

腐蚀对复合银钎料的影响

张冠星, 路全彬*, 周许生, 高雅, 纠永涛, 董显
(郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

摘要: 采用恒温浸泡腐蚀、电化学腐蚀、润湿铺展测试和扫描电子显微镜(SEM)、万能力学试验机等手段研究了复合银钎料中钎剂与钎料合金的腐蚀及钎料腐蚀对钎焊性能的影响。结果表明, 银钎料处于含水钎剂环境中, 会被钎剂腐蚀。在钎料中加入 1.5%~2.5%的 Sn, 缩小了 Ag-Cu-Zn 合金中 Ag-Zn 相与 Cu-Zn 相之间的电位差, 降低了两相之间的微电池效应, Sn 细化 Ag-Cu-Zn 钎料中的共晶相, 降低银钎料发生腐蚀的敏感性; 用被腐蚀的银钎料钎焊钢, 钎焊接头抗拉强度损失, 在钎料中添加 Sn 可抑制损失程度。

关键词: 复合钎料; 银基钎料; 浸泡腐蚀; 电化学腐蚀; 界面组织

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0070-07

Effect of Corrosion on Composite Silver Brazing Filler Metals

ZHANG Guanxing, LU Quanbin*, ZHOU Xusheng, GAO Ya, JIU Yongtao, DONG Xian
(State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology,
Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The flux corrosion of composite silver brazing filler metals and brazing performance were investigated with SEM, mechanical testing machine, constant temperature immersion corrosion, electrochemical corrosion and wettability test. The results indicate that silver braze could be corroded by the flux in a water-cutting environment. Adding 1.5%~2.5% Sn, the potential difference between the Ag-Zn phase and Cu-Zn phase of the Ag-Cu-Zn alloy was reduced. The microcell effect between the two phases was reduced. The eutectic phase of the Ag-Cu-Zn brazing filler metals was refinement. Therefore, the corrosion sensitivity of silver brazing filler metals was reduced. The tensile strength of brazing steel was damaged by the corroded brazing alloy. Adding Sn to the filler could restrain the loss of strength.

Key words: composite brazing filler metals; silver brazing filler metals; immersion corrosion; electrochemical corrosion; interfacial microstructure

复合钎料包括以下形式: 钎料与钎剂复合应用的钎料^[1-2]; 钎料表面或钎料之间复合金属层的钎料, 如 3003 铝合金表面复合 4343 铝硅钎料^[3], 粉状复合钎料^[4], 银钎料-铜-银钎料的三明治钎料^[5]; 原位合成复合钎料^[6-7]; 在一般合金钎料中复合加入一定比例的作为增强相的各种形态的高温合金、碳纤维、碳纳米管、陶瓷等所形成钎料^[8-11]。

传统钎焊过程中钎料与钎剂通常被分开、离散使用, 工艺操作复杂, 经验依赖度高, 难以实现自动化。存在钎剂无序散乱、低温流失、延时变质、大量废弃等难题, 严重污染环境。复合钎料技术具有提高钎料工艺性, 简化钎焊工艺, 提高钎焊接头性能稳定性及制备常规方法难以加工的钎料等诸多优点, 在钎焊领域具有广泛的应用。其中在制冷、

收稿日期: 2017-08-14

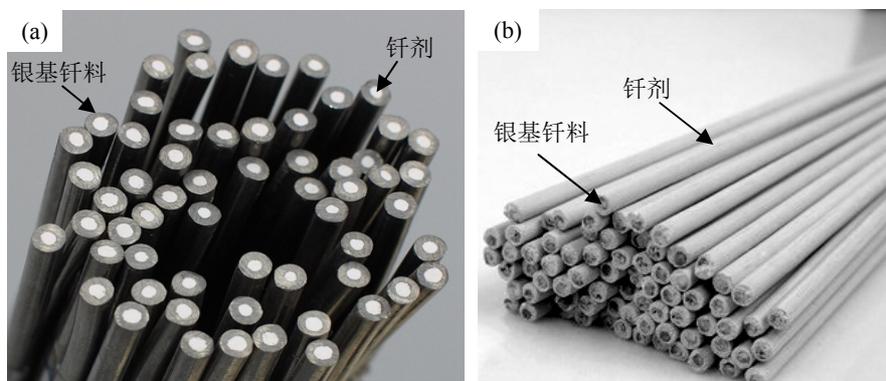
基金项目: 国家科技重大专项(2014ZX04001131)、河南省基础与前沿技术研究(162300410027)。

