

文章编号:1003-7837(2002)01-0034-05

新型高温铝钎剂 FA-3 的研制^{*}

陈志祥, 曾 燕, 蔡志红, 刘宏江, 蔡沛沛, 黄齐博

(广州有色金属研究院粉体焊接材料中心, 广东 广州 510651)

摘 要:在 FA-1 高温铝钎剂的基础上, 加入一定量的添加剂研制出一种新型的高温铝钎剂——FA-3。单独使用 FA-3 钎焊 Al/Al 可达到 FA-1 与 AS-1 配合使用同样的焊接效果。FA-3 与 AS-1 配合使用, 可增加 430 不锈钢-Al-304 不锈钢复合工件的结合强度, 提高产品成品率。

关键词:钎剂; 添加剂; 钎焊; 铝; 不锈钢

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A

氟铝酸钾共晶铝钎剂(本文称 FA-1 钎剂)配合 Al-Si 共晶钎料(本文称 AS-1 钎料), 能较好地钎焊 304 不锈钢-铝-304 不锈钢复合工件, 成品率高于 99%(内部资料, 黄齐博, 陈志祥, 用化学沉积法合成氟铝酸钾钎剂工艺及其应用, 广州有色金属研究院, 1995)。但钎焊 430 不锈钢-铝-304 不锈钢复合工件效果很差, 成品率低于 70%, 原因有 4 点: (1) 430 不锈钢的晶体结构是单相组织, 钎焊时, 当温度上升到 600℃ 左右, 其晶粒严重粗化, 塑性显著下降, 脆性明显增加^[1], 从而造成材料基体与钎料结合力大幅下降。(2) 430 不锈钢的磁感应系数远比 304 不锈钢的大^[2], 同样工艺条件下焊接 430 不锈钢-铝工件和 304 不锈钢-铝工件, 430 不锈钢-铝之间的钎剂、钎料熔化较快, 钎料熔融状态时间较长, 因而形成脆性比 Al-Si 更大的 Al-Si-Fe 合金成分较多, 使 430 不锈钢-铝的焊接强度低于 304 不锈钢-铝的焊接强度。(3) 430 不锈钢-铝-304 不锈钢工件复合了三种线胀系数不同的材料, 焊后的工件在冷却过程中, 304 不锈钢的收缩程度比 430 不锈钢的大^[2], 引起工件向 430 不锈钢片方向外凸, 工件需要整形。(4) 三种材料的延展性不同, 整形引起三层不同材料之间错位。这种错位具体表现为焊接合金层断裂, 工件起泡、凹陷。由于上述原因, 430 不锈钢-铝之间的焊接强度低于 304 不锈钢-铝的焊接强度, 加上焊后整形的破坏, 使 430 不锈钢-铝-304 不锈钢锅钎焊成品率低。要提高成品率, 就必须提高 430 不锈钢-铝之间的钎焊强度。

1 试验部分

1.1 试验构思

^{*} 该成果公开专利号: 1337296(2002-02-27)

收稿日期: 2001-11-28

作者简介: 陈志祥(1965-), 男, 广东江门人, 高级工程师, 学士。

万方数据

近二三十年来,国内外许多专家、学者对如何合成 FA-1 钎剂和提高其钎焊性能作了大量的研究.有研究表明^[3],含有杂质 Si 的 FA-1 钎剂在铝板上作摊流试验时,铝板表面析出一层明亮的金属层.也有研究指出^[4],很少量的 Pb、Sn 等杂质元素对提高钎剂的钎焊性能有一定的作用.探索试验表明,利用铝的化学活性,在 FA-1 钎剂中添加一种或多种适量的添加剂,在钎焊温度下,添加剂既可提高钎剂的化学活性又能与铝板形成合金,从而改善钎焊合金层的结合强度.

