

低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料组织与性能

余丁坤¹, 薛鹏^{1,2}, 陈融¹, 黄世盛¹, 王萍¹, 唐卫岗¹

(1. 杭州华光焊接新材料股份有限公司, 杭州, 311107; 2. 南京理工大学, 南京, 210094)

摘要: 研究了复合添加微量 In 和 Nd 元素对低银 BAg10CuZnSn 钎料熔化特性、润湿性能、显微组织及钎焊接头力学性能的影响。结果表明, In 元素的添加可以显著降低钎料的固、液相线温度, 而 Nd 元素对钎料的固、液相线温度没有明显的影响。适量 In 元素和 Nd 元素的添加可以显著提高钎料在 304 不锈钢和紫铜上的铺展面积, 同时钎料的显微组织得到了明显细化, 过量添加 In 元素和 Nd 元素后钎料组织中出现了富铜相和稀土相。当 In 和 Nd 元素的添加量分别为 2% 和 0.1% 时, 304 不锈钢/304 不锈钢接头的抗剪强度达到最大值 430 MPa, 而 304 不锈钢/紫铜的钎焊接头发生断裂, 且均断于紫铜处, 说明钎焊接头的强度大于紫铜。

创新点: (1) 通过复合添加微量 In 元素和 Nd 元素大幅提升了 BAg10CuZnSn 钎料的综合性能。

(2) 研发了可钎焊 304 不锈钢/紫铜的新型 BAg10CuZnSnInNd 钎料。

关键词: 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料; 富铜相; 钎元素; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 425.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20220518001

0 序言

银钎料是目前应用最为广泛的一类硬钎料, 具有熔点适中, 流动性好等优点, 同时银钎料自身的强度高, 塑性好, 导电性、导热性和耐蚀性能优良, 在航空航天、家用电器、汽车工业等众多领域具有广泛的应用^[1-3]。

为了进一步降低银钎料的熔点并提升其综合性能, 研究人员开发出了 AgCuZnCd 钎料。加入 Cd 元素后, 钎料的固液相线显著降低, 熔化区间减小, 钎料的流动性能得到了明显改善, 同时还能保持较好的塑性^[4]。因此在所有银钎料中, 含镉银钎料的综合性能最好、性价比最高, 被广泛应用于各类家用电器以及空调制冷设备的生产中。然而, 镉元素属于工业生产中的主要有毒重金属元素之一, 含镉银钎料在生产和使用过程中产生的镉蒸汽对人体和自然环境具有极大的危害, 含镉银钎料的替代产品也成为了急需解决的问题^[5-7]。

考虑到无镉银钎料的成本问题, 研究者们期望研发出具有较低银含量和优良综合性能的“环境友

好型”银钎料。为解决当钎料中银含量降低时, 钎料的力学性能随之大幅度下降的问题, 目前研究者们主要通过微合金化的方式进行改善。现有无镉银钎料的成分主要是在 AgCuZn 系列钎料的基础上添加 Sn, Ni, Ga, In, 稀土元素等形成多元钎料合金^[8-10], 其中 In 元素和 Ga 元素熔点较低, 可以有效降低钎料的熔点并通过固溶强化提高钎料的性能。而稀土元素具有独特的物理和化学性质, 其原子半径较大且活性较高, 微量添加即可显著改善钎料的性能。

文中向低银 BAg10CuZnSn 钎料中添加微量 In 元素和 Nd 元素改善钎料性能, 并通过火焰钎焊获得 304 不锈钢/304 不锈钢和 304 不锈钢/紫铜的钎焊接头, 研究了 In 元素和 Nd 元素的添加对新型低银钎料组织和性能的影响, 以期研发出具有较低成本、较好综合性能的新型无镉银钎料。

1 试验方法

采用质量分数 99.9% 的金属银、铜、锌、锡、铟且质量分数 99.5% 的金属钕作为原材料, 制备含不同 In, Nd 元素含量的 AgCuZnSn 无铅钎料。制备过程中首先真空冶炼 (真空度不高于 5×10^{-3}

Pa) 制备 Cu-Nd 中间合金避免 Nd 元素的氧化, 然后采用中频炉(频率 600 Hz, 功率 110 kW)熔炼, 使⽤硼砂作为覆盖剂。对钎料合金进⾏降温、浇铸、冷却, 制成丝材和块状进⾏后续试验, 钎料的具体成分如表 1 所示。

