

In 元素对 Zn15Al5Cu 钎料铺展性及微观界面的影响

闫焉服, 李超君, 任晓飞, 顾天亮

(河南科技大学, 洛阳, 471000)

摘要: 为获得性能良好的铜铝钎焊用钎料, 以 Zn15Al5Cu 钎料为基体, 添加不同质量的 In 元素, 制得 Zn15Al5Cu_xIn($x = 0, 1, 3, 5$, x 为质量分数) 钎料; 通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 等分析测试手段, 研究了 Zn15Al5Cu_xIn 钎料在铝板和铜板上的铺展性以及界面成分变化规律. 结果表明, 添加适量的 In 元素, 可以明显改善 Zn15Al5Cu 钎料在铜铝两种板上的润湿性; 随着 In 元素添加量的增加, Zn15Al5Cu_xIn 元素钎料在铝板上铺展面积逐渐增大, 当 In 元素添加量为 5% 时, Zn15Al5Cu₅In 钎料在铝板上铺展面积最大, 为 251 mm², 较基体钎料提高 42.6%; 随着 In 元素添加量增加, Zn15Al5Cu_xIn 元素钎料合金在铜板上铺展面积先增大后降低, 当 In 元素添加量为 3% 时, Zn15Al5Cu₃In 钎料在铜板上铺展面积最大, 为 110 mm², 较基体钎料提高了 69%.

关键词: 铜铝钎焊; 钎料; 铺展性; 微观界面

中图分类号: TG 423

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20191113002

0 序言

随着工业化水平提高, 钎焊技术的应用越来越广泛. 利用钎焊技术实现以铝代铜、连接铜铝异种金属成为主要研究方向. 与熔焊时焊丝熔化进而母材之间发生强烈冶金反应相比较, 钎焊时, 钎料与母材之间的相互扩散、相互作用过程仅仅发生在母材表面及表面以下几微米到几十微米处, 一般情况下不改变母材深层次的成分及微观组织, 对于铜铝异种金属的连接是非常有利的^[1-5]. 理论上, 只要在钎焊时制定合适的工艺、选择确定好合适的钎料和配套使用的钎剂, 就能获得优质的铜铝异种金属焊接接头, 应用钎焊方法焊接铜铝异种金属, 成本低廉, 通用性强, 前景非常广阔^[6-9].

大连理工大学谢海平等^[10]研究了不同含量 Cu 元素对 Sn-9Zn 基体钎料综合性能影响, 结果表明 Cu 元素改变了钎料的微观组织, 针状的富 Zn 相逐渐转变为 CuZn 化合物, 同时能够提高钎料的熔化温度和润湿性能. 南京航空航天大学的张满等人^[11]使用 ZnAl 钎料和配套的氟化物钎剂, 在火焰钎焊下, 对铜铝异种金属进行了焊接, 结果表明, 当 ZnAl 钎料中 Al 元素含量在 15% 时, 所形成的

钎焊接头抗拉强度最高. 当 Al 元素含量较高时, 会和由母材扩散进入钎缝的 Cu 元素结合, 生成较多的 CuAl₂ 脆硬金属间化合物, 影响接头的力学性能. Ji 等人^[12]在 Zn22Al 钎料中加入 Ti 元素, 对铜铝异种金属进行钎焊, 结果表明加入 Ti 元素能够明显细化钎料合金的微观组织、提高钎料合金在铜板上的润湿性能, 钎焊接头的力学性能也有所提高.

选择 Zn15Al5Cu 钎料为基础钎料, 在 Zn15Al5Cu 钎料中添加 In 元素, 通过对 Zn15Al5Cu 钎料的铺展性能进行测试, 并分析其微观界面, 设计出性能良好的铜铝钎焊用 Zn-Al 钎料.

1 试验方法

1.1 试样的制备

为尽可能降低钎料合金中杂质含量, 制备钎料时所使用原材料为纯度 99.99% 锌粒, 纯度为 99.95% 纯铝片, 纯度为 99.99% 纯铜粉及直径 1 mm 的高纯钢丝 (纯度 99.99%). 熔炼时首先按照 ZnAlCu 钎料合金中 In 含量为 0, 1%, 3%, 5% 以及表 1 的烧损率计算出各元素的添加量, 再使用天平称量好, 放入 100 mL 氧化铝坩埚中. 为了防止熔炼过程中钎料氧化, 在原材料表面覆盖一层保护剂 (KCl:NaCl = 2:1). 熔炼所用设备 VF-1600M 型真空炉, 熔炼温度 850 °C, 保温 15 min.