1.2 新型钎剂制备工艺的设定

FA-1 钎剂生产的工艺流程如下:配料→酸化→碱化→过滤→干燥→粉碎→包装.
添加剂以某种化合物形式在酸化的工序中加入,采用合适的工艺条件(温度、pH、添加剂的加入速度等),添加剂可生成 $MF_x \cdot (HF)_y$ 形式的可溶性化合物,在碱化工序中与钎剂生成共沉淀,经过滤、干燥、粉碎制得新型钎剂 FA-3.

1.3 添加剂的选择依据

所采用的添加剂要满足以下条件:(1)添加剂的加入不改变钎剂的无腐蚀性能;(2)添加剂在生产工艺过程中能与钎剂生成共沉淀,在钎焊温度下能与钎剂形成熔体;(3)添加剂中的金属元素在钎焊温度下能与铝发生 $Al + M^{n+} \longrightarrow Al^{3+} + M$ 置换反应;(4)在钎焊温度下被铝置换出来的金属能与铝、铝-硅钎料形成 Al-M、Al-Si-M 合金,合金强度高于 Al-Si 合金.

2 结果与讨论

2.1 添加剂的选择

分别采用化学纯的含 A、B、C、D 4 种元素的化合物作添加剂,添加量为钎剂总量质量分数的 3%,按上述 1.2 工艺合成 FA-1A、FA-1B、FA-1C、FA-1D 和 FA-1AB(A、B 的质量分数均为 1.5%) 5 种钎剂.然后作熔融、摊流试验和固-液相线及钎焊强度的测定.
熔融试验是将 3 g 钎剂置于铂金坩埚中,放置于 600℃ 马弗炉中加热 5 min,观察熔化情况及冷却后的结晶情况.摊流试验:每种钎剂各取 1 g,分别放置于与火焰距离 5 cm 的铝板上,加热 30 s,观察钎剂流布面积及冷却后的颜色.固-液相线用差热分析法测定.试验结果见表 1.

表 1 各种钎剂的熔融、摊流、固-液相线对比试验结果

Table 1 Comparison of test results of melt, wettability and solidus-liquidus phase line of different fluxes

	FA-1	FA-1A	FA-1B	FA-1C	FA-1D	FA-1AB
熔清程度	清亮	基本清亮	清亮	絮状沉淀	絮状沉淀	清亮
结晶颜色	白	白	白	浅红	红	白
结晶大小	最大	大	大	小	最小	大
流布面积	最大	大	大	小	最小	小
浮渣颜色	浅灰白	浅灰	浅灰	暗红	灰黑	灰白
固-液相线/℃	548~558	550~562	550~560	550~570	550~590	550~560

钎焊试验中,用直径 200 mm 的 Al-304 不锈钢复合底锅作工件,用普通的钎焊工艺钎焊,焊后检测锅底中心、中间、边缘铝板与 304 不锈钢锅底之间的结合强度,结果见表 2.
万方数据

表 2 钎焊强度对比
Table 2 Comparison of welding intensity

钎剂	Al-304 不锈钢复合圆盘钎焊强度/(N·mm ⁻²)		
	边缘(半径 6~10 cm)	中间(半径 2~6 cm)	中心(半径 0~2 cm)
FA-1	32	25	23
FA-1A	29	29	29
FA-1B	48	32	29

从表 1 可以看出,添加剂 C、D 的加入使钎剂的固-液相线拉长,破坏了 FA-1 的共晶结构,形成较多的高熔点化合物(这些化合物在焊接过程中有较大的负面作用),不适合钎焊工艺要求;A、B 添加剂未明显改变 FA-1 原有的共晶结构,FA-1AB 的固-液相线未见拉长。从表 2 的数据来看,添加剂 A、B 的加入有利于焊接强度的提高,所以选择 A、B 与 A+B 作添加剂。