表 1 BAg10CuZnSnInNd 钎料成分(质量分数, %)
Table 1 Compositions of BAg10CuZnSnInNd filler

编号	Ag	Zn	Sn	In	Nd	Cu
1	10.00	38.50	1.50	1.00	0.05	余量
2	10.00	38.10	1.50	1.00	0.10	余量
3	10.00	37.90	1.50	2.00	0.10	余量
4	10.00	37.60	1.50	2.00	0.25	余量
5	10.00	37.70	1.50	2.00	0.50	余量
6	10.00	37.20	1.50	5.00	0.50	余量

采用差热分析仪测试钎料的固相线和液相线温度, 加热速度和流速分别为 10 °C/min 和 200 mL/min。将块状钎料进行切割、镶嵌、粗磨、精磨、抛光、腐蚀后, 使用 Quanta250 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对试样进行组织观察, 并通过自带的能谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 分析组织中相关物相的成分。

根据标准 GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》进行钎料在 304 不锈钢和紫铜上的铺展试验, 所使用的钎剂为 FB102。试验前需要对试样进行机械清理, 试验过程中将钎料 (0.2 g) 置于母材中央, 将试样放入马弗炉中在 850 °C 下保温 1 min, 取出试样并进行清洗、拍照, 使用 Image pro-Plus 软件分别计算钎料在 304 不锈钢和紫铜上的铺展面积。

根据标准 GB/T 11363—2008《钎焊接头强度试验方法》测试低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料火焰钎焊 304 不锈钢/304 不锈钢和 304 不锈钢/紫铜的接头强度。在室温下使用万能拉伸试验机进行测试, 加载速率为 5 mm/min。每种钎焊接头均测试 5 个试样, 取平均值作为其抗剪强度。

2 试验结果与分析

2.1 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料熔化特性

BAg10CuZnSnInNd 钎料的固、液相线温度测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 当钎料中

In 元素的添加量相同时, Nd 元素添加量的增加对钎料的固、液相线温度影响并不明显。当 In 元素的添加量为 2% 时, 即使 Nd 元素的添加量从 0.1% 增加到 0.5%, 钎料的固、液相线温度依然没有明显的变化。而当钎料中的 Nd 元素添加量相同时, In 元素添加量的增加则会对钎料的固、液相线温度产生明显的影响。

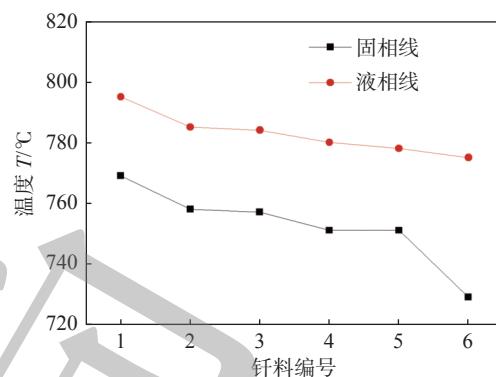


图 1 BAg10CuZnSnInNd 钎料的熔化特性
Fig. 1 Melting property of BAg10CuZnSnInNd filler metal

当 In 元素的添加量达到 5% 时, 钎料的固、液相线温度最低, 分别降低至 729, 775 °C, 说明钎料的固、液相线主要受 In 元素的添加量影响。与以往的研究结果类似^[1], 由于 In 元素的熔点较低, 向钎料中添加大量的 In 元素可以显著降低钎料的固、液相线, 而稀土元素普遍熔点较高, 对钎料固、液相线的影响不明显。但考虑到 In 元素的价格较高, 过量添加会提高钎料的生产成本, 综合钎料的固、液相线温度考虑, 钎料中 In 元素的添加量应控制在不超过 2%。

2.2 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料的铺展性能

图 2 为 BAg10CuZnSnInNd 钎料在 304 不锈钢

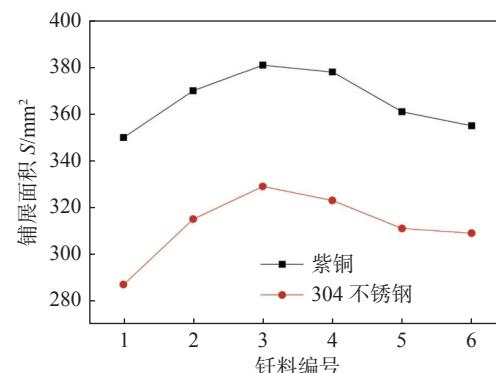


图 2 BAg10CuZnSnInNd 钎料的铺展面积
Fig. 2 Spreading area of BAg10CuZnSnInNd filler metal

