

文章编号: 1004-0609(2004)04-0543-05

LY12 铝合金氧化膜与钎剂的反应机制^①

薛松柏¹, 陈文华¹, 吕晓春², 钱乙余³

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2. 哈尔滨焊接研究所, 哈尔滨 150080;

3. 哈尔滨工业大学 现代焊接技术生产国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用 CsF-AlF₃ 中温无腐蚀钎剂能够去除 LY12 铝合金表面复杂的氧化膜, 实现 LY12 铝合金的中温钎焊。研究发现: 改进的 CsF-AlF₃ 钎剂是以反应、溶解方式去除氧化膜的; 在去膜过程中, CsF 化合物起主要去膜作用, 钎剂的高活性与 NH₄F、NH₄AlF₄ 及复合盐熔体等化合物的存在有关, 它们的存在可提高 CsF-AlF₃ 钎剂的去膜能力, 而 HF 的生成则是诱发和加速反应、提高溶解去膜能力的关键; 微量稀土元素镧未在界面出现富集现象, 微量的稀土氟化物则起着“助溶”的作用。

关键词: LY12 铝合金; 氧化膜; 稀土氟化物; 钎剂; 镧

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Mechanism of brazing flux reacting with oxide film of LY12 aluminum alloy

XUE Song-bai¹, CHEN Wen-hua¹, LI Xiao-chun², QIAN Yi-yu³

(1. College of Materials Science and Technology,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Harbin Welding Institute, Harbin 150080, China;

3. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The technology for brazing LY12 aluminum alloy at middle temperature was realized by using CsF-AlF₃ non-cleaning flux that can remove the complicated oxide films on the surface of LY12 aluminum alloy. It is found that the improved brazing flux CsF-AlF₃ can remove the oxide film by way of reacting and/or dissolving the oxide film, and the compound CsF plays an important role in the course of removing the oxide film. The high activation of the flux has something to do with NH₄F, NH₄AlF₄ as well as other complicated molten salts, and the ability to removing the oxide film by the flux can be enhanced owing to the existence of above compounds. It is the key step that the formation of HF causes and speeds up the reaction of removing oxide film and promotes the ability to dissolving oxide film. No gathering phenomenon emerges on the surface of brazing seam for the trace rare-earth element La and the rare earth fluorides play “dissolving-aided” role in brazing.

Key words: LY12 aluminum alloy; oxide film; rare earth fluoride; flux; lanthanum

LY12 铝合金是一种应用十分广泛的重要有色金属。作为 Al-Cu-Mg 系铝合金, 其表面通常会生

成一层致密的、化学稳定性极好的氧化膜, 亲氧的镁原子极易扩散到表面, 在原有的 γ -Al₂O₃ 氧化膜

① 基金项目: 国家科技部 1999 年度科研院所专项资金项目资助

收稿日期: 2003-07-11; 修订日期: 2003-11-17

作者简介: 薛松柏(1956-), 男, 博士, 教授。

通讯作者: 薛松柏, 教授; 电话: 025-83938459, 84895790; E-mail: xuesb@nuaa.edu.cn

中形成新的氧化物相或复合氧化物相 (MgO 、 MgAl_2O_4 等)^[1, 2]。这类氧化膜难以被普通的氯化物钎剂或 KF-AlF_3 钎剂破坏或去除, 因此, LY12 铝合金一直被认为是难以钎焊的铝合金^[1, 2]。研究表明^[3]: 钎剂的合理选择是成功钎焊 LY12 铝合金的关键所在。本文作者采用新研制的对 LY12 铝合金具有很高活性的 KF-CsF-AlF_3 无腐蚀钎剂, 能够有效地去除 LY12 铝合金表面的氧化膜, 配合新研制的 $\text{Ag30\%-Al20\%-Cu15\%-Zn35\%-La 0.05\%}$ (质量分数, %) 钎料, 成功地实现了 LY12 铝合金的中温钎焊。本文作者主要对钎剂与 LY12 铝合金表面氧化膜的反应机制进行了分析探讨。

