

# 制备方法对氟铝酸钾成分和性能的影响

刘宏江<sup>1</sup>,曾燕<sup>1\*</sup>,李鹏<sup>1</sup>,李石敬敏<sup>2</sup>

(1. 广东省科学院中乌焊接研究所/广东省现代焊接技术重点实验室,广东广州 510650; 2. 华南理工大学前沿软物质学院,广东广州 510640)

**摘要:**为研究制备方法对氟铝酸钾成分及性能的影响,分别采用干磨法、水磨法、烧结法、熔融法和氢氟酸化合法制备氟铝酸钾,并运用XRD和DSC-TGA对5种不同方法制备的氟铝酸钾样品进行了分析。结果表明:熔融法和氢氟酸化合法相比于干磨法、水磨法和烧结法,他们的反应更完全、熔点最低,制备的氟铝酸钾高温组成相相同、品质相当;氢氟酸化合法相比于熔融法,生产原料价廉易得、生产工艺简单、生产成本较低,该法更适合在大规模生产中使用。

**关键词:**钎焊;铝钎剂;氟铝酸钾;熔融法;氢氟酸化合法

**中图分类号:**TG425.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-9981(2022)06-1030-05

**引文格式:**刘宏江,曾燕,李鹏,等. 制备方法对氟铝酸钾成分和性能的影响[J]. 材料研究与应用,2022,16(6):1030-1034.  
LIU Hongjiang, ZENG Yan, LI Peng, et al. Effects of the Preparation Methods on the Composition and Properties of Potassium Fluoroaluminate[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(6): 1030-1034.

铝及其合金,由于密度小、热导率和电导率高及价格廉等特性能,在军用、民用和工业领域中得到广泛应用。连接铝和铝、铝和其他异种金属的方法很多,冶金连接是其中最牢固、最可靠和最多被使用的方法<sup>[1]</sup>。钎焊属于冶金连接,是3种主要焊接方法之一,其历史悠久,具有不伤母材、连接精密、焊接强度高优点,被广泛使用在铝及其合金的相关连接中<sup>[2-3]</sup>。

铝及其合金较难被钎焊,主要是因为其表面有一层极为致密的氧化膜。并且由于铝的化学性质活泼,在有氧的环境下已被去除氧化膜的铝表面很容易重新被氧化,再次生成新的氧化膜覆盖<sup>[4-5]</sup>。铝表面的氧化膜若不能有效去除,将阻碍液态铝钎料在母材表面的润湿,从而影响钎焊效果<sup>[6]</sup>。去除铝表面的氧化膜可以用物理方法也可以用化学方法,在实际应用中常用化学方法,即通过铝钎剂进行去除<sup>[1]</sup>。铝钎剂可通过其成分中的主体阴离子进行分类,以氯离子为主的称氯化物钎剂、以氟离子为主的

称氟化物钎剂,也可以通过钎剂焊后的腐蚀情况进行分类,有腐蚀的称腐蚀性钎剂、没腐蚀的称无腐蚀钎剂,还可以通过软硬钎焊进行相应的分类,低于450℃的称软钎剂、高于450℃的称硬钎剂<sup>[1,7-9]</sup>。

氟铝酸钾既属于氟化物钎剂也属于无腐蚀钎剂和硬钎剂<sup>[1,10]</sup>,由于其熔液具有低粘度、低表面张力、高流动性,以及能有效去除铝表面的氧化膜等特性,在近现代铝钎焊工业中得到广泛地应用<sup>[11-12]</sup>。制备氟铝酸钾的方法有多种。本文通过XRD和DSC-TGA分析,比较、探讨了不同制备方法对氟铝酸钾成分及性能的影响,同时通过扫描电镜和激光粒度仪对粉状氟铝酸钾样品进行了表征分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验所用的试剂主要包括氟化铝(分析纯,上海

收稿日期:2022-10-10

基金项目:广州市科技计划项目(201907010023);国家重点研发计划项目(2020YFE0205300);广东省科学院发展专项资金项目资助项目(2020GDASYL-20200301001);广东省科技计划项目(2022B1212050001)

作者简介:刘宏江(1971-),男,湖北潜江人,硕士,教授级高工,主要研究方向为焊接材料、焊接工艺,E-mail:liuhj@gwi.gd.cn。

通信作者:曾燕(1973-),女,贵州贵阳人,硕士,教授级高工,主要研究方向为焊接材料,E-mail:zengy@gwi.gd.cn。

阿拉丁有限公司)、氟化钾(分析纯,上海迈瑞尔有限公司)、氢氟酸(分析纯,广州化学试剂厂)、氢氧化铝(分析纯,广州化学试剂厂)、碳酸钾(分析纯,广州化学试剂厂),以及去离子水。

