

环境试验与评价

铝硅镁 4004 钎料对冷板与硅酸盐体系
乙二醇冷却液腐蚀相容性的影响研究

刘相, 高峰, 刘向阳, 赵丕盛, 董文平, 李英斌, 朱艳芳, 张春艳

(人因工程重点实验室, 中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘要: **目的** 研究不同钎料对冷板与硅酸盐体系乙二醇冷却液的腐蚀相容性影响。**方法** 以铝合金 3A21 为基材, 以不同铝硅镁箔 4004 为钎料, 采用真空焊接的方法制备不同的铝合金冷板, 将乙二醇冷却液加注在冷板中, 在 40 °C 开展压力测试。利用金相分析、扫描电子显微镜对冷板内部微观形貌和结构进行研究。**结果** 铝硅镁箔 4004 中硅元素质量分数为 13.29% 时, 焊接的冷板在 3 个月时间范围压力升高 800 kPa; 而硅元素质量分数为 10.99% 时, 冷板在同样的条件下压力未见明显改变。两种冷板在焊接部位和翅片部位显示出截然不同的硅偏析现象。**结论** 这种硅偏析现象可能导致了冷板在乙二醇冷却液不同的产气现象。

关键词: 铝硅镁合金; 4004; 冷板; 硅酸盐; 乙二醇冷却液; 相容性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.05.000

中图分类号: E233

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)05-0030-08

Effects of 4004 Solder on Compatibility of Cold Plate and
Silicate System Glycol Coolant

LIU Xiang, GAO Feng, LIU Xiang-yang, ZHAO Pi-sheng, DONG Wen-ping,
LI Ying-bin, ZHU Yan-fang, ZHANG Chun-yan

(National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and
Training Center, Beijing 100094, China)

ABSTRACT: Objective To study the effects of different solders on the corrosion compatibility of cold plate and silicate system glycol coolant. **Methods** Different aluminum alloy cold plates were prepared by vacuum welding with aluminum alloy 3A21 as base material and different aluminum silicon and magnesium foil 4004 as brazing filler metal. The glycol was added to the cold plate to carry out pressure test at 40 °C. The microstructure of the cold plate was studied by means of metallographic analysis and scanning electron microscope. **Results** When the content of silicon element in aluminum silicon and magnesium foil 4004 was 13.29%, the pressure of the welded cold plate increased by 800 kPa in 3 months. While the silicon content was 10.99%, the pressure of the cold plate did not change obviously under the same condition. And the two cold plates showed very different silicon segregation at the welding part and the fin part. **Conclusion** The silicon segregation may result in different gas production of the cold plate in ethylene glycol coolant.

KEY WORDS: aluminum silicon and magnesium alloy; 4004; cold plate; silicate system; glycol coolant; compatibility

在目前航空航天电子设备的冷却系统中, 利用冷板液体冷却是常用的冷却散热方式, 其主要通过强制

对流, 由冷却液将热系统的热量带走。液冷冷板的基体材料一般为铝合金, 常采用铝硅镁铝箔为钎焊剂真

空钎焊焊接而成^[1-6]。乙二醇冷却液（主要由乙二醇和水组成）因为具有较高的换热系数、较低的冰点，是常见的低温冷媒，在汽车发动机、雷达等领域应用广泛。乙二醇冷却液中常常添加硅酸盐等强效铝合金缓蚀剂^[7-8]，它们能够在金属表面形成稳定的保护层，从而减缓溶液对铝合金板的腐蚀。

针对航天飞行用的冷板，除了携热液冷要求外，还对其密封性、耐压强度等具有特殊要求，尤其是冷板在乙二醇冷却液中不能大量产生气体，否则会引起系统压力持续上升，危及航天器的安全。冷板焊接过程中大量使用铝硅镁箔 4004 作焊接钎料剂。铝硅镁箔为富硅铝合金，在真空焊接过程中，高温下与基材表面共熔。由于硅含量较高，钎料在高温下可能发生硅元素的偏析而形成不同的焊接结构^[9-11]。在冷板的实际应用过程中，为增强冷板耐压强度，往往希望增加钎料的厚度，而忽视钎料元素组成对焊接结构及其与冷却介质的相容性影响。硅酸盐体系乙二醇冷却液体系对常见的铝合金有腐蚀防护作用，但是对铝硅镁箔钎料及其焊接产物是否具有防护作用却未见相关报道。

文中以铝合金 3A21 为冷板基材，以不同铝硅镁箔 4004 为钎料真空焊接而成不同的冷板，开展冷板与硅酸盐体系乙二醇冷却液的密封压力试验以考察其相容性。同时对焊接后冷板的微观结构进行比对分析，研究不同钎料对冷板焊接结构的影响及其对与乙二醇冷却液相容性的影响。

1 试验

1.1 乙二醇冷却液配置

乙二醇冷却液由航天员科研训练中心生产。冷却液中乙二醇的质量分数为 36%，缓蚀剂质量分数小于 2%，其余为去离子水。缓蚀剂体系为硅酸盐体系。冷却液的 pH 为 8.0~8.5。

