

BNi82CrSiB 钎料真空钎焊 FeCrAl 合金接头界面组织

Microstructure of FeCrAl Alloy Vacuum Brazing with Ni82CrSiB Filler Metal

高 勇, 夏志东, 崔英亚

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

GAO Yong, XIA Zhi-dong, CUI Ying-ya

(School of Materials Science and Engineering, Beijing

University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 采用 BNi82CrSiB 带状钎料在 1070℃/10min 工艺条件下对 FeCrAl 合金箔带制成的多孔圆形器件进行了真空钎焊实验, 并对钎焊接头界面组织和相组成进行了分析。实验结果表明: 多孔圆形器件焊后表面无宏观缺陷, 钎焊接头致密完整, 试样中 99% (总共约有 8000 个) 的钎焊接头实现连接。钎缝组织由 γ -Ni 基固溶体、金属间化合物和共晶组织构成。钎缝中物相有 γ -Ni, FeNi₃, AlNi₃, CrB, Ni₁₇Si₃。钎焊接头中含有较多的硼化物相。

关键词: BNi82CrSiB 钎料; FeCrAl 合金; 真空钎焊; 界面组织

中图分类号: TB454 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)10-0057-04

Abstract: The FeCrAl foil was coiled into a round porous structure and it was brazed in vacuum at 1070 °C for 10min using the BNi82CrSiB brazing foils. Results showed that there were no defects on the surface, and the sound joint was obtained, and 99% (the number of joints is about 8000) of the solder joints were connected. The microstructures were made up with Ni-based solid solution, inter-metallic compounds and eutectic structure. It was shown that the interface reaction products were γ -Ni, FeNi₃, AlNi₃, CrB and Ni₁₇Si₃. A great number of borides were formed in the brazed joint.

Key words: BNi82CrSiB filler metal; FeCrAl alloy; vacuum brazing; microstructure

FeCrAl 合金是一种重要的电热材料, 通常用于电加热元件^[1]。FeCrAl 电热合金作为我国应用最广泛的金属电热材料之一, 其成分中存在大量的 Cr 和 Al, 在高温条件下, 合金表面会形成致密的氧化膜, 因此具有高温抗氧化性能(最高可达 1300℃)。FeCrAl 合金材料优良的高温抗氧化性能和高电阻率以及低廉的价格为其大量使用提供了条件。因此, 它被广泛用于燃烧器、高温气体过滤、燃气密封和吸声材料等方面^[2-4]。近年来, 国内外对 FeCrAl 合金的高温性能、FeCrAl 涂层和金属蜂窝载体等方面已进行了一些实验研究^[5-9]。其中, 以 FeCrAl 合金箔材或丝材为基体的汽车尾气净化载体和电热器件受到很多材料工作者的广泛关注。然而, 目前 FeCrAl 合金箔带制成的燃烧器用电热器件常依赖进口, 关于这些器件的钎焊制备以及焊后钎缝组织与相组成方面的报道较少。

在实际燃烧器部件以及蜂窝载体的焊接中, 由于 FeCrAl 合金箔带较薄, 所要制备的器件孔洞多、钎缝多且均匀密集分布, 高温强度低。因此可以采用低熔

点的钎料进行真空钎焊, 减少钎焊热循环对母材合金组织性能的影响^[10]。

BNi82CrSiB 钎料是 Ni-Cr-Si-B 系钎料。它是一种以 Si 和 B 元素作为降熔元素的镍基钎料, 其熔化温度为 970~1070℃; 对不锈钢、高温合金及结构钢的润湿性、流动性都很好, 焊后接头有较高的强度和抗氧化腐蚀性能^[11-14]。因此, 本工作选用 BNi82CrSiB 带状钎料对 FeCrAl 合金箔带进行真空钎焊实验, 并对多孔器件的制备工艺、钎焊接头的显微组织和相组成进行了分析研究。

1 实验

1.1 焊接材料

实验用母材为 FeCrAl 合金箔带, 形状包括带状和锯齿状, 尺寸均为宽 10mm, 厚 0.05mm, 其化学成分见表 1。实验用钎料为 BNi82CrSiB, 形状为带状(宽度 0.3mm, 厚度 0.05mm), 其化学成分见表 2。

