

Ga₂O₃ 对 CsF-RbF-AlF₃ 钎剂/Zn-Al 钎料在铝和钢表面润湿铺展性能的影响

张俊雄, 薛松柏, 薛鹏, 杨金龙, 吕兆萍

(南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

摘要: 研究了添加微量 Ga₂O₃ 的 CsF-RbF-AlF₃ 钎剂和 Zn-Al 钎料在 6063 铝合金和 Q235 低碳钢上的润湿、铺展性能的反应规律。结果表明, 添加极微量的 Ga₂O₃ 即能够显著促进 Zn-Al 钎料在 6063 铝合金和 Q235 低碳钢上的润湿、铺展, 其最佳添加量应控制在 0.001%~0.003% (质量分数)。对钎剂残渣的 XRD 分析结果和化学反应热力学计算表明, 微量 Ga₂O₃ 的添加, 一方面能够促进 CsF-RbF-AlF₃ 钎剂溶解、反应去除 6063 铝合金和 Q235 低碳钢表面的氧化膜; 另一方面, 在钎焊过程中, 由于 Ga₂O₃ 被还原成金属 Ga, Ga 元素具有“集肤效应”, 富集于钎料和母材的界面, 大大降低了钎料与母材间的界面张力, 从而促进了钎料在母材上的润湿、铺展。

关键词: 润湿; 铺展; Ga₂O₃; CsF-RbF-AlF₃ 钎剂

中图分类号: TG425+.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1900-05

铝合金由于密度小、耐腐蚀性好、机械加工性能良好等优点, 已被广泛应用于高铁制造、航空航天等领域^[1]。尽管铝合金具有诸多优良的性能, 但其机械强度仍难以满足车体龙骨等刚性结构的强度要求, 而铝和钢的焊接结构能够在满足强度要求的同时有效地降低产品质量。因此, 铝钢结构的焊接技术具有广阔的应用前景。

尽管以铝或钢为基体的合金早已广泛应用于制造业, 但铝钢异种金属焊接比常规的钢-钢、铝-铝焊接要复杂很多, 如何高效地获得稳定可靠的铝钢焊接接头已成为焊接领域的热点和难题^[2,3]。近年来国内外学者为了解决铝钢焊接的问题尝试了多种焊接方法和工艺, 如冷金属过渡熔钎焊^[4], 铝合金-镀锌钢板 MIG 焊^[5]等。但通过上述方法获得的铝钢焊接接头中均含有大量的 FeAl₃ 和 Fe₃Al 等脆性金属间化合物^[6], 且接头强度较低, 难以满足工业需求。因此, 如何有效地控制 Fe-Al 金属间化合物的生长显得十分重要。

钎焊作为一种利用低熔点钎料润湿母材并铺展形成间隙连接焊接方法, 具有焊接温度低、母材不溶等优点。因此, 铝钢钎焊通过降低焊接温度来控制 Fe-Al 金属间化合物生长, 从而有效地提高钎焊接头的性能。但铝钢钎焊还存在诸多问题亟待解决, 如钎料对母材的润湿性问题。由于铝合金和钢材表面均覆有较厚的

金属氧化膜, 液态钎料难以在金属氧化物特别是铁氧化物表面上润湿铺展, 因此铝钢钎焊的关键因素是如何提高液态钎料在铝和碳钢母材上的润湿铺展性能。目前, 国内外广泛使用 KF-AlF₃ 和 CsF-AlF₃ 等低共熔点 Nocolok 钎剂^[7]来钎焊铝合金。该类钎剂活性较强, 能够有效地去除铝合金表面的氧化膜, 促进铝钎料在铝合金表面的润湿铺展并获得性能优良的铝-铝钎焊接头。本工作研究表明^[8], 少量添加 RbF 能够有效提高 CsF-AlF₃ 钎剂对不锈钢表面氧化膜的活性, 使用添加 0.5%RbF(质量分数)的 CsF-AlF₃ 钎剂配合 Zn-15Al 钎料火焰钎焊 6063 铝合金和 304 不锈钢, 其钎焊接头优良, 抗拉强度可达到 127 MPa。