表 1 合金元素烧损率 (%)
Table 1 Burning rate of alloy elements

Zn	Al	Cu	In
2~5	5~10	2~5	2~5

1.2 润湿性能的测定

钎料在母材上的润湿性好坏一般用铺展面积和润湿角作为衡量依据. 按照 GB/T 11364—2008 《钎料润湿性试验方法》进行钎料的铺展润湿性能试验^[13]. 分别在 1060 铝板和铜板上截取尺寸为 $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的试样, 用金相水砂纸打磨并用化学清洗法除去表面氧化物, 酒精清洗、干燥后, 在试样表面均匀地涂敷上加水调制成糊状的 QJ201 钎剂; 称取 0.25 g 合金钎料放置在试样表面, 再放入 VF1600-M 型真空炉中加热至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min , 真空度为 10 Pa , 随炉冷至室温. 将试样清洗干净, 用相机拍照后, 将照片导入 AutoCAD 软件中, 利用面积查询功能得出合金钎料的铺展面积. 同一种钎料进行 3 次试验取平均值. 将钎料在铜板和铝板表面铺展试样从中间切开并打磨抛光, 使用 JSM-5610LV 型电镜对润湿界面进行形貌观察.

2 试验结果与分析

2.1 In 元素对 Zn15Al5Cu 钎料在铝板上铺展面积影响

图 1 为 Zn15Al5Cu 钎料在铝板上铺展面积. 从图 1 可以看出, 加入 In 元素能够显著提高 Zn15Al5Cu 钎料在铝板上铺展面积, 即提高钎料对铝板润湿性. 未添加 In 元素时, Zn15Al5Cu 基体钎料在铝板上铺展面积为 176 mm^2 ; 随着 In 元素含量的增加,

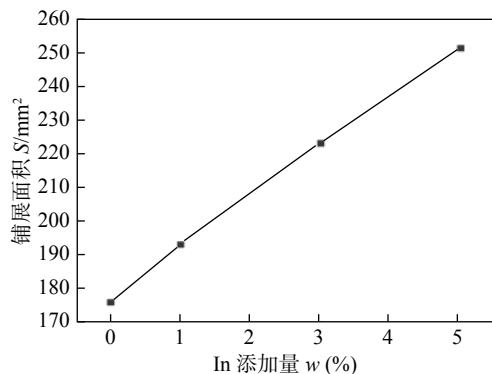


图 1 Zn15Al5Cu_xIn 钎料合金在铝板上铺展面积

Fig. 1 Spreading area of Zn15Al5Cu_xIn solder alloys on Al plate

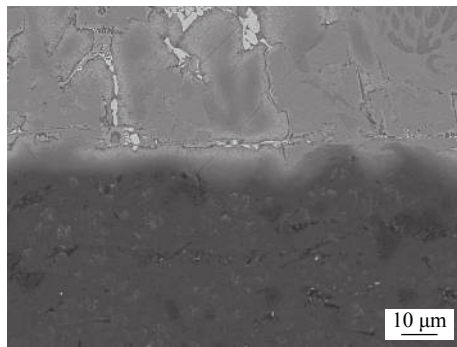
铺展面积逐渐增大. 当 In 元素添加量为 5% 时, 铺展面积达到最大值, 为 251 mm^2 , 较基体钎料提高了 42.6%.

影响钎料润湿性能因素很多, 主要有钎料成分、钎剂成分、钎焊工艺参数等, 其中钎料和母材的接触反应有着至关重要的作用. 如果液态钎料不能填充固态母材表面的缝隙, 则钎料在母材表面润湿性差, 甚至不润湿; 反之, 如果液态钎料能填充母材表面的缝隙, 则钎料在母材上铺展润湿. 由 Zn-Al 二元相图可知, Zn 元素和 Al 元素能够无限互溶, 液态下 Zn15Al5Cu 钎料中的 Zn 原子会以非常快速度向铝板晶间扩散. 图 2 为 Zn15Al5Cu_xIn/Al 微观界面. 从图 2 可以看出, 未添加 In 元素时, 钎料和铝板接触区域之间发生了明显相互作用, 形成了较宽的反应区, 两者之间反应剧烈, 在界面形成较厚的金属间化合物, 过多的金属间化合物会提高液态钎料粘度, 降低润湿性. 添加 3% In 元素时, 钎料和母材之间形成了较窄反应区; 钎料和母材的反应受到抑制, 液固界面流动性变好, 因此铺展面积有所提高; 当 In 含量达到 5% 时, 钎料熔点显著降低, 在相同钎焊条件下过热度大, 因此铺展面积增大.