表 1 FeCrAl 合金化学成分(质量分数/%)^[15]
Table 1 The chemical composition of FeCrAl alloy(mass fraction/%)^[15]

Fe	Cr	Al	Si	Ni	C	S	P	Mn
Bal	23.0~26.0	4.5~6.5	≤0.60	≤0.60	≤0.06	≤0.025	≤0.025	≤0.70

表 2 BNi82CrSiB 钎料化学成分及熔化温度^[11]
Table 2 The chemical composition and melting temperature of BNi82CrSiB filler metal^[11]

Mass fraction/ %						Melting temperature/ °C	
Ni	Cr	B	Si	Mn	C	T _S	T _L
Bal	6.0~8.0	2.75~3.50	4.0~5.0	2.5~3.5	0.06	970	1000

1.2 焊前表面准备

焊前将母材和钎料带浸泡在丙酮中进行超声波清洗 10min, 以除去母材和钎料带表面的油污及氧化物等杂质。

1.3 焊前装配

将两种形状的 FeCrAl 箔带盘绕成内径 30.5mm, 外径 147mm 的多孔圆盘, 并用 FeCrAl 合金带圆箍卡具固定。在盘绕试样的同时将钎料带一并填充到带状和锯齿状两条母材之间(试样中约有 8000 个钎焊接头), 如图 1(a) 所示。两条钎料带一个靠近盘的上表面, 一个靠近下表面, 如图 1(b) 所示。

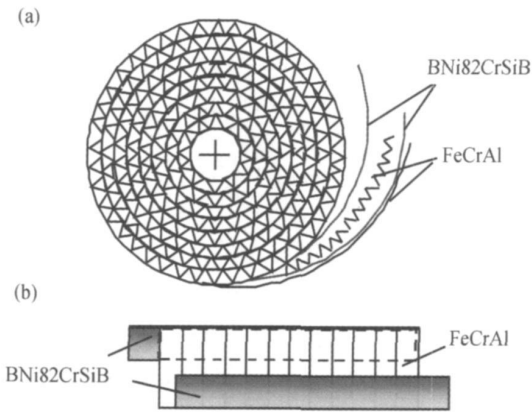


图 1 钎焊试样装配示意图
(a) 俯视图; (b) 钎料位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of assembling brazing sample
(a) top view; (b) position of filler metal

1.4 钎焊工艺

钎焊实验采用 VBF-80 型真空钎焊炉, 该钎焊炉最高加热温度为 1320 °C, 炉温均匀性 ±5 °C, 钎焊时的热态真空度不低于 2 × 10⁻² Pa。

本实验钎焊温度为 1070 °C, 钎焊时间为 10min, 具体参数如下: 从室温经过 60min 升至 950 °C; 在 950 °C 保温 5min; 从 950 °C 经过 8min 升至 1070 °C; 在 1070 °C

保温 10min。焊后试样采用随炉冷却, 以保证试样最小的变形量。

2 结果与讨论

2.1 焊后试样外观及钎料润湿情况

图 2 所示为 BNi82CrSiB 带状钎料在 1070 °C/10min 工艺条件下真空钎焊 FeCrAl 合金箔带得到的圆盘以及局部放大图。

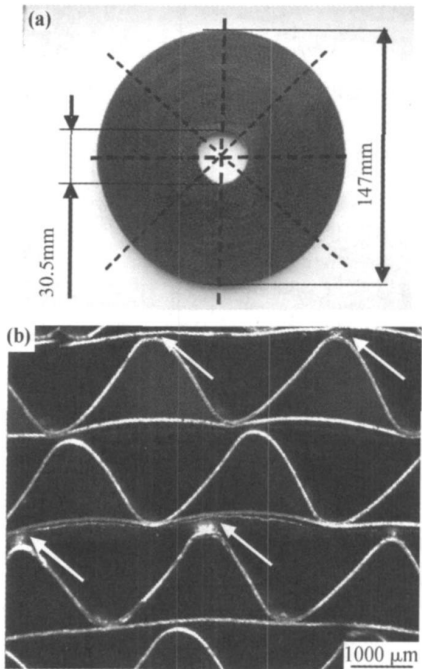


图 2 焊后试样外观 (a) 宏观形貌; (b) 钎料润湿情况
Fig. 2 The appearance of sample
(a) macroscopic morphology; (b) wetting conditions

