

相变—扩散钎焊工艺焊接接头缺陷分析

张贵锋, 张建勋, 裴 怡, 米运卿

(西安交通大学 焊接研究所, 西安 710049)

摘 要: 相变—扩散钎焊是作者提出的一种将相变超塑性扩散焊与扩散钎焊结合起来的新型复合工艺, 它具有所需温度循环次数少(与相变超塑性扩散焊相比)、高温停留时间短但扩散效率高(与扩散钎焊相比)、改善热影响区组织(与弧焊和扩散钎焊相比)等优点。针对其典型接头的界面接合形貌及缺陷, 采用扫描电镜及能谱仪进行了分析。结果表明, 界面接合良好, 未观察到片状夹杂物、气孔及未焊合。而缺陷具有如下主要特点: 存在于距离界面内部有一定距离的残留中间层内, 并不在界面上; 并非夹杂而是孔洞; 尺寸远小于晶粒尺寸; 稀疏且错落排列。分析认为该孔洞是由母材溶解到中间层中带来的碳还原母材与中间层氧化物所产生的 CO 气孔。

关键词: 相变超塑性焊接; 扩散钎焊; 缺陷

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2004)03-93-04



张贵锋

0 序 言

相变—扩散钎焊(T-DB; Transformation-Diffusion Brazing)是作者提出的一种将相变超塑性扩散焊(TSDB; Transformation Superplastic Diffusion Bonding)与扩散钎焊(DB; Diffusion Brazing; 也称液相扩散焊, TLP; Transient Liquid Phase Bonding)结合起来的新型复合工艺, 即焊前按扩散钎焊的要求预置中间层(要求含降熔元素); 然后与 TSDB 工艺相同进行循环加热/冷却, 但循环峰值温度须同时高于母材相变温度及中间层液相线^[1]。T-DB 工艺具有所需温度循环次数少(与 TSDB 相比)、高温停留时间短但扩散效率高(与 DB 相比)、改善热影响区组织(与 DB 及弧焊相比)等优点。与 TLP 结合了钎焊与扩散焊的优点相类似, T-DB 则结合了高温钎焊与短路扩散焊(主要是相界扩散)的优点; 为解决防止晶粒长大与加速扩散两者之间的固有矛盾提供了一新思路, 在特定场合有乐观的应用前景。

但组织分析时常观察到一些缺陷(残留中间层中有个别部位呈黑色)。Wu 等^[2]与 Khan 等人^[3]使用 Ni 基中间层在不锈钢的扩散钎焊中均发现中间层内有空洞或气孔, 可见空洞或气孔的存在是一值得研究的共性问题。但 Wu 未对这些缺陷进行分析^[2]; Khan^[3]只简单推测可能是扩散空洞; 而恩忠男^[4]在用纯 Ni 作中间层进行不锈钢的固态扩散焊时并未发现扩散空洞, 可见扩散空洞的推测是有待

商榷的。研究这些缺陷及成因对了解该工艺的机制、制定工艺及接头的安全使用均有较大的参考价值。

1 试验材料与方法

近年来日本住友、新日铁公司的研究人员以 Ni 基非晶箔带为中间层, 采用 TLP 焊接方法焊接碳钢管的开发研究相继获得日本溶接学会的奖励^[5], 故亦选用 BNi2 非晶箔带作中间层, 厚约 40 μm ; 化学成分(质量分数, %): Ni, Cr0.07, Si0.045, B 0.031, Fe0.03。分别采用加热/冷却速度较快的感应加热电源(适于管材)与电阻对焊电源(适于棒材), 在相应的典型规范下施焊; Ar 气保护; 空冷。感应加热试样的母材为 $\phi 76.6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 低碳钢管; 典型焊接规范为: 循环次数 $N=3$ (为 TSDB 工艺的一半^[6]); 上限温度依次为 $T_{\text{max}1}=1100^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}2}=1200^\circ\text{C}$, $T_{\text{max}3}=1100^\circ\text{C}$; 下限温度 $T_{\text{min}}=500^\circ\text{C}$; 升温速度约为 30°C/s ; 采用膨胀加压与弹簧加压(2.5 MPa)的复合加压方式。电阻对焊电源加热试样的母材为 $\phi 10 \text{ mm}$ 低碳钢棒; 规范为 $N=4$; $T_{\text{max}}=1100^\circ\text{C}$; $T_{\text{min}}=500^\circ\text{C}$; $P=10 \text{ MPa}$; 保护气圈有意偏离对接面, 使有效保护气流量变小。