第一作者: 张冠星, 女, 博士, 工程师, 研究方向: 贵金属钎焊材料与技术。E-mail: zgx_1983102@163.com

*通讯作者: 路全彬, 男, 博士, 工程师, 研究方向: 贵金属钎焊材料与技术。E-mail: jesselqb@163.com

工具等行业大量应用钎料/钎剂复合的药芯钎料和药皮钎料。空调、冰箱等制冷设备中钎焊邦迪管使

用的复合银钎料如图 1 所示。



(a). 药芯银钎料(Cored silver filler metal); (b). 药皮银钎料(Coated silver filler metal)

图 1 复合银钎料 Fig.1 Composite silver brazing filler metals

其中，药芯银钎料由外皮金属(银基钎料)包裹银钎剂或银钎剂与金属粉、金属丝的组合而构成(如图 1(a)所示)；药皮银钎料由金属芯(银基钎料)及包覆在金属芯表面的银钎剂组成(如图 1(b)所示)。药芯或药皮银钎料在制备、存放和使用过程中，钎料与钎剂同时处在高温、高压、酸、碱、盐等环境中，钎料与钎剂组分(吸水性强的 KF、KHF₂、B₂O₃ 等)可能发生反应，影响复合钎料的使用性能。

另一方面，随着国内外一系列环保法令的颁布实施，传统钎料中有毒、有害物质开始被禁止使用。银钎料中 Cd 逐渐被限制使用，各国进行了大量研究以开发绿色无镉银钎料。但由于含 Cd 钎料综合性能好，应用普适性优，含 Cd 钎料还没有被完全取代。探寻可代 Cd 的元素，成为银钎料研究的热

点与难点。

本文以复合银钎料合金 BAg₂₅CuZn(Sn)与银钎剂为研究对象，以 Sn 取代 Cd，研究 BAg₂₅CuZnSn 对钢的润湿性和钎焊接头强度。以浸泡腐蚀和电化学腐蚀方法，研究含 Sn 钎料抗钎剂腐蚀性或被钎剂腐蚀后钎料的性能变化，为推广复合钎料的适用性提供技术支持。

1 实验

1.1 材料

实验所用复合银钎料合金为 Ag-Cu-Zn(Sn)银基钎料，钎剂为银钎剂。所用银基钎料的名义成分和熔化温度见表 1，钎剂成分见表 2。

表 1 银钎料名义化学成分(质量分数)及熔化温度

Tab.1 Nominal chemical composition (mass fraction) and melting temperature of silver brazing filler metals

钎料	成分(ω)/%				温度/°C	
	Ag	Cu	Zn	Sn	固相线	液相线
BAg ₂₅ CuZnSn	24.0~26.0	39.0~41.0	31.0~35.0	1.5~2.5	688	779
BAg ₂₅ CuZn	24.0~26.0	40.0~42.0	33.0~35.0	-	700	800

表 2 钎剂成分(质量分数)

Tab.2 Chemical composition (mass fraction) of brazing flux /%

KF	KBF ₄	B ₂ O ₃
45	30	25

1.2 恒温浸泡腐蚀

钎料片规格为 22×8.5×0.16 mm。将 2 种银钎料分别浸泡在钎剂过饱和水溶液中进行腐蚀，腐蚀温度 35℃，腐蚀时间 576 h (24 d)。腐蚀后烘干，不去

除表面腐蚀产物, 直接称重, 计算重量变化。

1.3 电化学腐蚀

采用三电极测量体系测量钎料在钎剂过饱和水溶液中的动电位极化曲线, 测试面积为 $10 \times 10 \text{ mm}$ 。

1.4 钎焊试验

钎焊用母材为低碳钢, 规格 $150 \times 102 \times 2 \text{ mm}$ 。钎料选用 2 种银钎料及在钎剂溶液中 576 h 浸泡后的钎料, 不去除腐蚀产物, 直接进行钎焊, 钎焊接头形式见图 2, 对接。按照常规金相试样制备方法, 制备钎焊接头金相试样。

