

耐腐蚀性镍基钎带钎料钎焊不锈钢接头性能

李云月¹, 粟卓新¹, 李红¹, Jacek Senkara², 庄鸿寿³

(1. 北京工业大学, 北京 100124; 2. 华沙理工大学, 波兰 999038; 3. 北京航空航天大学, 北京 100191)

摘要: 采用新型耐腐蚀性镍基钎带钎料 BNi685 对 316L 不锈钢进行真空钎焊, 研究了钎焊间隙对钎缝组织及力学性能的影响, 对比了新型 BNi685 钎料钎焊接头与商用 BNi2 钎料, BNi685 膏状钎焊接头的耐腐蚀性。结果表明, 随着钎焊间隙的增加, 钎焊接头的抗拉强度逐渐降低, 钎缝中心的显微硬度增加。钎焊间隙为 50 μm 时, 接头平均抗拉强度为 244 MPa, 钎缝组织主要由 Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}, CrNiP, Cr₃P, Ni₅Cr₃Si 相组成。随着钎焊间隙增加, 钎缝中心的 CrNiP, Cr₃, Ni₅Cr₃Si 相增多, Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36} 相减少。BNi685 钎料钎焊接头的耐腐蚀性优于 BNi2 和 BNi685 膏状钎料钎焊接头, 在 EGR 冷却器制造领域具有较大的应用潜力。

关键词: 真空钎焊; 镍基钎料; 钎焊间隙; 耐腐蚀性

中图分类号: TG 454 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.2019400231

0 序言

随着汽车产量的增加及人们环保意识的增强, 汽车尾气排放对环境的污染问题引起了人们的关注, 汽车尾气净化处理将会是未来的发展趋势, 废气再循环(EGR)技术可以有效的满足这一要求。EGR 冷却器是柴油发动机所用的热交换器, 通过将一部分废气在 EGR 冷却器中进行冷却, 并循环回到汽缸内, 从而有效的降低汽车尾气排放的污染物中氮氧化物(NOX)和微粒(PM)含量, 已经成为汽车上不可缺少的重要部件之一^[1-3]。EGR 冷却器需要采用整体均匀加热, 要求热变形小。由于钎焊加热温度一般远低于母材的熔点, 因而对母材的物理化学性能通常没有明显的不利影响, 钎焊温度低, 容易保持焊件的尺寸精度, 所以钎焊是最合适的选择^[4-6]。EGR 冷却器在特殊的工作环境下需要具有高的强度、较高的耐腐蚀性和抗氧化性, 钎料性能的优劣是该钎焊结构能否成功应用于高温、腐蚀等恶劣环境的关键^[7-8], 这是目前钎料生产企业要考虑的重要方面。

文中对一种新型抗腐蚀性镍基钎带钎料 BNi685 钎焊 316L 不锈钢的组织和力学性能以及耐腐蚀性研究, 并与工业上常用的镍基钎料 BNi2,

BNi685 膏状钎料进行耐腐蚀性对比。

1 试验方法

试验用新型抗腐蚀性镍基钎带 BNi685 钎料和 BNi2 钎料的成分如表 1 所示。图 1 所示为 BNi685 钎料的 DSC 曲线。试验用母材为 316L 不锈钢圆棒, 尺寸为 $\phi 18 \text{ mm} \times 55 \text{ mm}$ 。圆棒采用对接接头形式, 填充钎料后用卡具激光定位焊接, 再在 VDW30 型真空扩散焊炉中进行钎焊试验。保温时间设为 15 min。钎缝预制间隙分别设为 50, 100, 150 μm, 钎焊工艺曲线如图 2 所示。钎焊接头的形状最小尺寸如图 3 所示。钎焊后, 按照 ISO 783—1999 和 ISO 5187—1985 标准, 将接头试样加工为标准拉伸试样, 尺寸如图 3a 所示。采用 T 形接头测试其耐腐蚀性, 接头形式及尺寸如图 3b 所示。

表 1 钎料的化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of filler metals

钎料	Cr	Ni	Si	P	B
BNi685	29	余量	4	6	—
BNi2	7	余量	4	—	3

室温抗拉强度试验在北工大材料力学实验室进行, 按照 GB/T 228—2002: 金属材料室温拉伸试验进行加载, 加载速率为 0.1 mm/min; 腐蚀试验根据 VDA230-214-2010^[9] K1.2 标准配置腐蚀溶液, 腐

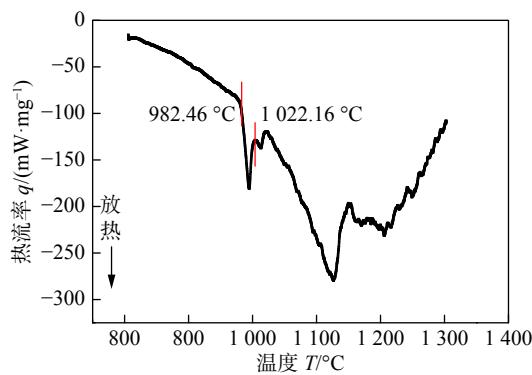


图1 BNi685 箔带钎料 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curve of BNi685 foil filler metal

