

文章编号:1000-582X(2011)05-031-05

Cu/Al 管气体火焰钎焊接头特征及热力学分析

罗 键^a, 赵国际^a, 王向杰^a, 孙 玉^b

(重庆大学 a. 机械传动国家重点实验室; b. 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要:通过计算 Cu/Al 管氧乙炔气体火焰钎焊条件下形成金属间化合物的各化学反应的焓变, 对 Cu/Al 金属间化合物的形成及向 CuAl_2 转化的趋势进行了化学热力学分析; 结合 XRD、SEM、EDS 研究了 Cu/Al 管氧乙炔气体火焰钎焊接头组织与元素分布特征。结果表明, Cu/Al 管氧乙炔气体火焰钎焊条件下, 接头中脆性金属间化合物 CuAl_2 由 Cu、Al 原子的直接结合和其他 Cu/Al 金属间化合物与 Al 原子的继续反应生成, 其中 CuAl 自主转化趋势较强; 热力学计算分析与接头 XRD 分析结果一致。钎焊接头可分为 3 个特征区域: 靠近 Al 基体侧形成了宽度约 $30 \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}$ 与 $\alpha\text{-Al}+\text{CuAl}_2$ 二元共晶区; 钎缝中心偏 Al 基体一侧形成了宽度约 $150 \mu\text{m}$ 组织细密的多元共晶组织区; 钎缝中靠近 Cu 基体宽度约 $120 \mu\text{m}$ 区域, Cu 的大量扩散并与 Al 充分反应, 形成了粗大珊瑚状 CuAl_2 。

关键词: Cu/Al; 钎焊; CuAl_2 ; 元素分布; 热力学

中图分类号: TG454

文献标志码: A

Characteristics and thermodynamics analysis of oxyacetylene flame brazing joint of Cu/Al tubes

LUO Jian^a, ZHAO Guo-ji^a, WANG Xiang-jie^a, SUN Yu^b

(a. The State Key Laboratory of Mechanical Transmission;

b. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: Entropy changes in chemical reaction of Cu/Al intermetallic compounds formation in Cu/Al oxyacetylene flame brazing are calculated, and the tendency of Cu/Al intermetallic compounds form and transform to CuAl_2 is analyzed with the method of chemical thermodynamics. The microstructure and characteristics of elements distribution and diffusion of the Cu/Al oxyacetylene flame brazing joint are analyzed by XRD, SEM and EDS. Results show that, under the condition of Cu/Al oxyacetylene flame brazing, the CuAl_2 intermetallic compounds formed by the direct reaction of Cu&Al atoms and the sustained reaction of Cu/Al intermetallic compounds with Al atoms. CuAl has relatively strong independent transformation trend. The results of thermodynamics analysis and calculation are consistent with the XRD of joint. Brazing joint can be divided into three feature regions: the $\alpha\text{-Al}$ and binary eutectic ($\alpha\text{-Al}+\text{CuAl}_2$) region is near Al side with the width of about $30 \mu\text{m}$; the fine multiple eutectic structure is formed in brazing seam center near Al side with the width of about $150 \mu\text{m}$; and the region near Cu substrate with the width of about $120 \mu\text{m}$, where Cu diffuses largely and reacts richly with Al and massive CuAl_2 is formed like corals.

Key words: Cu/Al; brazing; CuAl_2 ; element distribution; thermodynamics

收稿日期: 2010-12-08

基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目(CSTC2008BB3303); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-08-0607); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT0763); 重庆大学大型仪器设备开放基金资助; 机械传动国家重点实验室自主研究课题

作者简介: 罗键(1971-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事先进焊接技术及其理论研究,

(E-mail)luojian@cqu.edu.cn.

