

铜 - 低碳钢钎焊接头的耐蚀性评价

赵卫民 韩 彬 韩 涛

(1. 石油大学材料科学与工程系 山东东营 257061)

摘要 通过动态挂片腐蚀实验、宏观和金相组织观察、SEM 及能谱分析等方法对采用 Cu - Zn 钎料、Ag - Cu 钎料、Cu - P 钎料钎焊的无氧纯铜 - 低碳钢管钎焊接头的耐蚀性能进行了评价分析。结果表明:采用 Cu - P 钎料时钢和钎缝间出现裂纹,接头遭受腐蚀后铜管内壁普遍腐蚀,同时钎缝因腐蚀而开裂;Cu - Zn 钎缝成型好,但钎缝本身出现由于金相组织发生选择性腐蚀而引起的局部蚀坑,铜管对应处也出现明显减薄性腐蚀;Ag - Cu 钎料所焊接头成型好,接头各处腐蚀轻微。建议采用 Ag - Cu 钎料进行铜 - 低碳钢的钎焊。

关键词 钎焊 钎料 耐蚀性

中图分类号 TG174.2 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)05-0296-03

EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF MILD STEEL - COPPER BRAZED JOINTS

Zhao Weimin, Han Bin, Han Tao

(University of Petroleum, Dongying 257061)

ABSTRACT Copper - zinc, silver - copper and copper - phosphorus brazing alloys are used in the brazing of mild steel pipe to copper pipe, and the corrosion resistance of brazed joints are evaluated using macroscopic observation, metallographic examination, dynamic corrosion test, SEM and EDX analysis. Cracks appear at the interface between steel and braze metal when copper - phosphorus brazing alloy is used, and the joint fails from this place after being corroded. The appearance of the braze metal is fine when copper - zinc brazing alloy is used, but there is localized corrosion in the braze metal and obvious general corrosion in the wall of the copper pipe after being corroded. In contrast with the above - mentioned two brazing alloys, the joint produced by the silver - copper brazing alloy is sound. Its appearance is fine, and its corrosion resistance is also high enough to meet requirements. It is suggested that silver - copper brazing alloy should be used in the brazing of mild steel to copper.

KEY WORDS brazing, brazing alloy, corrosion resistance

感应钎焊广泛用于具有对称形状的中小型焊件,特别适用于管件套接、管和法兰、轴和轴套之类的接头。某厂用感应钎焊实现无氧纯铜管和低碳钢管的焊接,拟采用 Cu - Zn 钎料、Ag - Cu 钎料取代原来用的 Cu - P 钎料。本文主要从接头耐蚀性方面确定合适的钎料。

885 ~ 888, 690 ~ 775 和 640 ~ 815, 钎料的主要成分见表 1。采用感应钎焊实现铜管与钢管的连接。

将实际钎焊接头制成挂片试样,涂封接头的钢外表面,暴露钎缝与铜管内壁。动态腐蚀挂片实验在 RCC - 1 型旋转挂片腐蚀试验仪上进行,腐蚀介质

1 试验方法

铜管材料为无氧铜 1 号,规格 $\phi 28 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$;钢管材料为 Q235,规格 $\phi 34 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 。所用钎料分别为 Cu - Zn 钎料 SHL103、Ag - Cu 钎料 SHL304、Cu - P 钎料 SHL204,其熔点依次为():

Table 1 Composition of brazing alloys

brazing alloy	composition, mass %			
	Cu	Ag	P	Zn
copper - zinc	52 ~ 56			balance
silver - copper	34 \pm 1	50 \pm 1		balance
copper - phosphorus	balance	14 ~ 16	4 ~ 6	

收到初稿:2001-06-19;收到修改稿:2001-08-17

作者简介:赵卫民,女,1970 年生,博士生,讲师

Tel: (0546) 8396975 E-mail: ydyzwm@mail. hpu. edu. cn

为美国 NACE 推荐的标准腐蚀液—3.5% NaCl 水溶液, 试验温度 $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$, 介质流速 $(1 \pm 0.05) \text{ m/s}$ 。

