

钎剂复合 4047 钎料组织及钎焊性能分析

王 博^{1,3}, 龙伟民¹, 娄银斌², 邓建峰¹, 关绍康³, 费文潘¹, 王水庆², 张 雷¹

(1. 中机智能装备创新研究院(宁波)有限公司, 浙江 宁波 315700)

(2. 浙江新锐焊接科技股份有限公司, 浙江 嵊州 312000)

(3. 郑州大学 河南省先进镁合金重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘 要: 采用粉末锻造法制备了钎剂复合型铝硅共晶 4047 复合钎料, 并对比研究了自制钎剂复合 4047 钎料与市售药芯钎料、进口钎剂复合钎料的组织与钎焊性能。结果表明: 钎剂复合 4047 钎料存在 2 个吸热峰, 钎剂熔点略低于钎料合金熔点。钎剂复合 4047 钎料的润湿铺展面积为 363 mm², 与进口钎料 (353 mm²) 接近, 二者均优于药芯钎料 (311 mm²)。在 85% 湿度、35 °C 环境条件下, 钎剂复合 4047 钎料与进口钎料的抗吸潮性优良, 药芯钎料放置 72、144、216 h 的吸潮率分别为 3.88%、4.02%、4.27%, 钎剂吸潮增重明显。钎剂复合 4047 钎料组织分析结果表明, 钎剂颗粒被钎料合金包裹、固定在基体组织内, 钎剂尺寸细小、分布均匀, 压实系数高。钎剂复合 4047 钎料钎焊性能较好, 钎缝区组织致密, 钎着率高, 6061/3003 搭接接头断裂强度平均达 107.5 MPa, 断裂发生在 3003 侧热影响区。

关键词: 铝硅钎料; 抗吸潮性; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG425⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1919-07

铝及铝合金由于具有密度小、比强度高、导热性好和耐腐蚀性能优良等特点^[1], 被广泛应用于制冷、电力电器等领域, 且随着轻量化概念的出现和现有铜价格的不断攀升, “以铝代钢”“以铝代铜”^[2]的需求也越来越高。钎焊采用熔点比母材低的钎料连接母材, 具有对母材热影响小、操作难度低、适合复杂结构连接的优势, 常用的铝合金钎焊方法主要有火焰钎焊、感应钎焊和炉中钎焊, 其中钎焊材料的好坏是影响铝合金钎焊质量的重要因素。

传统铝钎焊过程是离散型钎料蘸取钎剂使用, 容易出现钎剂过量使用, 造成残留, 影响接头质量, 不符合国家“节能减排”“绿色制造”的要求, 因此钎料与钎剂复合制造是钎焊领域研究的重要课题^[3]。现有复合钎料主要包括药芯钎料、药皮钎料、粉末冶金钎料和膏状钎料 4 种^[4]。药芯钎料和药皮钎料是市面上最常见的 2 种钎料, 其中有缝药芯钎料和药皮钎料的抗吸潮性差, 容易掉粉或保存时间较短; 无缝药芯钎料制备工艺复杂, 成本较高, 且钎焊过程易产生飞溅。商品化的粉末冶金复合钎料仅掌握在少数发达国家手中, 如韩国 AMPA 等^[5], 国内郑州机械研究所采用粉末烧结法制备了 Al-12Si 自钎剂钎料环, 并研究了烧结温度、压力和时间等对钎

料显微组织和力学性能的影响^[6-9]。结果表明, Al-12Si 自钎剂钎料环润湿良好, 接头力学性能较高, 但是由于工序复杂, 无法连续生产, 且钎剂活性变差, 没有得到大范围推广应用。国内有专利^[10,11]公开了采用粉末挤压制备 Zn-Al 基复合钎料的方法, 专利钎料钎焊的接头无气孔, 接头抗拉强度达到 90 MPa, 但是对钎料组织和成形机理研究较少。

