

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1017- 04

Al 共晶接触反应钎焊热力学分析^①

邱小明, 殷世强, 孙大谦, 陈智明
(吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025)

[摘 要] 用扫描电镜和电子探针研究了 Al 共晶接触反应钎焊液相的润湿行为, 以分步法观察 Cu 在 Al 表面的润湿铺展过程, 并运用热力学参数分析 Al 共晶接触反应钎焊机理。结果表明, Cu 原子可以沿 Al 的晶界优先扩散, 达到共晶成分后形成液相, 实现 Al 的共晶接触反应钎焊。

[关键词] 铝; 钎焊; 共晶反应

[中图分类号] TG 425

[文献标识码] A

铝导热性能优良、比重轻、价格低, 在生产中应用愈来愈广, 且用铝代替铜是目前国内外的主要发展趋势^[1, 2]。铝及铝合金与其它金属相比钎焊比较困难。铝合金硬钎焊时, 由于钎料的熔点与铝及铝合金的熔点相比差别不大, 因而钎焊质量难以控制; 铝及铝合金软钎焊时, 由于钎料和母材之间电极电位相差悬殊, 给钎缝的抗腐蚀性能带来不利影响。铝合金钎焊问题一直影响着铝及铝合金在工业生产中的应用。

共晶接触反应钎焊是利用异种金属形成共晶的特点, 在界面接触良好的条件下加热到共晶温度以上, 依靠金属间的相互扩散, 在界面处形成共晶体作为钎料把金属钎焊起来的方法。此种钎焊温度低, 不用钎剂且钎缝再熔化温度高, 近年来引起了广泛重视。铝和许多金属可以形成共晶, 利用铝的共晶接触反应钎焊可以在较低的钎焊温度下获得优质的钎缝, 是非常有开拓前景的方法^[3~ 8]。因此, 探索 Al 共晶接触反应钎焊过程和机理, 对促进铝共晶接触反应钎焊的实际生产应用意义十分重大。

1 试验材料和方法

试验用的母材为工业纯 Al, 选两种规格: 25 mm × 10 mm × 1 mm 和 25 mm × 10 mm × 3 mm。Al 可以和多种金属形成共晶, 为了简化研究工作, 排除使问题复杂化的影响因素, 试验选取了以 Cu 作共晶反应层合金系和 Al 产生共晶反应, 研究生成的共晶液相在母材表面上的润湿行为。根据试验要

求, 共晶反应层合金系分别制成 0.1 mm, 0.05 mm, 0.01 mm 的箔片。钎焊前所有试验材料都进行化学去除氧化膜。

全部共晶接触反应钎焊试验在特制的气体保护钎焊加热炉中进行, 要求保证加热均匀和准确控制加热温度。为了防止试件在加热过程中氧化, 在炉中通入纯度为 99.99% 的氩气。接触反应钎焊时, 对钎焊接头施加一定的压力, 确保母材与反应层接触良好, 以有利于共晶接触反应液相形成的进行; 同时, 加压又可使形成的液相从间隙内挤出, 有利于提高接头质量, 试验设计了可施加压力的夹具。

2 试验结果

实现共晶接触反应钎焊的关键是如何破除表面的氧化膜。在气体保护的情况下, 由于氧分压的降低, 可防止试件进一步氧化, 并使表面氧化膜处于一种不稳定的状态, 此时, 氧化膜的破碎必须依赖于接触界面发生某种反应, 以产生力或热的扰动^[3]。

图 1 所示是金属共晶接触反应钎焊的微观过程。Al 共晶接触反应钎焊共晶反应层形成过程可分为 3 个阶段: 第一阶段, 中间层金属 Cu 与母材金属 Al 之间的扩散与溶解; 第二阶段, 液态共晶反应层成分的均匀化; 第三阶段, 液态共晶反应层的等温凝固。共晶接触反应钎焊中接头的形成实际上是多个点反应的扩散过程, 当 Al, Cu 在某点发生了共晶反应, 则其形成的共晶液相在表面张力作用下

① [基金项目] 吉林省科技发展基金资助项目(960909)

[收稿日期] 2000- 12- 08; [修订日期] 2001- 02- 08

[作者简介] 邱小明(1964-), 男, 副教授, 博士。

将连接两母材而形成缩颈形液柱,同时反应点周围的 Cu 在 Al 表面的共晶反应铺展所形成的微薄共晶液相将 Al 表面氧化膜浮起。随着反应时间的延长,共晶液相量增加, Cu 在 Al 表面的共晶反应铺展也不断向前推移,整个液柱也向四周不断扩展。在表面张力作用下浮于液柱周围的共晶反应铺展区形成的微薄液相表面的 Al 氧化膜随反应的扩展被推开,使得结合的障碍被去除。

