

[文章编号] 1004 - 0609(2002)06 - 1113 - 06

铝钎料膏的研制及其在钎焊中的应用^①

何 鹏¹, 冯吉才¹, 钱乙余¹, 黄振凤², 麦汉辉², 刘世肖²

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 2. 深圳宝安联华实业有限公司, 深圳 518106)

[摘 要] 研制了铝硬钎焊用钎料膏, 对其工艺性能进行了研究。将钎料粉分离成不同的颗粒度配制成钎料膏进行实验, 结果表明随着钎料粉颗粒度的增加, 钎料膏的流动性和填缝性能力增强, 在保证钎料膏能填缝的前提下, 钎料粉的颗粒度越大, 所需钎剂的量越小, 可以降低钎料膏的成本。用 AlSi 共晶合金粉、氟化物钎剂和粘结剂按适当比例配制成膏状, 确定了钎料膏各组分最佳配比及其焊接工艺参数, 实验表明配制的钎料膏具有较好的焊接性能和焊缝成型性。

[关键词] 钎焊; 硬钎料膏; 氟化物钎剂

[中图分类号] TG 406

[文献标识码] A

铝及其合金由于密度小, 热导和电导率高, 因此在人造卫星、火箭、导弹、飞机或地面雷达天线、汽车水箱、空调散热器等制造业都有着广泛的应用。为了减轻物体的质量, 降低能耗, 提高效率和增强机动性, 都尽可能的以铝代替铜, 甚至代替钢, 而能够取代的一个重要因素在于铝及其合金的焊接技术^[1, 2]。研究表明, 钎焊是一种较为有效的铝及其合金的精密焊接技术^[3, 4]。对铝及其合金进行钎焊, 可选择的钎料种类很多, 根据形态可分为箔状、片状、丝状、粉状、棒状及膏状等^[5, 6]。随着市场上钎焊产品种类的日益增多, 接头形式更是多种多样。特别是针对新一代电热炊具钎焊接头具有大面积和不规则的曲线特点, 寻找一种能快速方便预置在接头里的铝钎料膏, 来简化工艺, 稳定生产质量, 提高生产效率具有很大的意义。

纵观国内外的焊料市场, 目前商品化的铝钎料膏很少。国外生产的铝钎料膏焊接时有大量的浓烟, 流动性比较差, 焊后有熔蚀现象, 粉末颗粒粗, 很难涂抹, 达不到方便、快捷的目的, 因此未能得到广泛的使用。国内近年虽然也有一些单位对铝钎料膏的配制做过一些研制工作, 但都无法满足市场的要求, 可见其还达不到实用程度。因此研制出一种能为广大生产厂家所接受的铝钎料膏, 将会填补国内实用铝钎料膏的空白。

1 铝钎料膏的研制

铝钎料膏主要由 3 部分组成, 即钎料、钎剂和

粘结剂。有人认为要配制好铝钎料膏, 关键是找到一种合适的粘结剂。但实践表明, 粘结剂、钎料的粒度和形态、钎剂的成分和糊化性能这 3 个基本组成物的选择及配制工艺都非常重要。

1.1 钎料膏各组分的研制

1.1.1 钎料组分

用 AlSi 共晶钎料钎焊铝、铝与奥氏体不锈钢异种金属接头, 能够获得较为优良的技术经济效益^[7-9], 因此采用该种钎料成分为基础成分, 同时进一步考虑其活性、粒度和颗粒形态对配制铝钎料膏的适应性。