1.2 冷板焊接及冷板切片制作

冷板的上下面板及翅片是铝合金 3A21，钎料是铝硅镁箔片 4004，采用真空钎焊的方法焊接而成。冷板容积约 500 mL。冷板剖面如图 1 所示，乙二醇

冷却液在冷板翅片的间隙流动。冷板采用的两种铝合金的元素组成符合 GB/T 3190《变形铝及铝合金化学成分》，其元素组成见表 1 和表 2。由于铝合金表面氧化铝膜十分稳定，钎焊时单纯靠真空条件不能达到去膜的作用，需要借助于镁金属活化剂，金属镁与氧化铝膜反应，使氧化铝膜变质，易于去除。

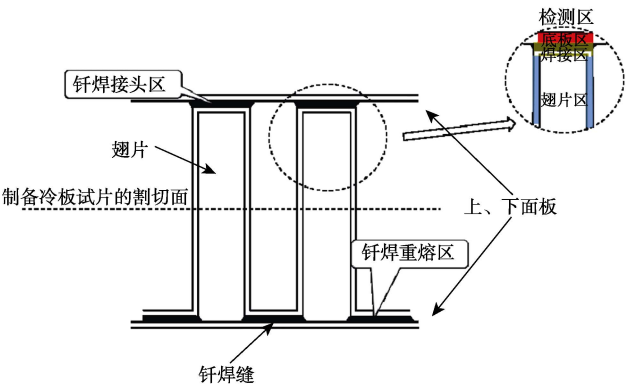


图 1 冷板的剖面

笔者以两种不同的铝硅镁箔 4004 为钎料焊接了两种不同的冷板。这两种冷板采用的原材料牌号（钎料为铝硅镁箔 4004、以及面板和翅片材料为铝合金 3A21，其中 3A21 的生产厂家来自于同一批次、同一厂家）、焊接工艺、焊接厂家、焊接人员完全一致，主要的差别在于铝硅镁箔 4004 的厚度和厂家。其中，厚度为 0.08 mm 的铝硅镁箔钎料命名为铝硅镁箔 A，冷板命名为冷板 A；厚度为 0.15 mm 的铝硅镁箔钎料，命名为铝硅镁箔 B，焊接而成的冷板命名为冷板 B。

为了表征冷板内部的微观形貌及结构差异，采用手工剖切方式制作冷板试片，剖切面及检测区如图 1 所示。剖切过程保留完整的翅片和焊接区。试片的大小为 4 mm×50 mm。检测区包括独立的翅片区（简称翅片区）、翅片与面板的焊接区（简称焊接区）、独立面的底板区（简称底板区）。

1.3 冷板与乙二醇冷却液的封闭浸泡实验

文中开展了冷板与乙二醇冷却液的封闭浸泡实验。冷板与管路、管接头、加注排放阀、压力传感器组成封闭回路。其中，冷板采用前述冷板，管路及接

表 1 铝合金 3A21 的元素组成

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	其他		Al
							单个	合计	
质量分数/%	0.6	0.7	0.2	1.0-1.6	0.05	0.1	0.05	0.15	余量

表 2 铝硅镁 4004 的元素组成

元素	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	其他		Al
							单个	合计	
质量分数/%	9.0-10.5	0.8	0.25	0.1	1.0-2.0	0.2	0.05	0.15	余量

头是铝合金 5A06 管材, 表面本色阳极化, 加注排放阀基材是 304 不锈钢。单独 5A06 铝合金原材料经过 1 年时间 30 ℃ 的浸泡实验, 无产气现象发生。回路采用真空加注方式加注。加注前, 对乙二醇冷却液在 2 kPa 条件下低压脱泡 20 min。加注完成后, 回路置于真空烘箱中, 控制温度为 (40 ± 0.1) ℃。实验过程中, 保持烘箱封闭, 每天记录回路的压力及温度数据, 考察冷板与乙二醇冷却液的相容性。

1.4 钎料的热分析

在 NETZSCH 同步热分析仪 STA449F3 上进行钎料的热分析测试。钎料测试样品切成颗粒状, 试验坩埚和样品坩埚均为氧化铝坩埚。测试样品在高纯氮气的保护下, 加热速率为 10 K/min, 温度范围为室温至 700 ℃。

1.5 冷板切片金相组织观察

试验按照 GB/T 3246.1—2012《变形铝及铝合金制品组织检验方法》对冷板切片剖面的翅片区、焊接区、底板区开展光学金相分析, 显微镜型号为奥林巴斯 GX51。试验样品经过电火花线切割至适合尺寸, 利用热塑性树脂镶样, 采用水砂纸打磨至光滑无痕, 再抛光, 最后擦洗干净, 作为测试样品。

1.6 冷板切片 X 射线衍射分析

采用 PANalytical 的 X'pertPro X 射线多晶衍射仪对冷板切片不同位置进行物相分析研究。采用 Cu 靶, 加速电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描角度为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $5^\circ/\text{s}$ 。

1.7 冷板切片扫描电镜及能谱分析

对冷板试片表面和截面开展扫描电镜形貌分析和能谱分析, 电镜为 Zeiss Super 55vp, 能谱型号为 Oxford Ie350。

2 结果及分析

2.1 铝硅镁钎料 4004 的差异

2.1.1 钎料熔流现象差异

对两种不同铝硅镁箔 4004 的熔流现象展开了分析。升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 两种铝硅镁箔在高纯氮气保护气氛下的差热曲线如图 2 所示。两种钎料在低于 553 ℃ 时, 没有出现明显的熔融吸热峰, 钎料一直处于稳定的固相态。随着温度的升高, 逐渐出现较大的吸热峰, 钎料已由固相态开始向液相态转变, 进入固液共存区。在温度高于 604.2 ℃ 时, 吸热峰逐渐平滑, 熔融吸热过程结束。两种钎料均在 562~563 ℃、571~574 ℃ 共同存在两个明显的吸热峰, 表明固、液态共存区出现两个不同相的固-液转变, 分