## 1.2 仪器

实验所用的仪器主要包括:SARTORIUS AG BT224分析电子天平及其相配套的称量瓶和干燥器,METTLER TOLEDO HE83卤素水份测定仪,国产FA101实验室防腐烘箱,SG2-3-10系实验用坩埚式电阻炉,SmartLab III X射线衍射仪,耐驰STA409PC型差示扫描热分析仪,NOVA NANO SEM 450扫描电镜,Mastersizer 3000激光粒度仪。

## 1.3 实验方法

分别采用5种不同的方法,即干磨法、水磨法、烧结法、熔融法、氢氟酸化合法,制备氟铝酸钾。

### 1.3.1 原料的选择

干磨法、水磨法、烧结法和熔融法,均选用无水的 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 为原料进行制备,其中 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 的质量比为54.7:45.3;氢氟酸化合法以氢氟酸、氢氧化铝和碳酸钾为原料进行制备,其中Al、K、F元素含量与上述4种方法一样,而氢氟酸(浓度40%)、氢氧化铝和碳酸钾的质量比为56.7:21.0:22.3。

### 1.3.2 制备方法

干磨法,将给定比例的 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 放入研钵中研磨混匀,粉碎,过孔径0.15 mm的筛子。水磨法,将给定比例的 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 放入研钵中,加入适量的水进行研磨,之后将研磨混合液在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,粉碎,过孔径0.15 mm的筛子。烧结法<sup>[1]</sup>,将给定比例的 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 放入研钵中研磨混匀,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结1h,然后取出冷却,粉碎,过孔径0.15 mm的筛子。熔融法,将给定比例的 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 放入研钵中研磨混匀,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融1h,然后取出冷却,粉碎,过孔径0.15 mm的筛子。氢氟酸化合法<sup>[13-14]</sup>,先用过量氢氟酸和氢氧化铝反应,再加入碳酸钾继续反应,整个过程中需不断搅拌以确保反应完全,控制终点 $\text{PH}=4-6$ ,然后将反应沉淀液在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干,粉碎,过孔径0.15 mm的筛子。

## 1.4 物相、熔化温度及表征

利用SmartLab III X射线衍射仪,对所制备的氟铝酸钾样品进行XRD分析<sup>[15]</sup>。仪器相关参数为电压40 kV、电流40 mA、扫描速度 $10\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 、步长 $0.01\text{ }^\circ$ 、检测角度范围 $20-75\text{ }^\circ$ 。

利用耐驰STA409PC型差示扫描热分析仪,对所制备的氟铝酸钾样品进行DSC-TGA分析<sup>[16]</sup>。保

护气体为高纯氮气,测试温度范围为室温至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,坩埚材质为三氧化二铝。

利用Nova Nano SEM 450扫描电镜和Mastersizer 3000激光粒度仪,对所制备的粉状氟铝酸钾样品进行扫描电镜和激光粒度仪分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相结果分析

对5种方法制备的氟铝酸钾样品进行XRD分析,其结果如图1所示。

从图1可见:采用干磨法制备的样品,其物相组成除 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 外还有 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,这表明 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 没有发生化学反应,而 $\text{KF}$ 在研磨过程中部分发生吸潮,所以出现 $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产物;采用水磨法制备的样品,其中只有少部分 $\text{AlF}_3$ 与 $\text{KF}$ 发生化学反应而生成 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ , $\text{AlF}_3$ 残留较多;采用烧结法制备的样品,其中大部分 $\text{AlF}_3$ 与 $\text{KF}$ 发生化学反应而生成 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ 和 $\text{KAlF}_4$ , $\text{AlF}_3$ 残留较少;采用熔融法制备的样品,其中 $\text{AlF}_3$ 与 $\text{KF}$ 全部发生化学反应,生成 $\text{KAlF}_4$ 、 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ 和 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ , $\text{AlF}_3$ 没有残留;采用氢氟酸化合法制备的样品,氢氟酸、氢氧化铝和碳酸钾完全发生反应,没有反应物残留。综上所述,用原料 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 制备氟铝酸钾时,必须具备一定的反应温度,温度越高反应越完全。