1.5 测试表征

按 GB/T 11364-2008 钎料润湿性试验方法和 GB/T 11363-2008 钎焊接头强度试验方法, 测量钎料在钢上的铺展面积和钎焊接头抗拉强度。用 MTS E45.105 万能力学试验机测量银钎料/钢钎焊接头抗拉强度。采用 Phenom 台式扫描电镜及能谱仪观察

钎焊接头形貌、钎料表面腐蚀形貌和微区成分。

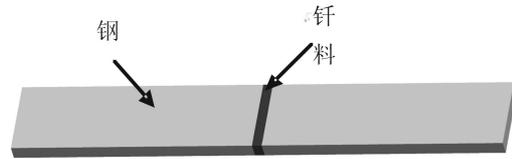


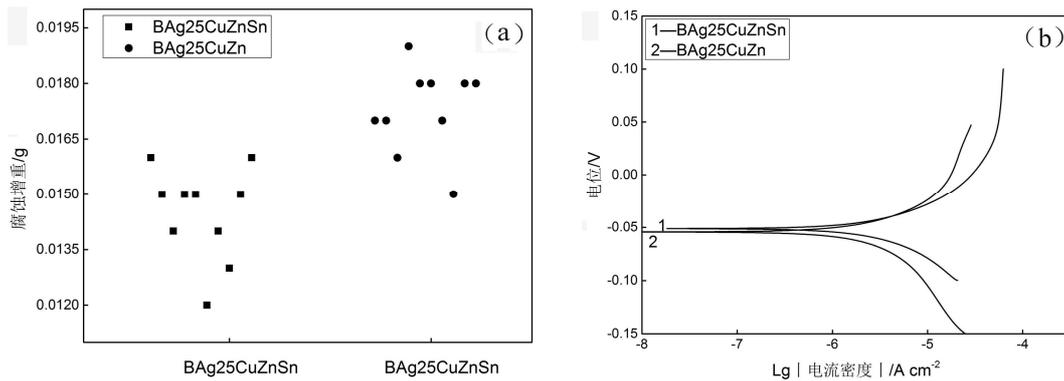
图 2 钎焊接头示意图

Fig.2 Illustration of brazing joint

2 结果与讨论

2.1 钎剂对钎料的腐蚀

图 3 为钎剂对钎料的腐蚀数据图, 表 3 为电化学腐蚀数据。



(a). 恒温浸泡腐蚀增重(Constant temperature immersion corrosion weight); (b). 极化曲线(Polarization curve)

图 3 银钎料在钎剂溶液中的腐蚀图

Fig.3 Corrosion of silver brazing in flux solution

表 3 极化曲线腐蚀数据

Tab.3 Fitting results of polarization curve

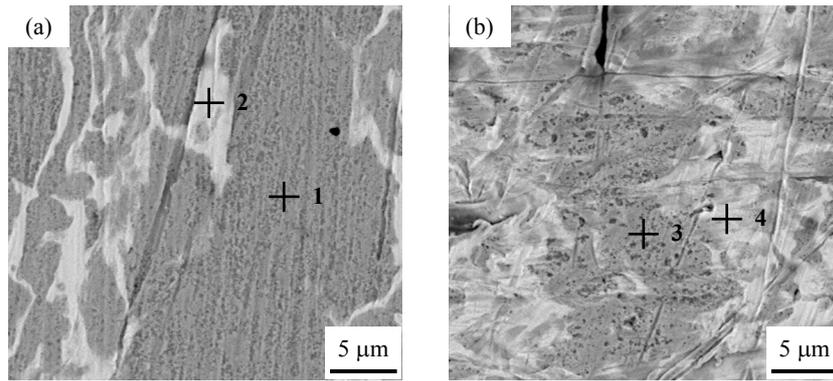
钎料	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(A/cm^2)$
BAg ₂₅ CuZnSn	-0.0513	3.85×10^{-6}
BAg ₂₅ CuZn	-0.0643	6.12×10^{-6}