但该类钎剂对铁氧化物的活性较差, 很难有效地去除碳钢表面的铁氧化物膜, 因此使用该钎剂时液态钎料对碳钢母材的润湿铺展性能较差, 钎料难以在铝-碳钢母材间形成性能优良的接头。为提高液态钎料对碳钢母材的润湿铺展性能, 本研究拟对 CsF-RbF-AlF₃ 钎剂进行进一步深入研究, 通过添加微量 Ga₂O₃ 来提高该钎剂对铁氧化物膜的活性, 提高 Zn-Al 钎料对母材的润湿铺展性能。

1 实验

试验采用 99.99% 的锌锭和 99.9% 的铝锭混合熔

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51375233); 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 张俊雄, 男, 1990 年生, 博士生, 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84896070, E-mail: zhangjunxiong126@163.com

炼, 制备成 Zn-2Al 合金铸锭, 合金冷却后经过挤压拉拔后制成直径 2 mm 的焊丝。试验用钎剂采用 99.9% 的 CsF-AlF₃ 钎剂, AR 纯度的 RbF 和 Ga₂O₃ 配制一系列 Ga₂O₃ 含量不同的 CsF-0.5%RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂, 其中 Ga₂O₃ 变化范围为 0.0001%~0.1% (质量分数, 下同)。

钎料的铺展性能试验按照国家标准 GB/T11364-2008《钎料润湿性试验方法》进行。试验母材为 6063 铝合金板和 Q235 低碳钢板, 2 种母材尺寸均为 40 mm×40 mm×3 mm。试验前对母材表面进行预处理, 使用 2 mol/L 的 NaOH 溶液在室温下浸泡 6063 铝合金 10~15 s, 再依次用清水、乙醇冲洗后自然晾干备用。使用 10 mol/L 的 NaOH 溶液浸渍 Q235 低碳钢 24 h 以除去表面油污, 清水冲洗后使用 10% 稀盐酸在室温下浸泡 20~30 s 除尽母材表面的氧化膜, 依次用清水、乙醇冲洗后自然晾干备用。铺展试验将 0.12 g 钎料放置在 6063 铝合金板和 Q235 碳钢板母材中央位置, 并覆盖上自制的 CsF-0.5%RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂, 放入箱式电阻炉中, 试验温度为 (600±1) °C, 保温时间为 60 s。试验后收集母材表面的钎剂残渣并使用 X 射线衍射 (XRD) 仪 (Bruker D8) 分析残渣中成分。使用超声波清洗铺展后的母材试板, 并计算铺展面积。为保证试验结果准确性, 上述每组试验在相同条件下重复 5 次, 结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 钎料铺展性能

Zn-2Al 在 6063 铝合金和 Q235 低碳钢母材上的铺展面积如图 1 所示。配合自制的 CsF-0.5%RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂, Zn-2Al 钎料均能在 6063 和 Q235 母材上润湿铺展。在 600 °C 下, 随着钎剂中 Ga₂O₃ 含量的增加, 钎料的铺展面积随之明显增加。相比于 CsF-0.5%RbF-AlF₃ 钎剂, 使用添加 0.0001%Ga₂O₃ 的钎剂, Zn-2Al 钎料在 6063 铝合金上铺展面积显著增加, 但对于 Q235 低碳钢, 该浓度 Ga₂O₃ 的作用并不明显。随着钎剂中 Ga₂O₃ 含量的增加, Zn-2Al 钎料在 Q235 低碳钢上铺展面积显著增加, 当钎剂中 Ga₂O₃ 含量为 0.003% 时, Zn-2Al 钎料的铺展面积最大, 为 172 mm²。相比于 Q235 低碳钢, Zn-2Al 钎料在 6063 铝合金上铺展面积随钎剂中 Ga₂O₃ 含量增加而显著增大, 其最大铺展面积约为 320 mm², 对应 Ga₂O₃ 质量分数为 0.004%。以上结果表明, 钎剂中添加 Ga₂O₃ 能够有效地增大 Zn-2Al 钎料在 6063 铝合金和 Q235 低碳钢上的铺展面积, Ga₂O₃ 的最优添加量应控制在 0.003% 左右。