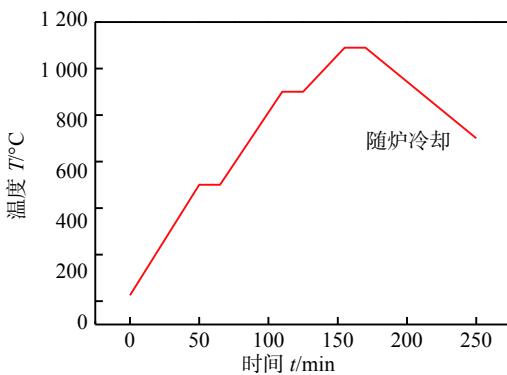


图2 真空钎焊工艺曲线
Fig. 2 Process schematic of vacuum brazing

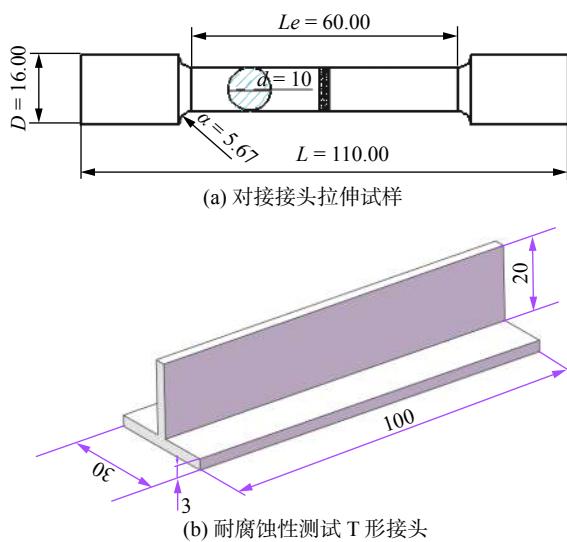


图3 钎焊接头的形状和尺寸 (mm)
Fig. 3 The shape and size of brazed joint

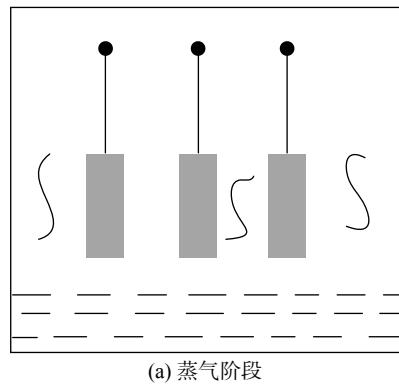
蚀液成分为 3.4 mL 65% 硝酸, 1.4 mL 97% 硫酸加 1 650 mg NaCl 后配制成 1 000 mL 腐蚀液, 腐蚀试验按照表2 及图4 所示进行 6 周。

采用德国 ZEISS SUPRA55 型场发射扫描电镜

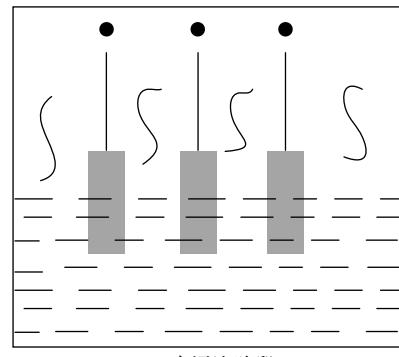
表2 VDA 标准试验过程

Table 2 VDA standard test procedure

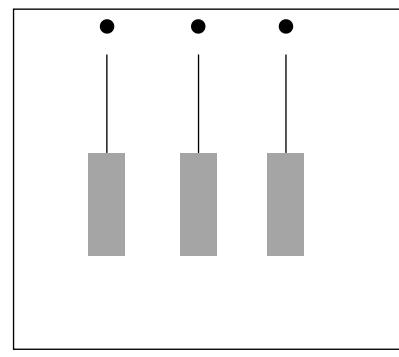
试验周期(6周,一周一循环)		
第1天	400 ℃	保温5 h
		蒸气阶段16 h
第2天~第7天	80 ℃	半浸泡阶段6 h
		干燥阶段2 h



(a) 蒸气阶段



(b) 半浸泡阶段



(c) 干燥阶段

图4 VDA 标准示意图

Fig. 4 VDA standard schematic

观察微观形貌, 使用背散射电子成像技术观察钎缝组织形貌, 使用能谱分析仪 (EDS) 对微观组织特性区域进行元素组成及含量的检测分析; 使用日本岛津 SHIMADZU XRD-7000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对截面的断口形貌进行物相分析。

2 试验结果与讨论

2.1 钎焊间隙对钎焊接头性能的影响

所有的钎焊接头试样均从钎缝处断开, 图 5 所示是不同钎缝间隙下钎焊接头的抗拉强度。钎缝间隙一定程度上影响了钎焊接头的抗拉强度, 间隙控制在 50 μm 时, 接头的平均抗拉强度最高, 为 244 MPa。间隙增大到 100 μm 时, 接头的抗拉强度明显下降, 为 207 MPa, 而间隙增大到 150 μm 时, 接头的抗拉强度变化不明显。图 6 是不同钎焊间隙的钎焊接头拉伸断口的 SEM 形貌。从图中可以发现, 三种间隙的钎焊接头断裂方式均为脆性断裂。随着钎焊间隙的增加断口变得越来越起伏, 钎焊间隙为 50 μm 时, 断口表面比较平坦, 为 150 μm 时有明显的阶梯状。