水磨法和烧结法的残留物为 $\text{AlF}_3$ ,而不是 $\text{KF}$ ,这是因为 $\text{KF}$ 的化学活性高于 $\text{AlF}_3$ 所致。在 $\text{AlF}_3$ 和 $\text{KF}$ 反应的过程中 $\text{KF}$ 会优先反应完,首先 $\text{KF} + \text{AlF}_3 \rightarrow \text{KAlF}_4$ ,然后 $2\text{KF} + \text{KAlF}_4 \rightarrow \text{K}_3\text{AlF}_6$ 。熔融法相对烧结法多出物相 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ,这是因为熔融法是烧结法在不断升温中的延续,将烧结法未反应完的反应物继续反应所致。在升温的条件下,烧结法中未反应的 $\text{AlF}_3$ 会和含量最多的 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ 继续发生反应而生成 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ,即 $\text{AlF}_3 + 2\text{K}_3\text{AlF}_6 \rightarrow 3\text{K}_2\text{AlF}_5$ 。熔融法和氢氟酸化合法都属完全反应,产物的主相均为 $\text{KAlF}_4$ ,但两者也存在明显区别:熔融法产物中的是 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ 相,而氢氟酸化合法的是 $\text{K}_2\text{AlF}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 相,这是因为熔融法没有水的介入,而氢氟酸化合法有水的介入;熔融法产物中有 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ 相,而氢氟酸化合法没有该相,这是因为制备温度不同造成的,熔融法为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ,而氢氟酸化合法为 $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,根据 $\text{KF}-\text{AlF}_3$ 系相图<sup>[1,17]</sup>,产物中的 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ 相在 $505\text{ }^\circ\text{C}$ 时会部分分解为 $\text{KAlF}_4$ 和 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,即 $2\text{K}_2\text{AlF}_5 \rightleftharpoons \text{KAlF}_4 + \text{K}_3\text{AlF}_6$ 。