肉眼观察钎缝表面成型, 金相分析铜-钢-钎缝断面, 宏观及 SEM (JSM-5410LV 型) 观察分析腐蚀后的接头形貌, 能谱分析接头典型部位 (OXFORD Link ISIS)。

2 结果与讨论

2.1 钎缝的表面成型

钎焊接头的结构是钢管包住铜管, 钎焊后将钢管外表面刷上耐蚀涂料。由于钎缝和铜管与低碳钢的耐蚀性相差很大, 而钎焊接头是在腐蚀环境下 (锅炉水) 工作, 因此钎缝表面最好为圆弧过渡, 且能遮盖低碳钢端面部位, 以防止发生低碳钢的电偶腐蚀。采用 3 种钎料钎焊所得接头的成型: Cu-Zn 钎焊接头其钎缝为圆弧过渡, 能遮盖低碳钢端面部位; Ag-Cu 钎料钎焊接头其钎缝有小的圆弧过渡, 也能遮盖低碳钢端面部位; Cu-P 钎料钎焊接头的钎缝饱满, 但不能盖住碳钢。因此 Cu-Zn 和 Ag-Cu 钎料均能满足要求, 但 Cu-P 钎料存在问题。

2.2 钎焊接头的耐蚀性

钎焊接头在投入使用之后, 与腐蚀介质相接触的一是铜管内壁, 二是钎缝, 因此腐蚀试验后主要考察这两处的腐蚀情况。

2.2.1 铜管内壁 用肉眼及 40 倍立体显微镜观察腐蚀后铜管内壁发现: Ag-Cu 钎料钎焊的接头铜管内壁各处基本没腐蚀; Cu-Zn 钎料的接头腐蚀主要集中于对应钎缝位置处, 其它区域腐蚀较轻, 两者间有明显界线; Cu-P 钎料的接头铜管内壁腐蚀较轻, 但在腐蚀作用下钎缝从与钢交界处完全裂开。用扫描电镜观察 Cu-Zn 和 Ag-Cu 钎料接头内壁,

发现铜管腐蚀处均呈层片剥离状 (见图 1), 且 Ag-Cu 钎料的层片剥离很薄, 腐蚀情况要明显轻于 Cu-Zn 接头的腐蚀。

同样材质的铜管在钎焊后耐蚀性会发生变化, 主要是由于感应加热的影响。感应钎焊一般是通过控制加热功率、加热时间、保温功率和保温时间等参数来实现钎焊所需的热循环曲线。钎焊温度一般为钎料熔点以上 $100 \sim 150^\circ\text{C}$, 为保证钎料充分的熔化、润湿以及一些必要的添隙反应的进行, 必须在高温下保持一段时间^[1]。由于钎料的熔点及润湿性等不同, 因此感应加热的参数就有所区别, 接头处的铜管必然呈现不同程度的电化学不均匀性。文献^[2]指出, 降低线能量可以使接头的电化学不均匀性减小。Ag-Cu 钎料的熔点比 Cu-Zn 钎料的低, 焊接时热影响区内距钎缝相同距离的点其加热峰值温度低、受热影响小, 相对应的接头的耐蚀性就好。

各接头铜管内壁不管腐蚀程度如何, 均呈层片状剥离, 未出现点蚀坑等腐蚀形式, 这是由于无氧纯铜为单相组织的结果。无氧纯铜含杂质极少^[3], 属于微观电化学不均匀。尽管在热循环作用下, 对应钎缝处的铜晶粒大小可能会变化, 但由于没有相变, 因此不会引起宏观电化学不均匀性。微观电化学不均匀性的特点是引起腐蚀区的均匀腐蚀。