在体视显微镜下观察发现, 试样的正反两面均较为平整, 表面无明显的氧化及未钎透、杂质、气孔和裂纹等宏观缺陷。钎料润湿较好, 液态钎料填满间隙并

在钎缝两侧形成圆角,如图 2(b) 箭头所指处。取圆盘正反两面虚线位置处的钎焊接头进行观察,然后取平均值,测出整个圆盘上 99% 的钎焊接头实现连接,带状母材与锯齿状母材焊接良好。

2.2 钎焊接头界面组织分析

钎焊接头界面微观组织如图 3 所示。从图 3(a) 可看出,钎料和母材结合良好,钎焊接头致密完整。图 3(a) 中上下两侧是 FeCrAl 母材,中间是由钎料合金为主的固溶体以及两侧母材元素扩散到钎料合金中形成的化合物组成的钎料层。由于钎料元素向母材扩散

并与母材发生作用,因此在靠近钎缝的两侧母材区域各形成一个反应区。将该反应区称为 I 区,整个钎料层称为 II 区。结合图 3(b) 可看出, I 区显示钎料中的元素与母材反应生成的暗黑色针状、条状的金属间化合物向母材侧呈枝状生长。该区域还分布有较多的麻点状化合物。II 区深灰色为固溶体相,在深灰色相上分布着黑色点状和不规则块状化合物,并且黑色点状化合物沿钎缝两侧呈线状分布。II 区中心位置为浅灰色条状和深灰色条状化合物组成的层片状组织。

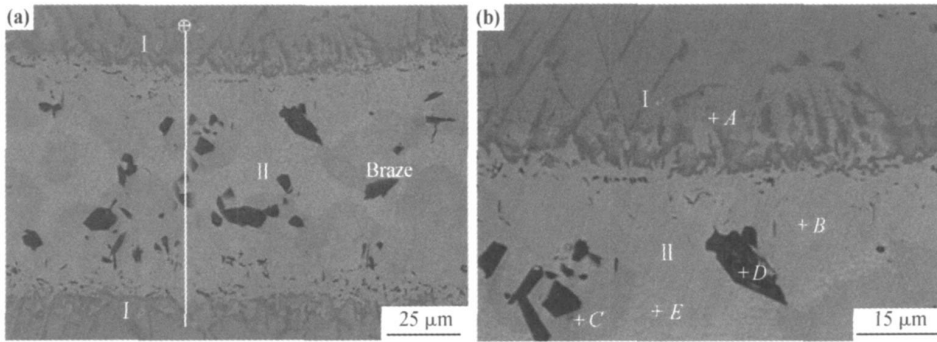


图 3 钎焊接头界面微观组织与线扫描图 (a) 钎焊接头界面; (b) 局部放大图

Fig. 3 SEM micrographs and element line scanning images of interface

(a) micrograph of the interface; (b) partial enlarged micrograph

对钎焊接头的元素进行线扫描分析,扫描位置如图 3(a) 中白线所示。各元素沿焊缝含量的分布结果如图 4 所示。

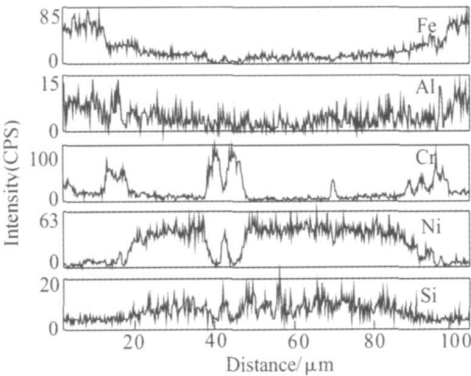


图 4 钎焊界面线扫描图像

Fig. 4 Element line scanning profile of brazed interface

从图 4 线扫描结果可知, I 区主要含有 Fe、Cr 和 Al 以及少量的 Ni 元素, II 区钎缝中主要含有 Ni 和 Si 元素。在钎焊过程中有部分母材已溶于钎缝,致使深灰色固溶体中含有一定量的 Fe 和 Al 元素,其中 Fe 在钎缝中分布较为均匀,而 Al 的分布存在少量波动。

