第31卷 第5期 焊 接 学 报 Vol. 31 No. 5
2010年5月 TRANSACTIONS OF THE CHINA WELDING INSTITUTION May 2010

铝合金活性TIG焊熔池表面化学反应分析

黄 勇，樊 丁，邵 锋
（兰州理工大学 有色金属新材料省部共建国家重点实验室，兰州 730050）

摘 要：针对铝合金交流A-TIG焊、FB-TIG焊和FZ-TIG焊，研究活性剂与熔池表面金属或表面氧化膜之间的化学反应，对于确定这些焊接方法的可行性和指导活性剂配方开发具有重要意义. 通过焊缝表面焊渣XRD分析，并采用物质吉布斯自由能函数法进行反应热力学计算分析了熔池表面发生的化学反应. 发现采用FZ108 + SiO_2 的FZ-TIG焊发生了活性剂FZ108与熔池金属之间的吸热反应，能起到收缩电弧增加熔深的作用；对于采用FZ108的A-TIG焊，反应所吸收或放出的热量少，对收缩电弧的作用也很小；对于采用SiO_2的FB-TIG焊，未发生活性剂与熔池金属和表面氧化膜之间的化学反应，不会通过该反应过程影响电弧.

关键词：铝合金；活性TIG焊；活性剂；化学反应；电弧收缩
中图分类号：TG444 **文献标识码**：A **文章编号**：0253-360X(2010)05-0041-04

黄 勇

0 序 言

活性焊接法是一种简单、高效、节能的焊接方法. 它通过焊前在施焊板材表面涂敷一层很薄的表面活性剂，然后进行正常焊接，可使熔深显著增加. 现已成功应用于TIG焊，形成了A-TIG(activating flux TIG)焊，并用于焊接不锈钢、钛合金、碳钢和镍基合金等多种金属. 迄今为止，还很少有人专门针对铝合金材料进行活性焊接法研究，只有法国学者Sire等人[1]针对一种他们称之为FBTIG(flux bounded TIG)焊的工艺方法进行了研究. 当采用A-TIG焊焊接铝合金时，很难同时保证熔深显著增加和焊缝表面成形良好[2]，而采用FB-TIG焊焊接虽然能保证焊缝表面成形良好，但熔深增加程度尚不够理想[3].

针对铝合金和镁合金，提出了一种新型活性TIG焊接方法，即分区活性TIG焊(FZ-TIG焊，flux zoned TIG welding). 该方法在传统TIG焊前，在待焊焊道表面中心区域涂敷低熔沸点低电阻率活性剂，在两侧区域分别涂敷高熔沸点高电阻率活性剂，然后进行正常焊接，可同时保证焊接熔深显著增加和焊缝表面成形良好.

针对铝合金的交流A-TIG焊、FB-TIG焊和FZ-TIG焊，研究活性剂与熔池金属或表面氧化膜之间的化学反应，搞清楚所发生的反应对焊接电弧和焊缝成形的影响，对于确定这些焊接方法的可行性和活性剂配方开发具有重要理论指导意义.

1 试验方法

采用铝锰合金3003，分别进行了铝合金交流A-TIG焊、FB-TIG焊和FZ-TIG焊. 其中A-TIG焊使用的活性剂为自行开发的多组元活性剂FZ108，主要组元为ZnF_2，$MnCl_2$，$CdCl_2$和Te；FB-TIG焊使用的活性剂为SiO_2，活性剂涂层间隙为4 mm；FZ-TIG焊中活性剂涂敷方式如图1所示，中间涂层活性剂为FZ108，两侧区域绝缘层活性剂为SiO_2，活性剂涂层间隙x为4 mm.