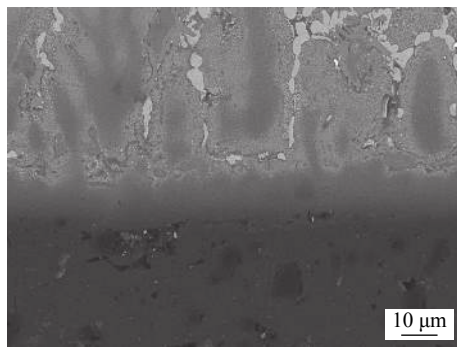
对钎料与铝板之间界面的微观成分分析, 发现在铝板一侧出现了铝板中原本不具有的 Zn, Cu 两种元素, 证明在液态钎料润湿母材过程中发生了钎料向母材中扩散现象. 而钎料能谱分析中 Al 元素含量远高于钎料原有 Al 元素含量, 这说明润湿时发生了铝板向钎料溶解过程. 结合图 2 可知, In 元素加入抑制了液态钎料对母材强烈溶蚀作用, 一方面是因为 In 元素在钎料中有一定固溶度, 加入的 In 元素对 Zn 原子向铝板中的扩散起到了阻碍作用, 改善了润湿界面微观结构, 使得钎料在母材表面的润湿性能明显提高; 另一方面是因为在液态下纯铜表面张力为 0.56 N/m , 而纯锌为 0.81 N/m 、纯铝为 0.91 N/m 、纯铜为 1.35 N/m , In 元素在液态下聚集在钎料表面能降低液态钎料的表面能及表面张力^[14], 提高 Zn15Al5Cu 钎料在铝板表面的润湿性能. 添加 In 元素降低了钎料的熔点, 在试验过程中温度是恒定的, 故液态下钎料的过热度逐渐增加, 粘度逐渐减小, 会进一步提高了钎料在铝板上的润湿性.

2.2 In 元素对 Zn15Al5Cu 钎料在铜板上铺展面积影响

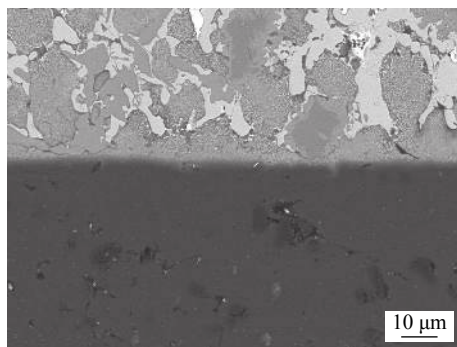
图 3 为 Zn15Al5Cu 钎料在铜板上的铺展面积.



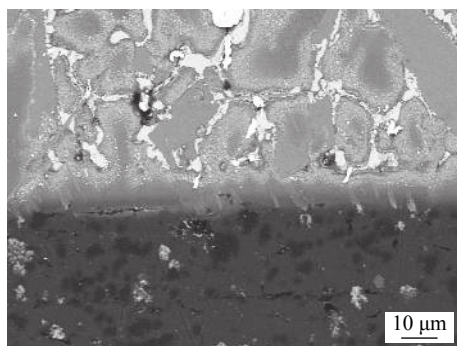
(a) Zn15Al5Cu



(b) Zn15Al5Cu1In



(c) Zn15Al5Cu3In



(d) Zn15Al5Cu5In

图 2 Zn15Al5CuxIn/Al 微观界面

Fig. 2 Microstructure interface of Zn15Al5CuxIn/Al. (a) Zn15Al5Cu; (b) Zn15Al5Cu1In; (c) Zn15Al5Cu3In; (d) Zn15Al5Cu5In

从图 3 可以看出, 未添加 In 元素时 Zn15Al5Cu 基体钎料在铜板上铺展面积约为 65 mm^2 ; 随着钎料中 In 元素添加量增加, 钎料在铜板上铺展面积逐渐增大. 当 In 元素添加量为 3% 时, 钎料在铜板上的

铺展面积达到最大值为 110 mm^2 , 较基体钎料提高了 69%. 继续增加 In 元素的添加量, 钎料在铜板上铺展面积开始下降但仍然好于 Zn15Al5Cu 基体钎料. 可见, 添加 In 元素的 Zn15Al5CuxIn 钎料在铜板母材上的润湿性有显著提高.