与上述 Zn-Al 合金 (Al 质量分数 ≤ 5.5%) 相比, Al-Si 合金熔点更高、脆性更大, 因此钎料、钎剂复合成形难度更大。本研究采用新开发的粉末连续锻造方法制备了钎剂融合型 4047 复合钎料 (简称钎剂复合钎料), 对钎料的显微组织和钎焊性能进行观察表征, 并对钎剂在钎料中的存在形式进行机理分析, 为新型粉末冶金复合钎料的开发提供数据支撑和理论支持。

1 实 验

所选的母材为 6061-T6 铝合金和 3003-H112 铝合金, 厚度均为 2 mm。优选的钎料合金为真空雾化法制备的粗颗粒 4047 合金粉末 (含氧量低)^[12], 钎剂选用 Honeywell 氟铝酸钾钎剂, 采用粉末锻造法在实验室自制复合钎料丝 $\Phi 2.0$ mm, 其成分如表 1 所示。

收稿日期: 2021-12-28

基金项目: 河南省重大关键技术需求揭榜攻关项目 (191110111000); 异质增材钎涂材料及技术装备浙江省工程研究中心; 宁波市“3315”人才计划 2020 年创新团队 C 类

作者简介: 王 博, 男, 1989 年生, 博士, 中机智能装备创新研究院 (宁波) 有限公司, 浙江 宁波 315700, E-mail: wangbo@camsouth.com.cn

表 1 钎剂复合钎料化学成分

Table 1 Composition of flux-containing brazing filler metal ($\omega/\%$)

4047	Si	Fe	Cu	Al
	11.66	0.12	0.01	Balance
Flux	K	Al	F	Cs
	29~34	14~15	47~53	Balance

依据国家标准 GB/T 11364-2008《钎料润湿性试验方法》对钎剂复合钎料开展润湿铺展试验，试件尺寸为 40 mm×40 mm×2 mm，加热装置采用箱式电炉，钎焊温度设为 600 °C，快速加热，试验支撑平台应先预热到钎焊温度。称取定量的钎剂复合钎料，保温 1 min。润湿铺展后采用图像分析软件测量钎料的铺展面积，试验重复 5 次，结果取其平均值。

依据国家标准 GB/T 11363-2008《钎焊接头强度试验方法》对复合钎料开展接头剪切试验，试板组合为 6061-T6、3003-H112，试件尺寸为 50 mm×20 mm×2 mm，搭接宽度 5 mm，采用火焰钎焊方法，测温采用非接触式红外测温仪，钎料完全熔化后保温 10 s 空冷，采用万能试验机对接头试件开展抗剪强度测试，拉伸速率设为 1 mm/min。剪切试验重复 5 次，结果取其平均值。

采用线切割设备将钎剂复合钎料、润湿铺展试件

以及钎焊接头试件取样，镶嵌、打磨、抛光并腐蚀制备金相试样，其中腐蚀过程采用质量分数为 0.5% 的 HF 溶液，腐蚀时间为 8~12 s。采用 ZEISS 超景深显微镜和 ZEISS 光学显微镜对钎料和接头试样进行微观组织观察分析，并且扫描电镜及能谱(EDS)对钎料和接头纤维区及界面进行了 EDS 线扫描。

2 结果与分析

2.1 复合钎料熔化特性分析

选用韩国某品牌钎剂复合 4047 钎料（简称进口钎料）作为对比样品。图 1 所示为 4047 钎料粉末、钎剂粉末以及钎剂复合钎料、进口钎料的 DSC 曲线。通过图 1a 可以看出，钎料合金粉末只有 1 个吸热峰（共晶 Si 相的熔化），液相线为 589.65 °C。图 1b 的第 1 个吸热峰（100~200 °C）表明，采购的钎剂含少量结晶水，需要在粉末锻造制备复合钎料前进行烘干处理，去除结晶水；图 1b 的第 2 个吸热峰为氟铝酸钾钎剂的熔化，液相线为 555.27 °C，略低于钎料合金粉末。图 1c 钎剂复合钎料存在 2 个吸热峰，依次分别对应钎剂、钎料合金的熔化。如图 1d 为进口钎料熔化特性，也存在 2 个吸热峰，钎剂、钎料合金液相线分别为 571.99、591.56 °C。从图 1c 和图 1d 的对比结果可以看出，二者所用的钎剂有所不同，进口钎料的钎剂熔点更接近钎料合金。