1 实验

1.1 实验材料

所采用的母材为 LY12 铝合金板, 其规格为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 钎剂为新研制的改进型 CsF-AlF_3 中温无腐蚀钎剂。为提高钎剂活性, 加入了微量 (约 0.1%, 质量分数) 的稀土氟化物 (LaF_3)。实验前对 LY12 铝合金板进行如下处理: 先用丙酮去除表面油污, 再用 15% NaOH 溶液处理, 溶液温度为 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$, 时间 15 s 左右; 然后用清水冲洗, 再用 1:3 的稀硝酸溶液处理, 时间 10 s 左右, 之后用清水冲洗, 再用乙醇清洗, 自然晾干备用。

1.2 实验设备

因为 Nocolok 方法所使用的氟化物钎剂通常认为必须在高纯氮气保护下进行钎焊^[3, 4], 本研究所采用的炉中钎焊设备是在一个电阻加热的箱式炉中, 放置一个尺寸为 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 、仅有一侧开口、其余方向均封闭的不锈钢盒, 接入一根紫铜管 (外径为 3 mm, 内径为 2 mm)。氮气通入紫铜管, 紫铜管通入电炉后, 进入不锈钢盒内。

1.3 实验方法

将 CsF-AlF_3 钎剂均匀地涂敷在处理后的 LY12 铝合金试板的表面, 涂层尽量地均匀, 厚度大约为 0.1 mm。将电炉升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 通入氮气 1 min 后, 将已涂敷钎剂的 LY12 铝合金试板放入电炉中, 保温 15 min 后取出空冷。多次重复上述实验, 收集足够量的钎剂反应残留物, 编号为试件 1 及试样 1。将电炉温度升高到 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 重复上述实验, 收集足够量的钎剂反应残留物, 编号为试件 2 及试样 2。

2 实验结果

2.1 试件表面反应结果

从试板表面状态观察到, 经过加热后, CsF-AlF_3 钎剂与 LY12 铝合金表面的氧化膜发生了明显的反应。由于 CsF-AlF_3 钎剂在 LY12 铝合金试板表面与氧化膜充分作用, 化学反应使 LY12 铝合金试板表面变黑。同时, 钎剂在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下比在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 反应得更加充分, 说明 CsF-AlF_3 钎剂对镁含量较高的 LY12 铝合金具有较强的活性。

2.2 X 射线衍射结果

对 CsF-AlF_3 钎剂、试样 1 与试样 2 分别进行 X 射线衍射分析, 结果如图 1 所示。

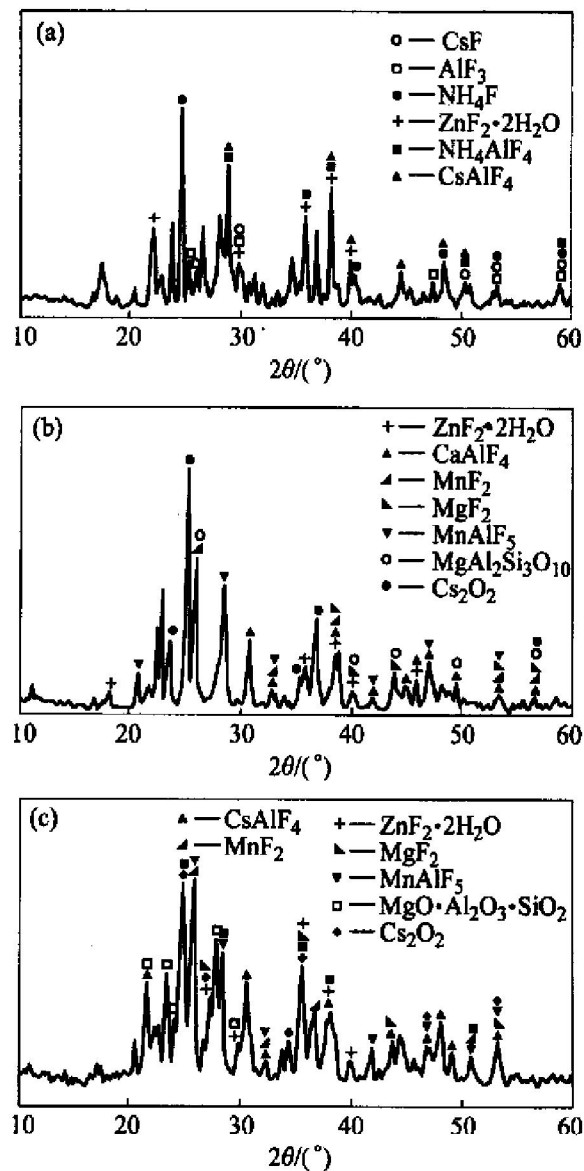


图 1 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 Results of of X-ray diffraction analysis
(a) — CsF-AlF_3 flux; (b) —Sample 1; (c) —Sample 2