从图 3(a)恒温浸泡腐蚀图可以看出, 钎料在钎剂溶液中长时间浸泡后(576 h), 发生腐蚀。产生的腐蚀物使钎料重量增加, 钎料重量增加值越大, 表明钎剂对钎料腐蚀越严重。在钎剂的过饱和溶液中, BAg₂₅CuZnSn 钎料的平均增重(0.0145 g)小于 BAg₂₅CuZn 钎料的平均增重(0.0173 g), 从总量增加值来看, 钎剂对钎料产生了轻微的腐蚀。

由图 3(b)的动电位曲线和表 3 和电化学腐蚀数

据可知, 在钎剂的过饱和水溶液中, BAg₂₅CuZnSn 的自腐蚀电位大于 BAg₂₅CuZn 的自腐蚀电位, BAg₂₅CuZnSn 的腐蚀电流密度小于 BAg₂₅CuZn 的腐蚀电流密度。表明 BAg₂₅CuZnSn 在钎剂过饱和水溶液中腐蚀敏感性和腐蚀速率小于 BAg₂₅CuZn。

经电化学腐蚀后钎料表面的 BSE 形貌如图 4 所示, 对应的 EDS 结果列于表 4。由图 4 可知, BAg₂₅CuZn 钎料表面腐蚀坑深度和直径大于 BAg₂₅CuZnSn, BAg₂₅CuZn 钎料腐蚀更为严重。表 4 能谱分析结果表明, 两种钎料发生腐蚀的区域均为深色区(1 区和 3 区), 即 Cu-Zn 相区, 而图中白色相区(2 区和 4 区), 即 Ag-Zn 相区, 没有观察到明显的蚀坑。另外, Sn 基本固溶在 Ag-Zn 相区。



(a). BAg₂₅CuZnSn; (b). BAg₂₅CuZn

图 4 电化学腐蚀形貌 Fig.4 Micrographs of electrochemical corrosion

表 4 钎料电化学腐蚀能谱分析(质量分数)

Tab.4 EDS analysis (mass fraction) of filler metals after electrochemical corrosion /%

钎料	区域	Ag	Cu	Zn	Sn	O
BAg ₂₅	1	8.72	55.80	27.50	-	7.98
CuZnSn	2	68.50	6.39	16.87	2.74	5.49
BAg ₂₅	3	10.43	56.99	29.07	-	3.51
CuZn	4	67.87	9.90	17.26	-	4.98

Ag、Cu、Zn、Sn 的标准电极电位分别为：

$$E(\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}) = -0.762 \text{ V} \quad (1)$$

$$E(\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}) = +0.34 \text{ V} \quad (2)$$

$$E(\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+) = +0.799 \text{ V} \quad (3)$$

$$E(\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}) = -0.136 \text{ V} \quad (4)$$

(Zn→Zn²⁺)的电位最负，在钎剂溶液中最不稳定。Cu-Zn 相区和 Ag-Zn 相区的含锌量不同，致使两种相腐蚀电位不同，在溶液中发生电偶现象，形成腐蚀微电池。在 Ag-Cu-Sn 合金体系中添加微量的 Sn，Sn 固溶在 Ag-Zn 相区，使该相区腐蚀电位降低，致使 Ag-Zn 相和 Cu-Zn 相的腐蚀电位差减小，发生电偶腐蚀程度减弱，这是 BAg₂₅CuZnSn 钎料抗钎剂腐蚀的原因之一。另一原因是 Sn 对钎料组织结构的变化。

2.2 钎焊接头界面组织

在空调、冰箱等制冷行业中含 Cd 银焊料被严令禁止使用。通过以 Sn 代 Cd 实现或超过含 Cd 银钎料的工艺性、强度和加工性，另外 Sn 可降低 Ag-Cu-Sn 三元合金的固、液相线温度和熔化温度区间。从图 5 中 2 种银钎料在钢板上的润湿面积图可看出，