铝硅金属粉体的制取方法有很多种, 如湿喷、干喷以及机械研磨等。湿喷法虽然粉粒在空中停留时间较短, 但落入水池冷却后需要经过烘干处理, 在干燥的过程中, 如果干燥工艺不合理, 钎料粉会发生氧化, 造成含氧量高, 活性降低, 而且湿喷法颗粒越小, 含氧量越高, 但湿喷制粉容易获得球形颗粒外形, 大小均匀, 有利于制膏涂覆(图 1 所示)。干喷法虽然落粉时间长, 但比起湿喷法较长时间的高温烘干还是大大减少了氧化的机会, 含氧量降低了许多, 但粉粒外形极不规则, 一般呈多角形, 虽经过筛, 得到的粉末颗粒仍不均匀, 很难涂覆(图 2 所示)。机械研磨法制粉可以获得低含氧量且表面为球形颗粒、大小均匀的粉末, 但目前该方法生产效率较低, 成本较高, 工艺还不够成熟, 暂不能大批量的供应。为了找到合适的粒度、形态和尽量低

① [收稿日期] 2002 - 03 - 02; [修订日期] 2002 - 05 - 08

[作者简介] 何 鹏(1972 -), 男, 博士后。

的含氧量, 本文作者对此进行了反复的实验, 结果如表 1 所示。通过颗粒度对钎缝的成形、钎缝的含渣量以及涂覆工艺性的实验对比, 本文最后采用优化湿喷的 AlSi 粉作为钎焊膏钎料。

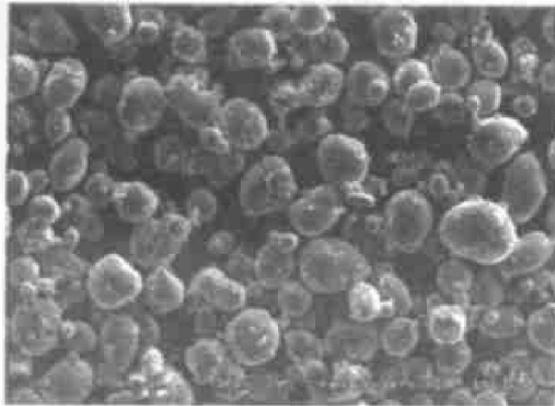


图 1 湿喷 AlSi 钎料粉
Fig. 1 Damp-spray AlSi metal powder

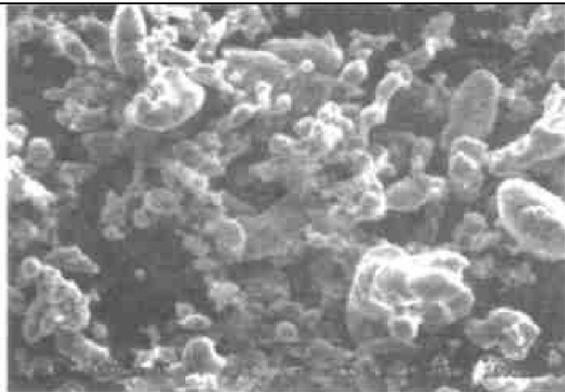


图 2 干喷 AlSi 钎料粉
Fig. 2 Dry-spray AlSi metal powder

表 1 颗粒大小对铝钎料膏的影响

Table 1 Influence of grain size on aluminum solder paste

制粉方法	颗粒大小/ μm	料剂比	涂覆性	外观成形	含渣量/%
干法喷粉	149	1: 0.5	难	差	10
	74	1: 0.6	难	较差	7.8
	46	1: 0.7	较难	好	6
湿法喷粉	149	1: 0.6	较难	较差	11
	74	1: 0.7	较容易	好	10
	46	1: 0.8	容易	极好	8
机械研磨	149	1: 0.6	难	较差	11.8
	74	1: 0.7	较难	好	11

1.1.2 钎剂组分

氟化物钎剂是 $\text{KF}-\text{AlF}_3$ 系中两个中间化合物 K_3AlF_6 与 KAlF_4 间 E_2 点共晶成分的熔盐, 熔化温度为 $558\text{ }^\circ\text{C}$ ^[10~12]。该钎剂具有制备简便, 不吸潮, 去膜能力强, 钎焊接头耐蚀性强, 钎缝致密性好,

