temperaturen ab 430°C schmelzen und daher für den Lötprozess optimiert werden können.

Die erreichbaren Festigkeiten dieser Verbindungen sind ausreichend, um in vielen Bereichen eingesetzt zu werden. Die Randbedingungen, die eingehalten werden müssen, um Lötfehler sowohl mit den Flussmitteln als auch mit den Lotlegierungen zu vermeiden, müssen weiter eingegrenzt werden, um reproduzierbare und qualitativ hochwertige Verbindungen unter Bedingungen herzustellen, wie sie bei einer industriellen Serienproduktion gegeben sind.

Es hat sich gezeigt, dass die Parameter Aufheizgeschwindigkeit und Haltezeit bei Löttemperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Verbindungen besitzen. Die in diesem Fall beim Ofenlöten eingesetzten Parameter können bei den vorgegebenen Spaltbreiten und Materialquerschnitten zu starken Erosionserscheinungen und zur Lunkerbildung führen.

Die Untersuchungen werden mit alternativen Grundwerkstoffen und weiteren Loten wie ZnAl15 fortgeführt, um das Einsatzpotential sowohl der neuen cäsi-

umhaltigen Flussmittel als auch der niedrigschmelzenden Lotlegierungen aufzuzeigen.

6 Schrifttum

- [1] B. Wielage, H. Klose, H. Schüler, F. Trommer: Charakterisierung von Aluminiumlötverbindungen; DVS-Berichte, Band 192 (1998) Seite 369-372, Düsseldorf: DVS-Verl.
- [2] E. Lugscheider, L. Martinez: Löten hochfester Leichtmetall-Legierungen, Hochtemperaturlöten und Diffusionsschweißen, Band 125 (1989) Seite 123-126, Düsseldorf (DE): DVS-Verl.
- [3] B. Wallis, U. Bentrup: On the Thermal Dehydration of $K_2AlF_5 - H_2O$, Z. anorg. allg. Chem. 589 (1990), 221
- [4] R. Chen et al.: A Study on the Phase Diagram of AlF_3 -CsF System, Thermochim. Acta, 303 (2), 145 (1997)
- [5] E. N. Kolosov et al.: Mass Spectroscopy Study of the Thermodynamic Properties of the CsF- AlF_3 -System, Zn. Fiz. Khim., 47 (4), 1059 (1973)
- [6] R. Chen, Q. Zhang: Investigation of the systems $KAlF_4$ - M_3AlF_6 (M=Rb, Cs), Thermochimica Acta 354 (2000), 117
- [7] T. Takemoto et al.: Chemical Reaction of non-corrosive Flux with Magnesium containing Aluminium Alloys and the Improvement of Brazeability, Welding International, 11 (11), 845 (1997)
- [8] R. Rösch, C. Hebecker: Preparation of Cesium Tetrafluoroaluminate, Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., 34 B (2), 131 (1979)
- [9] D. Müller, U. Bentrup: Crystal Structure of $CsAlF_4$, Z. Anorg. Allg. Chem., 575, 17 (1989)
- [10] U. Bentrup: Polymorphism of Cesium Aluminium Fluoride, $CsAlF_4$, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 29 (2), 371 (1992)
- [11] J.. Garcia et al.: Brazeability of Aluminum Alloys Containing Magnesium by CAB Process Using Cesium Flux, 2000 International Invitational Aluminum Brazing Seminar, Detroit (October 2000)