别为 Mg_2Si 相和 Si 相。所不同的是, 铝硅镁箔 A 在 588.9 ℃ 还存在一个吸热峰, 对应的可能是 FeSi 相。

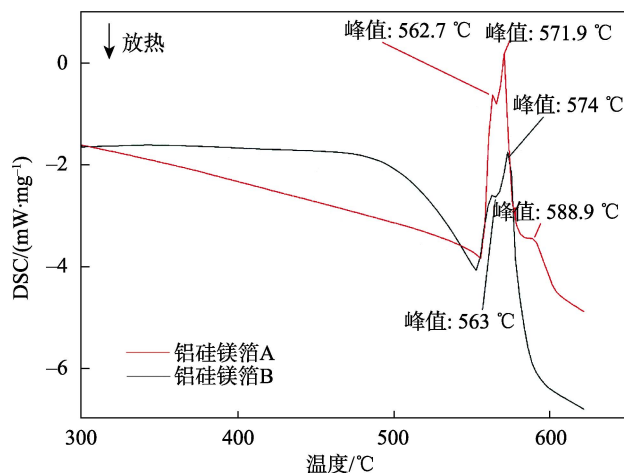


图 2 不同铝硅镁箔钎料 4004 的 DSC 曲线

2.1.2 钎料表面形貌及元素组成分析

两种钎料外表面 SEM 图像及 EDS 元素分析如图 3 所示。从外观上看, 两种钎料没有明显差异。利用 EDS 对其表面元素进行分析, 扫描面积为 $1\text{ mm} \times 0.75\text{ mm}$ 。可以看出, 两种钎料的主要元素组成为铝、硅、镁。铝硅镁箔 B 钎料中硅元素的质量分数约 13.29%, 铝硅镁箔 A 钎料中硅元素的质量分数约 10.99%, 前者比后者高出约 21%。镁元素含量未见明显不同。

2.2 相容性现象分析

将冷板与管路、接头、压力传感器组成密闭回路, 其中加注乙二醇冷却液, 以压力的变化表征冷板与乙二醇冷却液的相容性。单独的管路及接头材料 5A06 预先开展过与乙二醇冷却液静态浸泡试验, 在 1 年时间内, 没有发生产气现象。乙二醇冷却液在加注前, 在 2 kPa 低压条件下脱泡, 然后, 采用低压加注, 形成密闭回路。整个实验期间, 由烘箱控温, 温度稳定在 (40 ± 0.1) ℃。冷板回路在 40 ℃ 条件下压力随时间的变化曲线如图 4 所示, 可以看出, 充满乙二醇冷却液的冷板 B 的压力随着时间延长, 呈线性增长, 在近 3 个月时间范围内, 压力升高约 800 kPa。加注同一批乙二醇冷却的冷板 A 在同样温度条件下, 压力始终保持稳定, 压力未见明显增加。

试验后, 利用排水法收集冷板中的气体, 经检测, 主要为氢气。同时, 利用等离子体耦合发射光谱 (ICP) 对排出的乙二醇冷却液中腐蚀元素进行分析, 发现硅元素质量浓度增加 20 mg/L, 镁元素浓度增加 5 mg/L, 其余金属元素, 包括铝、铁、铜、锰等元素, 浓度未见明显变化。两种冷板的上下面板和翅片都是 3A21 铝合金, 翅片和面板以铝硅镁箔片 4004 为钎料, 采用真空焊接的方式焊接在一起。两种冷板的原材料除铝硅镁箔钎料 4004 外, 其余完全一致, 包括冷板焊