钎渣易于去除, 与铝硅料匹配合理等优点, 故选择此钎剂, 经过适当的改良达到去膜能力强、成形好的目的^[13]。

1.1.3 粘结剂

粘结剂是钎料和钎剂的载体, 它的作用是把钎料和钎剂有机地结合为一体, 使钎料钎剂按所设计的比例均匀混合起来, 把钎料钎剂糊化成具有合适粘度的膏, 能够均匀细腻地涂覆并固化在钎焊部位, 从而保证钎缝质量的稳定性。为此对粘结剂的要求是很高的: ①在达到钎焊温度之前蒸发掉或燃烧干净不留残渣, 以免影响接头性能; ②粘结剂的加入不与钎料、钎剂起反应, 不应引起钎剂的变质和降低钎料的活性; ③粘结剂应使钎料膏在常温下长时间存放不分化、不分层, 保持良好的成膏性。

从收集到的资料可以看出, 可以使用的粘接剂主要有醇类, 胺类物质如聚乙烯醇、正葵醇、三乙醇胺等, 以及硅油。首选的聚乙烯醇是一种有机高分子化合物, 在高温下溶于水, 具有很强的粘性, 因此, 它可以作为粘结剂使用。但是, 在钎料膏中加入聚乙烯醇, 加热时产生的气体不易释放, 而且, 它必须在高温下和水混合, 室温时成冻状, 不便于钎料膏的生产。试用其它粘接剂结果表明, 它们皆可以成膏, 且粘性较强, 长时间保存焊料膏不变质, 但其缺点也很明显, 即在加热到 $400\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 时放出大量的烟, 并且已经焦化, 撕开连接面发现含有大量的残渣, 接头强度相当低, 因此不适合用作本产品的粘接剂。为了改善其性能, 针对存在的问题, 我们研制了新型的有机粘接剂, 此粘接剂在常温下呈乳黄色针状粉末, 用机械搅拌法与水互溶形成较粘的粘接剂。

为了确定粘结剂对钎料膏性能的影响情况, 对其进行了挥发性测试实验。实验方法是把水和粉末以质量比配成不同浓度的粘结剂, 分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中加热保温, 观察粘结剂挥发情况, 实验结果如表 2 所示。结果表明, 粘结剂的挥发与加热温度、加热时间和其浓度有关, 加热温度越高、时间越长, 粘结剂的浓度越低, 粘接剂挥发越彻底, 残留物越少, 故应考虑使粘结剂的浓度尽量低。为此我们经过大量实验, 得到了既具有良好的成膏性又具有良好的挥发性 ($250\text{ }^\circ\text{C}$ 以上可完全挥发) 的无腐蚀粘接剂。

2.2 铝钎料膏的配制及工艺性能

为确定钎料膏的配方, 首先采用颗粒度小于 $74\text{ }\mu\text{m}$ 的钎料粉与钎剂和粘结剂按不同比例配成钎料

表 2 粘结剂挥发性实验结果
Table 2 Volatility of binder

粉末: 水	250 °C		600 °C	
	短时间	长时间	短时间	长时间
100: 3	表面发黄, 有发亮的残余薄膜	表面呈黄褐色, 个别处发黑	表面为金属色, 有灰色残留物	灰色残留物减少, 颜色变浅
100: 1	周边发黄, 残留物较少	周边为黄褐色, 其余为黄色	挥发较干净, 有极少量灰色残留物	看不到残留物, 颜色为金属色
100: 0.5	周边有断续区域发黄, 大部分呈浅白色	呈轻微的浅黄色	残留物进一步减少, 颜色变浅	原痕迹已不明显, 残留物极少
100: 0.25	残留物少, 有个别点状小黄斑	残留物极少	残留物极少	原痕迹已不明显, 残留物极少