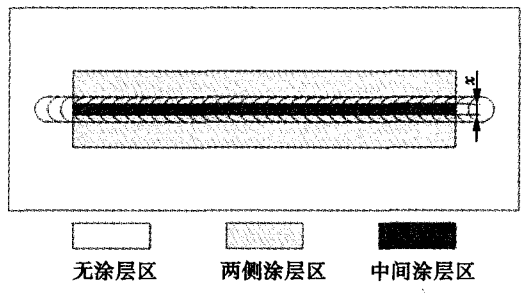

图1 FZ-TIG焊活性剂涂敷方式

Fig. 1 Flux coating method of FZ-TIG welding

收稿日期：2008-12-29
基金项目：教育部春辉计划资助项目(Z2005-1-62007)

针对所得焊缝，首先进行了焊缝表面焊渣 XRD 分析，然后采用物质吉布斯自由能函数法[4]通过计算标准反应吉布斯自由能和标准反应热效应进行了热力学分析，其计算公式如下所示，据此分析了熔池表面所发生的化学反应对焊接过程的影响.

$$\Delta G_T^{\ominus} = \Delta H_T^{\ominus} - T\Delta \Phi'_T \tag{1}$$

$$\Delta H_T^{\ominus} = \Delta H_{298}^{\ominus} + \sum [n_i (H_T^{\ominus} - H_{298}^{\ominus})_i]_{生成物} - \sum [n_i (H_T^{\ominus} - H_{298}^{\ominus})_i]_{反应物} \tag{2}$$

$$\Delta H_{298}^{\ominus} = \sum (n_i \Delta H_{f,298}^{\ominus})_{生成物} - \sum (n_i \Delta H_{f,298}^{\ominus})_{反应物} \tag{3}$$

$$\Delta \Phi'_T = -\frac{\Delta H_T^{\ominus} - \Delta H_{298}^{\ominus}}{T} + \Delta S_T^{\ominus} = \sum (n_i \Phi'_{i,T})_{生成物} - \sum (n_i \Phi'_{i,T})_{反应物} \tag{4}$$

式中：$\Delta G_T^{\ominus}$ 为标准反应吉布斯自由能；$\Delta H_T^{\ominus}$ 为标准反应热效应；$\Delta H_{298}^{\ominus}$ 为常温下标准反应热效应；$\Delta \Phi'_T$ 为反应吉布斯自由能函数；$H_T^{\ominus} - H_{298}^{\ominus}$ 为标准摩尔相对焓；$\Delta H_{f,298}^{\ominus}$ 为标准摩尔生成焓；Φ'_T 为物质吉布斯自由能函数；T 为热力学温度；n_i 为参与反应各物质中 i 的物质的量.

2 试验结果与分析

2.1 焊渣 XRD 分析

图 2 为交流 A-TIG 焊、FB-TIG 焊和 FZ-TIG 焊中焊缝表面焊渣 XRD 分析结果，可以看出，对于采用 SiO_2 的 FB-TIG 焊，其焊缝表面焊渣的主要成分为母材金属铝和活性剂 SiO_2，没有其它物质生成. 对于采用 FZ108 的 A-TIG 焊，焊缝表面焊渣除了含有来自母材金属的铝外，还生成了来源于 FZ108 活性剂中的单质. 对于采用 FZ108 + SiO_2 的 FZ-TIG 焊，焊缝表面焊渣除了含有来自母材金属的铝和来自绝缘层活性剂的 SiO_2 外，也生成了来源于 FZ108 活性剂中的单质. 但这两种焊接法中，所生成的单质并不完全相同，A-TIG 焊中锌、锰和镉分别来自于 FZ108 活性剂的 ZnF_2，$MnCl_2$，$CdCl_2$，而在 FZ-TIG 焊中并没有发现 $CdCl_2$ 中所包含的镉元素的存在.

