

基于银合金先导润湿的铜磷钎料钎焊钢

龙伟民¹, 董博文¹, 张青科¹, 何鹏², 薛鹏³

(1. 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;
2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001;
3. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘要: 基于低熔点合金先导润湿的原理, 设计制备了一种表面覆盖低熔点银合金层的新型铜磷焊片。采用该焊片钎焊45#碳钢, 分析了界面反应机理及钎焊接头性能, 并和使用普通铜磷焊片钎焊的碳钢接头进行了对比。结果表明, 表面覆盖的低熔点银合金早于铜磷合金熔化润湿碳钢基体, 并形成反应层, 铜磷钎料熔化后与银合金层反应熔合, 冷却后形成良好的冶金连接; 与使用铜磷钎料直接钎焊的接头相比, 银合金先导润湿钎焊的铜磷/碳钢界面化合物层厚度明显减小, 抗剪强度超过160 MPa, 断裂发生在靠近连接界面的钎焊材料内部, 接头强韧性显著改善。

关键词: 钎焊; 先导润湿; 铜磷钎料

中图分类号: TG 454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2017)01-0001-04

0 序言

钎焊是现代工业中应用最广的连接技术之一^[1], 钎焊材料包括银基、铜基、镍基、铝基、锌基、锡基等系列, 其中银基钎料的使用最为广泛^[2,3]。目前用于钎焊碳钢件的银钎料, 银含量一般在30%以上, 部分高达60%^[3-5]。由于钎料回收难度大, 高银钎料不仅大量消耗银资源, 同时成本较高。

为降低成本, 有必要开发低银或无银钎料替代高银钎料。铜磷钎料是一种应用广泛的铜基钎料, 具有不亚于常用银基钎料的强度和耐热性^[6-8]。但Fe, P元素易形成脆性化合物, 可导致钢钎焊接头脆化, 因此一般情况下铜磷钎料不能用于钎焊钢。

为解决上述问题, 基于低熔点合金先导润湿的机理, 创新设计了一种银合金/Cu-P复合钎焊片, 研究了使用该复合钎焊片钎焊碳钢时的界面反应行为及接头性能, 并和Cu-P钎料直接钎焊碳钢的情况进行了对比。希望分析结果可为使用Cu-P钎料钎焊碳钢提供参考, 先导润湿钎焊法有望在一定范围内替代对难焊母材的表面改性处理, 降低钎焊成本。

1 试验方法

试验所用复合钎焊片结构如图1所示, 焊片外

侧为Ag56Cu21ZnNiSn(质量分数, 以下简称AgCuZn)合金薄层, 其固液相线温度范围为636~666 °C; 主体部分为Cu94P6(质量分数)钎料合金, 其固液相线温度范围为714~826 °C。复合钎料片采用CuP薄片和AgCuZn薄片轧制而成, 两侧的AgCuZn合金厚度分别为Cu-P合金的5%。对比材料为94CuP钎料片, 所用基体为45#碳钢, 所用钎剂为102钎剂。

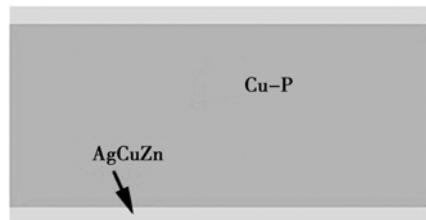


图1 Cu-P/AgCuZn复合钎焊片结构
Fig. 1 Structure of Cu-P/AgCuZn composite brazing sheet

钎料润湿铺展性试验参照标准GB/T11364—2008《钎料润湿性试验方法》执行, 所用基体为45#碳钢片, 钎料用量为0.2 g。将箱式加热炉加热至900 °C, 将润湿试样放入, 钎料完全熔化后保温30 s, 而后取出在空气中冷却。而后清洗掉残留钎剂, 观察钎料铺展形貌并拍照。

由于钢钎焊一般采用感应加热, 而加热方式、保温时间对Cu-P钎焊界面组织有显著影响^[9], 文中界面组织观察试样采用感应钎焊方式制备, 钎料熔化

后即停止加热,在空气中冷却。而后清洗掉残余钎剂,采用电火花线切割法切下小块的界面样品,使用胶木粉热镶,而后依次进行机械打磨和抛光,使用15%的 FeCl_3 水溶液腐蚀表面。使用ZEISS Axio-Scope A1光学显微镜观察钎焊界面组织。