膏, 进行交叉配比实验。采用 T 形接头及铺展实验 (GB11364—89) 相结合进行了钎料膏工艺性能评定。实验结果如表 3 所示, 结果表明, 当钎料与钎剂的质量比为 1: 1.2, 且粘结剂中水与粉末的质量比为 100: 0.5 时, 钎料膏工艺性能较好。钎剂量增加, 钎料膏的流动性增强, 铺展性更好。但由于钎剂的价格要比钎料的价格高, 而且钎剂量过大会带来残渣增多, 因此从经济性及降低残渣量的角度考虑, 在保证钎料膏优良的工艺性能前提下, 应尽可能降低钎料膏中钎剂的含量。实验结果表明, 在 630 °C 时, 钎料与钎剂的质量比为 1: 1.1, 在 620 °C 时, 钎料与钎剂的质量比为 1: 1.2, 可满足工艺性能要求。

表 3 交叉配比实验结果(620 °C 保温 10 min)

Table 3 Cross experiment result (holding 10 min at 620 °C)

水: 粘结剂	钎料: 钎剂									
	1: 0.3		1: 0.5		1: 0.8		1: 1.2		1: 1.5	
	T 形接头	铺展实验								
100: 0.25	E	I	E	I	E	I	C	H	—	G
100: 0.5	E	I	E	I	D	H	A	F	—	G
100: 1	E	J	E	J	E	I	B	I	E	I
100: 1.5	D	—	D	—	D	—	D	—	D	—

A—钎缝填充饱满, 圆角双面均匀, 光滑 (好); B—钎缝填充饱满, 圆角两侧不等, 涂钎料一侧表面粗糙 (较好); C—未钎透, 钎料熔化但在单面堆积, 钎剂两面去膜良好 (较差); D—未钎透, 钎料基本未熔化, 呈粒状堆积, 钎剂去膜不理想 (差); E—焊膏蒸干后, 未见有明显变化 (极差); F—钎料和钎剂均发生熔化, 铺展良好 (好); G—在 F 的基础上, 钎剂残渣较厚 (一般); H—钎剂去膜彻底, 钎料发生轻微熔化, 但无明显铺展现象 (较差); I—钎剂熔化, 在基体上形成一个圆形去膜区域, 钎料粉呈包状堆积, 并粘接在一真 (差); J—钎料粉与钎剂未熔化, 无去膜现象 (极差)。

粘结剂的含量是影响钎料膏工艺性能的另一重要因素(表 4 所示)。粘结剂的量过少时, 膏成渣状, 其流动性差, 填缝能力差; 而粘结剂的量过大时, 膏液不易涂抹, 钎料膏在钎焊过程中只在涂料处堆积, 并不铺展。结果显示, 在 620 °C 时, 钎料、钎剂与粘结剂的质量比为 1: 1.2: 0.9~ 1: 1.2: 1, 在 630 °C, 质量比为 1: 1.1: 0.9~ 1: 1.1: 1 时, 钎料膏的性能最好。

另外, 在钎焊过程中, 能否获得优良焊缝还取决于钎料粉含氧化物的量, 而颗粒度是钎料粉含氧量的主要影响因素。由于钎料粉的颗粒度不同, 氧化程度不同, 故用不同颗粒度的钎料粉与钎剂以不同比例配成的钎料膏的工艺性能也有很大的不同。为了确定不同颗粒度配制成的钎料膏能够填缝所需的最低钎剂量, 将原始颗粒度的钎料粉用筛分离成 > 149 μm, 149~ 74 μm, 74~ 46 μm, 46~ 40 μm 和 < 40 μm 的几种颗粒度, 分别配制成钎料膏, 进行了钎料铺展性及填缝实验 (GB11364—89), 结果如图 3~ 6 所示。结果表明, 钎料膏中钎剂的含量随钎料粉颗粒度的增大而减小。钎料粉的颗粒度越大, 其比表面积越小, 氧化程度越小, 用以配制的钎料膏流动性越好, 铺展能力越强, 焊缝表面成型好, 能够获得优良焊缝。颗粒度 > 149 μm 钎料配制的钎料膏, 在成分比为 1: 0.8: 1 时就已铺展得很好, 即可得到优良的焊缝; 而当颗粒度 < 40 μm 时, 即使将钎剂的量加至 2: 1, 钎料膏也丝毫不铺展, 钎料膏只在涂抹处蒸干, 无任何填缝迹象。由此得知, 钎料粉中的微小颗粒(粒径小于 40 μm) 是影响钎料膏性能的关键因素。因此, 要降低钎料膏中