在工业领域中,Al 与 Cu 都是良好的导热、导电材料。由于 Al 比 Cu 的密度小、价格低、资源丰富,在很多情况下 Al 代 Cu 可以显著降低成本和减小结构质量,因此,Cu/Al 接头在制冷、电器、化工等工业领域有着广泛用途^[1-2]。但由于 Cu 和 Al 的物理、化学性质差异很大,因而熔焊难度大,目前主要采用的压焊方法^[2-5]由于设备复杂、生产成本低、周期长,使用受到限制。钎焊方法被认为更有利于 Cu/Al 焊接^[6-7]。对于形状简单的接头,采用氧乙炔火焰钎焊,虽然对操作技术要求较高,但设备简单,易于普及推广,已得到了一些成功应用^[8]。

笔者利用化学热力学方法分析了气体火焰钎焊

Cu/Al 管接头钎缝中金属间化合物 CuAl_2 的形成,并结合微观组织与成分分析研究了接头元素的分布与扩散特点,为改进 Cu/Al 连接性能进行了基础试验研究。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料与接头形式

试验采用 AA3003 Al 管,外径 $\phi 9$ mm,壁厚 1 mm;Cu 管材质为 T2,外径 $\phi 8$ mm,壁厚 0.6 mm;钎料为 AA4045(BAl90Si),固相线 577°C ,液相线 590°C 。试验用 Cu、Al 管材与钎料成分见表 1。

表 1 Cu、Al 管和钎料 AA4045 的化学成分

材料	$w(\text{Si})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Cu})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Cr})$	$w(\text{Zn})$	$w(\text{Bi})$	$w(\text{Zr})$	$w(\text{Ti})$	%
T2	—	0.005	99.90	—	—	—	—	0.001	—	—	—
AA3003	0.14	0.200	0.29	0.77	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.16	Bal.
AA4045	10.18	0.180	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	Bal.

钎剂为氟铝酸盐,各成分质量分数为: $w(\text{KF})=55\%$, $w(\text{AlF})=34.5\%$,熔点 558°C ,属于 Nocolok 型钎剂,钎焊后工件不需要清洗。

钎焊前将 Al 管进行扩孔处理及焊前清洗,焊前清洗溶液温度保持在约 60°C ,过程为:用 $w(\text{NaOH})=10\%$ 水溶液进行化学清洗 15 s 后清水冲洗,然后经 $w(\text{HNO}_3)=5\%$ 溶液中中和 5 s,用清水冲洗后热风吹干;Cu 管与钎料表面用 800# 砂纸打磨并清洗后热风吹干。

将表面清理后的焊件与钎料按图 1 所示方式装配,并利用手工氧乙炔气体火焰钎焊的方法进行连接。钎焊时应避免将火焰直接加热钎剂以免钎剂过热失效。

40 kV,电流 150 mA,范围 $10^\circ\sim 90^\circ$,步长 0.02° ,速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

1.3 微观检测与分析

将所得的焊接接头采用线切割沿轴线方向纵向切开制备金相试样,利用 TESCAN Vega II LMUSEM 电子扫描显微镜观察界面微观组织特征,OXFORD ISIS300EDS 能谱分析仪检测界面元素分布状况。

2 试验结果与讨论

2.1 Cu/Al 钎缝 SEM 分析

图 2 为 Cu/Al 管钎焊接头组织 SEM 照片,表 2 为图 2 中各特征位置 Al、Cu、Si 所占比例的 EDS 分析结果。

由图可见,Cu/Al 管钎焊接头组织分布非常不均匀,在 Al、Cu 基体处的组织形态有着显著差异。

表 2 特征位置 Al、Cu、Si 比例 EDS 分析结果

位置	$w(\text{Al}):w(\text{Cu}):w(\text{Si})$	$w(\text{Al}):w(\text{Cu}):w(\text{Si})$
A	85.89:5.32:1.35	81.93:2.15:1.24
B	67.14:31.31:1.55	81.95:16.23:1.82
C	65.64:25.16:2.33	71.89:11.70:2.45
D	47.68:51.37:0	67.06:30.69:0
E	81.69:11.54:0.85	82.26:4.94:0.82