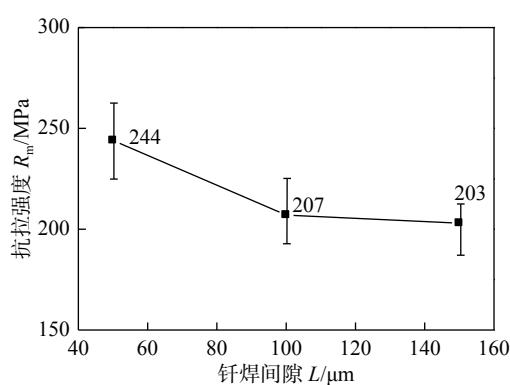


图 5 不同钎焊间隙下钎焊接头的抗拉强度

Fig. 5 Tensile strength of brazed joints with different brazing clearances

2.1.2 钎焊间隙对钎焊接头显微硬度的影响

图 7 是不同钎焊间隙下钎焊接头的硬度分布。由图可得, 三种间隙中, 间隙为 50 μm 的硬度值在 600 HV 左右, 间隙为 100 和 150 μm 的硬度值在 800 HV 左右。主要原因是钎缝间隙为 100 和 150 μm 时, 钎缝中的韧性相减少, 脆性相增多, 因此, 钎缝间隙为 100 和 150 μm 时钎缝中心的显微硬度值大于钎缝间隙为 50 μm 时的显微硬度值。从钎缝中心向母材方向, 显微硬度值逐渐降低。说明钎缝中心处生成了大量的脆性相, 因此增加了钎缝中心的显微硬度值。

2.1.3 钎焊间隙对接头组织的影响

钎料的钎缝组织与钎焊间隙密切相关。在一定的钎焊参数下(钎焊温度, 保温时间, 焊后扩散处理

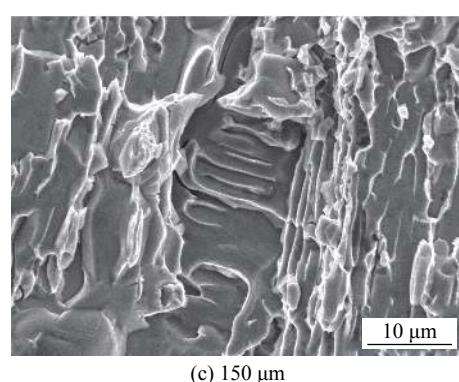
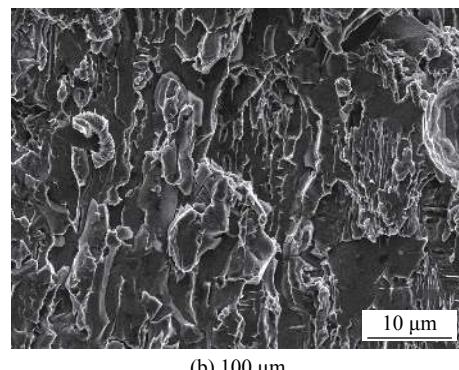
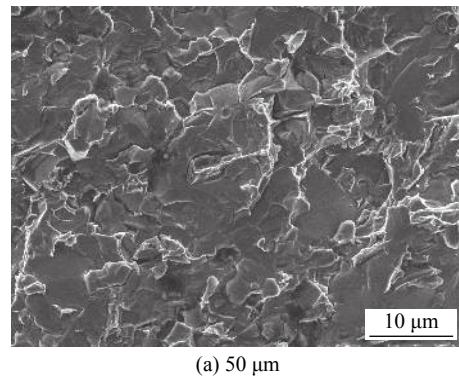


图 6 不同钎焊间隙钎焊接头拉伸断口 SEM 形貌

Fig. 6 SEM topography of tensile fracture of brazed joints with different brazing clearances

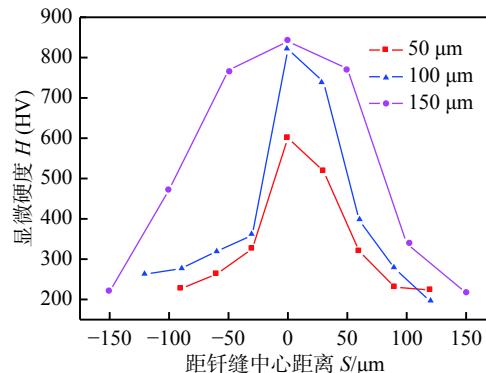


图 7 不同钎焊间隙下钎焊接头的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of brazed joints with different brazing clearances

等), 当钎焊间隙较小时, 钎缝中会出现塑性较好的

固溶体组织,当钎焊间隙过大时,钎缝中会出现低熔点共晶物及金属间化合物,这对钎焊接头的力学性能有重要影响。

图8是不同钎焊间隙下接头的微观组织。从图中可以看出,接头界面具有良好的冶金结合,钎缝中没有裂纹、气孔等缺陷。随着钎焊间隙从50 μm增加到150 μm钎焊接头的钎缝宽度也随之增加。钎焊间隙为50 μm时,浅灰色组织分布在钎缝中心的两端,钎缝中心由深灰色网状组织以及黑色块状组织组成。随着钎焊间隙增大到150 μm,浅灰色相分布减少,深灰色网状组织以及黑色块状组织增多,且分散在整个钎缝中,同时浅灰色相也均匀分布在整个钎缝中。为了进一步确定钎焊接头各区域的成分,对钎焊间隙为50 μm的钎缝组织各特征点进行ESD能谱分析及沿垂直接头方向做线扫描,其结果如图9和表3所示。从图9a可以看出钎缝中心的钎料各个组分逐渐增多,铁元素逐渐减少,但是在钎缝中心铁元素依然存在,这是由于钎料与母材中的铁进行了互扩散反应。黑色块状组织A主要由Cr和P元素组成,说明此处的Cr和P元素在冷却过程中还没来得及扩散就凝固了,导致生成了富铬的Cr₃P金属间化合物相。由Fe-Cr相图^[10]可知,铬含量超过20%时,在500~800 °C时会出现σ相,σ相会使金属发生脆化。B,C两点的成分为深灰色网状结构中心和边缘的特征点,两点中铬元素含量与A点处比明显下降,镍元素含量上升为56.76%与44.1%,磷元素和铁元素含量也升高,由相图可知,P,Si能与Ni, Cr形成低熔点共晶,形成NiCrP, NiCrSi金属间化合物相。D点为浅灰色组织处特征点,D点的主要成分为Fe, Ni, Cr,可以发现D点的Fe成分远高于其它几点,说明钎缝在凝固