Cu-P 接头腐蚀后钎缝完全裂开, 是由于其接头结合强度太低引起的。Cu-P 钎料会与母材作用生成固液同分化合物, 其熔点常高于钎焊温度, 因而使母材与钎料的反应界面包裹上一层化合物。此种化合物往往具有独立的晶格, 相当稳定, 性脆。Cu-P 钎料是钎焊铜常用的一种钎料, 可获得坚固的接头。因为磷对铜的渗入能力很强, 在钎焊时间内能与铜形成较宽的固溶体带, 其钎缝结构是渐变的。在固

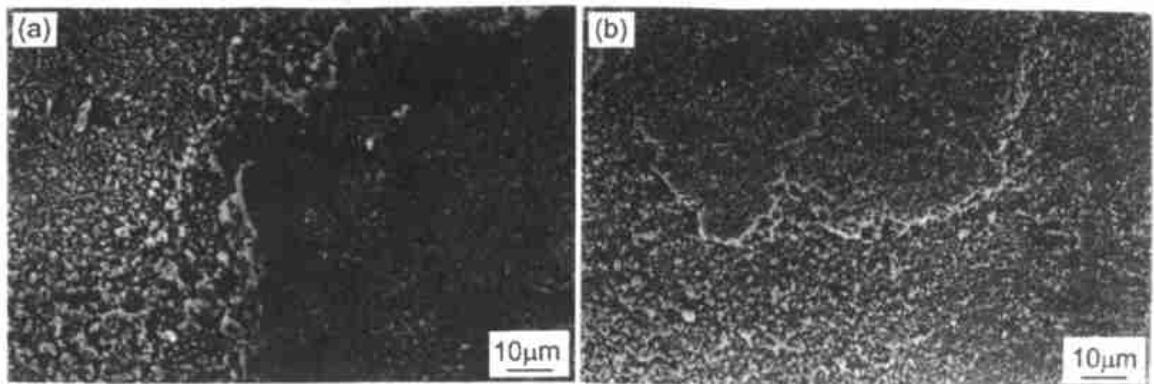


Fig. 1 Morphology of cross section of copper pipes after being corroded (SEM)

(a) copper-zinc brazing alloy be used (b) silver-copper brazing alloy be used

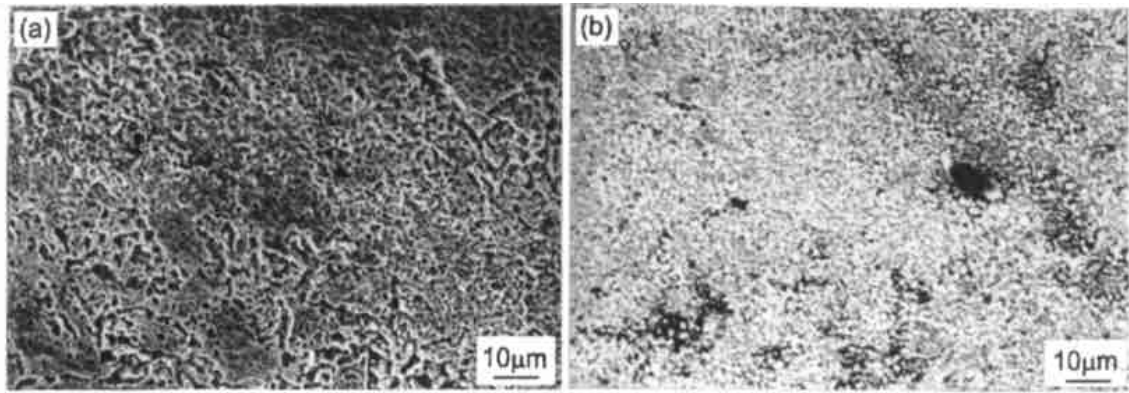


Fig. 2 Morphology of braze metal after being corroded(SEM)

(a) copper - zinc braze metal (b) silver - copper braze metal

溶体带最上层是固液同分化合物带,化合物尽管是脆性相,但或多或少以笋状方式生长,它象钉子一样嵌入钎缝从而增加了钎缝的强度.但是,如果用 Cu - P 钎料焊铁合金,则不能形成宽的固溶体带以及组成渐变型结构,化合物通常以层状或连片地生长,接头的强度很低^[4].对腐蚀前接头中的钢、铜及钎缝三者界面进行金相分析,发现 Cu - P 钎缝接头中有明显裂纹存在. Cu - P 接头钎缝焊后即存在裂纹,放入腐蚀介质中后,腐蚀介质在毛细作用下进入裂纹,由于裂纹内部缺氧,因而与裂纹外金属构成大阴极小阳极的不利组合,腐蚀集中发生于裂纹,使接头沿钎缝完全裂开.