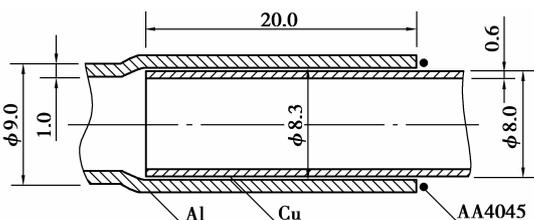


图 1 Cu/Al 管钎焊接头结构图

1.2 接头物相分析

利用 Rigaku D/MAX - 2500 PC X 射线衍射仪,对 Cu/Al 管钎焊接头进行 X 射线衍射分析(XRD),以确定接头物相。扫描参数为:Cu 靶,电压

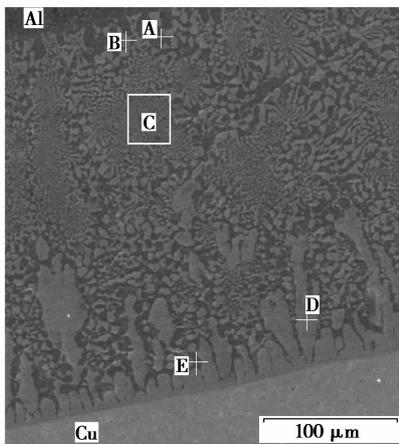


图 2 Cu/Al 钎缝组织 SEM

2.2 钎焊接头中 CuAl₂ 形成热力学分析

Cu/Al 连接界面处可能形成多种金属间化合物,其中 CuAl₂ 易于形成且为硬脆相,对接头性能影响很大。Cu/Al 扩散连接研究^[9]表明,在 Cu/Al 界面处 Cu 侧首先形成 CuAl 相层,接着 CuAl₂ 在 Al 侧形成;Cu/Al 真空钎焊研究^[7]表明,在 Cu/Al 焊点中除 CuAl₂ 外,还会形成 Cu₃Al₂ 金属间化合物。

即发生了如下反应:



由于液态钎料中铝原子数量多、活性大,可以认为在焊点中金属间化合物 CuAl 与 Cu₃Al₂ 继续发生了如下反应:



引入化学反应熵变对以上反应的自发性进行定性判断^[10],即孤立系统中发生的自发过程总是朝着熵增大的方向进行。依据文献[9]所提供的金属间化合物热力学性质计算方法,计算二元金属间化合物 CuAl、CuAl₂、Cu₃Al₂ 的摩尔恒压热容和标准熵;计算钎焊温度 T 时各化学反应的熵变予以比较。

热力学参数计算简化公式为^[9]

$$\ln X = \ln(m+n) + \lambda_1 + \lambda_2, \quad (6)$$

式中: X 为待求热力学参数; m 、 n 分别表示组成化合物两元素的原子个数; λ_1 、 λ_2 分别为元素对金属间化合物热力学性质的贡献值,查表^[11]确定。

表 3 为参与反应的元素与化合物标准熵(298 K)与摩尔恒压热容,其中元素 Cu、Al 有关数值由文献[12]查出,金属间化合物 CuAl、CuAl₂、Cu₃Al₂ 的有关数值由公式(6)计算得到。

表 3 Cu/Al 及其金属间化合物的熵与热容

元素 / 化合物	标准熵 / (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	热容 / (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Cu	33.15	24.43
Al	28.30	24.40
CuAl	14.78	51.37
CuAl ₂	22.17	77.06
Cu ₃ Al ₂	36.95	128.44

对于各反应物和生成物处于标准状态下的反应的熵变为

$$\Delta_r S^\theta(T) = \sum [\gamma_i S_m^\theta(i, T)]_{(\text{产物})} - \sum [\gamma_i S_m^\theta(i, T)]_{(\text{反应物})}, \quad (7)$$

则任意温度 T 时化学反应的熵变为

$$\Delta_r S^\theta(T) = \Delta_r S^\theta(298) + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (8)$$