2.2 添加剂加入量的选定

以工件焊接面积大小、焊接强度、焊后残渣多少选择添加剂的加入量。试验采用 $w(A)$ 为 1%~4%, $w(B)$ 为 1%~4% 的添加量组合,优选出添加量 $w(A)$ 为 1%, $w(B)$ 为 1%~3%。在 FA-1 基础上加入适量的 A 和 B 制成新型高温铝钎剂 FA-3。

2.3 被置换元素分析

取 FA-3 钎剂置于铂金坩锅中,用氢氧焰加热坩锅底部使钎剂熔化至澄清、透明。将直径 3 mm 纯铝丝的一端放进熔融的钎剂中,一定时间后将粘有钎剂的铝丝趁热放进水中急冷,使粘附在铝丝上的钎剂炸裂而露出金属表面。用电子探针检测被熔融 FA-3 钎剂覆盖过的铝丝表面的金属成分,结果见表 3。不锈钢试验是用 430 不锈钢条替代铝丝,操作如前,结果见表 4。从表 3、表 4 可以看出,以化合物形态加入钎剂中的添加剂 A、B 在熔融的钎剂中能与铝、430 不锈钢发生反应,置换出元素 A 和 B。浸泡时间增加,铝和 430 不锈钢表面 A、B 元素的量增多;反应速度完全满足焊接工艺的要求。

表 3 FA-3 熔覆 Al 表面元素分析
Table 3 Element analysis of the aluminum surface covered by melted FA-3

样品	浸泡时间/s	样品表面成分含量 $w/\%$			
		元素 A	元素 B	Al	Fe
纯铝丝	0	0	0	99.80	0.093
1 号	2	0.37	1.20	98.30	0.13
2 号	3	1.99	1.18	96.79	0.04
3 号	5	1.04	4.68	94.05	0.14

2.4 铝-铝钎焊试验

取 2 片直径 200 mm、厚 3 mm 的铝板,在两片铝板相叠的一面涂上 FA-3 钎剂,放置形式为铝板-钎剂-铝板,置于钎焊机上按普通的工艺进行钎焊(钎焊温度 620℃ 左右)。观察焊后工件发现:(1)铝板表面未见熔化现象;(2)铝板之间的焊缝充满了颜色灰白、较铝银色稍深的金属;(3)两片铝板焊合牢固,撕开后可见铝板之间是金属与金属的粘连。该试验表明:在铝熔

点 660℃ 下钎焊 ,铝板之间是焊合而非熔合 ,钎焊温度下添加剂与铝形成了 Al-A-B 合金 ;不用钎料 ,FA-3 钎剂也能将铝板焊合 .

表 4 FA-3 熔覆 430 不锈钢表面元素分析

Table 4 Element analysis of the surface of 430-stainless-steel covered by melted FA-3

样品	浸泡时间/s	样品表面成分含量 w/%				
		元素 A	元素 B	Cr	Fe	Ni
430 不锈钢	0	0.00	0.00	17.33	82.16	0.38
1 号样 a 区	3	2.80	2.16	19.52	75.08	0.38
1 号样 b 区	3	0.70	0.00	18.63	79.90	0.39
2 号样 a 区	5	0.60	0.00	17.40	81.03	0.79
2 号样 b 区	5	9.72	47.03	11.07	32.18	0.00

注 :电子探针检测发现 ,在不锈钢条上元素 A、B 的分布存在明显偏析 ,因此 ,同一样品检测 a、b 不同区域

2.5 不锈钢片-铝板-不锈钢锅的钎焊试验

取直径为 90 mm、厚 0.5 mm 的 430 不锈钢片 ,直径 90 mm、厚 3 mm 铝板 ,直径 100 mm、锅身厚 0.6 mm、高 130 mm 的直身 304 不锈钢锅 ,铝板两面涂约 1 g FA-3 钎剂 ,放置形式 :不锈钢片-钎剂-铝板-钎剂-不锈钢锅 .焊接工艺条件如前 .焊后将工件(约 400℃)置于 25℃ 左右的水中冷却 .观察工件 ,锅底两面未见起泡 .撕开工件 ,可见铝板与不锈钢之间有一灰黑色的 Al-A-B 合金层 .但是 ,进行直径较大的工件钎焊试验时 ,效果较差 ,工件起泡 .这是由于 FA-3 钎剂与铝板之间形成的合金量不足以钎合直径较大的不锈钢片所至 .