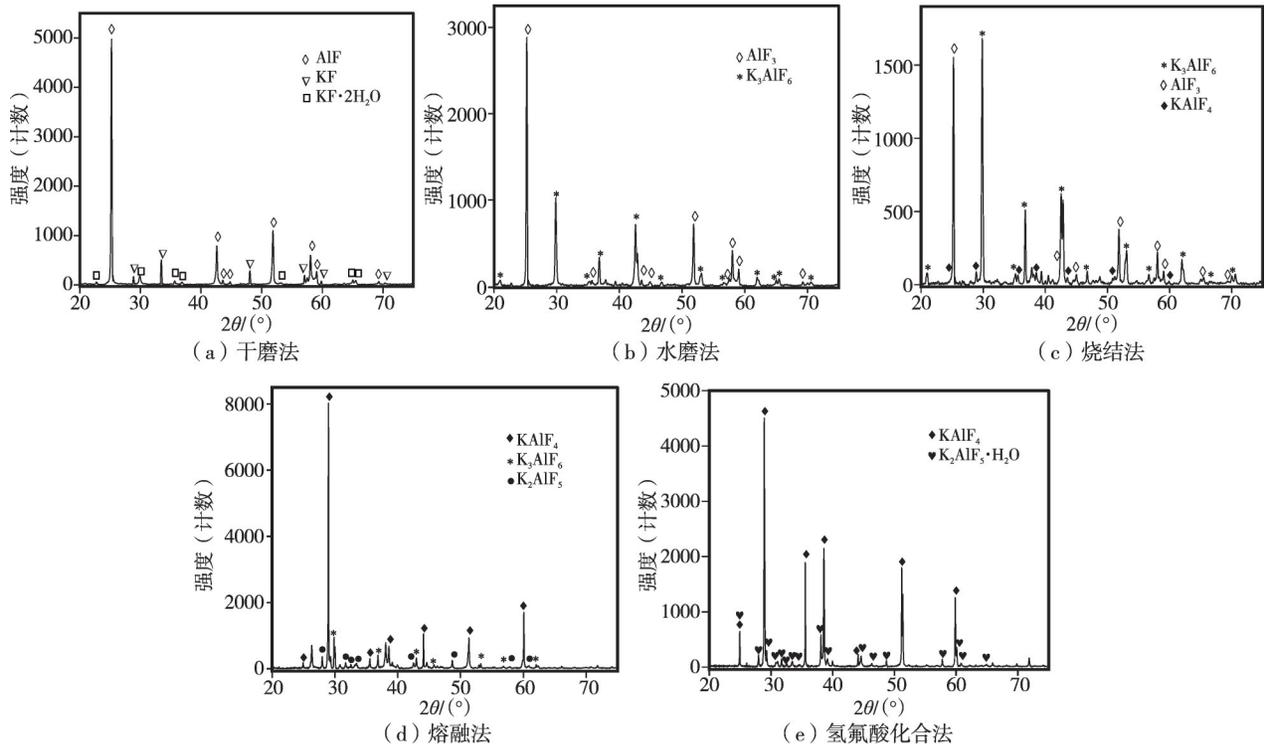


图1 不同制备方法样品的物相分析结果

Figure 1 Phase analysis results of samples prepared by different preparation methods

2.2 熔化温度结果分析

对5种方法制备的氟铝酸钾样品进行DSC-

TGA分析,其结果如图2所示,从图2可见:采用干磨法和水磨法制备的样品,均在温度90℃左右处存

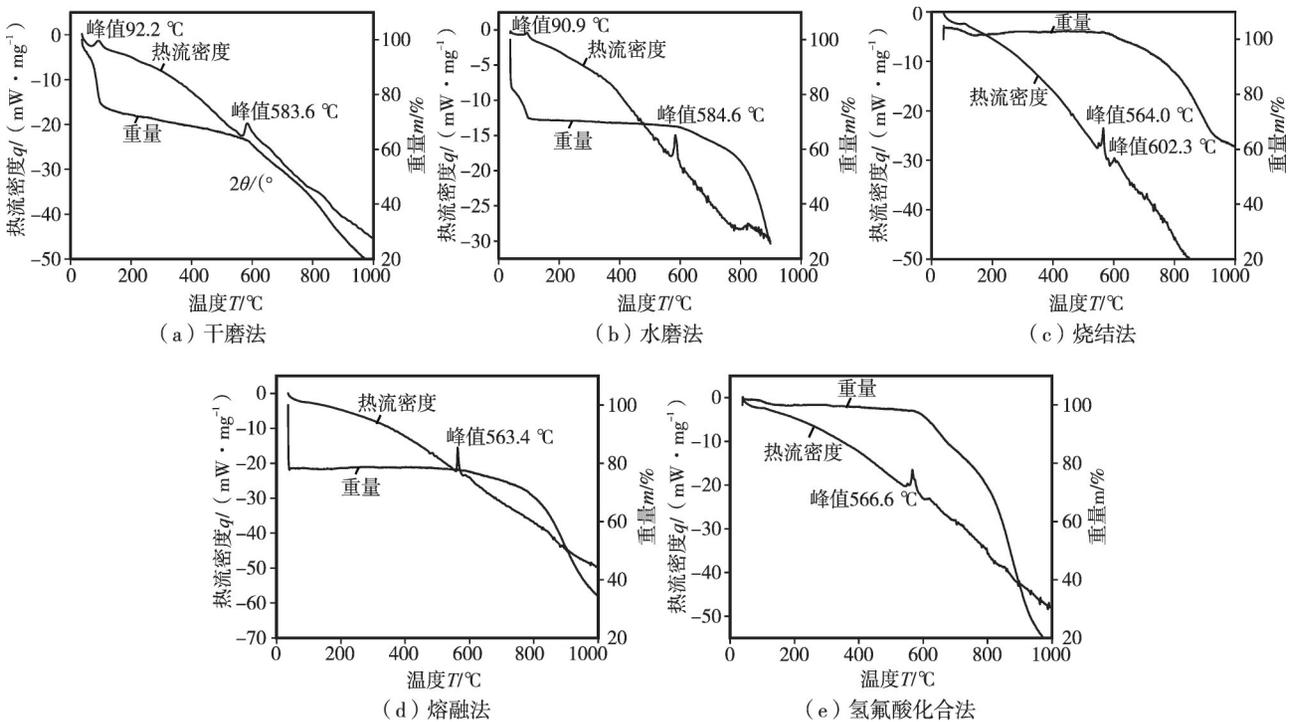


图2 不同制备方法样品的DSC-TGA分析结果

Figure2 DSC-TGA analysis results of samples prepared by different preparation methods