焊后以 SEM 为主要手段, 观察界面焊合状况及缺陷的形态、位置、尺寸; 再辅之以能谱分析; 并用二次电子像甄别了缺陷类型。

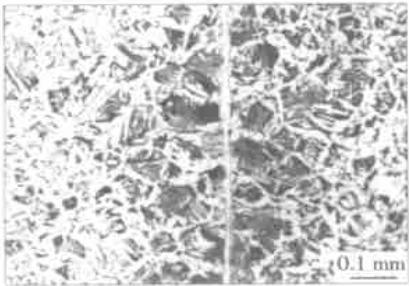
2 试验结果

2.1 感应加热相变—扩散钎焊接头的观察

2.1.1 相变—扩散钎接头界面形貌的观察

图 1a 为在光镜下所拍摄的接头组织, 可知润湿性及致密性良好, 无未钎着区。图 1b 为接头界面的 SEM 照片, 可见中间层与母材形成紧密的晶间结合; 界面及焊缝内部难以看到缺陷。表现在: (1)两者界面上无残留空洞与夹杂; (2)焊缝内部本身也无明显夹杂与空洞。

残留中间层中心区能谱点分析结果为(质量分数): Fe0. 7276, Ni0. 2371, Cr0. 0154, Si0. 0164, C 0. 0035。可见焊后 Fe 跃居为中间层的主组元, 且固态 Fe 向液态中间层中的溶解快于液态中间层中的 Ni 向固态母材中的扩散。浓度的巨幅变化及浓度梯度趋向均匀说明了中间层与母材间的相互作用(溶解与扩散)得以顺利发生。这从另一个侧面也反映了界面上的氧化物未能形成接合障碍(如影响润湿或阻碍扩散), 即尽管未用任何钎剂, 氧化膜也能在母材溶解过程中被以某种方式破碎, 从而使界面接合良好。



(a) 接头组织



(b) 接头残留中间层与母材界面的扫描电镜照片

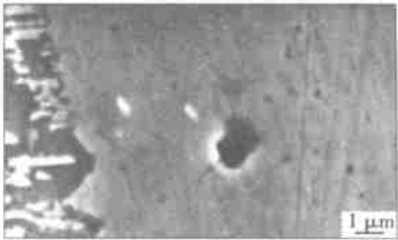
图 1 相变—扩散钎焊接头(感应加热)的显微形貌

Fig. 1 Micrograph of transformation—diffusion brazed joint heated by induction heating

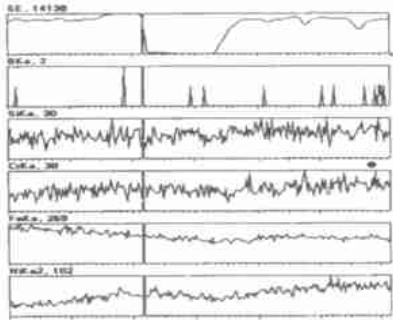
2.1.2 焊缝内部缺陷的观察

将放大倍数提高至约 10 000 倍, 对焊缝内部的“黑色斑块”进行观察, 结果见图 2a。为澄清图 2 中块状黑斑属于实心夹杂还是空洞, 采用二次电子进行线扫描, 同时辅之以能谱成分线扫描, 结果见图

2b。图 2b 中标有 SE 的扫描曲线为二次电子线扫描曲线, 它并非一水平线, 而在“黑斑”位置处出现下沉, 这说明, 电镜下所观察到的黑斑并非实心夹杂, 而为空洞。同时成分线扫描曲线梯度在黑斑处未发生巨变, 反应了黑斑也不可能是化合物相。至此, 该缺陷特点可概括如下: 从空洞位置看, 并不在母材与中间层的界面上, 不一定在焊缝宽度较大处, 也不一定在焊缝中心处, 而存在于离开界面有一定距离的残留中间层内部; 从其形状看, 近似呈柱形; 从大小看, 直径小于 2 μm, 因放大万倍左右方可看到, 尺寸远小于粒径。



(a) 接头残留中间层内缺陷形貌的扫描电镜照片



(b) 接头缺陷及其附近二次电子及能谱线扫描曲线

图 2 感应加热相变—扩散钎焊焊缝缺陷形貌及类型鉴别

Fig. 2 Morphology, position, size and type discrimination of defect in weld produced by T-DB process with induction heating