表 4 粘结剂含量对钎料膏工艺性能的影响

Table 4 Influence of binder amount on technology properties of aluminum paste

炉温	钎料: 钎剂: 粘结剂	接头工艺性能
620 °C	1: 1: 1	钎料熔化, 但填缝不完全, 填缝率为 12%
	1: 1: 0.9	钎料熔化, 填缝较完全, 表面不光滑
	1: 1: 0.85	钎料熔化, 填缝完全, 但不均匀
	1: 1: 0.82	钎料熔化, 填缝较完全, 表面粗糙, 填充不均匀
	1: 1: 0.7	钎料与钎剂混合成渣状, 不易涂抹
	1: 1.2: 0.9	钎料熔化, 但填缝不完全, 流动性不好
	1: 1.2: 0.95	钎料熔化, 填缝完全, 均匀, 表面光滑
	1: 1.2: 1	钎料熔化, 填缝饱满, 表面光滑
630 °C	1: 1.2: 1.2	钎料堆积, 不铺展, 填缝
	1: 1: 0.7	钎料与钎剂混合成渣状, 不易涂抹
	1: 1: 0.8	钎料熔化, 填缝较完全, 表面不光滑
	1: 1: 0.85	钎料熔化, 填缝完全, 但不均匀
	1: 1: 0.9	钎料熔化, 填缝完全, 均匀, 表面光滑
	1: 1: 1	钎料熔化, 填缝饱满, 表面光滑
	1: 1: 1.1	钎料堆积, 不填缝

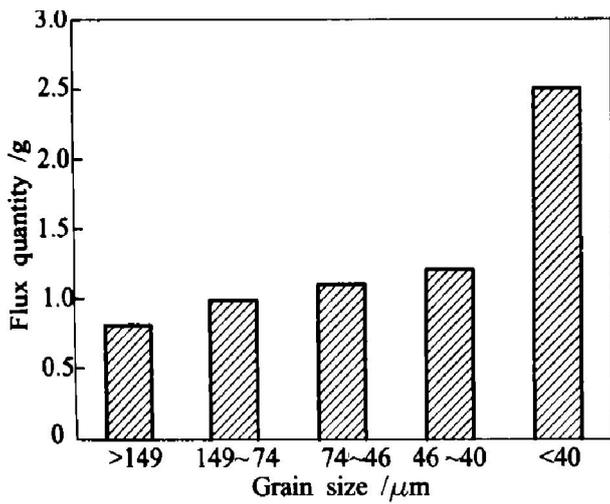


图 3 颗粒度对钎剂量的影响

Fig. 3 Influence of grain size on flux quantity

钎剂的含量, 一个重要的方法就是增大钎料粉的颗粒度, 使钎料粉的氧化物含量减少。但是钎料粉颗粒度太大, 成膏性不好, 钎焊时不易涂抹。研究结果显示, 颗粒度 > 40 μm 的钎料粉配制的钎料膏具有良好的填缝能力, 这对于降低生产成本来说是很有好处的。生产中可以直接将原始颗粒度的钎料粉过 400 目 (d38 μm) 的筛子, 去掉其中的微颗