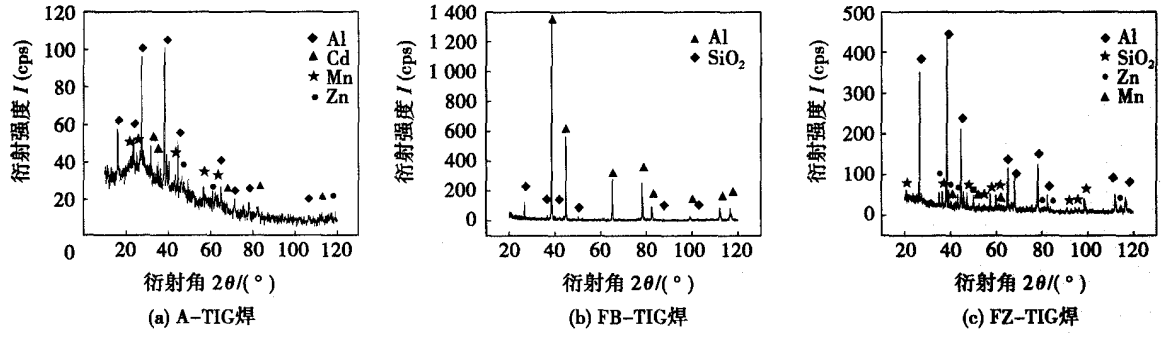

图 2 交流 A-TIG 焊和 FB-TIG 焊以及 FZ-TIG 焊焊渣 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of weld surface slags of alternative current A-TIG welding, FB-TIG welding and FZ-TIG welding

2.2 化学反应热力学分析

在采用 FZ108 的交流 A-TIG 焊焊接过程中可能发生的反应主要有两种：活性剂 FZ108 与熔池金属之间的反应以及活性剂 FZ108 与表面氧化膜 Al_2O_3 之间的反应. 而采用 FZ108 + SiO_2 的交流 FZ-TIG 焊焊接过程中，可能发生的反应主要有三种：活性剂 FZ108 与熔池金属之间的反应、活性剂 FZ108 与表面氧化膜 Al_2O_3 之间的反应、两侧绝缘层活性剂 SiO_2 和中间涂层活性剂 FZ108 之间的化学反应. 而根据以上 XRD 分析结果来看，由于反应生成物为单质，所以反应应该以 FZ108 与熔池金属铝之间的反应为主.

假设 FZ108 中的主要组元 ZnF_2，$MnCl_2$，$CdCl_2$ 和碲粉与熔池金属之间的化学反应为

$$2Al + 3ZnF_2 \rightarrow 2AlF_3 \uparrow + 3Zn \tag{5}$$

$$2Al + 3MnCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 \uparrow + 3Mn \tag{6}$$

$$2Al + 3CdCl_2 \rightarrow 2AlCl_3 \uparrow + 3Cd \tag{7}$$

$$Al + Te \rightarrow AlTe \uparrow \tag{8}$$

以上四个反应的标准反应吉布斯自由能 $\Delta G_T^{\ominus}$ 和标准反应热效应 $\Delta H_T^{\ominus}$ 如表 1 ~ 表 4 所示. 式(5)和式(7)不论是低温还是高温都可以进行，而且在有些温度范围内为吸热反应，而在有些温度范围内为放热反应. 式(6)只有在高温下才可以进行，全为吸热反应. 而式(8)则不论低温还是高温都不能进行.

在交流 A-TIG 焊中，活性剂涂敷在整个焊道表面. 采用 FZ108 焊接，由于活性剂 FZ108 各组元的熔沸点都较低[4]，焊后所形成的焊缝宽度小于活性

表 1　式(5)的 $\Delta G_T^\ominus$ 和 $\Delta H_T^\ominus$

Table 1　$\Delta G_T^\ominus$ and $\Delta H_T^\ominus$ of formula (5)

温度 T/K	标准反应吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$/J	标准反应热效应 $\Delta H_T^\ominus$/J
298	-242 440	-122 357
693	-394 651	-136 625/-113 459
933	-491 055	-119 842/-141 264
1 148	-570 983	-147 978/-273 498
1 180	-578 119	-276 393/69 603
1 778	-892 041	-2 434

表 2　式(6)的 $\Delta G_T^\ominus$ 和 $\Delta H_T^\ominus$

Table 2　$\Delta G_T^\ominus$ and $\Delta H_T^\ominus$ of formula (6)