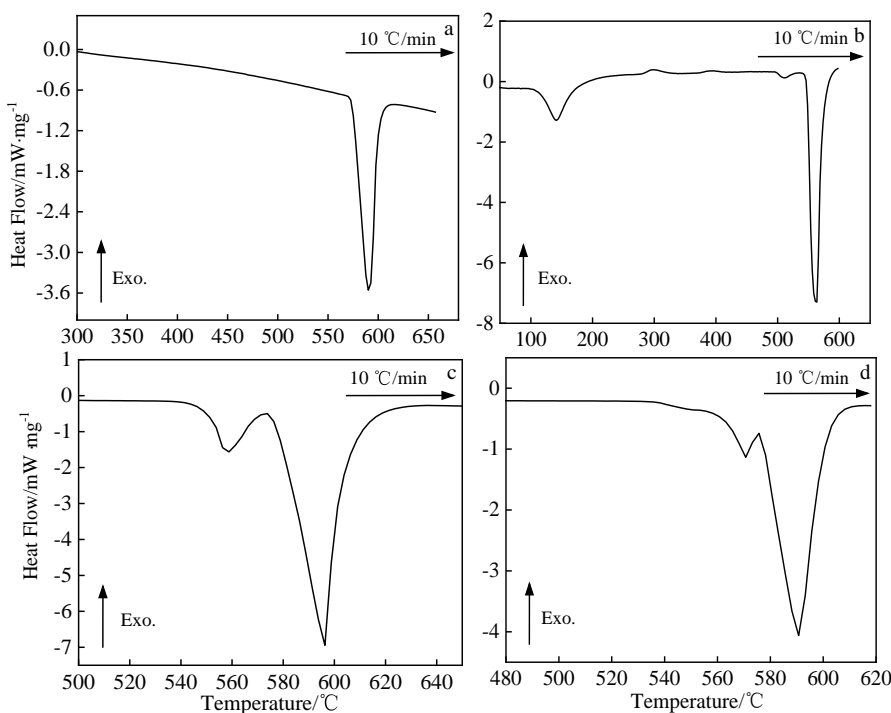


图 1 典型钎料钎剂 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of brazing filler alloys and flux: (a) 4047 alloy powder, (b) potassium fluoroaluminate flux powder, (c) self-made composite brazing filler metal, and (d) imported brazing filler metal

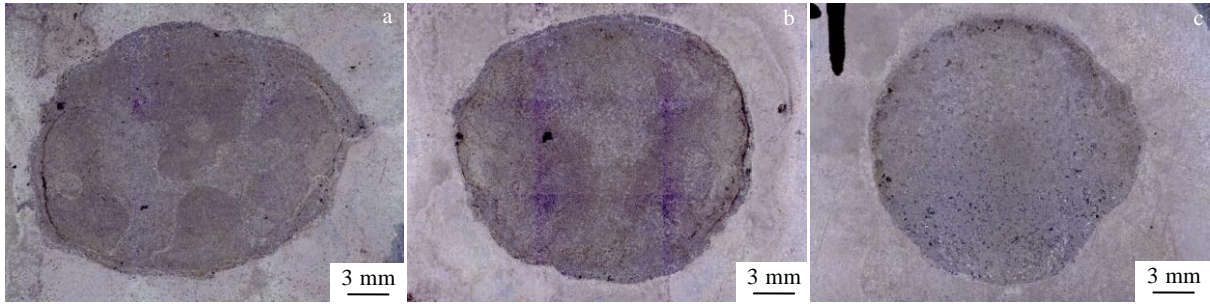


图2 典型复合钎料润湿铺展照片

Fig.2 Spreading area of composite brazing filler metals: (a) self-made composite brazing filler metal, (b) imported brazing filler metal, and (c) flux-cored brazing filler metal