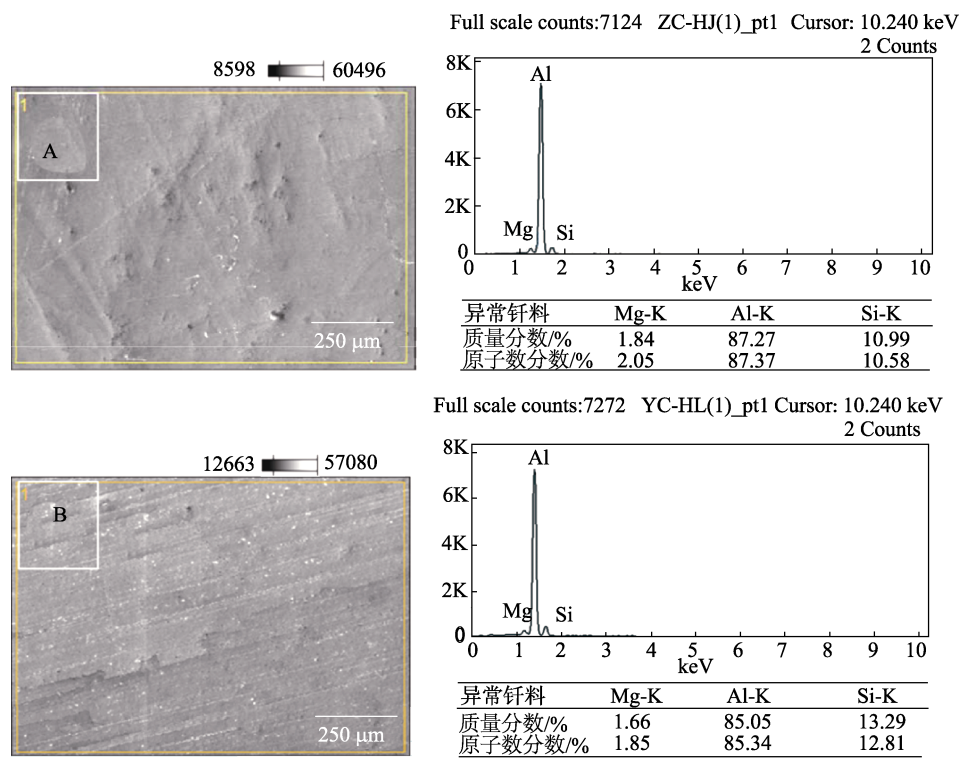


图 3 不同铝硅镁箔钎料表面 SEM 和 EDS 元素分析

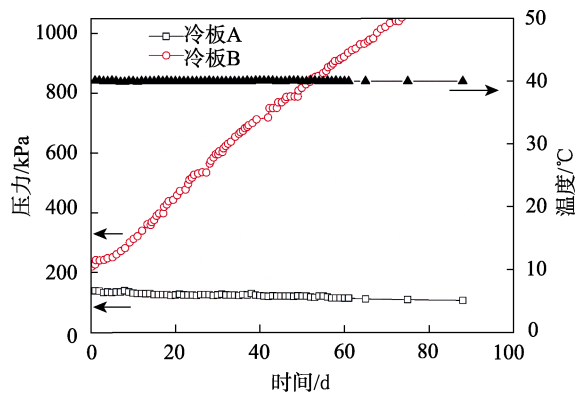


图 4 冷板与乙二醇冷却液 40 $^{\circ}\text{C}$ 密封试验压力温度曲线

接的人员、工艺等。按照 GB/T 3190《变形铝及铝合金化学成分》，铝合金 3A21 的化学组成含有少量的 Si 元素（0.6%）和 Mg 元素（0.05%），钎料 4004 含有大量的硅元素（9.0%~10.5%）和 Mg 元素（1.0%~2.0%）。

两种冷板在与乙二醇冷却液密闭压力试验中，压力升高现象以及试验后溶液中硅、镁元素浓度的差异主要与不同的钎料 4004 有关。二者牌号相同，主要的差异为钎料 4004 的生产厂家和厚度不同。冷板 A，钎料厚度为 0.15 mm；冷板 B，钎料厚度为 0.08 mm。下面将分别对钎料焊接后对冷板内部形貌、结构的差异进行对比。

2.3 冷板微观结构差异

由于原始钎料硅含量以及厚度不同，可能对冷板焊接后内部的结构产生影响。利用扫描电镜对冷板内

部微观结构进行比较。为了真实表征焊接后冷板内部结构的差异，对冷板进行手工剖切，剖切过程中保留完整的翅片、焊接区和母材区（3A21 铝合金面板）。

2.3.1 冷板切片表面形貌及元素分析

两种冷板切片 SEM 图像以及不同位置的 EDS 元素分析如图 5 所示。在同样的温度条件下，单独铝硅镁 4004 钎料重熔后制成的试片的 SEM 图像及 EDS 元素分析如图 6 所示。冷板切片是将冷板按照平行底板和垂直翅片的方向冲压剖切而成，保留了完整的母材和翅片及其焊接区。从图 5b 中可以明显看出，冷板 B 内部结构中，在底板区、翅片区以及焊接区的外表面比较粗糙。根据 EDS 元素分析，显示其分布大量的铝硅共晶相。其中，底板区外表面硅含量与单纯钎料重熔后的硅含量比较一致（如图 7 所示），主要原因是，冷板在焊接过程中，多余的钎料在翅片与底板区的重合部位发生了重熔而富集在一起。翅片区外表面硅含量比较高，约 10%（质量分数），远大于基底材料 3A21（1%）。这部分硅主要来自于 4004 钎料与基底材料的重熔产物。从图 5a 中可以看出，在冷板 A 内部结构中，底板区外表面硅含量与单独钎料重熔产物的硅含量一致，表面钎料在母材区表面发生重熔而富集在一起。与图 6 不同的是，翅片区外表面较为光滑。EDS 元素分析显示，翅片外表面上硅含量较少，约 1.07%，与基底材料 3A21 中硅含量接近。靠近底板区，硅含量逐渐增加，在焊接区，硅的质量分数为 5.92%，在底板区，为 18.07%。这表明冷板 A 中钎料在焊接过程中未与翅片发生共熔。