从图 1 可以看出, 钎剂与试样 1、试样 2 的 X 射线衍射峰完全不同, 这说明经过 500 ℃和 550 ℃加热后, CsF-AlF₃ 钎剂已与 LY12 铝合金的表面发生了充分的化学反应。将图 1 中经计算机检索确证的反应产物详细归纳于表 1 中, 可以更加清晰地反映化学反应的结果, 也更加便于对反应过程进行分析。由于灵敏度的原因, 微量的稀土氟化物未出现衍射峰。

3 钎剂与氧化膜的反应机制

3.1 去膜机制—HF 的诱导作用

一般而言, 钎剂(包括铝钎剂)的作用过程均可分为: 覆盖、去膜和界面活化 3 个部分^[3, 4]。早期的研究认为^[2, 4]: 钎焊时铝的氧化膜是以溶于含氟化物的氯化物钎剂中而被去除的。但是, West, Sully 等^[2]认为 γ-Al₂O₃ 在熔融钎剂中几乎不溶, 只是被机械地剥离并悬浮于钎剂中, 如图 2(a) 所示。而关于 Nocolok 钎剂中铝氧化膜的去膜行为, 则比较一致地认为是一种被溶解去除的过程, 其较强的去除氧化膜的能力及活性与钎剂中存在 SiF₆²⁻ 有关^[2, 4]。本研究所采用的 CsF-AlF₃ 钎剂属于 Nocolok 方法所用的 KF-AlF₃ 钎剂的改进型, 只不过 CsF-AlF₃ 钎剂的熔点比 KF-AlF₃ 钎剂的熔点低, 活性更强而已。因此, CsF-AlF₃ 钎剂去除氧化膜的机制类似于溶解去除。对比实验表明: 微量的稀土氟化物起着助溶的作用, 加速了氧化膜的溶解去除, 如图 2(b) 所示。

LY12 铝合金在 500 ℃高温下, 表面镁、硅、锰元素被氧化, 生成的氧化物与表面的 γ-Al₂O₃ 膜形成新的复合氧化物, 因此试样 1 的 X 射线衍射分析结果中明显出现了 MgO、MgAl₂O₄、MnAl₆、Mg₂Si 相。根据化学反应的基本原理, 涂敷在 LY12 铝合金试板表面的 CsF-AlF₃ 钎剂在 500 ℃高温条件下可能发生如下反应^[5-10]:

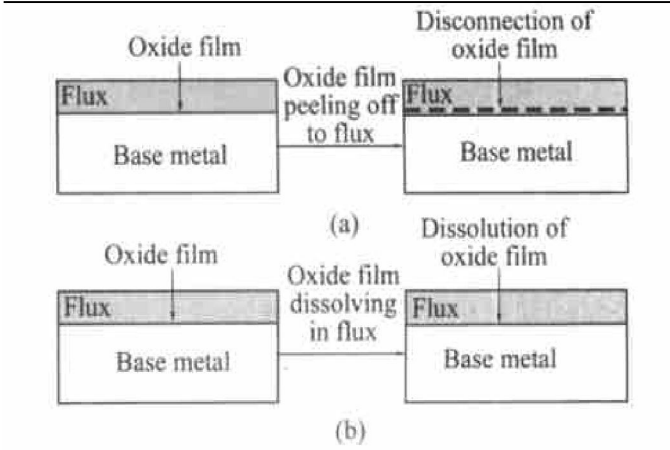
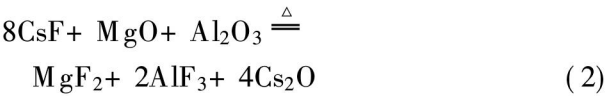