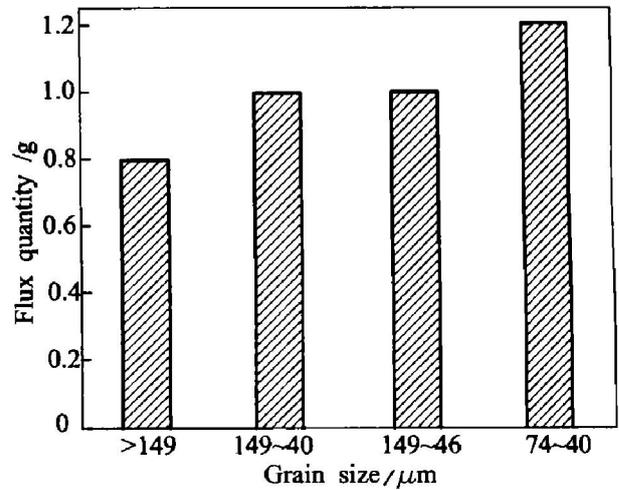


图 4 颗粒度范围对钎剂量的影响

Fig. 4 Influence of grain size range on flux quantity

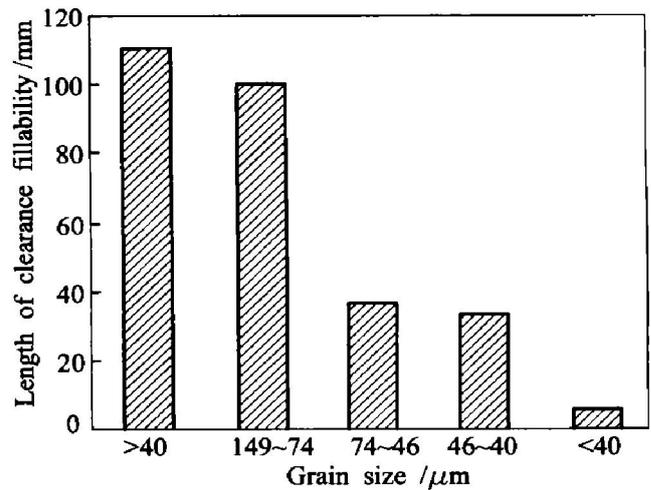


图 5 颗粒度与钎料膏填缝长度的关系

Fig. 5 Relationship of clearance fillability for aluminum paste and grain size

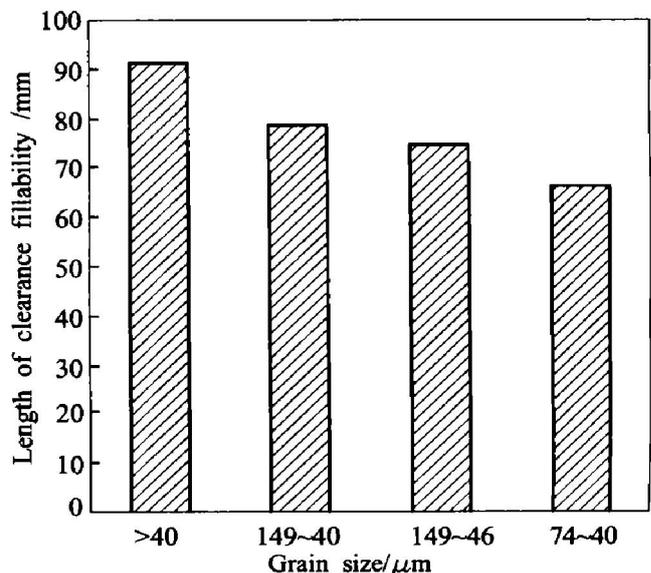


图 6 颗粒度与钎料膏填缝长度的关系

Fig. 6 Relationship of clearance fillability for aluminum paste and grain size

粒,这样做既可以缩短工作周期,提高生产效率,也提高了原材料利用率,降低了成本。

2.3 钎焊接头的拉伸试验

为了评估钎料膏的钎焊力学性能,进行了钎焊接头的拉伸实验。实验分别采用颗粒度为 149~ 46 μm 和 > 40 μm 的钎料粉与钎剂、粘结剂以质量比 1: 1.2: 1 配制成钎料膏进行焊接。拉伸实验结果显示,试件均在母材上断裂(见图 7)。