2.2 复合钎料润湿性能分析

本节同时选用进口钎料和国产某有缝药芯 4047 钎料作为对比样品。图 2 为 3 种复合钎料的润湿铺展照片, 如图 2a 和 2b 所示, 钎剂复合钎料的铺展面积平均为 363 mm², 进口钎料的铺展面积平均为 353 mm², 钎剂复合钎料比进口钎料略高, 2 种钎料的钎剂活性保持都比较理想, 可以起到较好的去膜、保护液态钎料和降低界面张力的作用。如图 2c 所示, 药芯钎料的铺展面积最小, 平均为 311 mm²。

2.3 复合钎料抗吸潮性测试

将 3 种复合钎料置于 85% 湿度、35 °C 环境条件下储存 72、144、216 h, 定义吸潮率为复合钎料吸潮前后的质量变化率 (%)。钎料吸潮结果如图 3 所示, 药芯钎料放置 72 h 的吸潮率为 3.88% (钎剂质量变化率为 16.4%), 放置 144、216 h 的吸潮率分别为 4.02%、4.27%, 这表明药芯钎料极易吸潮。钎剂复合钎料 216 h 吸潮率仅为 0.13%, 进口钎料 216 h 吸潮率仅为 0.14%, 2 种钎料都几乎不吸潮。

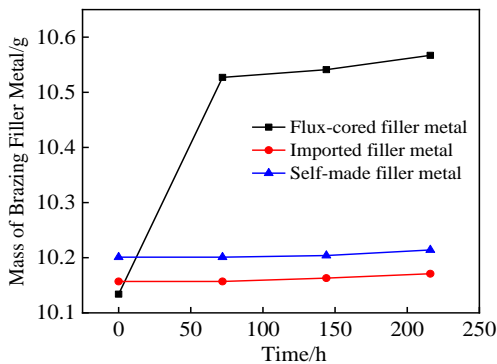


图3 复合钎料潮湿环境质量变化

Fig.3 Quality change of composite brazing filler metals in humid environment

2.4 复合钎料组织分析

药芯钎料吸潮前后的低倍宏观组织照片如图 4。有缝药芯钎料的吸潮率最大, 这主要是因为药芯钎料存在明显的缝隙 (如图 4a), 潮湿的水气通过缝隙进入钎剂, 导致钎剂吸潮, 增重明显。此外潮湿的钎剂也会腐蚀钎料合金, 使合金发黑, 失去金属光泽 (如图 4b)。

钎剂复合钎料和药芯钎料的显微组织照片如图 5 所示。如图 5a 所示, 钎剂复合钎料的钎料合金和钎剂的变形能力差别较大, 钎剂在压延加工过程中被钎料

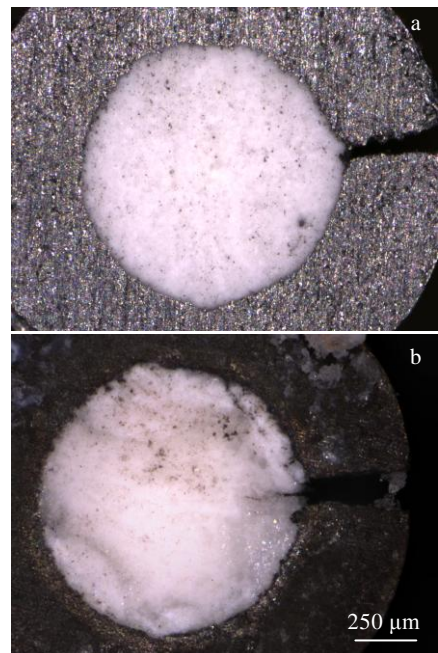


图4 吸潮前后药芯钎料横截面低倍宏观照片

Fig.4 Macro photos of cross section of flux-cored brazing filler metals before (a) and after (b) 144 h of moisture absorption