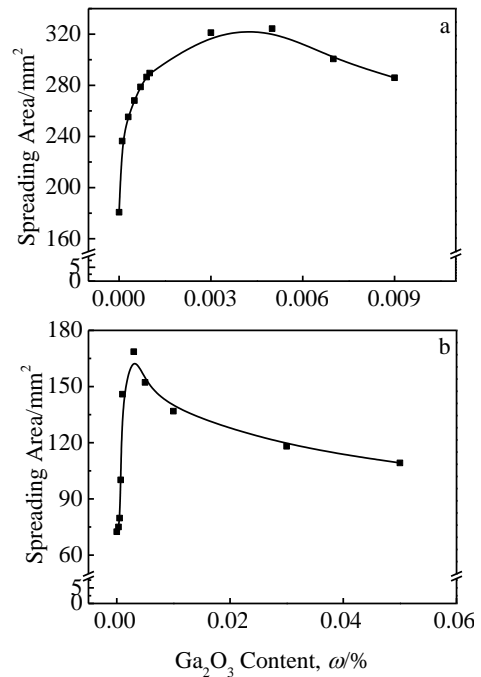


图1 Zn-2Al 钎料的铺展面积

Fig.1 Spreading area of Zn-2Al filler metal: (a) 6063 aluminum alloy and (b) Q235 low-carbon steel

2.2 界面反应机理

由于 CsF-0.5%RbF-AlF₃ 钎剂中 Ga₂O₃ 的添加, Zn-2Al 钎料在 6063 铝合金和 Q235 碳钢母材上的铺展面积显著增大。Ga₂O₃ 的作用机理可分为物理作用和化学作用 2 个方面。杨氏方程表明, 液体在固体表面能够铺展或保持平衡是由于气固界面张力(σ_{s-g})不小于气液界面张力(σ_{l-g})与固液界面张力(σ_{s-l})之和, 如图 2 及公式 (1) 所示。钎剂熔化后, 液态钎剂取代气相, 界面张力平衡关系转变为公式 (2), 液态钎料在母材表面润湿铺展并达到平衡。钎剂中添加 Ga₂O₃ 能够促进 Zn-2Al 钎料铺展面积的增加, 可归因于新钎剂破坏了原有界面张力平衡。根据热力学计算可知 Ga₂O₃ 能够被 Al 还原成单质 Ga, 而 Ga 元素具有“集肤效应”, 且表面张力极小, 其表面富集特性能够有效地减小母材-液态钎料间的界面张力, 如公式 (3) 和图 3 所示。

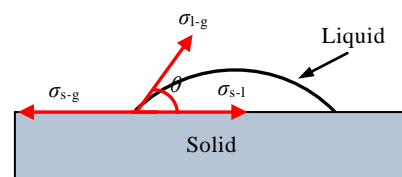


图2 杨氏方程示意图

Fig.2 Diagrammatic sketch of Young's equation

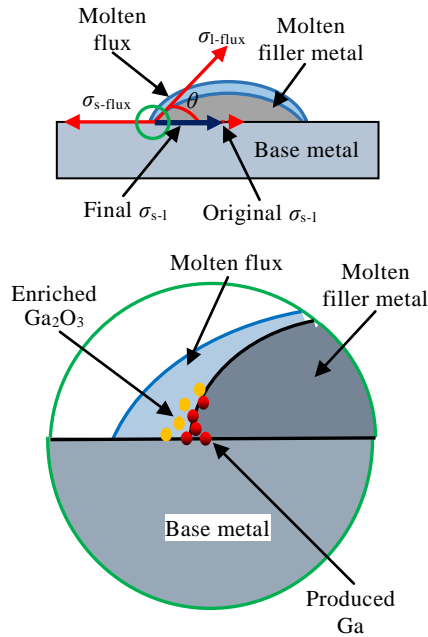
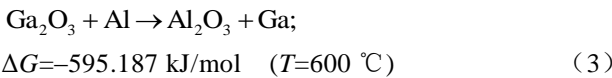