为了揭示 Al 共晶接触反应钎焊过程及氧化膜去除机理,试验通过高温显微镜观察 Al-Cu 共晶接触反应钎焊全过程,并通过“分步法”对上述观点进行了验证。所谓“分步法”就是将 Al-Cu 共晶接触反应钎焊液相形成过程分解为几个过程,以便于揭示 Cu 在 Al 表面的润湿行为。

在高温显微镜下观察,当加热温度从 400 ℃至

临界温度等几个温度区间时,共晶液相并没有形成。停止加热,将 Cu 从母材 Al 表面分离,通过扫描电镜观察 Al, Cu 接触部位,结果表明, Cu 元素已分布于母材 Al 表面晶界(图 2)。由于 Al 和 Cu 均未熔化, Cu 的蒸气压在低温时是较低的,母材 Al 晶界上的 Cu 必定是 Cu 通过固态扩散生成的。

金属表面存在许多晶体缺陷,由于表面原子的化学能比内部原子的化学能高,所以表面原子的扩散激活能比内部原子扩散激活能低。同时,表面缺陷分布也不均匀。金属表面晶界的晶格畸变严重,原子的化学能最高。由于界面内原子排列不规则,原子在该界面内的扩散激活能更低,原子的扩散速度更快,因而 Cu 原子可以沿 Al/氧化膜界面 Al 的晶界优先扩散,达到共晶浓度后形成液相,从而完成 Cu 在 Al 表面的共晶反应铺展。