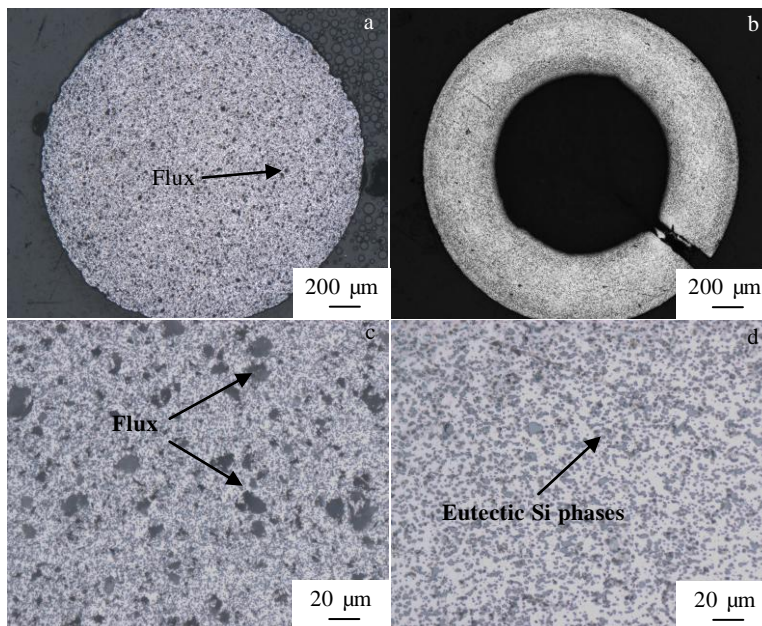


图 5 典型复合钎料横截面显微组织照片

Fig.5 Microstructures of cross section of composite brazing filler metals: (a, c) self-made filler metal and (b, d) flux-cored filler metal

合金包裹在基体组织内，金属作为保护层牢牢固定钎剂，避免了药芯钎料（如图 5b）中常出现的钎剂漏粉、压实系数低等问题，同时阻隔大气环境的水气进入钎剂，大幅提高了钎剂的抗吸潮性，因此钎剂复合钎料的低倍宏观组织在潮湿环境中无变化。此外，钎剂复合钎料的黑色颗粒状钎剂在钎料合金基体中均匀分布、尺寸细小。从图 5b 可以看出，药芯钎料的钎料合金呈 C 型，存在缺口，位于中心的钎剂由于缺口的存在易吸潮。进一步放大 2 种钎料的显微组织，如图 5c 和 5d，通过对比可以发现，药芯钎料合金存在大量的细粒状共晶 Si 相和少量的初晶 Si 相，粒状共晶 Si 相的平均尺寸为 3.19 μm、长宽比为 1.79。钎剂复合钎料合金组织则主要为点状共晶 Si 相（平均尺寸为 1.26 μm、长宽比为 1.62）和均匀分布的钎剂颗粒（平均尺寸为 17.7 μm、长宽比为 1.39），共晶 Si 相的尺寸明显比药芯钎料的共晶 Si 相更小。常规细化共晶 Si 相的方法主要是变质处理（如添加 Sr、稀土等）^[13]，实验中用于对比的药芯钎料外皮和优选的 4047 粉末都不含变质元素，因此从二者的共晶 Si 相尺寸对比结果表明，粉末锻造法制备的钎剂复合钎料合金在加工成形过程中发生了更剧烈的塑性变形，组织更加致密。