所使用钎料液相线为 590 °C, Al 熔点为 660 °C, 由图 2 可见钎焊过程中 Al 发生了少量熔化,所以计算中设定温度 T 为 660 °C, 即 933 K。本试验条件下化学反应的熵变计算结果见表 4。

表 4 Cu/Al 及其金属间化合物熵变

化学反应方程式	$\Delta_r S^\theta(298)$ / (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	$\Delta_r S^\theta(933)$ / (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)
Cu + Al = CuAl	-46.67	11.96
Cu + 2Al = CuAl ₂	-67.58	20.37
3Cu + 2Al = Cu ₃ Al ₂	-119.10	27.49
CuAl + Al = CuAl ₂	-20.31	67.64
Cu ₃ Al ₂ + 4Al = 3CuAl ₂	-83.64	4.31

结果表明,气体火焰钎焊温度条件下,金属间化合物 CuAl 继续反应成为 CuAl₂ 的自发性较强, Cu₃Al₂ 较弱。由于 CuAl₂ 的形成已经得到普遍验证,所以若以形成 CuAl₂ 的熵变作为对比参考依据,则气体火焰钎焊 Cu/Al 时, CuAl 的形成与稳定存在都很困难; Cu₃Al₂ 会形成,但有向 CuAl₂ 继续转化的缓慢趋势。即 CuAl₂ 是焊点中形成和存在最多的金属间化合物,此外可能会有少量的 Cu₃Al₂ 存在,这与文献[7]的检测结果是一致的。大量脆性金属间化合物 CuAl₂ 形成,对于接头的性能是极其不利的。

2.3 钎焊接头 XRD 分析

Cu/Al 管钎焊接头 XRD 分析结果见图 3。

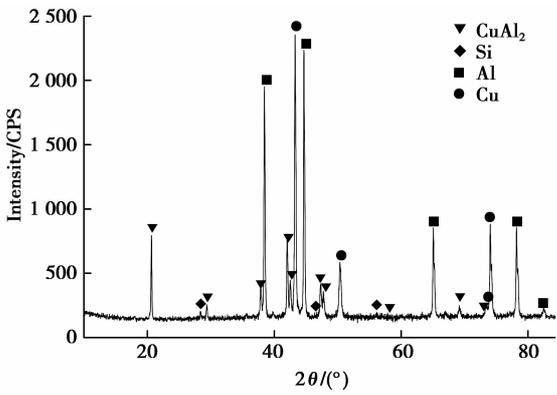


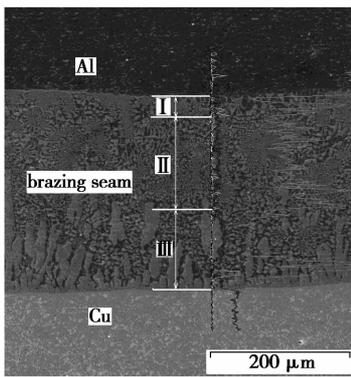
图 3 钎焊接头 XRD 分析结果

XRD 分析结果表明,Cu/Al 管气体火焰钎焊过程中,Cu/Al 间形成了大量 CuAl₂ 金属间化合物;接头中未检测到其他种类 Cu/Al 金属间化合物。这与上述热力学分析计算结果是一致的。

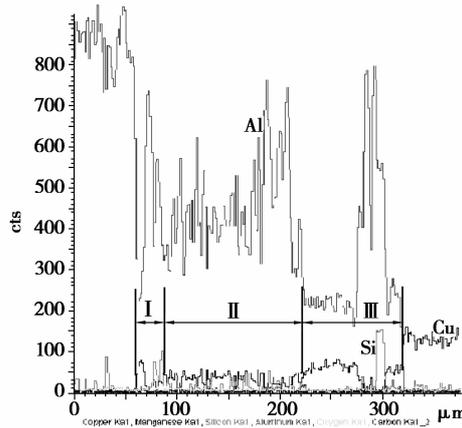
2.4 钎焊接头元素的分布与扩散

气体火焰钎焊过程中,由于钎焊温度较高且不易控制,再加上 Cu 和 Al 导热性好,使得焊接热影响区域较大,接头高温停留时间较长,有利于元素在界面区域的扩散。图 4 为钎焊接头中 Al、Cu、Si 元素分布状况的 EDS 线扫描分析。