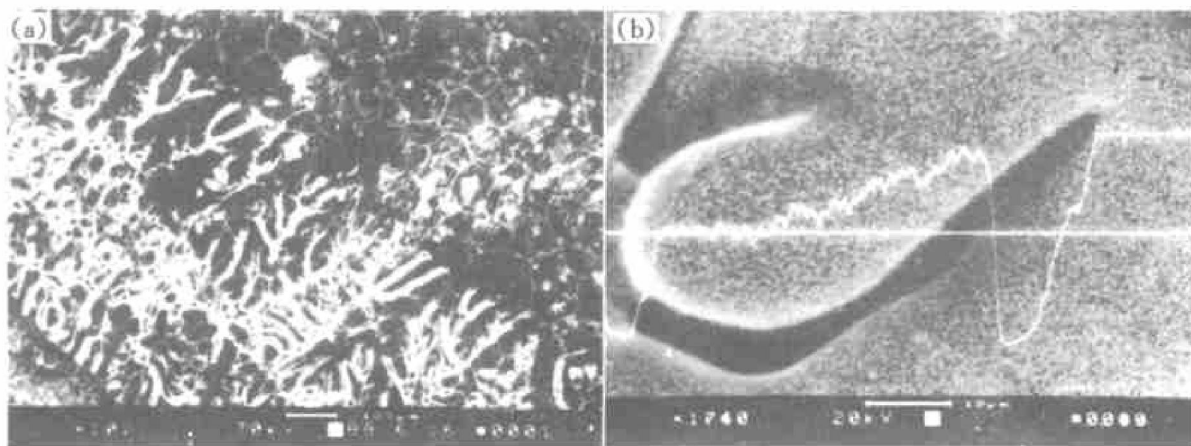


图 1 Al 共晶接触反应钎焊微观过程

Fig. 1 Microexamination of Al eutectic reaction brazing

(a) —Cu diffusion along surface grain boundary; (b) —SEM CuK α Scan of Al-Cu

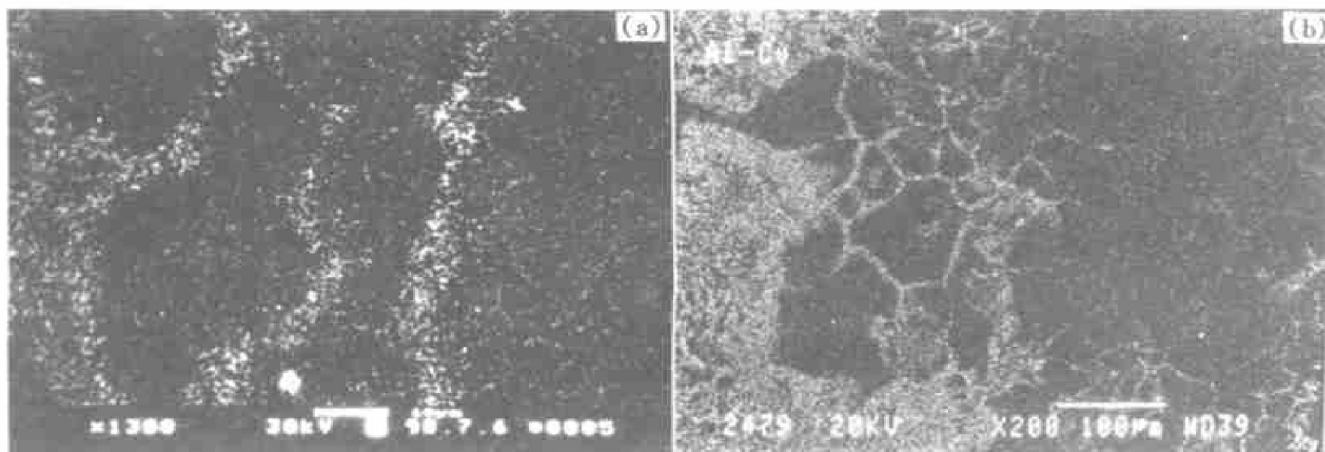


图 2 Al-Cu 共晶反应钎焊原子扩散

Fig. 2 Atom diffusion of Al-Cu eutectic reaction brazing

(a) —450 ℃; (b) —500 ℃

3 Al-Cu 共晶接触反应钎焊热力学分析

Al-Cu 共晶接触反应钎焊时, Cu 优先沿 Al 表面晶界扩散, 从热力学观点看, 由于该界面内铝原子化学位较高, Cu 原子和该界面的 Al 原子发生共晶反应使体系的自由能降低很大, 共晶反应更易优先在该界面内发生。但是, 共晶反应中原子的扩散过程不同于原子在固相中的扩散过程, 当扩散元素的原子浓度达到相应温度下的液相成分, 铝表面即被液化, 这相当于扩散源随扩散过程也在不断向前推移。此时, 液相中的物质传输比固相中的扩散要快得多, 加速了整体共晶反应层合金系的液化。此过程通过热力学参数可证实是完全可行的。

设 $\mu_l(\text{Al})$ 、 $\mu_s(\text{Al})$ 分别为液态 Al 及固态 Al 溶液中 Al 的化学位。在定压下, 若使溶液的浓度有 $dx(\text{Al})$ 变化(即 $x(\text{Al}) \rightarrow x(\text{Al}) + dx(\text{Al})$), 则熔点相应由 $T_m \rightarrow T_m + dT$, 在液相与固相平衡时, 按多项平衡条件有^[9~11]

$$\sum \mu_i dx_i = 0 \quad (1)$$

则有

$$\mu_l(\text{Al}) + d\mu_l(\text{Al}) = \mu_s(\text{Al}) + d\mu_s(\text{Al}) \quad (2)$$

$\mu_l(\text{Al})$ 及 $\mu_s(\text{Al})$ 分别为温度、浓度的函数(此处压力的影响可以忽略), 则

$$d\mu_l(\text{Al}) = \left[\frac{\partial \mu_l(\text{Al})}{\partial T} \right]_{p, x} dT + \left[\frac{\partial \mu_l(\text{Al})}{\partial x_1(\text{Al})} \right]_{T, p} dx_1(\text{Al}) \quad (3)$$

$$d\mu_s(\text{Al}) = \left[\frac{\partial \mu_s(\text{Al})}{\partial T} \right]_{p, x} dT + \left[\frac{\partial \mu_s(\text{Al})}{\partial x_s(\text{Al})} \right]_{T, p} dx_s(\text{Al}) \quad (4)$$

若溶于 Al 中的元素含量不多, 即为稀溶液时, 则有

$$\left[\frac{\partial \mu_l(\text{Al})}{\partial x_1(\text{Al})} \right]_{T, p} = \frac{RT}{x_1(\text{Al})} \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_s(\text{Al})}{\partial x_s(\text{Al})} \right]_{T, p} = \frac{RT}{x_s(\text{Al})} \quad (6)$$

$$\bar{S}_l(\text{Al}) - \bar{S}_s(\text{Al}) = \frac{\Delta H(\text{Al})}{T} \quad (7)$$

式中 $\Delta H(\text{Al})$ 是 Al 的熔化热。经整理有

$$d \ln \left[\frac{x_1(\text{Al})}{x_s(\text{Al})} \right] = \frac{\Delta H(\text{Al})}{RT^2} dT \quad (8)$$