2.5 复合钎料钎焊接头性能测试与组织分析

分别对钎剂复合钎料、进口钎料和药芯钎料进行搭接接头钎焊试验，部分接头低倍宏观组织如图 6 所示，钎剂复合钎料和药芯钎料的润湿铺展较好，钎着

率高。分别对 3 种钎料钎焊的接头开展剪切试验，接头力学性能结果如表 2 所示，三者的断裂强度（抗拉强度）接近，断裂都发生在 3003 母材。对于钎剂复合钎料，减小搭接长度至 2.5 mm，即进一步降低搭接接头的有效承载面积（降幅达 50%），断裂依然发生在 3003 母材（如图 7 所示）。上述结果表明：搭接钎缝区力学性能好，结合强度高。

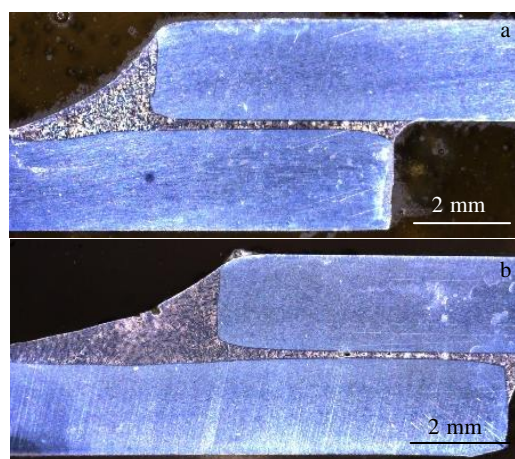


图 6 复合钎料接头低倍宏观照片

Fig.6 Macro images of brazed joints with composite brazing filler metals: (a) self-made brazing filler metal and (b) flux-cored brazing filler metal

表 2 钎焊搭接接头力学性能

Table 2 Mechanical properties of brazed joints with composite brazing filler metals

Filler metal	Specimen width/mm	Lap width/mm	Fracture location	Maximum force/N	Fracture strength/MPa
Self-made	12	5	3003 side	2551.2	106.3
	12	2.5	3003 side	2611.2	108.8
Imported	12	5	3003 side	2570.4	107.1
Flux-cored	12	5	3003 side	2575.2	107.3

图 8 所示为钎剂复合钎料与进口钎料的接头显微组织照片。从图 8a~8c 可以看出, 钎缝区组织致密, 主要为 α -Al 枝晶和共晶 Si 组织, 钎缝与 6061 的界面和钎缝与 3003 的界面存在明显不同。从图 8c 和图 8d 的对比可以看出, 钎剂复合钎料的钎缝区组织、3003 侧界面层厚度与进口钎料的接近, 这表明钎剂复合钎料的钎焊接头性能达到进口产品效果。

图 9 所示为钎剂复合钎料接头的扫描电镜组织和钎缝区及界面 EDS 元素线扫描, 线扫描从左到右依次经过的区域为 6061 母材、6061-钎缝界面、钎缝区、钎缝-3003 界面、3003 母材。从图 9b 可以看出, 6061



图 7 复合钎料钎焊接头断裂位置照片

Fig.7 Fracture position of brazed joints with composite brazing filler metals

侧界面与 3003 侧界面的宽度和对应的金属间化合物明显不同。6061 与钎缝的界面处, Mg 元素含量逐渐降低, Si 元素含量逐渐增加, 两者形成过渡 Mg_2Si 相, 弥散分布, 因此界面区域的组织形貌与 6061 基体比较接近, 无明显的分界线。钎缝与 3003 的界面处, Si 与 Mn 元素相互扩散并结合形成金属间化合物, 由于 Si 的扩散能力有限, 因此界面层厚度仅为 8~10 μm , 且厚度均匀, 结合可靠牢固。