在一个峰,这是因为残留物存在水相成分所致,而在584℃左右处都有一个跳跃,这是因为在DSC分析升温过程中 $\text{AlF}_3$ 和KF发生化学反应所致;用 $\text{AlF}_3$ 和KF原料制备氟铝酸钾样品时,采用干磨法和水磨法制备的产物熔点最高约为584℃,熔融法制备的产物熔点最低为563.4℃,而烧结法介于二者之间有两个峰,一个强峰在564.0℃、一个弱峰在602.3℃处,这是因为熔点与反应程度相关,反应完全度越高熔点越低;氢氟酸化合法的产物熔点为566.6℃,这是因为氢氟酸化合法也是完全反应。

### 2.3 结果与讨论

干磨法、水磨法和烧结法均存在未反应的 $\text{AlF}_3$ ,产物熔点较高。熔融法和氢氟酸化合法的反应物反应完全、没有残留,虽然二者产物的物相组成不同,但熔点接近,这是因为二者有共同的物相 $\text{K}_2\text{AlF}_5$ ,而他在505℃时可部分分解为 $\text{KAlF}_4$ 和 $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,从而让氢氟酸化合法在熔点温度下存在

$\text{K}_3\text{AlF}_6$ 相,变得和熔融法的物相组成相同;氢氟酸化合法的产物熔点略高熔融法3.2℃,这是因为氢氟酸化合法中的 $\text{K}_2\text{AlF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 相在DSC分析的升温过程中吸热失去结晶水所致。

氟铝酸钾的钎剂助焊性能只在熔化条件下会体现出来,综上所述可认为氢氟酸化合法和熔融法制备的氟铝酸钾品质相当,由于氢氟酸、氢氧化铝和碳酸钾比 $\text{AlF}_3$ 和KF更便宜、更易得,氢氟酸化合法的能耗更少、更容易粉碎,表明氢氟酸化合法比熔融法更适合规模化生产。

### 3 氟铝酸钾样品的形貌特征及粒度分布

利用扫描电镜和激光粒度仪,对氢氟酸化合法制备的粉状氟铝酸钾样品进行表征分析,结果如图3和图4所示。

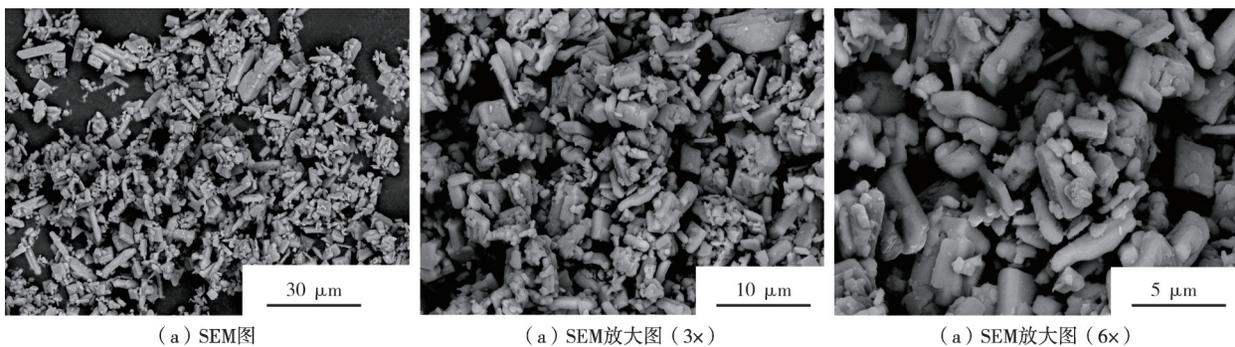


图3 粉状氟铝酸钾样品的不同尺寸扫描电镜图

Figure 3 SEM images of powdered potassium fluoroaluminate samples of different sizes

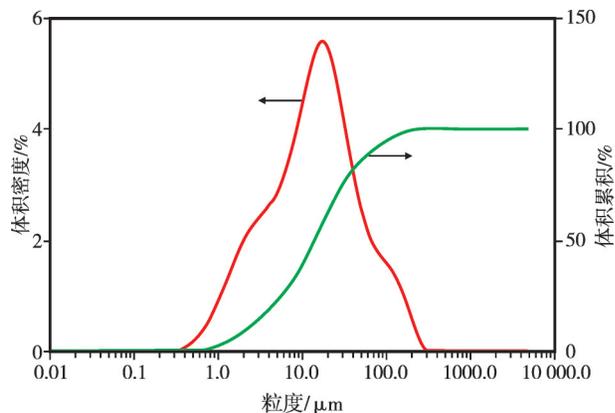


图4 粉状氟铝酸钾样品的粒度分布曲线

Figure 4 Particle size distribution curve of powdered potassium fluoroaluminate sample