2.6 FA-1 钎剂与 FA-3 钎剂的对比试验

在相同的工艺条件下 ,同样配合 AS-1 钎料 ,用 FA-1 和 FA-3 两种钎剂钎焊 304 不锈钢-铝-304 不锈钢锅、430 不锈钢-铝-304 不锈钢锅(钎焊整形后) ,其成品率、次品率、废品率见表 5 .

表 5 FA-1 和 FA-3 焊接不同工件的成品率比较

Table 5 Comparison of the product ratios of the workpieces welded with FA-1 and FA-3 , respectively /%

钎剂	304 不锈钢-Al-304 不锈钢 (直径 200 mm)			430 不锈钢-Al-304 不锈钢 (直径 200 mm)			430 不锈钢-Al-304 不锈钢 (直径 280 mm)		
	成品率	次品率	废品率	成品率	次品率	废品率	成品率	次品率	废品率
FA-1	99.75	0.25	0	68.00	21.25	10.50	60.69	24.88	14.43
FA-3	100	0	0	96.00	3.50	0.50	92.88	4.62	2.50

注 :试验中直径 200 mm 的不锈钢锅各 400 件 ,直径 280 mm 的 1600 件

表 5 表明 ,直径较小的 304 不锈钢-铝-304 不锈钢工件 ,使用 FA-1 和 FA-3 钎剂 ,产品合格率相差不大 ,钎焊 430 不锈钢-铝-304 不锈钢锅时 ,使用 FA-3 钎剂所得的产品合格

率高于使用 FA-1 钎剂的产品合格率,随着工件直径的增大,两种钎剂配合 AS-1 钎料钎焊产品的合格率的差别显著增大。

3 结论

(1)通过适当的添加工艺,元素 A 和 B 以化合物形式能与 FA-1 钎剂充分混合,形成共沉淀,不影响 FA-1 钎剂的共晶结构。

(2)在焊接温度下添加剂 A、B 等化合物均能与铝、430/304 不锈钢发生反应,形成 Al-A-B、Fe-Cr-(Ti)-A-B 合金。

(3)在相同工艺条件下,用 FA-3 钎剂钎焊铝与 430/304 不锈钢,其有效焊接面积大于使用 FA-1,焊接强度也有所提高。

(4)与 FA-1 钎剂相比,FA-3 钎剂能较大幅度地提高 430 不锈钢-铝-304 不锈钢复合钎焊产品的合格率。

参考文献:

- [1] 刘中青,刘凯.异种金属焊接技术指南[M].北京:机械工业出版社,1997.73.
- [2] 张其枢,堵耀庭.不锈钢焊接[M].北京:机械工业出版社,2000.24-25.
- [3] 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(4):153-157.
- [4] 伊藤,丰嶋,难波.アルミニウム及びアルミニウム合金材のアウ付け用フラックス[P].昭和61年(1986)1月17.昭61-9995.

Development on the advanced high-temperature aluminum soldering flux--FA-3

CHEN Zhi-xiang, ZENG Yan, CAI Zhi-hong, LIU Hong-jiang, CAI Pei-pei, HUANG Qi-bo
(Research Center of Powdered Soldering Materials, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: On the basis of high-temperature aluminum soldering flux--FA-1, the advance flux FA-3 is developed by addition some additives. The effect on brazing Al/Al only with FA-3 but without brazing filler metals AS-1 is good. The bonding intensity of 430-stainless-steel/Al/304-stainless-steel workpiece can be increased by cooperating FA-3 with AS-1, and the product ratio is increased as well.

Key words: fluxes; additives; braze welding; aluminum; stainless steel