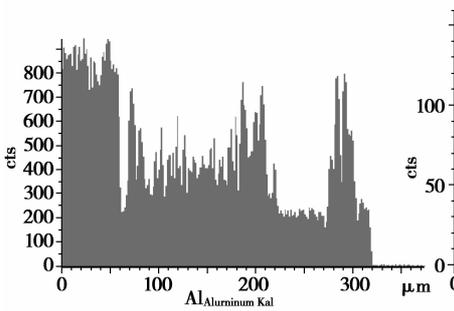
为描述钎缝中元素的分布与扩散特点,将钎缝分为 3 个区(图 4(a)),并结合前述 EDS、XRD 与热力学分析结果,以及文献[7,13-17]研究确定各区组织组成。



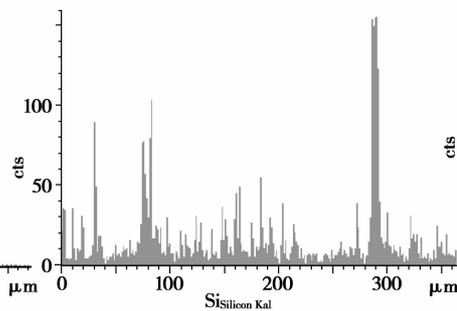
(a)钎焊接头分区



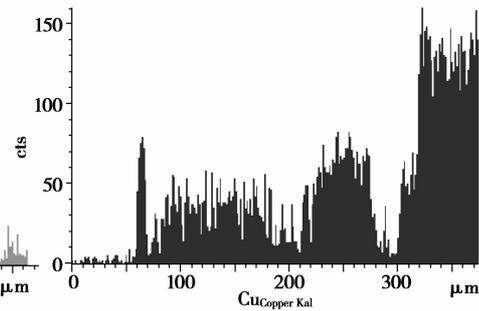
(b)3个区元素分布情况



(c)Al的分布



(d)Si的分布



(e)Cu的分布

图 4 钎焊接头能谱线扫描

3 个特征区域分别为:

1)Al 侧界面区 I。该区域靠近 Al 基体侧,宽度约 30 μm(约占钎缝总宽度的 10%),主要表现为 α-Al 与 CuAl₂ 形成的二元共晶组织(图 2 中 B 处),部分区域会形成 Cu、Si 溶解于 Al 的固溶体^[13-14],即 α-Al(图 2 中 A 处)。

2)钎缝共晶区 II。该区域位于钎缝中心偏 Al

基体一侧,宽度约 150 μm(约占钎缝总宽度的 50%),主要表现为均匀细密的共晶组织(图 2 中 C 处)。由于钎料成分的元素多样性,使得该区域也形成了复杂的多元共晶组织,包括 α-Al、CuAl₂ 和 Al-Si 相^[7]等。

3)Cu 侧界面区 III。该区域靠近 Cu 基体侧,宽度约 120 μm(约占钎缝总宽度的 40%),主要由粗大

的柱状 CuAl_2 (图2中D处)组成,间隙处有少量的 $\alpha\text{-Al}$ (图2中E处)。粗大 CuAl_2 的形成是界面处 CuAl_2 过度长大的结果。

在 Cu/Al 气体火焰钎焊过程中,虽然钎料不含 Cu 且 Cu 基体在钎焊过程中不熔化,但由于 Cu 原子在液态 Al 中扩散能力很强,在整个钎缝区域都得到了充分的扩散并与 Al 原子结合形成金属间化合物。在 Cu 基体一侧,液态钎料中的 Al 原子与由基体扩散出的 Cu 原子的反应,在 Cu 基体侧形成了大量粗大的珊瑚状 CuAl_2 ,这对于接头的性能是极其不利的;由于 Al 原子在固态铜中的扩散能力明显弱于 Cu 原子在液态 Al 中的扩散能力,加之铜原子之间键结合较强,铝很难扩散到铜原子之间^[15-16],故在 Cu 基体界面内侧未检测到 Al。