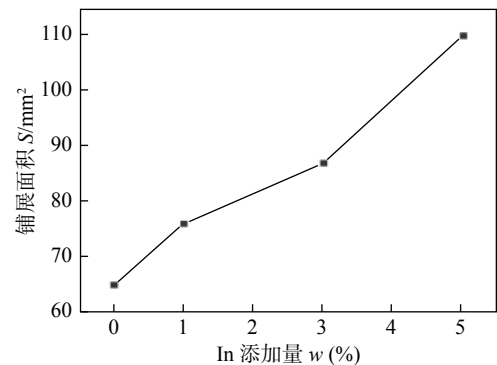


图 3 Zn15Al5CuxIn 钎料在铜板上铺展面积

Fig. 3 Spreading area of Zn15Al5CuxIn solder alloys on Cu plate

图 4 为 Zn15Al5CuxIn/Cu 微观界面. 与钎料在铝板上润湿时以溶解反应为主不同, 钎料与铜板之间发生了较为强烈的冶金反应, 界面之间生成了一层金属间化合物. 研究表明, 使用锌基钎料对铜铝异种金属进行钎焊, 所形成焊接接头中铜板一侧与钎料界面中的金属间化合物以 CuAl_2 为主. 由图 4a 可以看出, 未添加 In 元素时, 靠近界面的钎料组织细小, 呈现层片状结构, 但是生成的灰黑色金属间化合物呈大片及长条状连续分布, 介于钎料和铜板之间, 阻碍 Zn15Al5Cu 基体钎料在铜板表面的铺展润湿. 由于 CuAl_2 金属间化合物属于脆硬相, 界面处出现了延伸较长的裂纹缺陷. 随着 In 元素含量增加, 界面上金属间化合物变得细小, 分布更加均匀, 不再呈现连续的状态, 钎料和铜板界面层平整且几乎无缺陷, 这对于提高钎料在铜板上的铺展润湿及接头强度是有利的. 当 In 元素添加量达到 5% 时, 由于 In 元素与 Cu 元素生成较多的金属间化合物, 界面中金属间化合物积聚成大片状, 阻碍了液态钎料的流动, 因此与 Zn15Al5Cu3In 钎料相比, Zn15Al5Cu5In 钎料在铜板上的润湿性有一定程度的下降.

对钎料与铜板润湿界面进行能谱分析, 发现钎料和铜板界面之间发生了冶金反应. 添加 In 元素后反应层中 Zn, Al, Cu, In 元素都存在, 且 Cu 元素含量远远高于钎料组分中原有 Cu 元素含量, 这说明钎料发生润湿时铜板上的 Cu 原子溶解于钎料,