积分上式求得

$$\ln \left[\frac{x_1(\text{Al})}{x_s(\text{Al})} \right] = \frac{\Delta H(\text{Al})}{RT} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right)$$

由于 $T_m \approx T$, 最后得

$$\Delta T = \frac{RT_m^3}{\Delta H(\text{Al})} \cdot \ln \left[\frac{x_1(\text{Al})}{x_s(\text{Al})} \right] \quad (9)$$

式中 T_m —Al 的熔点; T —某元素溶入后, Al 熔液的熔点; $x_l(\text{Al})$ —某元素在熔点时溶于液态 Al 中且达到饱和时 Al 的摩尔分数; $x_s(\text{Al})$ —某元素在熔点时, 溶于液态 Al 与 $x_l(\text{Al})$ 平衡时, 固态 Al 中的摩尔分数。

因此, 由于 Al 和 Cu 的共晶接触反应钎焊, 将导致 Cu 的扩散与溶解, 在晶界处降低 Al 的熔点, 促使 Al 晶界液化, 此过程是自发进行的, 液相一旦形成, 将加速溶解和扩散的进行, 最终在整个反应区形成液相。

4 结论

Al 共晶接触反应钎焊时, Cu 原子可以沿 Al/氧化膜界面 Al 的晶界优先扩散, 由于 Al 表面 Al 原子化学位较高, Cu 原子和表面 Al 原子发生共晶反应使体系的自由能降低, 达到共晶成分浓度后形成液相, 从而实现 Al 的共晶接触反应钎焊。

[REFERENCES]

- [1] Fusayoshi M, Kenichi S. A new chemical process for forming a non-corrosive flux coating for aluminum brazing [R]. SAE Paper, 1987, 870183: 1655-1670.
- [2] Terrill J R. Brazing aluminum in dry air atmosphere [J]. Metal Progress, 1969, 10: 70-73.
- [3] CHEN Ding-hua(陈定华), QIAN Yr-yu(钱乙余). Al-Cu 接触反应钎焊中反应铺展现象和氧化膜行为 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1989, 25(1): 42-47.
- [4] YI Yurr-chen, QIU Xiao-ming, WANG Hong-ying. Research on the welding behavior of the liquid phase of eutectic reaction [J]. China Welding, 1992, 1(1): 75-82.
- [5] QIU Xiao-ming(邱小明), YI Yurr-chen(易蕴琛). Al-Al 接头共晶接触反应钎焊的研究 [J]. Automotive Engineering(汽车工程), 1996, 18(2): 120-123.
- [6] XU De-sheng(徐德生), QIU Xiao-ming(邱小明), SUN Da-qian(孙大谦). 铝共晶接触反应钎焊界面形成及腐蚀机理研究 [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 1998, 14(3): 60-63.
- [7] XU De-sheng(徐德生), YIN Shi-qiang(殷世强), QIU

- Xiao-ming(邱小明). Al 共晶接触反应钎焊缺陷分析 [J]. Automobile Technology and Material(汽车工艺与材料), 1998, 10: 24– 26.
- [8] Isaac Tuhar Poku, Dollar M, Massalski T B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint [J]. Metallurgical Transactions A, 1988, 19A(3): 675– 689.
- [9] XU Zur-yao(徐祖耀). Thermodynamics of the Metal Materials(金属材料热力学) [M]. Beijing: Science Press, 1981. 110– 112.
- [10] WU Chang-chun(吴长春). Metallurgical Thermodynamics(冶金热力学) [M]. Beijing: China Machine Press, 1993. 51– 63.
- [11] ZHOU Gang(周钢). 钎接堆焊过程中溶蚀问题的研究 [D]. Harbin: Harbin Research Institute of Welding, 1985.

Thermodynamical analysis on Al eutectic reaction brazing

QIU Xiao-ming, YIN Shi-qiang, SUN Da-qian, CHEN Zhi-ming

(College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, P. R. China)

[Abstract] The wetting behavior of liquid phase for Al eutectic reaction brazing was studied using SEM and EDX. A step-by-step approach was used to observe the spreading of Cu on Al on eutectic condition. The mechanism of Al eutectic reaction brazing was analyzed using thermodynamical parameters. The results show that the Cu on the grain boundary of base metal Al must come from the the solid atoms through diffusion of Cu. After the eutectic ingredients are accumulated, a binary low melting point eutectic substance is formed at the grain boundary, and the eutectic reaction brazing of Al is formed.

[Key words] aluminum; brazing; eutectic reaction

(编辑 吴家泉)