由上述分析可知,Cu/Al 气体火焰钎焊接头有着明显的组织不均匀性,必然导致接头性能的不均匀;再加上 CuAl_2 在不同的生长阶段表现出的生长行为不同^[17],使金属间化合物 CuAl_2 的形成与长大非常复杂。尽管钎料中的元素 Si 对脆性相 CuAl_2 有抑制作用^[18],但在气体火焰钎焊过程中大量脆性 CuAl_2 的形成仍不可避免。

3 结 论

1)化学热力学与接头 XRD、EDS 分析结果表明,Cu/Al 管氧乙炔气体火焰钎焊条件下,脆性金属间化合物 CuAl_2 的形成不可避免,不仅是由 Cu、Al 原子的直接结合形成,也会由其他 Cu/Al 金属间化合物与 Al 的继续反应生成,其中 CuAl 具有较强的自主转化趋势。

2)Cu/Al 管氧乙炔气体火焰钎焊接头可分为3个特征区域:靠近 Al 基体侧形成了宽度约 $30\ \mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Al}$ 与 $\alpha\text{-Al}+\text{CuAl}_2$ 二元共晶区;钎缝中心偏 Al 基体一侧形成了宽度约 $150\ \mu\text{m}$ 细密的多元共晶组织区;在钎缝中靠近 Cu 基体侧宽度约 $120\ \mu\text{m}$ 区域,由于 Cu 的大量扩散以及与 Al 的充分反应,形成了粗大珊瑚状 CuAl_2 。

参考文献:

[1] MATSUOKA S I, IMAI H. Direct welding of different metals used ultrasonic vibration [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(2): 954-960.

[4] 中国机械工程学会焊接学会. 焊手册,第2卷:材料的焊接[M]. 3版. 北京:机械工业出版社,2008.

[3] KOBERNA M, FIALA J. Intermetallic phases in cold-

welded Al-Cu joints [J]. Materials Science and Engineering: A, 1992, 159(2): 231-236.

[4] LEE W B, BANG K S, JUNG S B. Effects of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu/Al bimetallic joints during annealing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390(1/2): 212-219.

[5] LIU PENG, SHI QING-YU, WANG WEI, et al. Microstructure and XRD analysis of FSW joints for copper T2/aluminium 5A06 dissimilar materials [J]. Materials Letters, 2008, 62(25): 4106-4108.

[6] 夏春智,李亚江,王娟. Cu/Al 异种金属连接的研究现状[J]. 焊接,2008(1):17-20.

XIA CHUN-ZHI, LI YA-JIANG, WANG JUAN. Research status of joining of Cu/Al dissimilar metals [J]. Welding and Joining, 2008(1):17-20.

[7] XIA CHUN-ZHI, LI YA-JIANG, PUCHKOV U A, et al. Microstructure and phase constitution near the interface of Cu/Al vacuum brazing using Al-Si filler metal[J]. Vacuum, 2008, 82(8): 799-804.

[8] 薛松柏,董健,吕晓春,等. Al/Cu 管异种材料火焰钎焊连接[J]. 焊接,2003(12):23-25.

XUE SONG-BAI, DONG JIANG, LV XIAO-CHUN, et al. Flame brazing for dissimilar materials of Al/Cu tube[J]. Welding & Joining, 2003(12): 23-25.

[9] 宋玉强,李世春,耿相英,等. Al-Cu 扩散溶解层的形成机理研究[J]. 材料热处理学报,2009,30(1):1-4.

SONG YU-QIANG, LI SHI-CHUN, GENG XIANG-YING, et al. Study on forming mechanism of Al/Cu diffusion solution zone[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(1): 1-4.