图 3 Zn-Al 钎料铺展界面张力示意图

Fig.3 Diagrammatic sketch of the interfacial tension of spread Zn-Al filler metal

$$\sigma_{s-g} = \sigma_{l-g} \cdot \cos\theta + \sigma_{s-l} \quad (1)$$

$$\sigma_{s-flux} > \sigma_{l-flux} \cdot \cos\theta + \sigma_{s-l} \quad (2)$$



由于 Ga 元素的富集，钎料-母材间的界面张力迅速减小，液态钎料铺展面积进一步增大。但由于液态钎剂消耗，去膜能力逐渐减弱，最终活性完全丧失，母材与钎剂间的界面张力 (σ_{s-flux}) 减小，公式 (1) 中界面张力平衡关系恢复，钎料铺展面积停止增加。

收集并分析 Zn-2Al 钎料分别在 6063 铝合金和 Q235 低碳钢母材铺展面积最大时的钎剂反应残渣，并使用 XRD 进行分析，其结果如图 4 所示。由图 4 表明，CsF-RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂与 6063 铝合金以及 Zn-2Al 钎料表面氧化膜反应后的残渣主要由 MgMnSi₂O₆、Al₂SiO₅、MgSiO₃、Zn₂SiO₄、CuO、Cu₄O₃、Al₂O₃、Cs₁₁O₃、AlF₃、MnF₂、ZnGa₂O₄ 等组成。Q235 低碳钢母材表面的钎剂残渣主要由 Al₂SiO₅、Fe₂SiO₄、AlPO₄、FePO₄、Al₂O₃、ZnO、SiO₂、AlF₃、MnF₂、MnAlF₅ 组成。文献[9]表明，6063 铝合金表面氧化膜主要成分为 Mg₂Si、MgAl₂O₄ 以及非晶态 Al₂O₃，氟化物对于氧化膜的活性主要是 F⁻、Zn²⁺、SiF₆²⁻ 离子对氧化铝膜的溶解/破除机制，且钎剂中微量的水存在能够有效提高钎剂的活性。结合图 4 所示的 XRD 结果可推断出钎剂的主要反应如下：

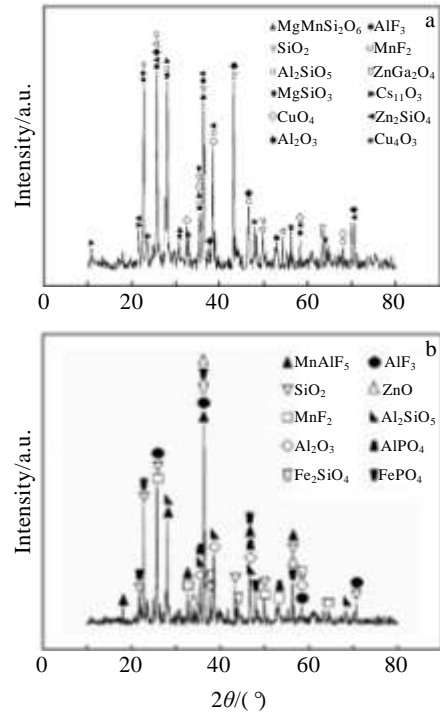
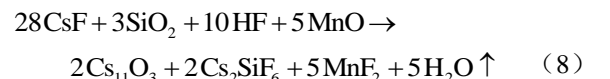
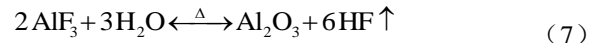
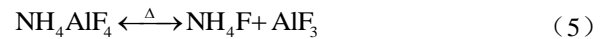
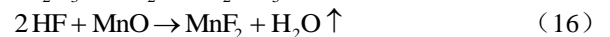
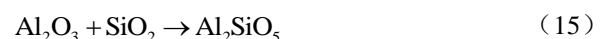
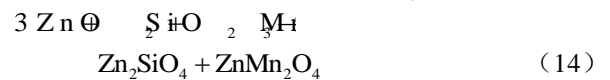
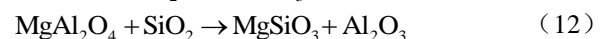
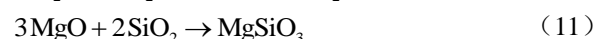
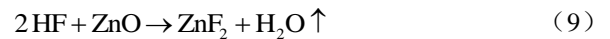