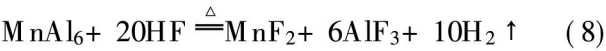
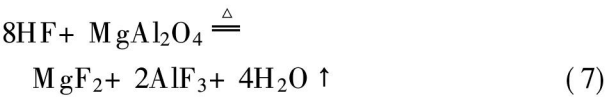
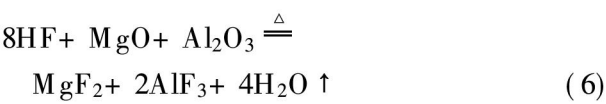
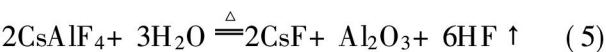
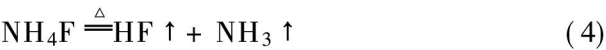
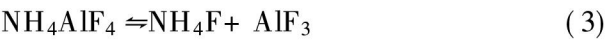
图 2 氧化膜去除的两种机制示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of two kinds of mechanism of removing surface oxides

(a) —Mechanism of peeling off oxides;
(b) —Mechanism of dissolving oxides



在本研究所采用的钎剂中存在少量的 NH₄AlF₄ 和 NH₄F, 它们是钎剂制造过程中产生的副产品, NH₄AlF₄ 与 NH₄F 的含量很少, 基本上不影响 CsF-AlF₃ 钎剂的性能。但在实验过程中却意外地发现, NH₄AlF₄ 与 NH₄F 在高温下因性质不稳定而分解出 HF, 分解出的 HF 可能诱发并加速反应(6)、(7)及(8)的进行^[6, 7]:



上述反应充分地说明, CsF-AlF₃ 钎剂对含镁

表 1 CsF-AlF₃ 钎剂与试样 1、试样 2 的化学成分

Table 1 Chemical compositions of flux and reactant residue of sample 1 and sample 2													
Sample	CsAlF ₄	AlF ₃	CsF	NH ₄ F	NH ₄ AlF ₄	MnF ₂	MgAl ₂ Si ₃ O ₁₀	MgF ₂	MgO•Al ₂ O ₃ •SiO ₂	MnAlF ₅	ZnF ₂ •2H ₂ O	Cs ₂ O ₂	
Flux	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	+	-	
Sample 1	+	-	-	-	-	+	+	+	-	+	+	+	
Sample 2	+	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	

+ —Existing; - —Not existing

的 LY12 铝合金的活性源自于 HF 的析出和 MgF_2 的生成。

实验还发现, Mg_2Si 在钎剂作用过程中与 Al_2O_3 发生如式(9)的反应; Cs_2O 化学性质不稳定, 与空气中的 O_2 极易发生进一步的氧化^[5]:



Me_2O_2 氧化物的存在, 在铝合金钎焊过程中尚属首次发现, 其反应机制以及其它的相关性能有待进一步的研究。

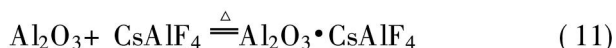
3.2 钎剂活性分析

3.2.1 NH_4F 的“催化”作用

如上所述, CsF-AlF_3 钎剂之所以对镁含量较高的铝合金具有很高的钎焊活性, NH_4F 的存在功不可灭。但是, 最初在 CsF-AlF_3 钎剂制造过程中, NH_4F 以及 NH_4AlF_4 被认为是一种杂质化合物, 这与传统的 Nocolok 钎剂 KF-AlF_3 中因为 K_2SiF_6 (Si 的存在是因为 AlF_3 原料中难以除尽) 的存在使得钎焊活性提高非常相似^[2, 7]。 NH_4F 可以认为是钎剂去膜反应的“催化剂”, 因为 NH_4F 在高温下生成的 HF 是 CsF-AlF_3 钎剂去膜的关键化合物(见反应(6)、(7)及(8))。