同时,钎料中的 Si 也向母材扩散,其在钎缝中的含量较少,并且在钎缝中的分布存在一些较为明显的波动,这可能是由于 NiSi 化合物在 II 区浅灰色相中富集,并且扩散较为困难。Cr 在钎缝中的整体含量较少,但在图 3(a) 中黑色化合物处出现明显的强峰,这可能是由于 Cr 在钎焊过程中形成金属间化合物,这些化合物扩散困难,使得其在焊缝中其分布不均匀且局部富集。

表 3 列出了图 3(b) 中 A ~ E 各点 EDS 能谱分析的结果。A 点(I 区)主要是由 Cr 和 B 两种元素构成,还有少量的 Fe 元素,该处可能是 CrB 和 Fe₂B 化合物。B 点和 C 点(均位于 II 区固溶体)主要是由 Ni 和 Si 构成,并且在其中固溶了少量的 Fe 和 Cr 元素,可认为深灰色反应物为 γ-Ni 基固溶体。D 点(II 区)即图 3(b) 中黑色块状弥散分布于钎缝中的化合物,主要是由 Cr 和 B 两种元素组成,因此认为该反应物为 CrB 化合物。E 点(II 区中心)主要是由 Ni 和 Si 元素两种组成。结合析出物组织特征^[16],认为该处为 γ-Ni 和 NiSi 化合物的共晶组织。

2.3 钎焊接头相组成分析

为进一步确定钎焊接头中的相组成和相对含量,对图 3(a) 中 II 区进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。

表 3 图 3(b) 中各点的能谱分析结果(原子分数/%)
Table 3 Results of EDS of spots in fig. 3(b) (atom fraction/%)

Spot	A ppearance	Element					Possible phase
		B	Si	Cr	Fe	Ni	
A	Dark strip of I zone	52.20	—	27.51	19.37	0.91	CrB+ Fe ₂ B
B	Dark gray phase	—	12.32	3.31	10.61	73.74	γ-Ni solid solution
C	Dark gray phase	—	9.09	6.17	12.47	69.23	γ-Ni solid solution
D	Light gray phase	55.26	—	43.20	0.85	0.69	CrB
E	Lamellar structure	—	12.44	2.36	9.39	75.80	γ-Ni+ Ni ₃ Si compound