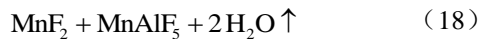
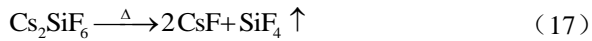
图 4 钎剂残渣 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of flux residua: (a) 6063 aluminum alloy and (b) Q235 low-carbon steel

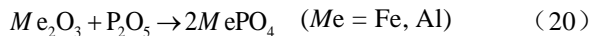


由反应式 (4) ~ 式 (8) 表明，CsF-AlF₃ 钎剂能够分解释放出活性的 HF 和 AlF₃，上述 2 种氟化物发生反应后能够释放出活性的 F⁻、Zn²⁺、SiF₆²⁻ 离子去除 6063 铝合金表面的氧化铝膜并溶解在液态钎剂中。其反应机理如下所示：



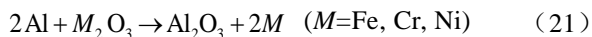


Q235 低碳钢表面的氧化物主要是铁氧化物,但钎剂残渣中并未出现 FeF₃ 或 FeF₂ 等氟化物,而是 FePO₄ 等次磷酸盐。这表明磷元素对于去除 Q235 低碳钢表面氧化膜有一定的活性,其反应式如式(20)所示:



但由于 P 元素可与 Fe 元素生成脆性的 Fe₂P 化合物从而严重损害钢材的力学性能,故冶金工业中会严格控制钢材中 P 元素的含量(≤0.0004%),该含量远低于 XRD 的最小检测限,无法被检出。但由图 4b 表明,Q235 低碳钢表面的钎剂残渣中检测出部分次磷酸盐,这表明 Q235 钢中 P 元素发生了表面富集现象。GB/T 3131-1988 中提到,在 Sn-Pb 软钎料中添加 Ga 和 P 元素能够提高钎料的抗氧化性,这是由于 Ga 和 P 元素能够在钎料表层富集,并抑制钎料与氧元素的结合。根据 XRD 分析结果和上述文献可得出:由于钎剂中所添加 Ga₂O₃ 的“诱导作用”,Q235 钢表层中的 P 元素进行表面富集,并与金属氧化物发生反应生成次磷酸从而达到去除钢材表面氧化膜的目的。

尽管,P 元素能够去除 Q235 碳钢表面的氧化膜,但由于钢表层中 P 元素含量较小,P 元素的去膜作用十分有限。热力学计算表明,Al 和 Zn 元素能够与 Fe, Cr 等重金属氧化物发生反应,其反应式如式(21)所示:



由于 Zn-Al 钎料中含有大量 Al、Zn 元素,因此钎料能够与 Q235 低碳钢的表面氧化膜发生反应并有效地去除氧化膜。还原得到的 Fe, Cr, Ni 等元素能够迅速地溶入 Q235 低碳钢母材中,故反应残渣中能够大量检出 Al₂O₃ 和 ZnO,这与图 4b 的 XRD 结果相符合。

综合上述分析可推断出 CsF-RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂和 6063 铝合金以及 Q235 低碳钢的反应机理如式(4)~(21)所示。由于钎剂中硅酸盐的生成和溶解,钎剂熔点随着硅酸盐浓度增加而迅速升高,流动性迅速降低。且随着钎剂中的 F⁻, Zn²⁺, SnF₆²⁻ 等活性物质的消耗,钎剂迅速失效。而 Ga₂O₃ 的还原产物 Ga 能够迅速有效地降低 Zn-2Al 钎料与母材间的界面张力,促进钎料的进一步铺展。且 Ga₂O₃ 的“协同效应”能够促进 P 元素的表面富集并部分地去除 Q235 碳钢的表面氧化膜,促进了 Zn-2Al 钎料进一步地铺展。