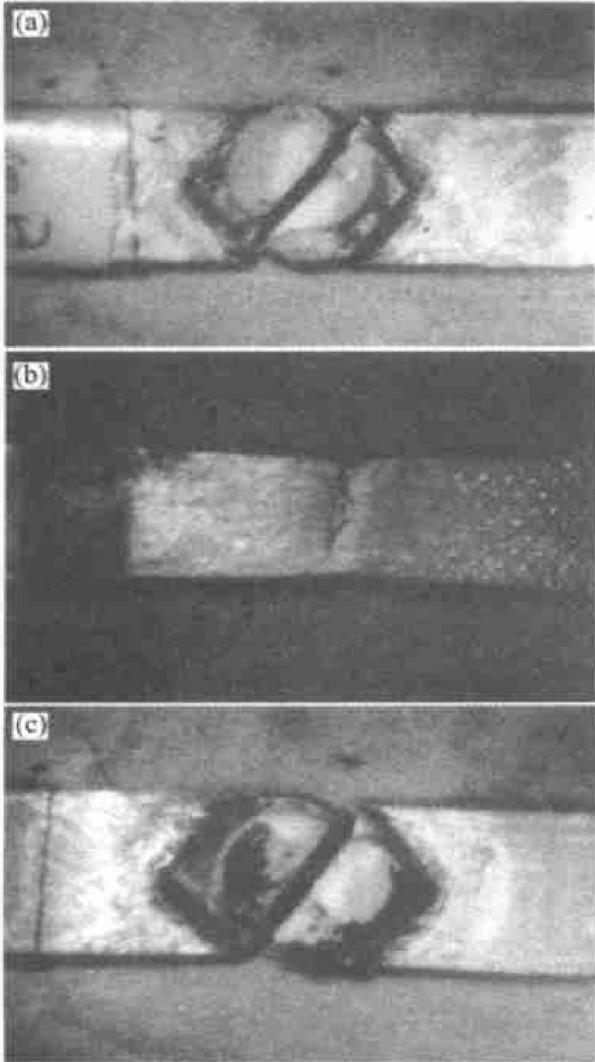


图 7 钎焊接头拉伸试件断口照片(620 $^{\circ}\text{C}$ 保温 10 min)

Fig. 7 Tensile fractographs of brazing joint
(holding 10 min at 620 $^{\circ}\text{C}$)

(a) 149~ 46 μm ; (b) 149~ 40 μm ;
(c) > 40 μm

3 应用

研制的铝钎料膏,分别适用于电热管炊具的高频感应压力钎焊(SS-A1Al管)和炉中钎焊(A1Al管),代替原来的撒粉和弯丝铺置的工艺,经深圳永生厂及香港威利马电器有限公司两家用户在不锈钢复底锅产品上进行了批量应用,结果如下:

1) 外观检测 焊角外观成形美观,无焊瘤、流淌、熔蚀现象。

2) 敲击试验 用金属棒敲打锅底不同部位,均发出正常的敲击金属的声音,表明各处焊合良好、无空洞。

3) 煮沸试验 将焊好的锅通电煮水,发现气泡相当均匀冒出,证明各点焊合均匀,属优质焊缝。

4) 重复性急冷试验 将焊好的锅加热到 400 $^{\circ}\text{C}$,然后从炉中取出放入冷水中急冷,重复 50 次以上,发现无开裂、剥落的情况,证明焊缝组织良好。

5) 剥离强度检测 经过上述几项检测后启开复合锅底,观察不锈钢锅底和复合铝板的界面。肉眼观察界面粗糙,借助放大镜观察呈现微小的坑点状,这说明钎料膏保持了良好的粘性状态,产生显著的结合效果,具有良好的结合强度。