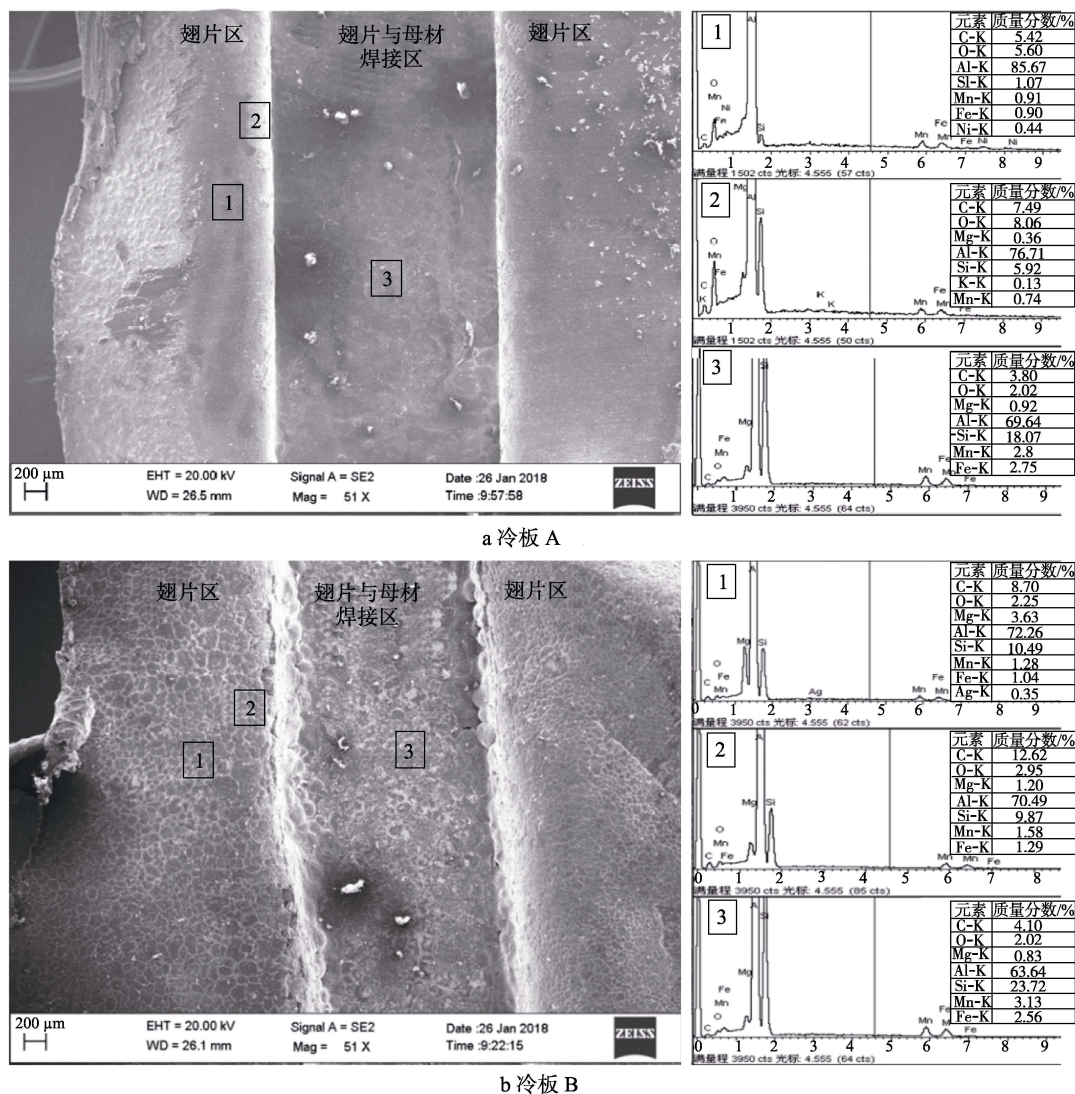


图5 切片外表面 SEM 图像及 EDS 元素分析

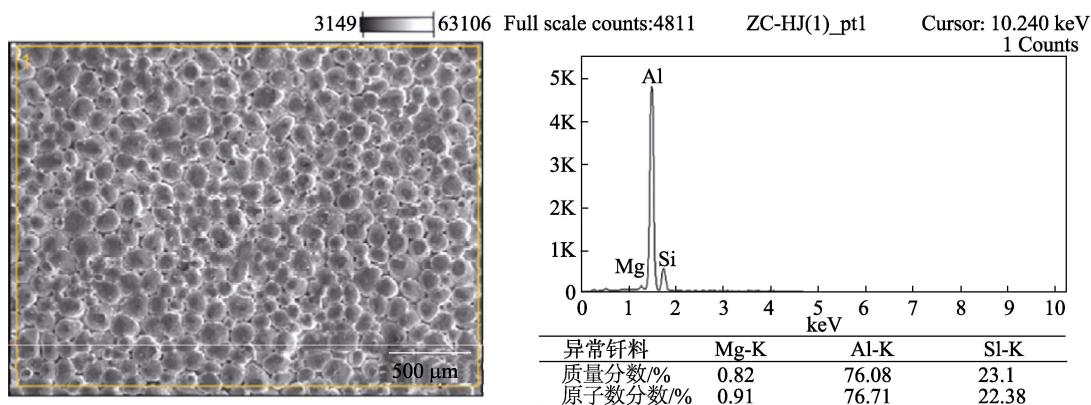


图6 铝硅镁箔 4004 钎料重熔后外表面 SEM 图像及 EDS 元素组成

两种冷板切片外表面元素分布如图 7 所示。可以看出,与图 5 的现象一致,冷板 A 的冷板翅片表面分布很少的硅元素,而冷板 B 焊接后翅片表面广泛均匀分布大量的硅元素。