过程中与母材之间发生了互扩散反应,但是由于冷

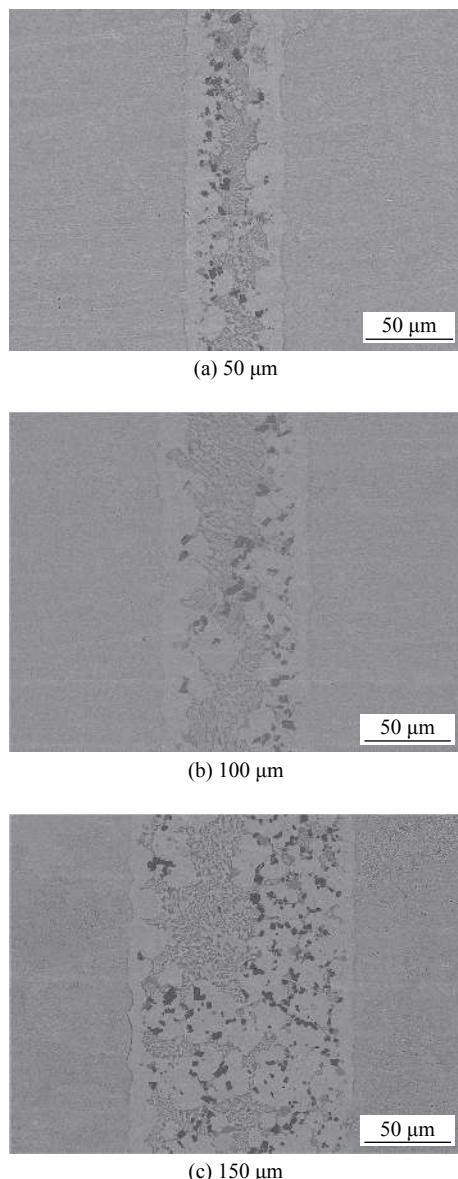
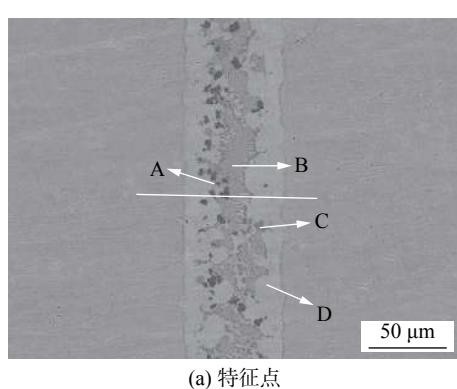
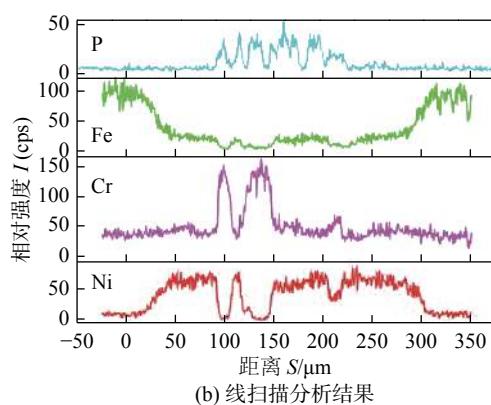


图8 不同钎焊间隙下钎焊接头的微观组织

Fig. 8 Microstructure of brazed joints with different brazing clearances



(a) 特征点



(b) 线扫描分析结果

图9 钎缝间隙为50 μm的钎焊接头X射线线扫描及特征点分析

Fig. 9 Electron microprobe analysis (X-ray line scan) and characteristic points

却速度过快, 导致 Fe 元素的扩散距离较短。由 Fe-Ni, Fe-Cr, Ni-Cr 相图可得 Ni, Cr 元素可以固溶于 Fe 中形成富 Ni 的 NiCrFe 固溶体。

表 3 图 9a 中钎缝各点能谱结果(质量分数, %)
Table 3 Energy spectrum results of characteristic points in brazing seam in Figure 9a

特征点	Ni	Cr	Si	P	Fe
A	3.30	85.52	—	6.10	1.24
B	56.76	25.60	1.65	4.87	9.53
C	44.1	33.86	0.88	12.65	5.31
D	66.49	17.81	1.99	0.42	12.08

为了确认三种钎焊间隙下接头中生成的物相种类, 借助 X 射线衍射仪对接头进行物相组分分析。图 10 所示为钎焊间隙为 50 μm 的钎焊接头 XRD 分析结果。从图 10 中可以看出, 钎缝中心的物相均由 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$, CrNiP , Cr_3P , $\text{Ni}_5\text{Cr}_3\text{Si}_2$ 组成, 与上述分析相一致。其中 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ 是具有良好塑性的固溶体相, 其余三种均为脆性的金属间化合物相, 结合 XRD 与钎焊接头微观组织图可知, 随着钎焊间隙的增大, $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ 相不断减少, CrNiP , Cr_3P , $\text{Ni}_5\text{Cr}_3\text{Si}_2$ 相逐渐增多,

当钎焊接头受拉应力时, 钎缝中裂纹首先从脆性的金属间化合物中萌生并开始扩展, 当裂纹扩展到塑性的镍基固溶体相时, 裂纹的扩展变慢, 原因是因为在固溶体相处存在较大的能量壁垒进而使裂纹尖端发生钝化, 但是随着拉应力的增大, 裂纹