3.2.2 复合盐熔体的“表面保护”作用与稀土氟化物的“助溶”作用

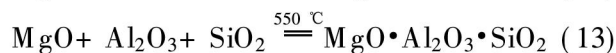
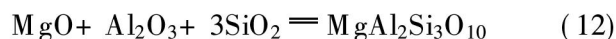
同样是因为 HF 的存在, 造成在钎焊过程中生成了 H_2O 气体(反应式(5)、(6))。有人认为, H_2O 会与 Nocolok 方法中的 $(\text{Me})_x\text{AlF}_4$ 发生反应生成 Al_2O_3 残渣, 这将造成要加入比正常量多很多的钎剂才能完成钎焊, 并且钎焊接头还不美观^[7]。但是, 在本研究中由于 H_2O 与 CsAlF_4 的反应(即反应式(5))是在 500 °C 左右进行的, 因此, 在普通 Nocolok 方法中有害的 H_2O 在本研究的实验条件下反倒有益。同时, LY12 铝合金表面少量的 Al_2O_3 被 CsAlF_4 溶解, 形成致密、均匀的熔渣, 覆盖在铝合金表面, 起着保护作用。这一过程类似于电解铝生产过程中 Al_2O_3 溶解于 Na_3AlF_6 熔体(900 °C 左右)中, 而后电解得到纯铝。在 CsAlF_4 与 LY12 铝合金试板表面氧化膜的反应过程中, 在 450~480 °C, 发生如下的化学反应^[5, 7]:



上述复合盐熔体均匀地覆盖在 LY12 铝合金试板表面, 保护新生的 LY12 铝合金表面不被氧化, 促进钎料的漫流与铺展。但是, 在 Ag-Al-Cu-Zn 钎

料中含有的约 0.05% 的稀土元素 La, 却没有在新生的界面富集或参与钎剂反应, 因此, 表 1 中及图 2(b)、3(c) 均未见镧的化合物存在。在试样 1 和试样 2 的 X 射线衍射谱中, 可以看出有少量的 CsAlF_4 存在。这是因为一方面在钎焊过程中 CsAlF_4 的消耗量非常少(与 H_2O 的反应量及与 Al_2O_3 形成复合盐熔体的量很少); 另一方面, 在钎焊冷却过程中, CsF 和 AlF_3 又反应形成 CsAlF_4 。这也是在试样 1 和试样 2 中均没有发现残存 CsF 的原因。

LY12 铝合金表面的氧化物与涂敷在表面的 CsF-AlF_3 钎剂在 550 °C 下的反应机制大体与在 500 °C 下相同。但是, 在 550 °C 的 X 射线衍射谱中出现了 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 而在 500 °C 反应条件下生成的 $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 却没有发现, 这可能是由于在 550 °C 反应条件下 SiF_4 的大量生成并挥发造成 SiO_2 生成量变少的缘故^[11-14]:



需要指出的是, 无论是 $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 还是 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, 均是均匀、致密的复合熔盐体, 其覆盖在 LY12 铝合金表面, 能促进钎料的漫流、铺展, 使钎焊过程顺利进行。微量稀土氟化物的加入, 由于起到了类似表面活性剂的作用^[15-17], 使 $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 和/或 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 复合熔盐体在 LY12 铝合金表面覆盖更加均匀、致密, 起到了“助溶”作用^[8-10, 18], 使钎焊过程能够顺利进行。

4 结论

CsF-AlF_3 钎剂是以反应、溶解的机制去除 LY12 铝合金表面氧化膜的。在去膜过程中, CsF 起主要的反应去膜作用, 钎剂的活性与 NH_4F 、 NH_4AlF_4 等化合物的存在有关, 而 HF 的生成是诱发和加速反应、提高溶解去膜能力的关键。微量的稀土元素镧未在界面出现富集现象, 微量的稀土氟化物则起着“助溶”的作用。

REFERENCES

- [1] 美国金属学会. 金属手册[M]. 第九版第六卷. 北京: 机械工业出版社, 1994. 1252 - 1260.
American Metals Society. Metals Handbook[M]. 9 ed. Vol. 6. Beijing: China Machinery Press, 1994. 1252 - 1260.
- [2] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版