温度 T/K	标准反应吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$/J	标准反应热效应 $\Delta H_T^\ominus$/J
298	183 595	276 981
923	7 416	246 694/133 726
933	5 969	132 471/111 049
980	615	108 615/115 293
1 360	-38 660	86 648/93 011
1 410	-43 289	90 125/95 762
1 504	-52 312	91 011

表 3　式(7)的 $\Delta G_T^\ominus$ 和 $\Delta H_T^\ominus$

Table 3　$\Delta G_T^\ominus$ and $\Delta H_T^\ominus$ of formula (7)

温度 T/K	标准反应吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$/J	标准反应热效应 $\Delta H_T^\ominus$/J
298	-107 654	5 856
594	-213 752	-11 965/6 611
841	-301 898	-13 054/-103 429
933	-323 289	-115 131/-136 553
1 040	-344 087	-149 938/142 274
1 200	-416 816	118 072
1 234	-468 786	119 184

表 4　式(8)的 $\Delta G_T^\ominus$

Table 4　$\Delta G_T^\ominus$ of formula (8)

温度 T/K	标准反应吉布斯自由能 $\Delta G_T^\ominus$/J
298	215 651
723	145 921
933	118 981

剂熔化区域的宽度. 所以以上反应所发生的区域为整个熔池表面，即温度高于母材金属熔点(927 K)的区域. 由此来看，在温度高于 927 K 时，ZnF_2，$MnCl_2$ 和 $CdCl_2$ 都可与金属母材反应，分别生成单质锌、锰和镉，但反应有可能是放热过程，也可以是吸热过程，或者说反应过程中放热或者吸热都较少.

在交流 FZ-TIG 焊中，以上反应只能在熔池表面中间涂层活性剂区域内发生，而活性剂 FZ108 涂敷宽度为 4 mm. 焊接过程中，虽然活性剂熔化区域略有扩大，如图 3 所示，但从焊后测量焊缝表面来看，这个区域宽度也只有 4.8 mm. 而焊缝宽度为温度高于铝合金板材熔点(927 K)的温度范围，焊后测量焊缝可知为 8.72 mm. 由此来看，活性剂发生反应的最低温度远高于铝合金板材熔点. 合理假设这个最低温度大约为 1 200 K 以上，则 ZnF_2，$MnCl_2$ 和 $CdCl_2$ 都可与金属母材反应，分别生成单质锌、锰和镉，并且都为吸热反应. 其中镉的沸点只有 1 040 K，低于这个最低温度，从而蒸发到电弧空间中，使得焊渣中没有镉存在.

图 3　FZ-TIG 焊时熔池表面形貌

Fig. 3　Welding pool surface appearance of alternative current FZ-TIG welding

活性剂 FZ108 中的碲粉由于其沸点只有 1 282 K，所以大部分蒸发到电弧空间中，并且由于活性剂中碲粉含量很少，在焊渣中检测不到.

3　分析与讨论

以往研究表明活性剂增加铝合金活性 TIG 焊熔深只与活性剂收缩电弧有关，而与活性剂改变熔池表面张力温度梯度关系不大[2,5]. 而焊接电弧分为弧柱区和极性区，活性剂对焊接电弧的收缩作用可分为对这两个区域的收缩. 活性剂收缩电弧极性区来源于两种作用. 一是活性剂所形成的绝缘层对电弧弧根的机械压缩和电压缩作用. 这使阳极区面积减小，阳极压降升高. 二是活性剂熔化蒸发过程以及与熔池金属反应的吸热过程所导致的热压缩作用. 活性剂收缩电弧弧柱区也主要来源于两种作用. 一是活性剂所形成的绝缘层对弧柱区的机械压缩和电压缩作用. 一般认为电弧极性区的厚度小于电子平均自由程，约为 10^{-7} ~ 10^{-6} m[6,7]，而绝缘层厚度约为 10^{-5} ~ 10^{-4} m[8]，比电弧极性区厚度大 1 ~ 3 个数量级，所以绝缘层的存在不但能收缩电弧极性区，使得极性区电压降升高，而且在一定程度上能控制熔池金属蒸发的方向，收缩电弧弧柱区，使得电弧弧柱区电位梯度增加. 二是电弧中活性剂粒子

对作为载流子的电子的消减作用. 在电弧外围,温度较低,粒子运动速度较慢,活性剂蒸发到电弧所产生的中性原子和分子有可能捕捉电子形成负离子,正离子有可能捕捉电子形成低价正离子或者中性原子,从而使得作为载流子的电子数目减少,使弧柱区收缩,弧柱区的电位梯度增加.