2.3.2 冷板切片截面金相分析

两种冷板切片截面的金相图如图 8 所示,可以看出,铝硅共晶存在于焊接位、翅片表面位置,在基底母材区分布较少。不同的是,冷板 B 翅片的表面和内

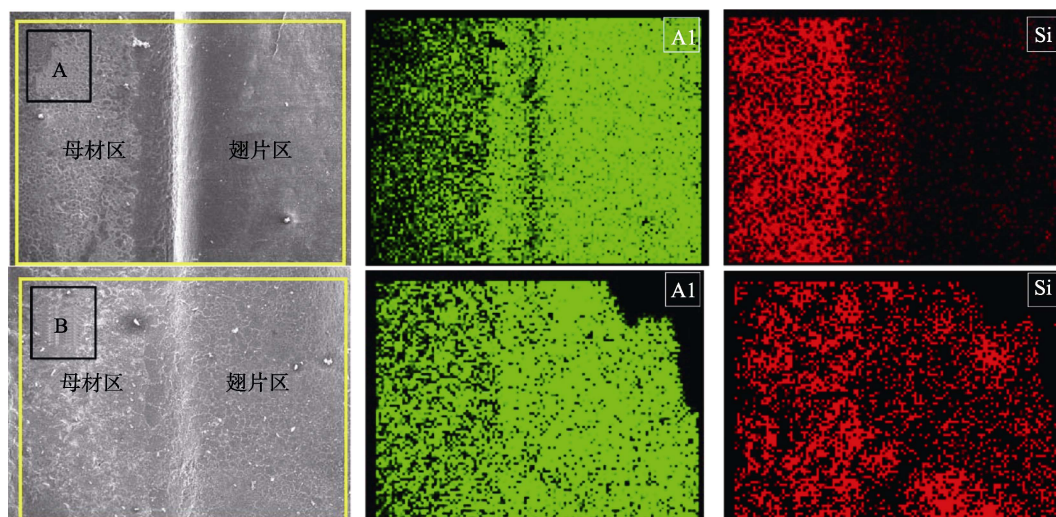


图 7 冷板切片外表面元素分布 (A. 冷板 A; B. 冷板 B)

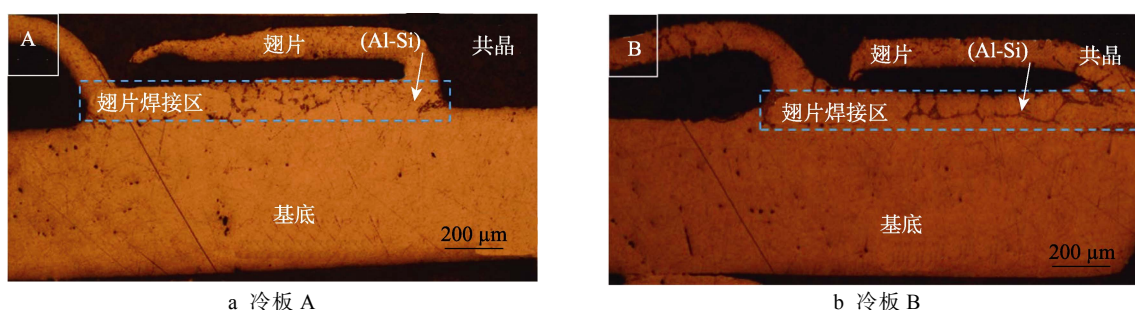


图 8 冷板切片剖面金相图

部分布了大量的铝硅共晶，而且铝硅共晶形成连续分布。冷板 A 焊接后，铝硅主要集中在与母材焊接位翅片表面，呈现离散分布，而在翅片其余位置分布很少。

2.3.3 冷板切片截面形貌及元素分析

两种冷板切片截面形貌及元素组成如图 9 所示，可以看出，冷板切片截面图上，底板基底内部几乎没有硅元素，与 3A21 铝合金硅元素一致。在焊接部位，二者均含有一定量的硅元素。在翅片部位上，冷板 A 硅元素很少，小于 0.7%，而冷板 B 翅片上硅元素含量与焊接部位含量相当，约 3.6%。

两种冷板切片在底板区、焊接区以及翅片区剖面的元素分布分别如图 10 和图 11 所示。从图 10 中可以看出，两种冷板切片底板上，基底母材区硅元素分布很少。由于钎料重熔，在该区域翅片外表面分布有大量的硅元素，但是两种冷板的硅元素分布形状不尽相同。冷板 A 切片母材外表面除了在焊接部位硅元素分布密集外，其余位置均呈现离散分布；而冷板 B 切片母材外表面的硅元素呈现不同程度的线性连续分布。从图 11 可以看出，冷板 A 切片焊接区分布有大量的铝硅共晶，而在翅片区仅在外表面见少量富集的铝硅共晶，在翅片内部铝硅共晶相分布很少；而冷板 B 切片在焊接区和翅片区表面和内部均见大量连