- 社, 1998. 25 - 29.
- ZHANG Qi-yun, ZHUANG Hong-shou. Manual of Brazing and Soldering [M]. Beijing: China Machinery Press, 1998. 25 - 29.
- [3] 薛松柏, 董健, 吕晓春, 等. LY12 铝合金中温焊技术[J]. 焊接学报, 2003, 24(3): 21 - 22, 51.
- XUE Song-bai, DONG Jian, LI Xiao-chun, et al. Study on brazing material and technology of LY12 Al alloy [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(3): 21 - 22, 51.
- [4] 张启运, 刘淑祺, 高念宗, 等. 氟铝酸钾高温钎剂的湿法合成及其在钎焊时的作用机理[J]. 焊接学报, 1982, 3(4): 114 - 118.
- ZHANG Qi-yun, LIU Shu-qi, GAO Nian-zhong, et al. The solution synthesis of potassium fluoaluminate flux and its brazing mechanism [J]. Transactions of The China Welding Institution, 1982, 3(4): 114 - 118.
- [5] 戴安邦, 尹敬执, 严志弦, 等. 无机化学教程(下) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1958. 501 - 650.
- DAI An-bang, YIN Jing-zhi, YAN Zhi-xian, et al. Inorganic Chemistry Course (Second) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1958. 501 - 650.
- [6] 张启运, 刘淑祺, 章于华, 等. 熔盐钎剂与铝氧化膜的相互作用[J]. 金属学报, 1989, 25(2): 121 - 126.
- ZHANG Qi-yun, LIU Shu-qi, ZHANG Yu-hua, et al. Interaction between melted brazing flux and oxide film of aluminium [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1989, 25(2): 121 - 126.
- [7] 张启运, 刘淑祺, 郭海, 等. 铝及其合金的无腐蚀不溶性钎剂[J]. 焊接, 1995(10): 2 - 6.
- ZHANG Qi-yun, LIU Shu-qi, GUO Hai, et al. Corrosion-free and non-dissolve flux for brazing aluminium and its alloys [J]. Welding & Joining, 1995(10): 2 - 6.
- [8] 王成, 江峰, 林海潮, 等. LY12 铝合金三价铈盐溶液中成膜工艺[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 181 - 185.
- WANG Cheng, JIANG Feng, LIN Hai-chao, et al. Conversion coatings technology for LY12 aluminum alloy in trivalent cerium solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 181 - 185.
- [9] 崔建国, 付永辉, 李年, 等. LY12 爆炸复合板疲劳性能研究[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 170 - 174.
- CUI Jian-guo, FU Yong-hui, LI Nian, et al. Fatigue crack propagation of explosion bonded laminate LY12 plate [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 170 - 174.
- [10] 于兴文, 周德瑞, 尹钟大, 等. 2024 铝合金表面三价稀土转化膜[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 73 - 78.
- YU Xing-wen, ZHOU De-rui, YIN Zhong-da, et al. Rare earth metal conversion coating on aluminum 2024 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 73 - 78.
- [11] Takemoto T, Shibutani T, Matsunawa A. Chemical reaction of non-corrosive flux with magnesium containing aluminium alloys and the improvement of brazeability [J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 1997, 35(1): 2 - 6.
- [12] Haramaki T, Shiota K, Matsuzaka T, et al. Investigation of non-corrosive fluxes for brazing of aluminium forming a corrosive-resistant layer with high zinc content during brazing [J]. Journal of Light Metal Welding & Construction, 1997, 24(7): 305 - 309.
- [13] CHEN Rong, CAO Jie, ZHANG Qi-yun. Phase relations in the system CsF-AlF₃ [J]. Thermochimica Acta, 1997, 30(3): 145 - 150.
- [14] 班春燕, 巴启先, 崔建忠, 等. 脉冲电流作用下 LY12 铝合金的微观结构和合金元素的分布[J]. 物理学报, 2001, 50(10): 2028 - 2031.
- BAN Chun-yan, BA Qi-xian, CUI Jian-zhong, et al. Microstructures and distribution of alloying elements of LY12 Al alloy modified by a pulsed current [J]. Acta Physica Sinica, 2001, 50(10): 2028 - 2031.
- [15] 戴瑛, 黎乐民. 镧系水合离子的密度泛函理论研究 [J]. 化学学报, 2001, 59(2): 168 - 172.
- DAI Ying, LI Le-min. Study on hydrated lanthanide ions by means of density functional theory [J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(2): 168 - 172.
- [16] ZHENG Zhi-qiao, HUANG Bing-ping. Effects of small additions of Mg and Ag on precipitation process of Al-Cu-Li (Mg)-(Ag)-Zr alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(3): 357 - 362.
- [17] WU Wei-ming, GAO Ying-yun. A pat study of influences of precipitation on defects and electronic density in Al-Li-Cu-Mg-Zr alloys [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(1): 42 - 45.
- [18] XUE Song-bai, QIAN Yi-yu, DONG Jian. Equivalent activity coefficient phenomenon of cerium reacting with lead or bismuth in Ag, Cu and Zn alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2002, 20(6): 626 - 629.

(编辑 袁赛前)