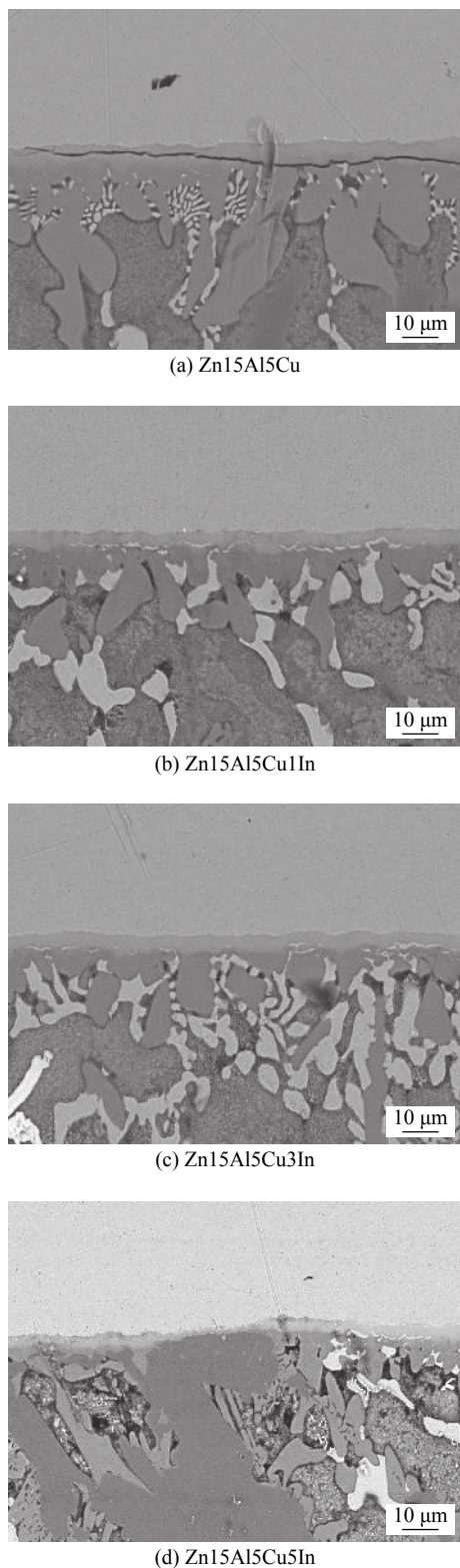


图 4 Zn15Al5Cu_xIn/Cu 微观界面

Fig. 4 Microstructure interface of Zn15Al5Cu_xIn/Cu. (a) Zn15Al5Cu; (b) Zn15Al5Cu1In; (c) Zn15Al5Cu3In; (d) Zn15Al5Cu5In

且随着 In 元素含量增加, 界面层中 Cu 元素含量会升高, 这可能是添加 In 元素后, 钎料在铜板上润湿性增强的原因之一。

锌基钎料在铜板上润湿性能不佳一直是制

约 Zn-Al 系钎料在铜铝异种金属钎焊中应用的一大因素. 在该研究中, In 元素的添加显著提高 Zn15Al5Cu 钎料在铜板上铺展面积, 改善了润湿性, 其原因主要是 In 元素促进了铜板中 Cu 原子向液态钎料中扩散溶解, 两者之间发生了较为强烈的冶金反应. 由杨氏润湿方程^[15]可知, 润湿角越小 ($\cos\theta$ 越大), 钎料对母材润湿能力越好.

$$\sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg}\cos\theta = 0 \quad (1)$$

式中: σ_{sg} 为固/气相界面张力; σ_{sl} 为固/液相界面张力; σ_{lg} 为液/气相界面张力; θ 为平衡状态下的润湿角.

在钎料中 In 作为表面活性元素, 液态下聚集在钎料表面降低了液态钎料的表面能及表面张力, 即 σ_{sl} 和 σ_{lg} 减小, 故润湿角减小, 提高了 Zn15Al5Cu 钎料在铜板表面的润湿性能. 同时, 由于加入的 In 元素降低了钎料熔点, 在试验过程中温度恒定, 故液态下钎料的过热度增加, 粘度逐渐减小, 流动性增强, 进一步提高了钎料在铜板上的润湿性. 由于过多的 In 元素会与 Cu 元素生成较多的金属间化合物, 影响液态钎料的流动, 导致界面层出现孔洞等缺陷, 又会对钎料在铜板表面的润湿造成不利影响, 且随着 In 添加量的增加, 这种阻碍作用可能逐渐增强, 因此当 In 元素含量大于 3% 时, 钎料在铜板上铺展面积呈下降趋势.

当 In 元素添加量为 3% 时, 钎料在铜板上铺展面积达到最大, 润湿性最佳. 因此从提高钎料在铜板上润湿性的角度考虑, In 元素的最佳添加量为 3%.

3 结论

(1) 通过在 Zn15Al5Cu 钎料中添加适量 In 元素, 可明显改善 Zn15Al5Cu 钎料在铜板、铝板上的润湿性.

(2) 在 Zn15Al5Cu 钎料中添加 In 元素对钎料在铝板上的润湿性影响较大. 随 In 元素添加量的增加, Zn15Al5Cu_xIn 钎料在铝板上铺展面积呈现增大趋势; 当 In 元素添加量为 5% 时, Zn15Al5Cu5In 钎料在铝板上铺展面积最大, 为 251 mm², 较 Zn15Al5Cu 基体钎料提高 42.6%.