2.2.2 钎缝 接头腐蚀后直接用肉眼观察,发现 Ag - Cu 钎缝的耐蚀性最佳,焊缝仍保持腐蚀前的光亮与颜色,而 Cu - Zn 钎缝表面有腐蚀产物.图 2 为钎缝 SEM 高倍放大照片,可以看出 Cu - Zn 钎缝出现明显的局部腐蚀沟(图 2a),而 Ag - Cu 钎缝则遍布细小均匀的腐蚀坑,应属均匀腐蚀(图 2b).

Cu - Zn 钎缝出现微观蚀坑的原因可能有两种:一是发生了成分选择性腐蚀,即脱锌腐蚀;二是发生了相选择性腐蚀.由腐蚀形貌看,发生脱锌腐蚀的可能性不大,因为 Cu - Zn 合金发生脱锌腐蚀后铜是呈海绵状形式存在^[5],而从图中则看不到海绵状物质,且钎缝能谱分析也证明钎缝表面有较多 Zn 存在.由此可以断定,Cu - Zn 钎缝发生了相的选择性腐蚀. Cu - Zn 合金中当 Zn 含量小于 39% 时为单相固溶体组织;Zn 含量在 39% ~ 46% 时为 $\alpha + \beta$ 双相组织,其中 β 相为以电子化合物 $CuZn$ 为基的固溶体,性较脆;含 Zn 量再提高则出现纯 β 相^[3].实

验所用 Cu - Zn 钎料 Zn 含量达 46% 左右,为双相组织. α 相和 β 相与腐蚀介质相接触,两者的电极电位不同,必然会导致其中电极电位较低的相遭受腐蚀.

Ag - Cu 钎缝发生了均匀腐蚀,这是由于微观腐蚀电池引起的.根据 Ag - Cu - Zn 三元相图^[6],合金的 Zn 含量超过一定值后组织中会出现 α 、 β 、 γ 等脆性相,一般以 Zn 含量不大于 35% 为宜.由表 1 可以看出,所用 Ag - Cu 钎料中的 Zn 含量只在 16% 左右,钎缝组织应落在固溶体区.在固溶体枝晶间没有出现化学性能迥异的化合物相,因此当接头与腐蚀介质相互接触时,只出现微小腐蚀电池,从而导致产生焊缝的均匀腐蚀.

3 结论

Cu - P 钎料钎焊铜管和钢管,钢和钎缝间出现裂纹,且接头遭受腐蚀后铜管内壁普遍腐蚀,同时钎缝因腐蚀而开裂;Cu - Zn 钎缝成型好,钎缝本身出现由于相组织发生选择性腐蚀而引起的局部蚀坑;Ag - Cu 钎料接头耐蚀性能好,建议采用.

参考文献:

- [1] 唐德渝,谷霞,冯标等.焊接技术,1998,(6):26
- [2] . . . 古特曼著,金石译.金属力学化学与腐蚀防护.北京:科学出版社,1989.291
- [3] 周振丰主编.焊接冶金学(金属焊接性).北京:机械工业出版社,1995.142
- [4] 张启运,庄鸿寿主编.钎焊手册.北京:机械工业出版社,1998.
- [5] 中国腐蚀与防护学会《金属腐蚀手册》编辑委员会主编.金属腐蚀手册.上海:上海科学技术出版社,1987.376
- [6] 郑儒主编.钎焊.北京:机械工业出版社,1989.31