接头剪切试验参照标准GB/T 228.1—2010《金属材料拉伸试验第一部分:室温试验方法》进行,剪切试样由两块长60 mm、宽15 mm、厚2 mm的碳钢板焊接而成(图2)。制备接头时首先对其进行搭接,搭接距离4 mm,而后使用卡具固定,两板中间留0.2 mm的间隙,预置钎料片,表面覆盖钎剂,采用高频感应加热。焊后对接头进行清洗和打磨,使用MTS E45.105万能力学试验机进行剪切试验,横梁移动速率0.05 m/s,断后观察断口形貌。

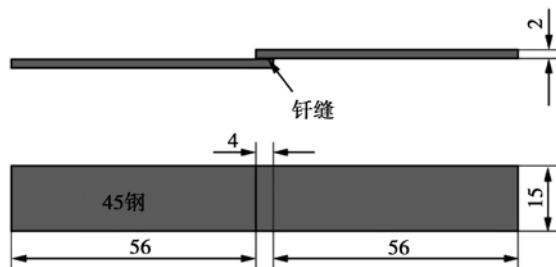


图2 剪切接头试样形状与尺寸(mm)

Fig. 2 Illustration on size and shape of shear samples

2 试验结果与分析

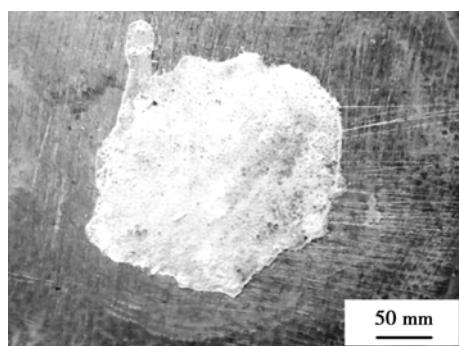
2.1 铅展行为

两种钎料在45钢上的铺展形貌如图3所示。可以发现两种钎料均铺展良好,润湿角很小。 Cu-P 和 AgCuZn 两种合金均可与碳钢基体发生反应,因此都可以很好地润湿碳钢。由于 AgCuZn 合金对碳钢润湿性更好,复合钎焊片在碳钢板上的铺展面积明显大于 Cu-P 焊片的铺展面积。

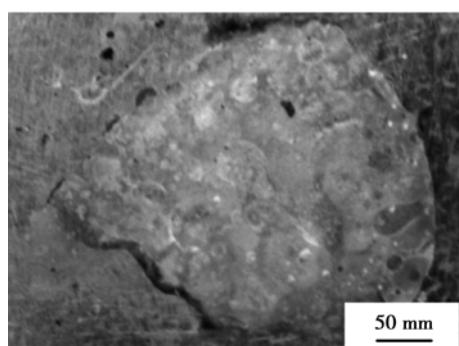
2.2 钎焊界面组织

图4为 Cu-P 钎料/45碳钢板界面微观形貌,图中界面处形成了冶金结合,可见一层化合物,已有分析证实为 Fe_3P ^[10],厚度约为4 μm。钎料由先析出的富铜相和 Cu-P 共晶组成,共晶组织中有少量的二次富铜相析出。虽然界面处形成了较好的冶金结合,但由于 Fe_3P 脆性大,接头受外部载荷时,容易沿着界面 Fe_3P 层发生脆性断裂。

复合钎焊片与钢板的结合界面如图5所示。可见钎料可与钢形成了较好的冶金结合。与 Cu-P 钎料/碳钢界面相比,复合钎料片/碳钢钎缝组织相对



(a) $\text{Cu-P}/\text{碳钢}$



(b) $\text{Cu-P}(\text{AgCuZn})$ 复合钎焊片/碳钢

Fig. 3 Spreading morphologies of two brazing alloys on carbon steel substrate
图3 两种钎料在碳钢基体上的铺展形貌

Cu-P共晶
富Cu相
45钢
 Fe_3P

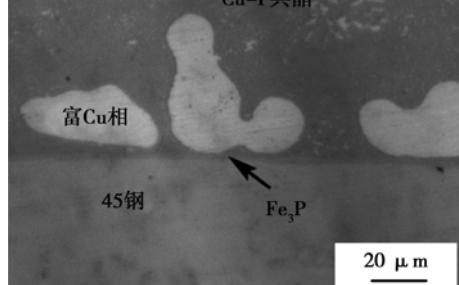


图4 $\text{Cu-P}/45$ 钢界面微观组织

Fig. 4 Microstructure of $\text{Cu-P}/45$ carbon steel brazing interface
图4 $\text{Cu-P}/45$ 钢界面微观组织