在 BAg₂₅CuZn 钎料中加入 1.5%~2.5%的 Sn，钎料在钢上的润湿面积增加了 9.5%，含 Sn 银钎料对钢的润湿性增加。

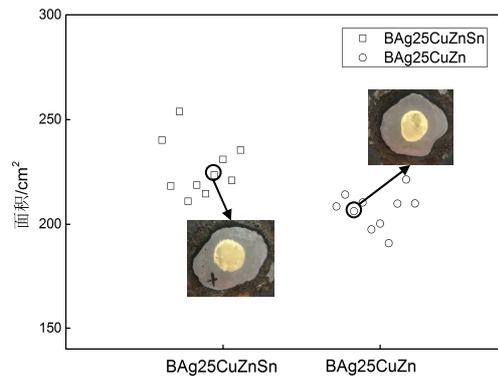


图 5 银钎料润湿面积

Fig.5 Wetting area of silver brazing filler metals

图 6 为未被腐蚀的银钎料钎焊的钢接头界面形貌，表 5 为图 6 各区能谱分析结果。由图 6 知，BAg₂₅CuZnSn 和 BAg₂₅CuZn 可以对钢基体进行润湿，并形成良好的冶金结合，钎料与钢结合良好，钎缝平直，没有明显的气孔、夹杂等缺陷。

BAg₂₅CuZnSn 和 BAg₂₅CuZn 钎料中 ω(Zn/Cu) 分别为 0.829 和 0.825，根据 Ag-Cu-Sn 三元合金相图和表 5 各区能谱分析结果可知，2 种银钎料钎焊的钢接头钎缝组织相近，均为 Ag 基铜锌固溶体相 (1 和 3 区)和 Ag(Zn)+Cu(Zn)共晶组织组成(2 和 4 区)组成。Ag-Cu-Sn 合金中加入 1.5%~2.5%的 Sn，主要溶解在共晶组织中，没有形成脆性相，钎缝的脆性不会明显增加。从图中可看出，Sn 细化钎缝区共晶组织。

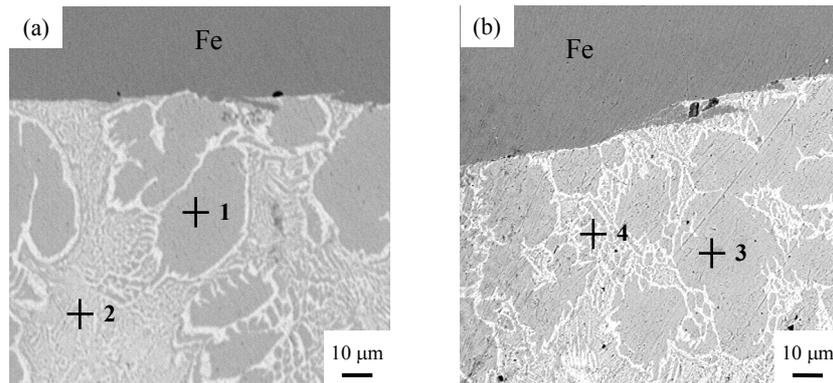
(a). BAg₂₅CuZnSn; (b). BAg₂₅CuZn

图 6 银钎料/钢钎焊界面形貌 Fig.6 Morphology of silver brazing filler metals / steel brazed joint

表 5 钎焊界面微区能谱分析(质量分数)

Tab.5 EDS analysis (mass fraction) of brazed joint		/%			
钎料	区域	Ag	Cu	Zn	Sn
BAg ₂₅ CuZnSn	1	58.5	12.5	29.0	-
	2	39.4	32.8	26.1	1.7
BAg ₂₅ CuZn	3	53.4	16.6	29.9	-
	4	41.4	31.6	27.0	-