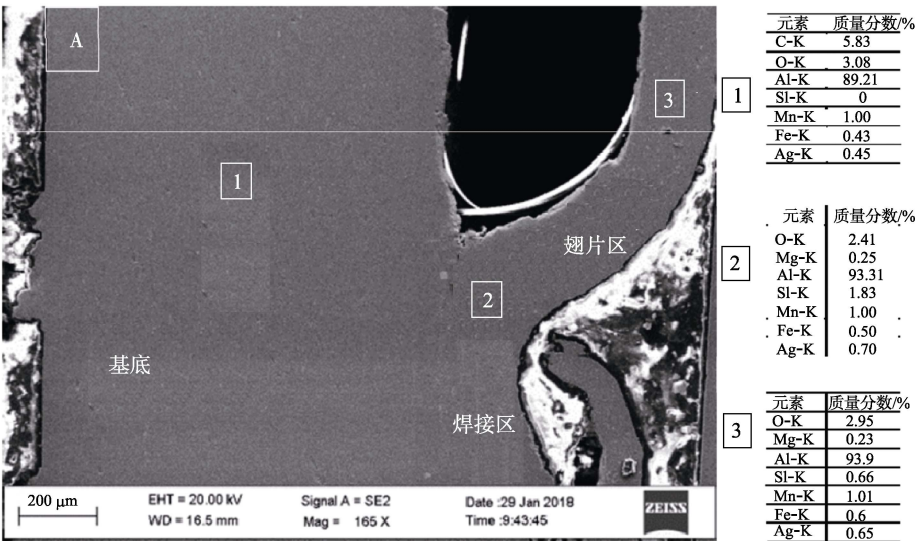
续分布铝硅共晶相。

根据上面的分析，由于铝硅镁 4004 钎料原材料厚度和硅含量的不同，导致真空焊接后冷板内部铝硅共晶相的分布和结构存在显著差异。正是这种结构差异，与乙二醇冷却液产生了化学反应，产生氢气，导致两种冷板在乙二醇冷却液的密闭浸泡试验中的压力升高现象不同。

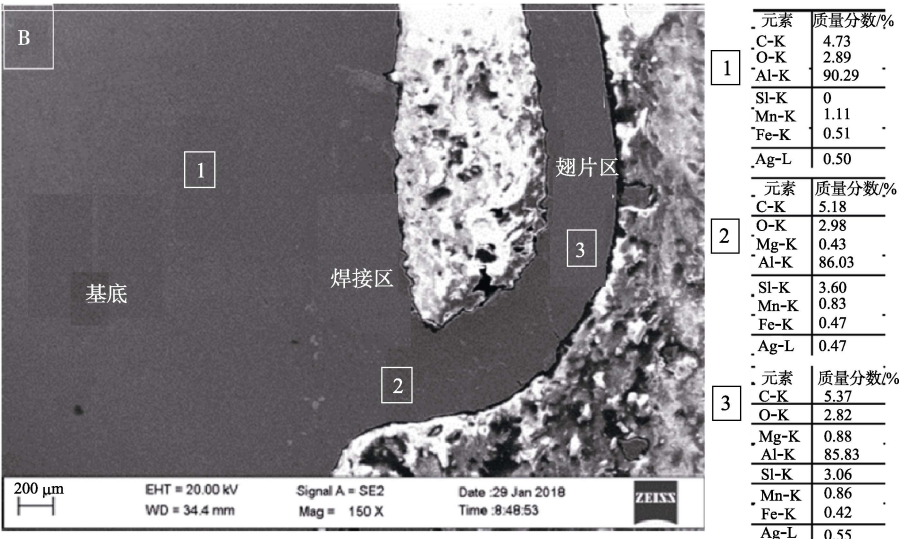
3 结论

以两种牌号相同而元素组成和厚度不同的铝硅镁箔 4004 为钎料，底板和翅片原材料 3A21、焊接工艺完全一致，焊接而成的冷板在与 pH=8.0~8.5 的硅酸盐体系的乙二醇冷却液 40 °C 密封试验中产生了显著不同的压力变化现象。铝硅镁箔钎料中硅元素的质量分数为 13.29% 时，真空焊接的冷板在硅酸盐体系乙二醇冷却液中，在 40 °C 条件下 3 个月内压力升高 800 kPa。铝硅镁箔钎料中，硅元素质量分数为 10.99% 的真空焊接的冷板在同样条件下，压力未见明显变化。

两种铝硅镁箔钎料硅元素差异导致了冷板内部微观结构的显著不同。冷板切片表面和截面形貌和元素分布显示，二者在焊接区和翅片铝硅共晶相分布规律不一样。前者硅元素广泛分布，且沿着晶界连续富