CuP 共晶
富铜相
45钢
 Fe_3P

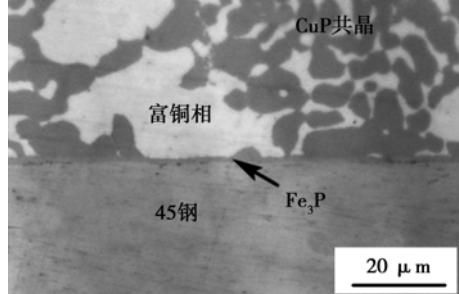


图5 $\text{Cu-P}(\text{AgCuZn})$ 复合钎焊片/45钢界面组织形貌
Fig. 5 Microstructure of $\text{Cu-P}(\text{AgCuZn})$ composite brazing sheet/45 carbon steel brazing interface
图5 $\text{Cu-P}(\text{AgCuZn})$ 复合钎焊片/45钢界面组织形貌

较细,仍主要由富 Cu 相和 Cu-P 共晶组织组成。界面上也有 Fe_3P 化合物生成,但其厚度远小于图 4 所示的界面,约 2 μm 。

分析表明,感应钎焊过程中 AgCuZn 钎料与 45 钢界面可形成 CuZn 化合物^[11],该化合物可阻止 Fe 和 P 元素之间的接触,从而降低 Fe_3P 界面化合物厚度。由于在界面脆性化合物层只有达到一定厚度时才容易导致脆性断裂,通过抑制过厚的界面化合物层的形成,有望抑制接头的脆性断裂。

2.3 钎焊接头强度与断裂行为

使用两种钎料钎焊的搭接试样剪切应力-位移曲线如图 6 所示。由于钎缝厚度都很小,剪切变形应主要来自于碳钢的变形。图中可见,两种接头均在钢基体屈服前即发生断裂,但抗剪强度差距明显。Cu-P/45 钢钎焊接头抗剪强度平均为 75 MPa,而 Cu-P(AgCuZn)/45 钢接头抗剪强度平均为 163.2 MPa,提高了一倍以上,断后伸长率也有相应的增加。由于焊后形成的 Cu-P(Zn, Ag)钎料与 Cu-P 钎料强度差别不大^[12],强度的差别应是界面组织差别所致。

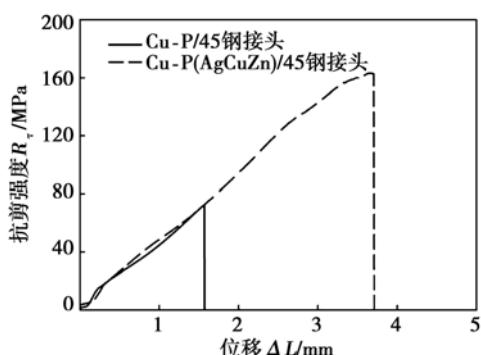


图 6 钎焊接头剪切应力-位移曲线

Fig. 6 Shear stress-displacement curve of brazed joints

两种接头的剪切断口形貌差别明显,在宏观下即可发现,Cu-P/45 钢断口平滑,仍有一定光泽,而 Cu-P(AgCuZn)/45 钢接头粗糙。两种断口微观形貌如图 7 和 8 所示。图 7 所示为 Cu-P/45 碳钢断口焊料一侧,图中可见,低倍下断口表面仍比较平滑,而