[10] 重庆大学物理化学教研室. 物理化学[M]. 重庆:重庆大学出版社,2008.

[11] 陈锋,杨章远,温浩,等. 计算金属间化合物热力学性质的新方法[J]. 物理化学学报,1997,13(8): 712-716.

CHEN FENG, YANG ZHANG-YUAN, WEN HAO, et al. A new method to estimate thermo-dynamic properties of intermetallic compounds [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1997, 13(8): 712-716.

[12] 关荐伊,崔一强. 物理化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

[13] KOBERNA M, FIALA J. Intermetallic phases influencing the behaviour of Al-Cu joints[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1993, 54(5): 595-601.

[14] KOYAMA K, SHINOZAKI K J, LKEDA K J, et al. Evaluation of brazing properties using Al-Si-Mg-Bi brazing alloy-development of brazing technique for Al-Cu dissimilar joint [J]. Journal of Light Metal Welding and Construction, 2002, 40(9): 13-20.

- [17] 张旭升,关勇,贾洪明,等.应用射钉法测量板坯凝固坯壳的厚度[J].鞍钢技术,2005(6):36-42.
ZHANG XU-SHENG, GUAN YONG, JIA HONG-MING, et al. Application of nail-shooting technique in measuring solidified slab shell thickness [J]. Angang Technology, 2005(6): 36-42.
- [18] 陈登福,李宏亮,牛宏波,等.方坯连铸二次冷却配水新模式[J].重庆大学学报:自然科学版,2007,30(6):61-64,68.
CHEN DENG-FU, LI HONG-LIANG, NIU HONG-BO, et al. New model for spraying water of nozzles in secondary cooling of billet continuous casting [J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2007,30(6): 61-64,68.
- [19] 曹运涛,李殿明,董光军.射钉法测量坯壳厚度在济钢大板坯连铸机上的应用[J].山东冶金,2006,28(5):36-37.
CAO YUN-TAO, LI DIAN-MING, DONG GUANG-JUN. Application of measuring solidified shell thickness by nail-shooting technology in Jigang slab caster [J]. Shandong Metallurgy, 2006,28(5): 36-37.
- [20] 陈光友,倪红卫,张华,等.武钢板坯连铸凝固规律的研究[J].武汉科技大学学报:自然科学版,2008,31(6):605-608.
CHEN GUANG-YOU, NI HONG-WEI, ZHANG HUA, et al. Solidification regularity of slab continuous casting in Wuhan Iron and Steel Corporation [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2008, 31(6): 605-608.

(编辑 王维朗)

~~~~~  
(上接第35页)

- [15] CHEN SHANG-DA, KE FE-JIU, ZHOU MIN, et al. Atomistic investigation of the effects of temperature and surface roughness on diffusion bonding between Cu and Al [J]. Acta Materialia, 2007,55(9):3169-3175.
- [16] HANG C J, WANG C Q, MAYER M, et al. Growth behavior of Cu/Al intermetallic compounds and cracks in copper ball bonds during isothermal aging [J]. Microelectronics Reliability, 2008,48(3): 416-424.
- [17] 高洪吉,许斌,牛玉超,等.对 Al-Cu 合金中  $\alpha$ -Al 及  $Al_2Cu$  生长行为的探讨[J].铸造技术.2005,26(8):703-705.  
GAO HONG-JI, XU BIN, NIU YU-CHAO, et al. Research on the  $\alpha$ -Al and  $Al_2Cu$ 's growth action in Al-Cu alloys [J]. Foundry Technology, 2005, 26(8): 703-705.
- [18] 俞伟元,王冠,路文江,等.铜在纯铝基体中的扩散行为[J].有色金属,2006,58(1):31-34.  
YU WEI-YUAN, WANG GUANG, LU WEN-JIANG, et al. Diffusion Behavior of Cu in Pure Al Substrate [J]. Nonferrous Metals, 2006, 58(1): 31-34.

(编辑 张 苹)