通过上述检测,用户认为,此钎料膏完全满足实际生产的需要。

4 结论

1) 所研制的钎料膏生产应用方便,钎焊性能优良,明显优于传统使用的粉状或丝状钎料钎焊工艺,解决了长期困扰不锈钢炊具生产厂家使用粉状或丝状钎料钎焊工艺所产生的配比及用量不规范、焊接质量不稳定、生产工艺繁琐和生产率低等问题,从而显著地提高了产品质量,降低了生产成本,提高了劳动生产率和实现了无污染生产。

2) 通过各项性能对比实验研究表明,本钎料膏钎焊时无烟,流动性好,填缝能力强,焊缝缺陷少,成形好,表面光滑,钎渣难溶于水,易清理。与美国生产的同类钎料膏相比,易于涂抹,接头美观,有较好的成形性能;同时接头拉伸强度显示,此钎料膏所焊接头的强度高。

3) 生产实际应用证明了采用所研制的钎料膏和相应的钎焊工艺生产的不锈钢复底锅产品,合格率高,接头强度高,各性能全部符合用户所规定的质量标准检测。

[REFERENCES]

- [1] Spittler C A, Pollack S S. On the X-ray diffraction patterns of γ alumina [J]. J Catalysis, 1981, 69: 241-243.
- [2] 张启运,庄鸿寿.钎焊手册[M].北京:机械工业出版社,1998.
- [3] 钱乙余.国内外钎焊与扩散焊的现状与发展[A].第

- 八次全国焊接会议论文集[C]. 北京: 机械工业出版社, 1998. 132 - 135.
- [4] 丁克俭. 国外软钎料、钎剂产品概况[A]. 锡铅焊料技术研讨会论文集[C]. 北京, 1996.
- [5] 刘国芳. 焊锡膏的性能与应用[A]. 第三届表面安装技术与片式元器件学术研讨会论文集[C]. 太原: 中国电子学会, 1995: 195 - 197.
- [6] 影山信夫. 电子技术[M]. 日本: 日本半田工业株式会社, 1986.
- [7] 张启运, 郑朝贵, 韩万书. 稀土元素对 AlSi 共晶合金的变质作用[J]. 金属学报, 1981, 17(2): 130 - 132.
- [8] 张启运, 刘淑祺, 胡佳. AlSi 共晶合金变质机理的探讨(II)[J]. 金属学报, 1984, 20(2): A138 - 140.
- [9] 张启运, 刘淑祺. 高温铝钎料的选择及其与母材的相互作用[J]. 金属学报, 1981, 17(3): 300 - 303.
- [10] Takemoto T, Ujie T, Chaki H, et al. Influence of oxygen content on brazeability of a powder aluminum braze filler metal [J]. Welding Journal, 1996, 75 (11): 372 - 375.
- [11] Field D J, Steward N I. Mechanistic aspects of the nocolor flux brazing process [J]. Soc Automotive Engineers, 1988, 1657 - 1660.
- [12] Jordan M F, Milner D R. The removal of oxide from aluminum by brazing fluxes [J]. J Inst Met, 1985, 33: 1956 - 57.
- [13] 张启运, 刘淑祺, 高念宗. 氟铝酸钾高温铝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): 153 - 155.

Aluminum solder paste and its application

HE Peng¹, FENG Jīcai¹, QIAN Yīyu¹, HUANG Zhen-feng², MAI Han-hui², LIU Shi-zhou²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Shenzhen Bao'an Lianhua Industry Co. Ltd, Shenzhen 518106, China)

[Abstract] A solder paste used for brazing was developed and its technical performance was investigated. The experimental results show that the spread ability and the clearance fill ability of the solder paste increase with the increase of grain size of AlSi metal powder. With the precondition of the nicer clearance fill ability of the solder paste, a small amount of flux and bigger grain size of AlSi are in favor of the reduce of cost. The solder paste was executed with AlSi eutectic metal power, nocolor brazing flux and organic fibrin binder according to some proportion. Brazing parameters and the optimal composition proportion of the solder paste were decided. The results show that the solder paste take on favorable brazing ability and nicer clearance fill ability.

[Key words] brazing; solder paste; nocolor

(编辑 袁赛前)