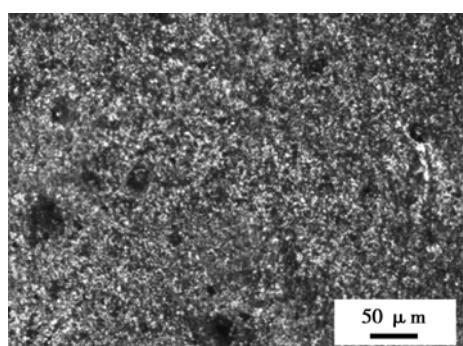


图 7 Cu-P/45 钢剪切断口形貌

Fig. 7 Shear fracture surface of Cu-P/45 carbon steel brazed joint

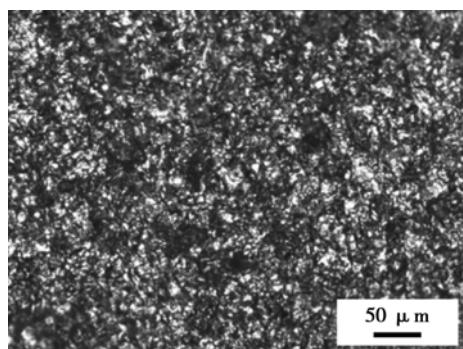


图 8 Cu-P(AgCuZn) 复合钎焊片/碳钢剪切断口形貌

Fig. 8 Shear fracture surface of Cu-P(AgCuZn) composite brazing sheet/45 carbon steel brazed joint

另一侧断口上无残留钎料,表明断裂发生在 Fe_3P 化合物/45 钢界面而非钎料内部,因而强度较低。

图 8 所示为 Cu-P(AgCuZn)/45 钢接头断口形貌,宏观上断口比较粗糙,断口两侧表面均可见大量的残留钎料,断裂发生在焊料内部,表明通过减少过厚的 Fe_3P 化合物层的生成,抑制了发生在界面化合物内部或 Fe_3P 化合物/钢界面的脆性断裂。

2.4 先导润湿钎焊反应过程及影响因素

基于以上观察结果,对使用 AgCuZn/Cu-P 复合钎焊片钎焊碳钢时的润湿铺展及钎缝形成过程描述如图 9 所示,钎焊过程中复合钎料片表面的银合金

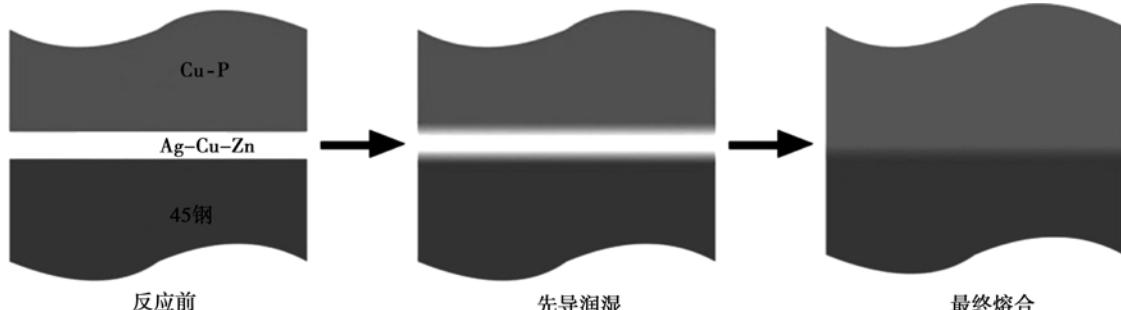


图 9 银合金先导润湿钎焊界面反应过程

Fig. 9 Illustration on interfacial reaction process of brazing based on guide wetting of Ag alloys

层首先熔化，并与母材形成反应层；温度进一步升高时铜磷钎料熔化，在银合金层上铺展，并和银合金层熔合，冷却后形成成分较均匀的钎缝。

为确保先导润湿的效果，钎焊时需要采用适当的加热方式，首先加热至外部的银合金层熔化，保温适当时间使其与钢基体反应，而后快速加热至铜磷钎料熔化后立即停止加热，以减少界面脆性化合物的生成。如采用可与碳钢形成反应层的合金进行先导润湿，形成更有效的隔绝层，有望更充分地抑制脆性化合物的生成，进一步提高接头性能。

3 结 论

(1) 使用 AgCuZn/Cu-P 复合钎料片钎焊碳钢板，通过 AgCuZn 合金与碳钢板发生先导润湿反应，可在一定程度上抑制 Fe_3P 脆性化合物的生成，避免脆性断裂发生，显著提高接头强度。

(2) 基于低熔点钎料先导润湿的 AgCuZn 基合金/Cu-P 复合钎料片有望在一些领域替代银基钎料用于碳钢钎焊。通过采用不同成分的合金进行先导润湿，将可解决多种难焊材料的钎焊问题。