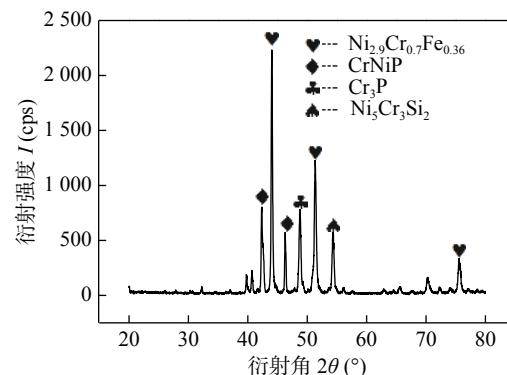


图 10 钎焊间隙 50 μm 钎焊接头横截面 XRD 结果
Fig. 10 XRD patterns examined analyzing of cross-section of brazed joints

一直在缓慢扩展直至接头断裂。由于随着钎焊间隙的增大, 钎缝中的镍基固溶体相减少, 金属间化合物增多, 因此裂纹的扩展速度增大, 导致钎焊接头的抗拉强度减小。

2.2 三种钎料耐腐蚀性对比

由于 EGR 冷却器的工作环境特殊, 要求钎焊接头具有较强的耐腐蚀性能。根据德国汽车工业联合会 VDA230-214-2010 标准对比了 BNi685 箔带钎焊接头, BNi685 焊膏钎焊接头以及 BNi2 钎焊接头的耐腐蚀性。试验结果如表 4 所示。由表 4 可得 BNi685 箔带钎焊接头的失重率最低为 0.444%, BNi2 钎焊接头的失重率最高为 1.317%。BNi685 钎焊接头的耐腐蚀性要优于其它两种商用钎料钎焊接头。

表 4 三种钎料钎焊接头的失重率
Table 4 Weight loss rate of the three brazed joints

试样	序号	腐蚀时间 T(周)	腐蚀前重量 m_1/g	腐蚀后重量 m_2/g	失重 m/g	失重率 $\delta(\%)$	平均失重率 $\bar{\delta}(\%)$
BNi685 箔带钎焊接头	1	6	109.679	109.226	0.453	0.413	
	2	6	109.339	108.878	0.461	0.422	0.444
	3	6	109.546	109.088	0.458	0.418	
BNi685 焊膏钎焊接头	1	6	109.562	108.51	1.049	0.957	
	2	6	109.780	109.393	0.387	0.353	0.707
	3	6	109.435	108.546	0.889	0.812	
BNi2 钎焊接头	1	6	109.577	107.746	1.831	1.671	
	2	6	109.608	108.359	1.249	1.140	1.317
	3	6	109.611	108.361	1.250	1.140	

图 11 是腐蚀后三种接头的宏观形貌。从图 11

可以很明显看出, BNi2 钎焊接头的腐蚀程度明显

最大, BNi685 箔带钎料钎焊接头和 BNi685 膏状钎料钎焊接头的只发生了轻微的腐蚀。图 12 是三种钎焊接头腐蚀后圆角微观组织, 由图 12 可以看出, 经过 6 周的腐蚀后, 腐蚀均发生在钎焊圆角处, 但是 BNi2 钎焊圆角的腐蚀程度较大, 圆角处组织发生断裂, 形成较大腐蚀断口, BNi685 箔

带钎焊圆角, BNi685 焊膏钎焊接头腐蚀程度相差不大。两种钎焊接头钎焊圆角的腐蚀程度较低, 圆角处的断裂较轻, 仅形成了轻微的腐蚀断口。图 13 是三种钎焊接头圆角处的元素分布。从图 13~图 15 中可以看出, BNi685 钎焊圆角处的成分分布情况为 P 元素分布在深灰色相中, 其它

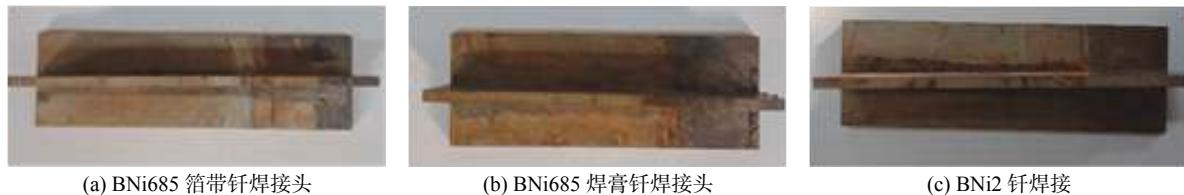


图 11 三种钎料钎焊接头腐蚀后微观形貌

Fig. 11 Microscopic topography after corrosion of three brazed joints braze with different filler metals