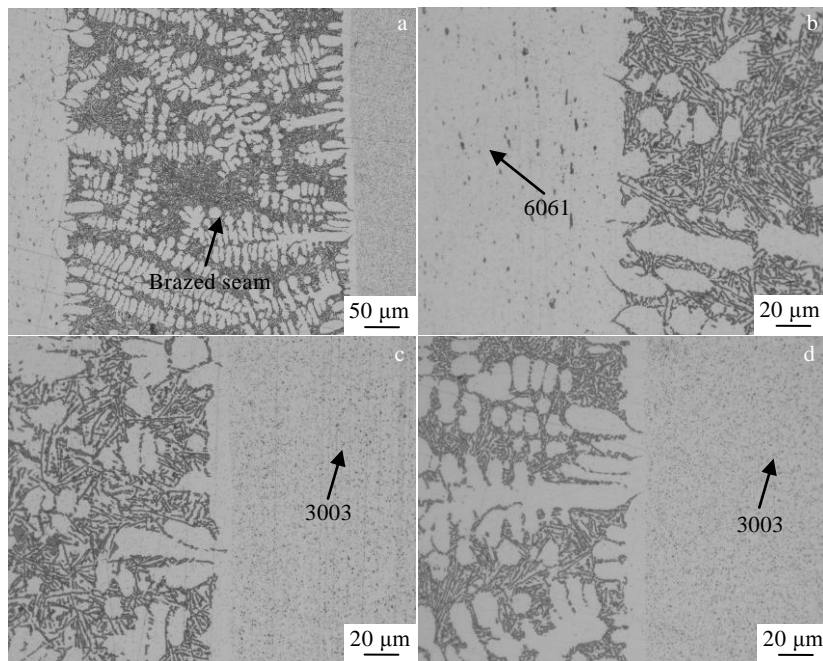


图 8 复合钎料钎焊接头显微组织照片

Fig.8 Microstructures of brazed joints with composite brazing filler metals: (a) overall microstructure of the joint with self-made filler metal; high magnification microstructure of the 6061 side joint (b) and 3003 side joint (c) with self-made filler metal; (d) microstructure of the 3003 side joint with imported brazing filler metal

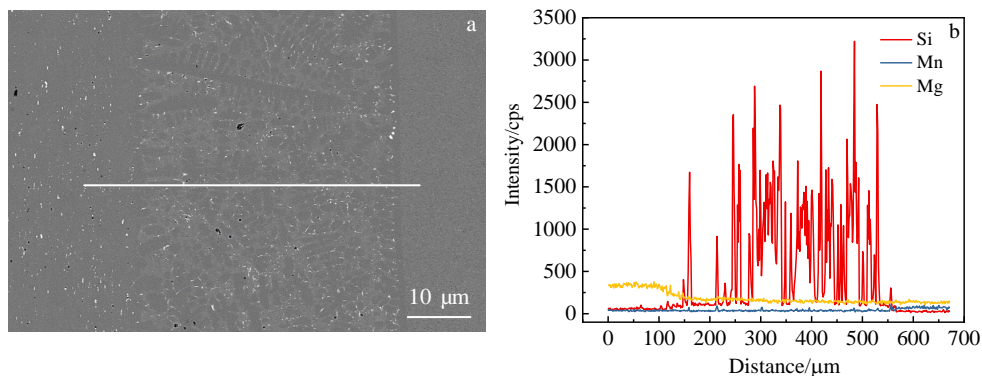


图 9 钎剂复合钎料接头 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.9 SEM image of brazed joint with self-made brazing filler metal (a) and EDS line scanning of elements (b) near the both sides of interface