参考文献：

- [1] 高峰, Sekulic D P, 钱乙余. 钎焊技术的最新研究进展[J]. 焊接学报, 2003, 24(4): 92–96.
Gao Feng, Sekulic D P, Qian Yiyu. Latest research progress of brazing and soldering technologies[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(4): 92–96.
- [2] 李红, Tillmann W, 栗卓新, 等. 高品质高可靠性钎料的技术发展及应用[J]. 焊接学报, 2014, 35(4): 108–112.
Li Hong, Tillmann W, Li Zhuoxin, et al. Development and application of high quality and high reliability brazing filler materials[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(4): 108–112.
- [3] 鲍丽, 龙伟民, 张冠星, 等. 微量 Ca 元素对 AgCuZn 钎料性能的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(12): 57–60.
Bao Li, Long Weimin, Zhang Guanxing, et al. Effects of trace calcium on performance of AgCuZn alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(12): 57–60.
- [4] 李卓然, 刘彬, 冯吉才. 中温无镉钎料的研究进展[J]. 焊接技术, 2008, 37(6): 2–6.
Li Zhuoran, Liu Bin, Feng Jicai. Research progress of middle temperature Cd-free brazing filler metal[J]. Welding Technology, 2008, 37(6): 2–6.
- [5] 卢方焱, 薛松柏, 赖忠民, 等. 镍对 AgCuZn 钎料组织和性能的影响[J]. 焊接学报, 2009, 30(1): 55–59.
Lu Fangyan, Xue Songbai, Lai Zhongmin, et al. Effect of gallium on microstructure and properties of Ag-Cu-Zn filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(1): 55–59.
- [6] 夏天东, 张倩, 俞伟元. 几种典型 Cu-P 及 Ag-Cu-Zn 钎料性能的模糊综合评价[J]. 热加工工艺, 2013, 42(19): 212–214.
Xia Tiandong, Zhang Qian, Yu Weiyuan. Fuzzy comprehensive evaluation of performance of typical Cu-P and Ag-Cu-Zn alloys [J]. Hot Working Technology, 2013, 42(19): 212–214.
- [7] 黄俊兰, 龙伟民, 张冠星. Sn 元素对铜磷钎料性能和组织的影响[J]. 焊接, 2012(3): 57–60.
Huang Junlan, Long Weimin, Zhang Guanxing. Effects of Sn on microstructure and properties of Cu-P series brazing filler metals [J]. Welding & Joining, 2012(3): 57–60.
- [8] 龙飞, 胡庆贤, 徐华, 等. 铜磷钎料热拉拔过程加热工艺对钎料组织和塑性的影响[J]. 焊接学报, 2015, 36(9): 31–34.
Long Fei, Hu Qingxian, Xu Hua, et al. Effect of heating process on microstructure and plasticity of copper-phosphorus brazing filler metal during thermoplastic drawing process[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(9): 31–34.
- [9] 邹家生, 王超, 许祥平, 等. Cu-P 基非晶钎料钎焊机理[J]. 焊接学报, 2011, 32(12): 33–36.
Zou Jiasheng, Wang Chao, Xu Xiangping, et al. Bonding mechanism of brazing of amorphous Cu-P filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(12): 33–36.
- [10] 韩上海, 张卫红, 潘继民. 铜磷基钎料用于铜与低碳钢钎焊的研究[J]. 郑州工学院学报, 1990, 11(3): 143–145.
Han Shanghai, Zhang Weihong, Pan Jimin. Brazing copper to mild using copper-phosphorus base brazing foill[J]. Journal of Zhengzhou University of Technology, 1990, 11(3): 143–145.
- [11] 李玉龙, 何鹏, 冯吉才, 等. TiAl/40Cr 感应钎焊接头界面结构及力学性能分析[J]. 机械工程学报, 2005, 41(10): 93–97.
Li Yulong, He Peng, Feng Jicai, et al. Research on mechanical properties and microstructures of TiAl/40Cr joint obtained by induction brazing method[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2005, 41(10): 93–97.
- [12] 黄杰, 薛松柏, 王博. 合金元素对 Cu-P 系钎料性能影响的研究现状[J]. 焊接, 2014(11): 11–14.
Huang Jie, Xue Songbai, Wang Bo. Research status on the effects of alloy elements on properties of Cu-P series brazing filler metals[J]. Welding & Joining, 2014(11): 11–14.

作者简介：龙伟民,男,1966年出生,硕士研究员,博士研究生导师。主要从事钎焊材料与技术研究.发表论文200余篇. Email: longwm@zrime.com.cn