2.3 钎料腐蚀对钎焊接头力学性能的影响

图 7 为采用不同银钎料钎焊钢的接头力学性能曲线。

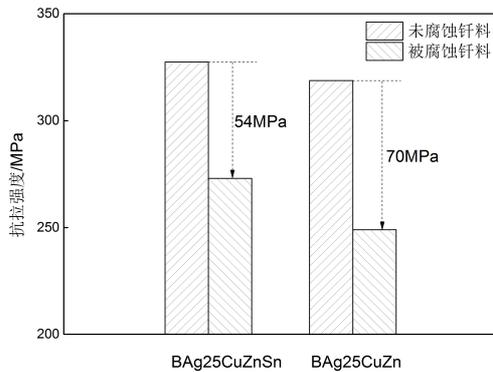
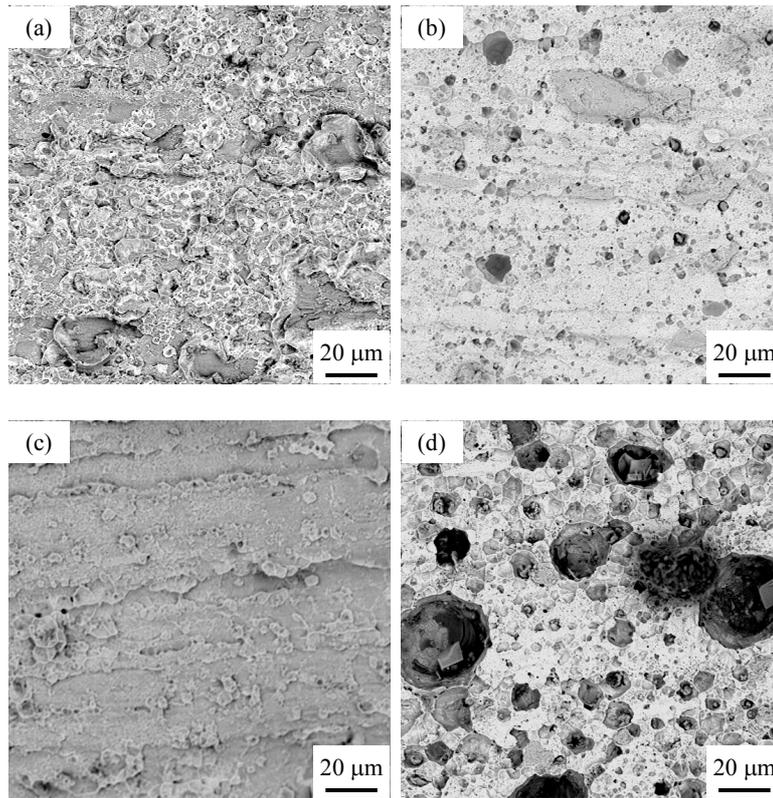


图 7 钎料腐蚀对钎焊接头强度的影响

Fig.7 The influence of brazing filler metals corrosion of the strength of brazed joint

将 2 种钎料在钎剂过饱和溶液中浸泡 576 h 后, 钎料被腐蚀。用被腐蚀的钎料钎焊的钢接头, 与未被腐蚀钎料钎焊的钢接头相比, 接头抗拉强度均降低。钎剂溶液腐蚀钎料, 被钎剂腐蚀的钎料, 钎焊钢, 导致接头强度的损失。由图 7 还可看出, 由于钎料组分不同, 2 种钎料被腐蚀的程度不同, 致使钎焊接头强度损失程度不同。用被腐蚀的 BAg₂₅CuZnSn 钎料钎焊的钢接头, 抗拉强度降低 16.5%, 而被腐蚀的 BAg₂₅CuZn 钎料钎焊钢接头抗拉强度损失达 22%。

图 8 为 2 种钎料钎焊的钢接头断口形貌。其中图 8(a)和 8(c)为使用未被钎剂腐蚀钎焊的钢接头, 图 8(b)和图 8(d)为被钎剂腐蚀后的钎料钎焊的钢接头。由图 8 知, 在 BAg₂₅CuZn 中加入微量的 Sn, 钎焊接头断口没有发现更多的脆性相, 断口由韧窝和少量撕裂带组成, 断裂方式以韧性断裂为主(图 8(a)), BAg₂₅CuZn 钎焊接头韧窝数量减少(图 8(c))。使用被腐蚀的钎料钎焊的钢接头, 断口观察到大量的气孔和夹杂。BAg₂₅CuZn 被钎剂腐蚀后, 钎焊的钢接头缺陷(图 8(b))多于被腐蚀的 BAg₂₅CuZnSn 钎料钎焊的钢接头(图 8(d))。2 种钎料的耐腐蚀性不同, 被钎剂腐蚀后形成的产物种类和质量不同, 故钎焊接头断口形貌不同。



(a). BAg₂₅CuZnSn; (b). BAg₂₅CuZnSn; (c). BAg₂₅CuZn; (d). BAg₂₅CuZn

图 8 钎剂腐蚀前(a、c)后(b、d)的钎焊接头断面形貌

Fig.8 Fracture morphology of brazed joint before (a, c) and after (b, d) flux corrosion

钎剂组分中的 B_2O_3 与环境中的水发生反应:



在钎料、钎剂所在的溶液中存在 H^+ 、 BO_3^{2-} 、 K^+ 、 F^- 、 BF_4^- 、 OH^- 等多种离子, 水溶液中的离子与钎料组分 Ag、Cu、Zn、Sn 等发生反应, 由于 Ag、Cu、Sn 在酸中不活泼, 所以钎料中 Zn 在水溶液中大量被腐蚀, 生成多种盐类。由于 Sn 在 Ag-Cu-Zn 相中的固溶及 Sn 在钎料表面的钝化作用, 稳定了钎料中的 Zn。另外因 Sn 增加了银钎料的自腐蚀电位, 细化了共晶组织, 故含 Sn 的 BAg₂₅CuZnSn 钎料在被钎剂腐蚀程度弱于 BAg₂₅CuZn, 表面腐蚀生成物较少。故在使用两种被腐蚀的钎料钎焊钢时, 不含 Sn 的钎料, 钎焊接头缺陷较多, 钎焊接头强度下降严重。

3 结论

1) BAg₂₅CuZn 钎料长时间处于含水钎剂环境中, 会被钎剂腐蚀。在钎料中加入 1.5%~2.5% 的 Sn, 可降低银钎料发生腐蚀的敏感性和腐蚀速率。

2) 银钎料被钎剂腐蚀后, 钎料工艺性能变差,

钎焊接头强度降低。用被腐蚀的 BAg₂₅CuZnSn 钎料钎焊的钢接头, 抗拉强度降低 16.5%, 低于被腐蚀的 BAg₂₅CuZn 钎料钎焊钢接头抗拉强度损失值。

3) AgCuZn 钎料中含有微量的 Sn, 一方面缩小了 Ag-Cu-Zn 合金中 Ag-Zn 相与 Cu-Zn 相之间的电位差, 降低了两相之间的微电池效应; 另一方面 Sn 细化了 Ag-Cu-Zn 钎料中的共晶相。Sn 在提高钎料润湿性和钎焊接头强度的同时, 增加了钎料抗钎剂腐蚀性, 降低了钎料腐蚀对钎焊接头性能的劣化。

参考文献:

- [1] 赵建昌, 吕登峰, 龙伟民, 等. 新型药芯银钎料的制造技术及应用前景[J]. 焊接, 2016(5): 9-11.
- [2] 谢长林, 王立. 药皮黄铜钎料的研制[J]. 焊接技术, 2001, 30(3): 30-31.
- [3] 彭志辉, 甘卫平, 旁欣, 等. 热处理工艺对铝合金复合硬钎焊板力学性能的影响[J]. 2000(5): 22-24.
- [4] 卢金斌, 贺亚勋, 张旺玺, 等. Ni-Cr-B-Si+Cu-P-Sn 复合钎料真空钎焊金刚石[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(3): 610-615.
- [5] 贺艳明, 王兴, 王国超, 等. 采用 Ag-Cu-Ti+Mo 复合钎

- 料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷[J]. 焊接学报, 2013, 34(8): 59-62.
- [6] LONG W M, ZHANG G X, ZHANG Q K. In situ synthesis of high strength Ag brazing filler metals during induction brazing process[J]. 2016, Scripta materialia, 2016, 110: 41-43.
- [7] 龙伟民, 张冠星, 张青科, 等. 钎焊过程原位合成高强度银钎料[J]. 焊接学报, 2015, 2015, 36(11): 1-4.
- [8] LIU J P, GUO F, YAN Y F, et al. Development of creep resistant, nanosized Ag particles-reinforced Sn-Pb composite solders[J]. Journal of electronic materials, 2004, 33(9): 958-963.
- [9] CHOI S, LEE J G, GUO F, et al. Creep properties of Sn-Ag solder joints containing intermetallic particles[J]. Journal of minerals, metals and materials, 2001, 53(6): 22-26.
- [10] 吴京洧, 杨建国, 方洪渊. 复合钎料的特点及研究现状[J]. 焊接, 2002(12): 10-14.
- [11] YANG ZHONGBAO, ZHOU WEI, WU PING. Effects of Ni-coated carbon nanotubes addition on the microstructure and mechanical properties of Sn-Ag-Cu solder alloy[J]. Materials science and engineering A, 2014, 581: 202-205.