3 结 论

1) 采用粉末锻造法制备钎剂复合 4047 钎料，钎料熔化过程存在 2 个吸热峰，钎剂与钎料合金熔点接近。钎剂活性较好，润湿铺展面积高于普通药芯钎料。

2) 钎剂复合 4047 钎料的抗吸潮性能优良，钎剂被钎料合金牢牢包裹、固定在基体组织内，不漏粉，压实系数高。

3) 钎剂复合 4047 钎料的合金组织中钎剂均匀分布、晶粒细小，共晶 Si 相尺寸同比小于药芯钎料。钎剂复合 4047 钎料的钎焊性能优良，钎着率高。

参考文献 References

- [1] Lv Xiaoqing(吕小青), Lu Shuo(鲁 硕), Xu Lianrong(徐连勇) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2021, 42(2): 1
- [2] Long Weimin, Zhao Yue, Zhong Sujuan *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(1): 7
- [3] Long Weimin, Li Shengnan, Du Dong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(12): 3781
- [4] Wang Bo, Long Weimin, Wang Mengfan *et al. Crystals*[J], 2021, 11: 1045
- [5] Jin Mingzhen (AMPA). (*Flux-containing Brazing Agent Brazed at Low Temperature*), South Korea, WO2005123309A1 [P]. 2005
- [6] Li Xiupeng(李秀朋), Zhu Kun(朱 坤), Yu Xinquan(于新泉) *et al. Welding and Joining(焊接)*[J], 2014(1): 54
- [7] Li Xiupeng(李秀朋), Long Weimin(龙伟民), Chen Xi(陈 曦) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2015, 36(3): 97
- [8] Li Xiupeng(李秀朋), Long Weimin(龙伟民), Pei Yinyin(裴袁袁) *et al. Welding and Joining(焊接)*[J], 2013(7): 44
- [9] Li Xiupeng(李秀朋), Long Weimin(龙伟民), Shen Yuanxun(沈元勋) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2014, 35(7): 59
- [10] Sun Shao(孙 韶). *China Patent, CN 201410188611.3*[P]. 2015
- [11] Zhang Dongqing(张冬青), Shi Changman(史长满). *China Patent, CN 202010459591.4*[P]. 2020
- [12] Long Fei, Zhang Guanxing, He Peng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(2): 0385
- [13] Gan Junqi, Huang Yujian, Wen Cheng *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(11): 2879

Research on Microstructure and Brazing Properties of Flux-Containing 4047 Filler Metals

Wang Bo^{1,3}, Long Weimin¹, Lou Yinbin², Deng Jianfeng¹, Guan Shaokang³, Fei Wenpan¹,
Wang Shuiqing², Zhang Lei¹

(1. China Innovation Academy of Intelligent Equipment Co., Ltd, Ningbo 315700, China)

(2. Zhejiang Xinrui Brazing Technology Co., Ltd, Shengzhou 312000, China)

(3. Henan Key Laboratory of Advanced Magnesium Alloy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: A novel flux-containing 4047 composite brazing filler metal was prepared by powder forging method. The microstructure and brazing performances of the self-made composite filler metal, commercial flux-cored and imported brazing filler metal were investigated comparatively. Experimental results show that there are two endothermic peaks in the melting curve of the self-made composite filler metal, and the melting point of flux is relatively lower than that of the 4047 filler alloy. The spreading area of the self-made composite filler metal is 363 mm², which is close to that of imported filler metal (353 mm²) and is significantly larger than that of flux-cored ones (311 mm²). Under the environmental conditions of 85% humidity and 35 °C, the self-made and imported filler metals show excellent moisture absorption resistance, while the flux-cored one shows a remarkable increase in mass due to moisture absorption of flux. The moisture absorption rates of the flux-cored ones placed in humid environment for 72, 144 and 216 h are 3.88%, 4.02% and 4.27%, respectively. The results of microstructure analysis show that the flux particles of the self-made composite filler metal are small in size and evenly distributed, which are firmly wrapped in the matrix of the 4047 filler alloy. The average fracture strength of the brazed AA6061/AA3003 dissimilar lap joints is 107.5 MPa, and the fracture position is located in heat-affected zone of the AA3003 side. The dense structure of the brazed seam shows that the self-made composite filler metal has good brazing performance and high brazed rate.

Key words: aluminum silicon brazing filler metal; moisture absorption resistance; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Long Weimin, Researcher, China Innovation Academy of Intelligent Equipment Co., Ltd., Ningbo 315700, P. R. China, E-mail: longweimin@camsouth.com.cn