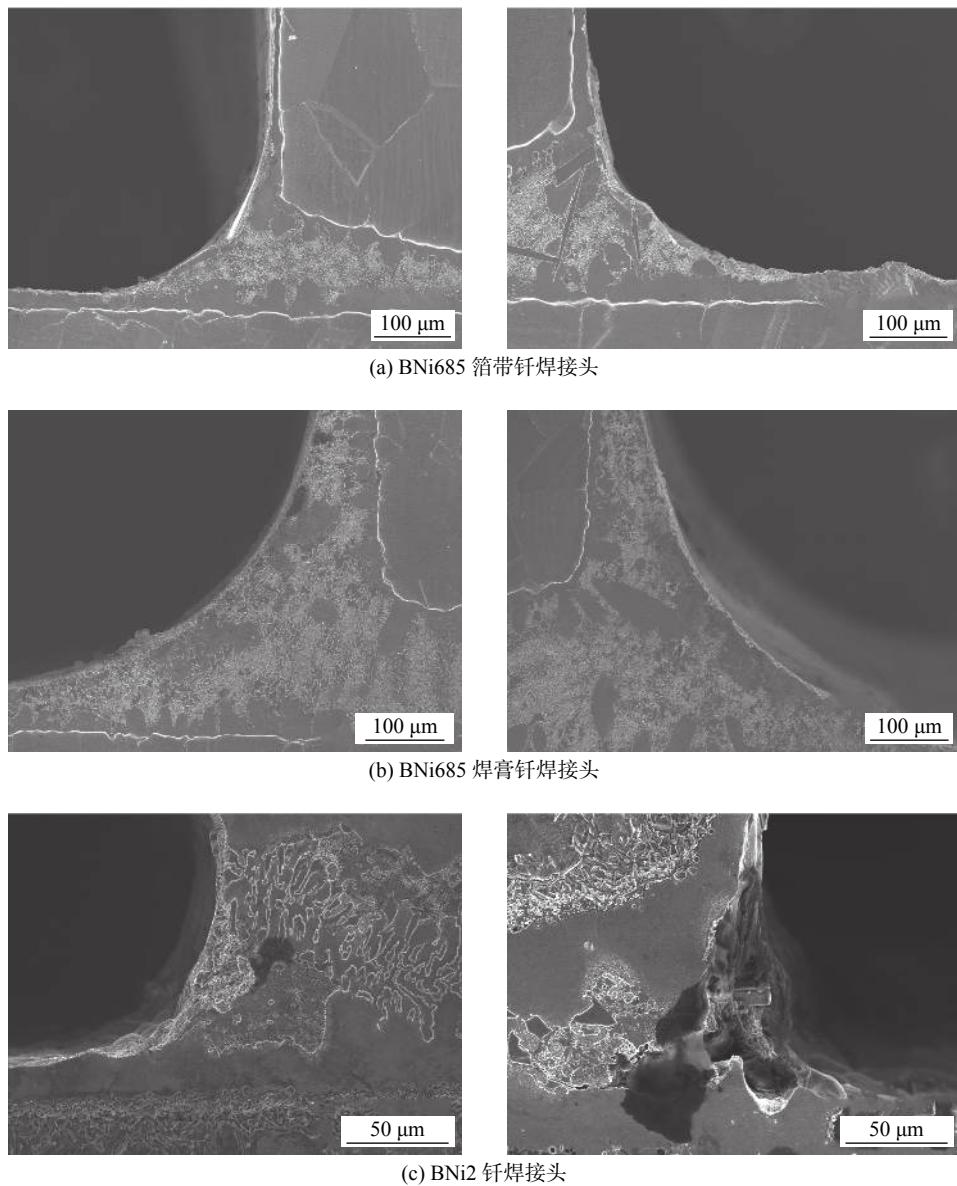


图 12 三种钎焊接头腐蚀后圆角微观组织

Fig. 12 Microstructure of fillet after corrosion of three brazed joints

各个元素较为均匀的分布在钎焊圆角处, BNi2 钎焊圆角处的成分分布为 Cr 元素分布在深灰色相中, 而其余各个元素基本都分布在剩余区域, 在深灰色相中基本不存在。随后对三种钎焊接头腐蚀后微观组织进行了 EDS 特征点分析, 如表 5 所示。Cr 元素具有抗氧化以及抗腐蚀性作用, 是钎料中重要的合金元素^[11]。BNi685 钎料和 BNi2 钎料成分上的不同包括了 Cr 元素含量的差异。Cr 元素在 12% 以上才能发挥其耐腐蚀性, BNi2

中仅含有 7% 的 Cr 元素。并且从表 5 中可以看出 BNi685 箔带和膏状钎焊接头 Cr 元素分布相对均匀, 而 BNi2 钎焊接头 Cr 元素发生了严重的偏移, 在特征 A 所示的条状区域, Cr 元素发生聚集, 含量高达 96.75%, 而其他区域 Cr 元素含量偏低, 导致钎焊接头耐腐蚀性区域分布不均, 且低耐腐蚀性区域占较大部分, 因此导致整个钎焊接头耐腐蚀性差。综上所述, BNi685 箔带钎料钎焊接头的耐腐蚀性较优异。