2.2 电阻对焊电源加热相变—扩散钎焊焊缝观察

图 3 为电阻对焊电源加热相变—扩散钎焊焊缝缺陷及其附近区域的二次电子与元素分布线扫描结果。二次电子与能谱线扫描也证明了焊缝内黑色斑块为孔状缺陷, 非实心的夹杂物, 孔洞的直径较大, 约 5 μm 以下, 且孔洞数量较多; 孔的内表面有较多易形成稳定氧化物的元素 Si、Cr 聚集。说明气孔与保护条件密切相关, 当保护较差时, 中间层在高温固态与液态时均极易被氧化, 使液态中间层内的氧化物增多, 孔洞随之增多。

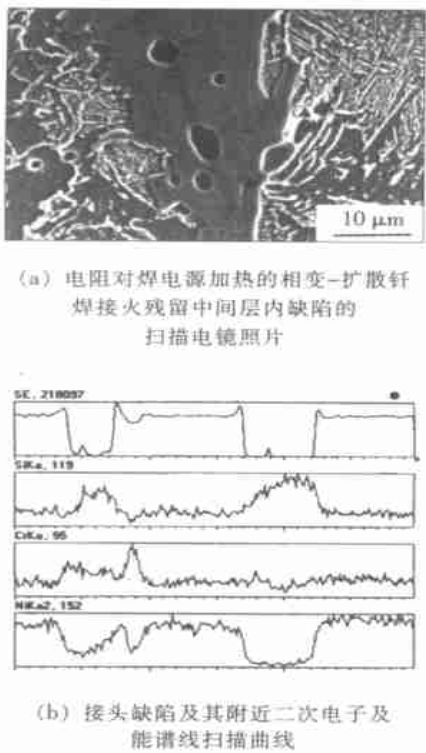


图 3 电阻对焊电源加热相变-扩散钎焊
焊缝缺陷观察及鉴别

Fig. 3 Observation and type discrimination of defect
in weld produced by transformation-diffusion brazing
process with resistance butt welding machine

3 讨 论

两种加热方法所得结果一致,即空洞大多出现在残留中间层内,并不在界面上。该空洞从可能性方面分析,或是凝固收缩时的集中缩孔,或是反应型气孔。在此重点从三方面(热力学理论;已有的研究实例;文中的试验条件与结果)讨论反应型气孔形成机制。

从热力学理论方面分析,观察氧化物的标准生成自由能-温度($\Delta G_0 - T$)曲线^[7]可知,随温度升高 CO 的标准生成自由能在降低,而金属氧化物的标准生成自由能在增高。即随温度升高,金属氧化物愈不稳定,而碳的还原能力愈强。在常压下,约在 600℃、800℃、1 200℃、1 500℃以上,CO 的标准生成自由能将分别低于 NiO、FeO、Cr₂O₃、SiO₂ 的标准生成自由能。即从热力学角度分析,C 能在超过上述温度的高温下还原相应上述元素的氧化物,还原反应从易到难的顺序也可由($\Delta G_0 - T$)曲线判断出,应为: NiO、FeO、Cr₂O₃、SiO₂。

从已有的研究实例看,众多学者均发现了扩散

焊过程中氧化物被还原的现象。例如:大桥修^[8]等发现在真空扩散焊时 Fe₂O₃ 于 1 100℃能被钢中的微量杂质元素 Mn、Si 所还原;庄鸿寿^[9]发现不锈钢真空钎焊时 C 能在高温、真空下能还原氧化物,尽管不锈钢的含碳量很低(甚至预先脱碳至 0.01%) Cr₂O₃ 在真空中于 800~900℃也能被材料中固溶的碳所还原;蔡怀福^[10]进一步发现真空钎焊过程中,由于碳在晶界附近扩散速度快,所以氧化膜优先从晶界附近被合金中碳还原;大桥修也有类似发现^[8]。

从文中研究的峰值温度、气氛、加热方式及晶粒大小这些试验条件角度方面可做如下分析。在真空条件下,碳的还原作用更为明显^[9],反映在($\Delta G_0 - T$)曲线上 CO 的标准生成自由能更低,这样碳能够还原金属氧化物的下限温度降低。而在中性气体保护的条件下,只是所要求的还原反应开始温度比真空条件下的更高而已。另外,中性气体保护环境下,氧的分压被减低,使氧化物处于利于其分解或破碎的不稳定状态^[11]。NiO、FeO 被 C 还原的温度条件均满足;Cr₂O₃ 被碳还原的条件接近满足;SiO₂ 被碳还原的条件不满足,但中间层内 Si 的含量较少,减轻了 SiO₂ 夹杂的危害。而且循环加热/冷却避免了母材晶粒的过度长大,为还原反应可提供更多的容易进行的位置——晶界;并容易使氧化物因与基体热胀系数的差别产生的热应力而开裂。