熔池表面活性剂与熔池金属或者表面氧化膜之间的化学反应通过其吸热放热过程影响熔池表面温度场. 对于采用 SiO_2 的 FB-TIG 焊,未发生活性剂与熔池金属和表面氧化膜之间的化学反应,不会通过该反应过程影响焊接电弧. 对于采用 FZ108 的A-TIG 焊时,活性剂与熔池金属之间的化学反应过程所吸收或者放出的热量较少,通过该反应过程收缩电弧的作用也较小. 对于采用 FZ108 + SiO_2 的 FZ-TIG 焊,发生了中间区域活性剂 FZ108 与熔池金属之间的吸热反应,从而对电弧起到冷却作用,收缩电弧极性区,增大了电弧和熔池内的电磁力,是熔深增加的一个重要因素.

4 结 论

(1) 对于采用 FZ108 + SiO_2 的铝合金 FZ-TIG 焊,发生了中间区域活性剂 FZ108 与熔池金属之间的吸热反应,起到收缩电弧增加熔深的作用.

(2) 对于采用 FZ108 的铝合金 A-TIG 焊,活性剂与熔池金属之间的化学反应过程所吸收或者放出的热量少,通过该反应过程收缩电弧的作用较小.

(3) 对于采用 SiO_2 的铝合金 FB-TIG 焊,未发生活性剂与熔池金属和表面氧化膜之间的化学反应,不会通过该反应过程影响焊接电弧.

参考文献:

[1] Sire S, Marya S. New perspectives in TIG welding of aluminium through flux application FBTIG process[C]// Proceeding of the 7th International Welding Symposium. Kobe, Japan, 2001: 113-118.

[2] 黄 勇, 樊 丁, 樊清华. 活性剂增加铝合金交流 A-TIG 焊熔深机理研究[J]. 机械工程学报, 2006, 42(5): 45-49.
Huang Yong, Fan Ding, Fan Qinghua. Study of mechanism of activating flux increasing weld penetration of AC A-TIG welding for aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(5): 45-49.

[3] 黄 勇, 樊 丁, 樊清华. 铝合金 FBTIG 焊的试验研究[J]. 焊接, 2004(3): 10-12.
Huang Yong, Fan Ding, Fan Qinghua. Experimental study of FBTIG welding for aluminium alloy[J]. Welding & Joining, 2004(3): 10-12.

[4] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[5] 樊 丁, 樊清华, 黄 勇. 活性剂对铝合金电子束焊的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 31(6): 5-8.
Fan Ding, Fan Qinghua, Huang Yong. Effect of activating fluxes on electron beam welding of aluminum alloy[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2005, 31(6): 5-8.

[6] Tanaka M, Ushio M. Observations of the anode boundary layer in free-burning argon arcs[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1999, 32(8): 906-912.

[7] Ushio M, Fan Ding, Tanaka M. Method of estimating the space-charge voltage drop for thermionic arc cathodes[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1994, 27(3): 561-566.

[8] 黄 勇, 樊 丁. SiO_2 增加铝合金交流 A-TIG 焊熔深机理研究[J]. 焊接学报, 2008, 29(1): 45-49.
Huang Yong, Fan Ding. Study of mechanism of SiO_2 increasing weld penetration of AC A-TIG welding for aluminum alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(1): 45-49.

作者简介: 黄 勇,男,1972 年出生,副教授,博士. 主要从事活性焊接技术研究. 发表论文 25 篇.

Email: hyorhot@lut.cn