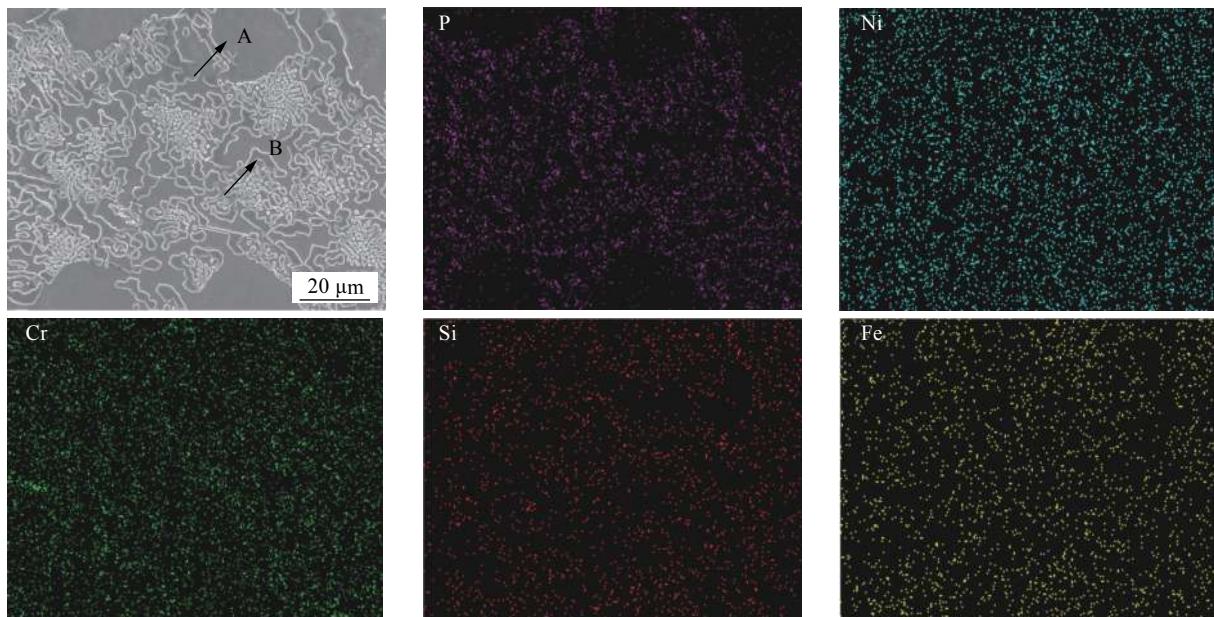


图 13 BNi685 箔带钎焊接头圆角处元素分布

Fig. 13 Results of element distribution in the fillet of BNi685 foil brazing joint

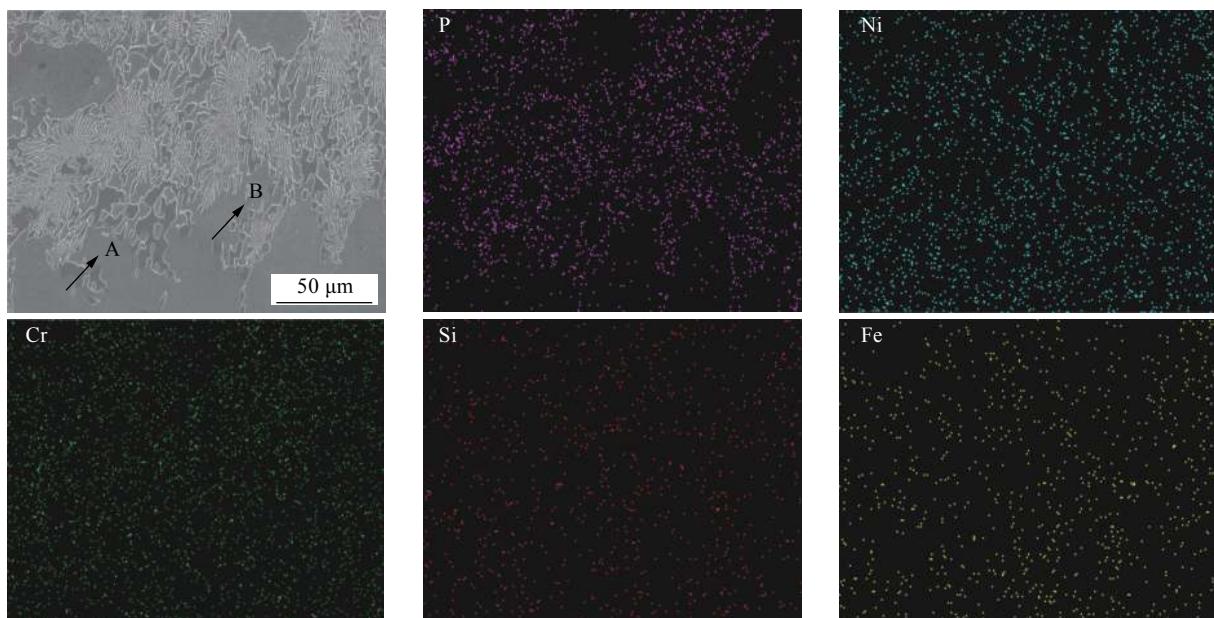


图 14 BNi685 焊膏钎焊接头圆角处元素分布

Fig. 14 Results of element distribution in the fillet of BNi685 solder brazed joint