3 结 论

1) 添加 Ga₂O₃ 改性的 CsF-RbF-AlF₃ 能够有效地提高 Zn-2Al 钎料对 6063 铝合金和 Q235 低碳钢的润湿铺展性能, Ga₂O₃ 的最佳添加量应控制在 0.001%~0.003%。

2) 钎剂中添加的 Ga₂O₃ 能够吸附于钎料-母材界面并与 Zn-Al 钎料或母材中的 Al 反应生成金属 Ga, 而 Ga 具有“集肤效应”,能够在 Zn-Al 钎料与母材界面处发生富集,从而有效地降低钎料与母材间的界面张力,促进钎料在母材上润湿铺展。

3) CsF-RbF-AlF₃-Ga₂O₃ 钎剂中 Ga₂O₃ 在界面反应中主要起到“协同作用”,其本身并不与 Al₂O₃ 和 Fe₂O₃ 发生反应,但其能够发生反应并生成金属 Ga 来促进母材中 P 元素的富集来去除 Q235 碳钢表面的氧化膜,促进钎料的润湿。同时, Ga₂O₃ 也能够部分地替代 SiO₂ 与 ZnO 发生作用,减缓钎剂失效速度。

参考文献 References

- [1] Choi C Y, Kim D C, Nam D G *et al. Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(9): 858
- [2] Shi Yu(石 玨), Shao Ling(邵 玲), Huang Jiankang(黄健康) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 432
- [3] Yang Jing(杨 璟), Li Xiaoyan(李晓延), Chen Li(陈 俐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 871
- [4] Yang Jinlong(杨金龙), Xue Songbai(薛松柏), Xue Peng(薛鹏) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2015, 36(1): 1
- [5] Lei Zhen(雷 振), Wang Xuyou(王旭友), You Aiqing(游爱清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(A03): 229
- [6] Baker H. *ASM Handbook*[M]. Ohio: ASM International, 1992: 294
- [7] Xue Songbai, Zhang Ling, Han Zongjie *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18(1): 121
- [8] Yang J L, Xue S B, Xue P *et al. Materials & Design*[J], 2014, 64: 110
- [9] Zhu Hong(朱 宏), Xue Songbai(薛松柏), Sheng Zhong(盛 重) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2009, 30(9): 13

Effect of Ga_2O_3 on the Wettability and Spreadability of CsF-RbF- AlF_3 Flux/Zn-Al Filler Metal on Aluminum and Steel

Zhang Junxiong, Xue Songbai, Xue Peng, Yang Jinlong, Lv Zhaoping
(Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Effects of a trace amount of Ga_2O_3 addition on the changes of the wettability and spreadability of CsF-RbF- AlF_3 flux and Zn-Al filler metal were investigated on 6063 aluminum alloy and Q235 low-carbon steel. The results indicate that a trace amount of Ga_2O_3 addition in the flux could obviously promote the Zn-Al filler metal to wet and spread on the surface of 6063 aluminum alloy and Q235 low-carbon steel, and the optimum range of Ga_2O_3 is 0.001%~0.003%. According to the XRD results of the flux residua and the thermodynamic calculation, it is concluded that the trace amount of Ga_2O_3 addition can enhance the solubility and reactivity of CsF-RbF- AlF_3 flux to the surface oxides on 6063 aluminum alloy and Q235 low-carbon steel. On the other hand, Ga_2O_3 is also reduced to Ga. Because of its skin effect, Ga is enriched on the interface of filler metal and base metal and effectively decreases its interfacial tension, thus improving the wettability and spreadability of the filler metal.

Key words: wetting; spreading; Ga_2O_3 ; CsF-RbF- AlF_3 flux

Corresponding author: Xue Songbai, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84896070, E-mail: xuesb@nuaa.edu.cn