(3) 在 Zn15Al5Cu 钎料中添加 In 元素对钎料在铜板上的润湿性有较程度的提高. 随着 In 元素添加量增加, Zn15Al5Cu_xIn 钎料在铜板上铺展面积呈现先增大后降低的趋势, 当 In 元素添加量为

3% 时, Zn15Al5Cu3In 钎料在铜板上铺展面积最大, 达到最大值为 110 mm^2 , 较 Zn15Al5Cu 基体钎料提高了 69%。

参考文献

- [1] 王泽宇, 赵莹莹, 常东旭, 等. 热处理对 Cu/Al-3.25Si 合金冷压焊接复合带界面组织与性能的影响[J]. 焊接学报, 2015, 36(11): 81 – 84.
- Wang Zeyu, Zhao Yingying, Chang Dongxu, *et al.* Effect of heat treatment on interface microstructure and property of Cu/Al-3.25Si cold-press welded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(11): 81 – 84.
- [2] Zhang G Q, Feng X M, Feng Z Y, *et al.* Effect of mixed rare earth and Sr on microstructure and brazability of Al-20Cu-5Si-2Ni filler metal[J]. China Welding, 2016, 25(2): 68 – 72.
- [3] 王世宇, 李卓然, 张招, 等. Mg/Cu/Al 接触反应钎焊工艺及元素扩散行为分析[J]. 焊接学报, 2018, 39(1): 13 – 16.
- Wang Shiyu, Li Zhuoran, Zhang Zhao, *et al.* Process and diffusion analysis on contact reactive brazing of Mg/Cu/Al[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(1): 13 – 16.
- [4] Bobzin K, Öte M, Wiesner S, *et al.* Formation of the reaction zone between tin-copper brazing fillers and aluminum silicon-magnesium alloys: Experiments and thermodynamic analysis[J]. Materials Science and Engineering Technology, 2017, 48(12): 1241 – 1248.
- [5] Berlanga-Labari C, Albistur-Goñi A, Balerdi-Azpilicueta P, *et al.* Study and selection of the most appropriate filler materials for an Al/Cu brazing joint in cooling circuits[J]. Materials & Manufacturing Processes, 2011, 26(2): 236 – 241.
- [6] Wang X G, Li X G, Yan F J, *et al.* Effect of heat treatment on the interfacial microstructure and properties of Cu-Al joints[J]. Welding in the World, 2016, 61(1): 1 – 10.
- [7] Zhang Q Z, Gong W B, Liu W. Microstructure and mechanical properties of dissimilar Al-Cu joints by friction stir welding[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(6): 1779 – 1786.
- [8] 金霞, 杨倡进, 刘保祥. 铝及铝合金用钎剂的发展现状和趋势[J]. 电子工艺技术, 2008, 29(2): 112 – 115.
- Jin Xia, Yang Changjin, Liu Baoxiang. Development status and trends of flux for aluminum and aluminum alloys[J]. Electronics Process Technology, 2008, 29(2): 112 – 115.
- [9] 薛松柏, 董健. Al/Cu 管异种材料火焰钎焊连接[J]. 焊接, 2003(12): 23 – 25.
- Xue Songbai, Dong Jian. Flame brazing connection of Al/Cu tube dissimilar materials[J]. Welding & Joining, 2003(12): 23 – 25.
- [10] 谢海平, 于大全, 马海涛, 等. Sn-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694 – 1699.
- Xie Haiping, Yu Daquan, Ma Haitao, *et al.* Microstructure, wettability and mechanical properties of Sn-Zn-Cu lead-free solder[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(10): 1694 – 1699.
- [11] 张满, 薛松柏, 姬峰. CuAl₂ 相对铜铝钎焊接头组织与性能的影响[J]. 焊接学报, 2011, 32(2): 93 – 96.
- Zhang Man, Xue Songbai, Ji Feng. Effect of CuAl₂ on the microstructure and properties of copper-aluminum brazed joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(2): 93 – 96.
- [12] Ji F, Xue S B, Dai W. Effects of Ti on the brazability of Zn-22Al-xTi filler metals as well as properties of Cu/Al brazing joints[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(12): 2453 – 2457.
- [13] Chen R, Huang S S, He Y M. Effect of Sn content on brazing properties of Ag based filler alloy[J]. Material Sciences, 2013, 3(1): 35 – 36.
- [14] 卢方焱, 薛松柏, 张亮, 等. 微量 In 对 AgCuZn 钎料组织和性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(12): 85 – 88.
- Lu Fangyan, Xue Songbai, Zhang Liang, *et al.* Effects of trace In on the structure and properties of AgCuZn solders[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(12): 85 – 88.
- [15] Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1995, 1805(95): 65 – 87.

第一作者简介: 闫焉服, 1970 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师; 主要从事先进材料连接方向的科研和教学工作; 发表论文 70 余篇; Email: yanyanfu@mail.haust.edu.cn.

(编辑: 戴红)