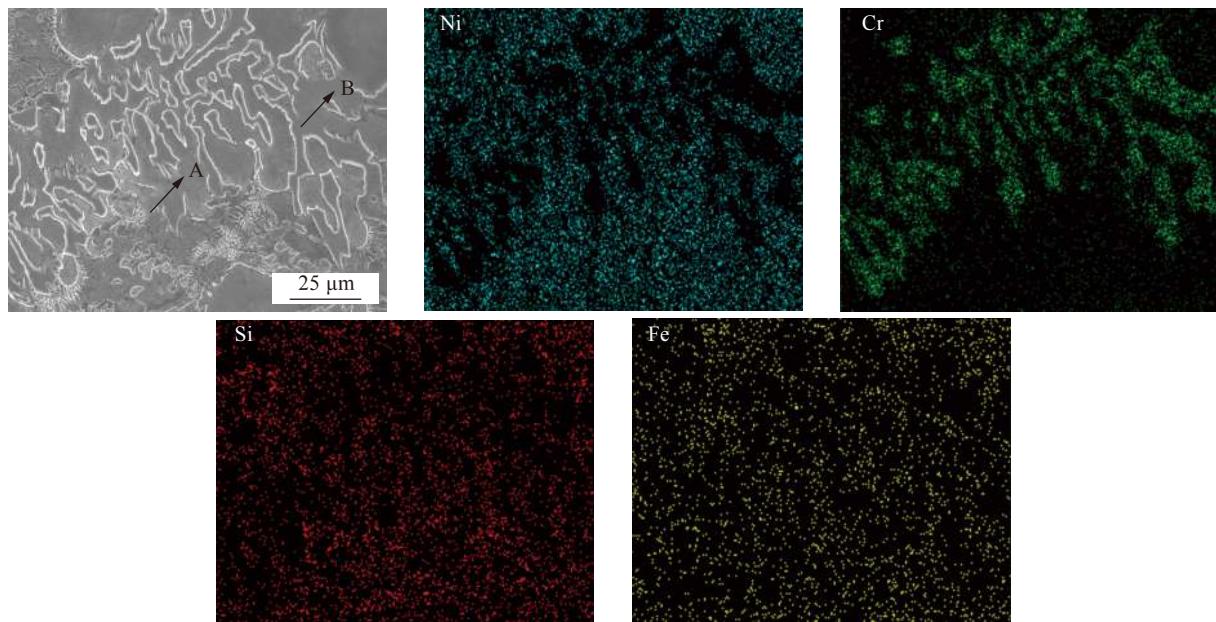


图 15 BNi2 钎焊接头钎焊圆角处元素分布

Fig. 15 Results of element distribution in the fillet of BNi2 brazed joint

表 5 三种钎焊接头腐蚀后钎缝各点能谱结果(质量分数, %)

Table 5 Energy spectrum results of characteristic points in brazing seam after corrosion

试样	特征点	Ni	Cr	Si	P	Fe	B
BNi685钎带钎焊接头	A	56.44	20.91	3.61	—	19.04	—
	B	51.79	25.26	2.31	7.99	12.65	—
BNi685焊膏钎焊接头	A	48.98	30.40	1.53	6.05	13.03	—
	B	34.00	37.60	—	20.89	7.52	—
BNi2钎焊接头	A	—	96.75	—	—	3.25	—
	B	79.23	7.14	4.76	—	8.87	—

3 结 论

(1) 使用镍基 BNi685 箔带钎料钎焊 316L 不锈钢时, 随着钎焊间隙的增大, 钎焊接头的抗拉强度逐渐降低。当钎焊间隙为 50 μm 时, 钎焊接头的抗拉强度最高, 为 244 MPa。

(2) 三种钎焊间隙的显微硬度分布均呈现先升高后减低的趋势。随着钎焊间隙的增大, 钎缝中心的硬度逐渐增大, 当钎焊间隙为 50 μm 时钎缝中心硬度最低为 600.57 HV, 钎焊间隙为 150 μm 时, 钎缝中心硬度最高为 840.12 HV。

(3) 钎缝中心的黑色块状组织以及深灰色网状组织主要由 CrNiP, Cr₃P, Ni₅Cr₃Si 相组成, 浅灰色组织为 Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}。钎焊间隙为 50 μm 时, 钎焊接头的综合性能最好。

(4) 耐腐蚀性试验结果证实, 与 BNi685 焊膏和 BNi2 钎料相比, BNi685 箔带钎焊接头的失重率最低, 仅为 0.444%, BNi685 钎焊接头具有优异的耐腐蚀性能, 在 EGR 冷却器制造领域应用潜力较大。

参考文献:

- [1] 阎超. 板翅式不锈钢油冷器真空钎焊新型工艺技术试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [2] 郑岩松. 纯铜钎料低真空钎焊不锈钢油冷器试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [3] Hartmann T, Nuetzel D. New amorphous brazing foils for exhaust gas application[C]//Proceedings of the 4th International Brazing and Soldering Conference, 2009: 110-117.
- [4] Hartmann T, Nuetzel D. Chromium containing amorphous brazing foils and their resistance to automotive exhaust gas condens-

- ate[C]//Proceedings of the 5th International Brazing and Soldering Conference, IBSC. 2012: 394-401.
- [5] 陈伟婧. 不锈钢 EGR 冷却器钎焊结构断裂失效实验研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [6] 舒双文, 周帼彦, 陈 兴. 316L 板翅结构钎焊接头力学性能试验 [J]. 焊接学报, 2016, 37(12): 83 – 86.
Shu Shuangwen, Zhou Yiyuan, Chen Xing. Mechanical test of brazed joints of 316L plate-fin structure[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(12): 83 – 86.
- [7] 殷祚炷, 孙凤莲. 铜铝钎焊接头腐蚀机理分析 [J]. 焊接学报, 2017, 38(10): 121 – 124.
Yin Zhuozhu, Sun Fenglian. Analysis of corrosion mechanism of Copper-Aluminum brazed joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(10): 121 – 124.
- [8] 王星星, 李 帅, 彭 进, 等. 基于镀锡银钎料钎焊 304 不锈钢接头的腐蚀行为 [J]. 焊接学报, 2018, 39(4): 63 – 66.
Wang Xingxing, Li Shuai, Peng Jin, et al. Corrosion behavior of 304 stainless steel joints based on tin-plated silver solder brazing[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(4): 63 – 66.
- [9] Sheet V D A T. 230-214 resistance of metallic materials to condensate corrosion in exhaust gas-carrying components[S]. Verb- und der Automobilindustrie: Berlin, Germany, 2010.
- [10] Xiong W, Selleby M, Chen Q, et al. Phase equilibria and thermodynamic properties in the Fe-Cr system[J]. Critical Reviews in Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010, 35(2): 125 – 152.

第一作者简介:李云月,女,1995年出生,硕士研究生,主要从事新型镍基箔带钎料真空钎焊技术.发表论文2篇.

Email: liyunyue@emails.bjut.edu.cn

通信作者简介:李红,女,博士,副教授. Email: hongli@bjut.edu.cn