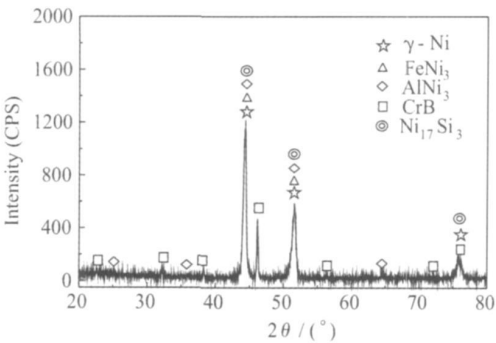


图 5 钎缝 XRD 分析结果
Fig. 5 XRD patterns of brazing seam

从图 5 XRD 分析结果可以大致推出, 钎缝中的主要物相为 γ-Ni, FeNi₃, AlNi₃, CrB 和 Ni₁₇Si₃。由二元合金相图可知, Ni-Cr 及 Ni-Fe 互溶, Si 在 Ni 中的极限固溶度大于 5%, 而 B 在 Ni 中的极限固溶度极低。在钎焊过程中, 钎料 BNi82CrSiB 熔化形成液相区, 靠近母材的液态钎料最先依附于母材发生反应并开始结晶, 在毗邻母材的钎缝区形成含 Fe 和 Al 的 γ-Ni 基固溶体。随着冷却结晶, γ-Ni 与 Ni₁₇Si₃ 共晶相从液相中析出, 使得剩余钎料中富含 Cr 和 B。钎缝中的 B 在钎焊时间内未能充分扩散, 使得硼含量超过其在镍中的极限固溶度, 因此在钎缝中产生了黑色 CrB。并且由于钎料中含有较多的 B 元素, 在钎焊过程中发生高温扩散作用, 钎料和母材之间的相互作用很强, 因此在 I 区形成了扩散较深的大量的针状、条状 CrB 以及麻点状 Fe₂B, 这些脆性的硼化物具有高强度、高脆性^[16]。

3 结论

(1) 在钎焊温度为 1070℃, 钎焊时间为 10min 工艺条件下, 采用 BNi82CrSiB 带状钎料真空钎焊母材 FeCrAl 合金箔带成功制备出多孔器件并且表面无宏观缺陷, 钎焊接头致密完整, 试样中 99% (总共约有 8000 个) 的钎焊接头实现连接。

(2) 钎焊接头由 γ-Ni 基固溶体, 金属间化合物和共晶组织组成。大致推出钎缝中物相包括 γ-Ni, FeNi₃, AlNi₃, CrB 和 Ni₁₇Si₃。钎焊接头中存在较多的硼

化物相。

参考文献

[1] 王振东, 宫元生. 电热合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
[2] 杨照玲, 李建平, 杨延安, 等. 铁铬铝金属纤维的制备与性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(9): 1684- 1686.
[3] 邹兴政, 南宏强, 韩磊, 等. 电热合金的研究现状及发展趋势[J]. 铸造技术, 2009, (4): 554- 557.
[4] AO Q B, TANG H P, ZHU J L, et al. Sound absorption characteristics of FeCrAl sintering fibrous porous materials[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(10): 1765- 1768.
[5] 陈颖, 聂祚仁, 周美玲, 等. La 对 FeCrAl 合金箔材抗高温氧化性能的影响[J]. 2008, 35(8): 34- 36.
[6] 田保红, 徐滨士, 马世宁, 等. 热喷涂 FeCrAl/WC 涂层的组织和高温冲蚀行为[J]. 焊接学报, 2004, 25(3): 75- 78.
[7] SU Z, ZHANG J Z, WENG D, et al. A method to form well adhered γ-Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 167(1): 97- 105.
[8] 朱小勇, 郭祚, 郭杨龙, 等. 金属蜂窝载体表面负载活性氧化铝涂层的研究[J]. 工业催化, 2008, 16(8): 8- 13.
[9] BADINI C, LAURELLA F. Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 135(2): 291- 298.
[10] 徐卫平, 白文彬, 邱望标. 蜂窝材料的真空钎焊工艺及应用[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(1): 71- 73.
[11] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
[12] 张新平, 史耀武, 任耀文. Ni82.5Si4.5B3Fe3 多元非晶合金钎料的晶化行为及其真空钎焊特性[J]. 西安交通大学学报, 1993, 27(5): 57- 64.
[13] TUNG S K, LIM L C, LAI M O. Solidification phenomena in nickel base brazes containing boron and silicon[J]. Scripta Materialia, 1996, 34(5): 763- 769.
[14] 周媛, 毛唯, 李晓红. BNi82CrSiB 钎料钎焊 DD6 单晶合金接头组织及力学性能研究[J]. 材料工程, 2005, (5): 3- 6.
[15] GB/T 1234- 1995, 高电阻电热合金[S].
[16] 庄鸿寿, E· 罗格夏特. 高温钎焊[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.

基金项目: 211 工程——服务北京优秀团队项目(00900054R0001)
收稿日期: 2010-06-20; 修订日期: 2010-07-20
作者简介: 高勇(1986—), 男, 硕士研究生, 现主要从事钛合金真空钎焊方面的研究工作, 联系地址: 北京工业大学材料科学与工程学院(100124), E-mail: gaoyong19860330@163.com