a 冷板 A



b 冷板 B

图9 冷板切片剖面 SEM 图像

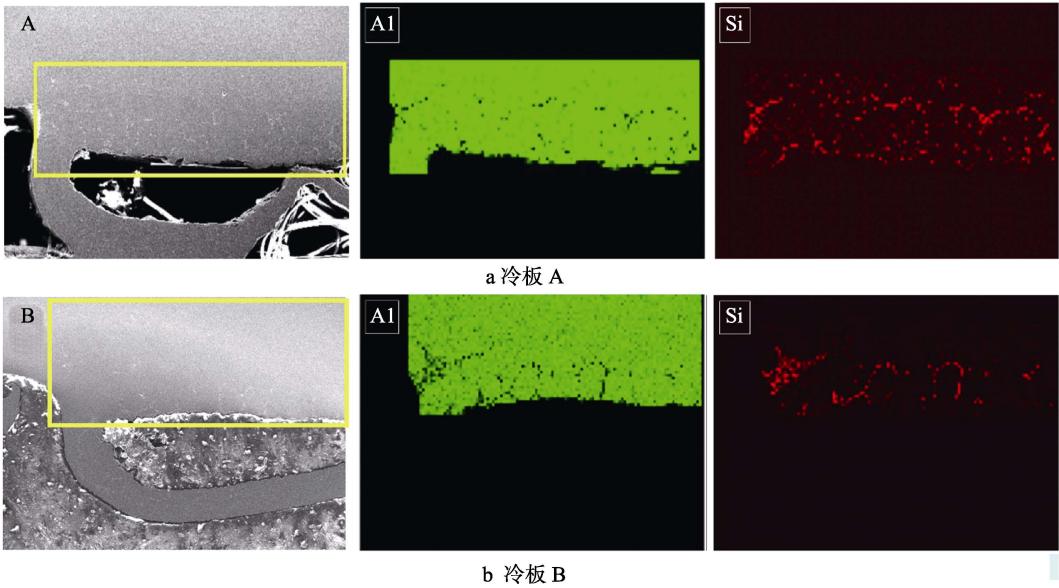


图10 冷板切片剖面元素分布

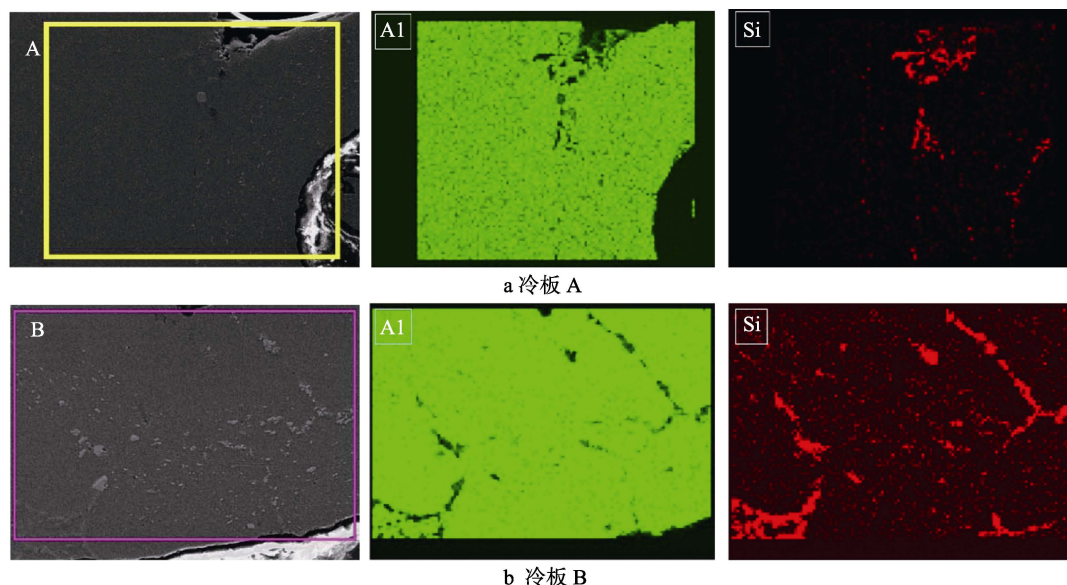


图 11 冷板切片焊接区和翅片区剖面元素分布

集,而后者硅元素含量较小,且分布比较离散。这种不同的硅元素偏析现象,可能导致冷板与乙二醇冷却液显著不同的产气和压力爬升现象。

在特殊使用环境下,尤其是对焊接厚薄比较敏感,或者对系统压力比较敏感的应用场合,要注意钎料的组成对冷板结构及其与介质相容性的影响。

参考文献:

- [1] 王兴国, 孙建波. 均质化退火对 3003/4004 复层铝合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(9): 67-71.
- [2] 彭志辉, 王皋, 甘卫平, 等. 4004 铝合金表面恒温氧化动力学研究[J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(5): 479-482.
- [3] WANG Li-ping, CAO Guo-jian, ZHANG Jian-jiao, et al, Effect of Combined Re-Ba-Sb Addition on Microstructure and Mechanical Properties of 4004 Aluminum Alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013(23): 2236-2242.
- [4] 曹国剑, 王丽萍, 郭二军. 固溶处理对 4004 铝合金组织与力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2013. 38(2): 95-98.
- [5] 李金霞. 4004 铝合金变质及热处理工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2010.
- [6] 张建交. 镧、铈、铈对 4004 铝合金变质效果研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2010.
- [7] 徐亮, 李琴. 硅酸钠对铝在氢氧化钠中缓蚀性能研究[J]. 江西化工, 2016(5): 106-108.
- [8] 李海华, 吴家全, 衣守志. 硅酸钠缓蚀剂的研究现状与展望[J]. 杭州化工, 2007(2): 17-19.
- [9] 柳秉毅, 孙瑜. 热处理对铝硅铸造合金组织与性能的影响[J]. 汽车技术, 2004(4): 34-36.
- [10] 曾斌. 过共晶铝硅合金变质及其变质机理的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2006.
- [11] 刘玉先, 肖莉美. Al-Si 合金共晶硅生长形态研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1995(6): 1-4.