从图3和图4可见:粉状氟铝酸钾的形状呈不规则,这是因其通过化学反应生成所致;粉状氟铝酸钾的粒度呈正态分布, $D_v(50)=11.6\ \mu\text{m}$ ,这可通过制粉工艺进行控制和实现,这样的粒度分布能有效发挥氟铝酸钾作为钎剂去除铝表面氧化膜的性能。

### 4 结论

(1)干磨法、水磨法和烧结法,反应未完全,产物熔点较高;熔融法和氢氟酸化合法,反应完全,产物熔点较低。

(2)熔融法和氢氟酸化合法产物的相组成在常温下不同,但在熔点温度下的物相组成相同,两者的熔点接近,制备出的氟铝酸钾品质相当。

(3)氢氟酸化合法相对熔融法,生产原料价廉易

得、生产工艺简单、生产成本较低,在大规模生产中推荐使用氢氟酸化合法。

#### 参考文献:

- [1] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社,2018.
- [2] 朱艳,赵霞,钱兵羽. 钎焊[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.
- [3] 牛志伟,黄继华,许方钊,等. 铝及铝合金钎焊用硬钎料的研究现状与展望[J]. 中国有色金属学报,2016,26(1):77-87.
- [4] 范百震. 新型铝用钎剂的研制及其去膜机理研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2014.
- [5] 金霞,杨昌进,刘保祥. 铝及铝合金用钎剂的发展现状和趋势[J]. 电子工艺技术,2008,29(2):112-114.
- [6] 刘宏江,徐洪锋,曾燕,等. 粉状铝基钎料的高频钎焊工艺研究[J]. 金属材料与冶金工程,2012,40(2):24-27.
- [7] 钱海东,高海燕,王俊,等. 铝用钎剂研究现状及展望[J]. 材料导报,2007,21(12):76-78.
- [8] 张枝森,何柏林. AZ31B镁合金钎焊材料研究现状与进展[J]. 热加工工艺,2016,45(15):10-14.
- [9] 吕晓春,孙晓梅,宋北. 钎焊材料行业发展与标准化需求[J]. 机械制造文摘(焊接分册),2019(3):13-17.
- [10] 张韵慧,尹淑梅,张则牲,等. 氟铝酸钾共晶铝钎剂的研究[J]. 化学工业与工程,2004,21(3):231-234.
- [11] 张启运,曹洁.  $KAlF_4$ 熔液结构的推断[J]. 化学学报,1995,53:765-768.
- [12] 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):153-157.
- [13] 陈海燕,赖振民,陈子良等. 氟铝酸铯铝钎剂制备和活性成分的研究[J]. 热加工工艺,2018,47(19):213-216.
- [14] 陈荣,吴根华,张启运.  $KAlF_4$ 化合物的合成[J]. 无机化学学报,2000,16(3):531-533.
- [15] 潘峰,王英华,陈超. X射线衍射技术[M]. 北京:化学工业出版社,2016.
- [16] 丁延伟. 热分析基础[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2021.
- [17] CHEN R, WU G, ZHANG Q. Phase diagram of the system  $KF-AlF_3$ [J]. J Am Ceram Soc,2000,83(12):3196.

## Effects of the Preparation Methods on the Composition and Properties of Potassium Fluoroaluminate

LIU Hongjiang<sup>1</sup>, ZENG Yan<sup>1\*</sup>, LI Peng<sup>1</sup>, LI Shijingmin<sup>2</sup>

(1. China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences/Guangdong Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Guangzhou 510650, China; 2. School of Emergent Soft Matter, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In order to investigate the effects of different preparation methods on composition and properties of potassium fluoroaluminate, samples of potassium fluoroaluminate prepared by five different methods were tested and analyzed using X-ray diffraction (XRD) and DSC-TGA in this paper. The results show that the melting method and the hydrofluoric acid chemical synthesis method have the advantages of complete reaction, the lowest melting point and the same high temperature composition phase compared to the dry grinding, water grinding method and sintering methods, and the quality of the prepared potassium fluoroaluminate is comparable. Compared to the melting method, hydrofluoric acid chemical synthesis method is suitable for large-scale production due to the availability of the inexpensive raw materials, simple production process and lower production costs.

**Keywords:** brazing; aluminium brazing flux; potassium fluoroaluminate; melting method; hydrofluoric acid chemical synthesis method

(学术编辑:黎小辉)