从文中的试验结果看,一方面,母材溶解入中间层后,使残留中间层中 C 的浓度出现剧增(见能谱分析),且溶入的 C 以液态原子形式存在中间层中而活度大,为其还原母材与中间层的氧化物提供了有利条件。可见在氧化物的可能消除途径中(机械破碎、氧原子向母材中的溶解、还原),还原的成分条件、温度条件均具备。另一方面从氧化膜的影响效果看,残留中间层中未发现氧原子的存在(这一点极为重要),而且界面处亦未观察到氧化物,说明了氧化物被以某种方式消除。所以,综合上述原理、条件(温度、成分)及效果,可认为空洞是由被溶解的母材中的 C 还原母材与中间层的氧化物(主要能还原 NiO、FeO)形成的 CO 气孔。

当 CO 气孔为母材被溶解后进一步参与还原反应的产物,则随之决定了其存在位置不会出现在母材/中间层界面而在残留中间层内,属川胜一郎所划分的“可移动性气孔”^[12]。其立体形状也类似于熔焊接头中焊缝内沿结晶方向的条形 CO 气孔。此外,气孔除受保护效果、母材表面原始洁净程度影响外,还受加热方式等因素的影响(感应加热方式比对接加热有较大的搅拌作用,也应有利于减少气孔量)。

至于凝固缩孔,一般出现在间隙较大处,或为保持母材间间隙为常数而在焊接界面间加垫片的情况^[13],因液相不够补缩或压力作用被削弱导致的。文中试验所得孔洞的特点(其位置与残留中间层厚度无明显对应关系)不支持缩孔机制。

4 结 论

- (1) 相变—扩散钎焊接头残留中间层与母材界面接合良好,无未钎着、夹杂物及空洞。
- (2) 经二次电子扫描判明接头缺陷类型并非实心的氧化夹杂而为条形孔状缺陷;其位于残留中间层内,并不在母材与中间层的界面上,也不在焊缝中心处;出现位置与残留中间层厚度无明显对应关系。
- (3) 接头内的气孔缺陷较为稀疏;尺度小(2~5 μm);错落排列,避免了沿母材接合面的直线排列。

参考文献:

[1] 张贵锋,张建勋,张 华,等. 预置中间层的相变超塑性焊接新工艺及其接头组织[J]. 金属学报, 2003, 39(6): 655~660.

[2] Wu X, Chandel R S, Pheow S H, *et al.* Brazing of Inconel X-705 to stainless steel 304 using induction[J]. Materials Science and Engineering, 2000, A288(1): 84~90.

[3] Khan T I, Orhan N, Eroglu M. Transient liquid phase bonding of a microduplex stainless steel using amorphous interlayer[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(4): 396~400.

[4] 恩泽忠男,はたき山耕太郎,田村 博. 拡散接合におよぼすインサートメタルの効果[J]. 溶接学会誌, 1976, 45(8): 57~64.

[5] 张贵锋,张建勋,王士元,等. 日本液相扩散焊(TLP)钢管对焊技术研究近况[J]. 焊管, 2003, 26(5): 56~60.

[6] 刘建华,李志远,胡伦骥,等. 钢铁材料的相变超塑性焊接[J]. 华中理工大学学报, 1995, 23(1): 15~19.

[7] 朱日彰,何业东,齐慧滨. 高温腐蚀及耐高温腐蚀材料[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1995.

[8] 大桥修,田沼欣司,吉原一统. 拡散溶接部の空隙表面における酸化皮膜の挙動[J]. 溶接学会論文集, 1985, 3(3): 41~47.

[9] 庄鸿寿, E. 罗格夏特. 高温钎焊[M]. 北京:国防工业出版社, 1989.

[10] 蔡怀福. 镍基及铁基合金真空钎焊时氧化膜去除及钎料铺展[J]. 焊接学报, 1985, 6(1): 39~45.

[11] 邹僖. 钎焊[M]. 北京:机械工业出版社, 1991.

[12] 川胜一郎. ろう接工学[M]. 东京:朝仓书店, 1972.

[13] Ohsasa K, Shinmura T, Narita T. Numerical modeling of the transient liquid phase bonding process of Ni using Ni-B-Cr ternary filler metal[J]. Journal of Phase Equilibria, 1999, 20(3): 199~206.

作者简介: 张贵锋,男 1965 年 12 月出生,副教授,博士生。主要从事特种焊设备自动控制与特种焊工艺研究。获发明专利与省部级科技进步一等奖各 1 项,发表论文 20 篇。

Email: gfzhang@mail.xjtu.edu.cn