和紫铜上的铺展性能测试结果。从图2可以看出,适量In和Nd元素的添加可以显著改善钎料的铺展性能。当In元素的添加量为1%时,随着Nd元素添加量的增加钎料的铺展面积增大。当In元素的添加量达到2%,Nd元素的添加量达到0.1%时,BAg10CuZnSnInNd钎料在304不锈钢和紫铜上的铺展面积均为最大,分别为329,381 mm²。进一步增加In元素和Nd元素的添加量后,钎料在304不锈钢和紫铜上的铺展面积反而减少。这是由于稀土元素是表面活性元素,钎料中的Nd元素会大量聚集在熔融钎料表面并优先与氧发生反应,从

而降低熔融钎料的表面张力。添加过量Nd元素后,发生氧化反应产生的氧化渣会对熔融钎料的表面张力产生不利影响。因此,当钎料中Nd元素的添加量超过0.25%后,钎料在304不锈钢和紫铜上的铺展面积均有所下降。

2.3 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料显微组织

图3为添加In和Nd元素后低银BAg10CuZnSnInNd钎料的显微组织。AgCuZn钎料的基本组织主要由银基固溶体、铜基固溶体和Cu-Zn金属间化合物组成^[12]。当钎料中的In元素不超过2%且Nd元素不超过0.1%时,钎料组织得到了明显细化。

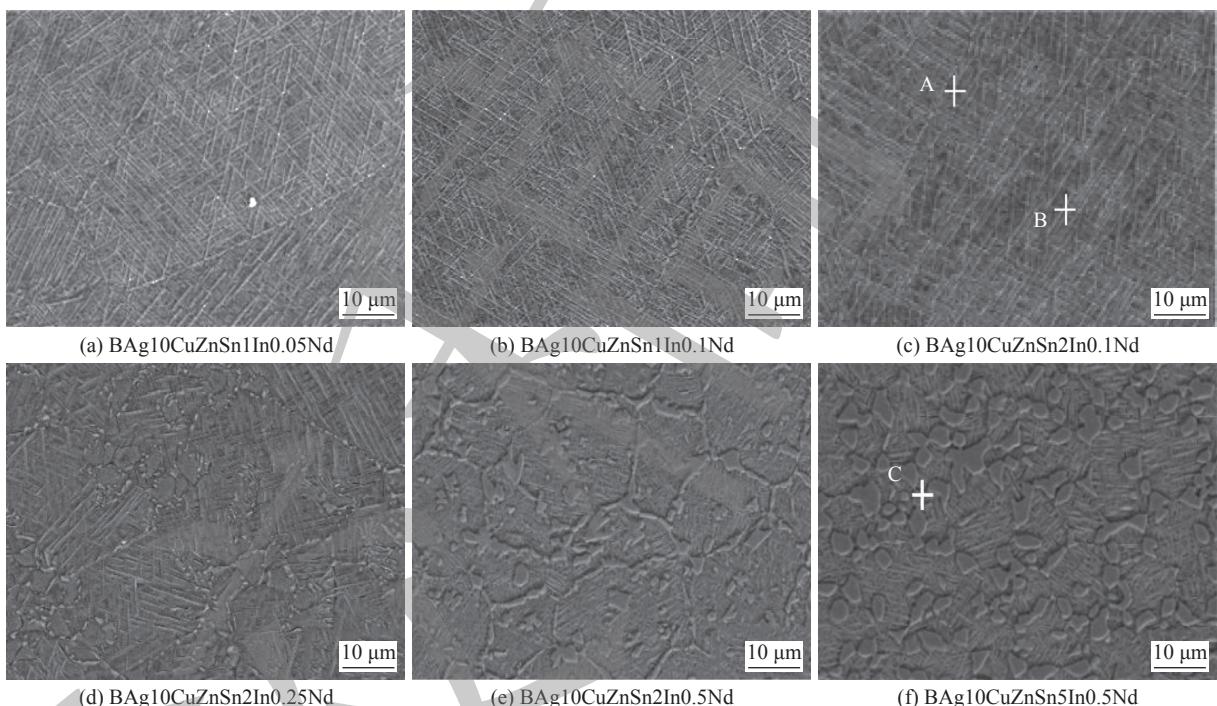


图3 BAg10CuZnSn-InNd钎料的显微组织

Fig. 3 Microstructure of BAg10CuZnSn-InNd filler metal. (a) BAg10CuZnSn1In0.05Nd; (b) BAg10CuZnSn1In0.1Nd; (c) BAg10CuZnSn2In0.1Nd; (d) BAg10CuZnSn2In0.25Nd; (e) BAg10CuZnSn2In0.5Nd; (f) BAg10CuZnSn5In0.5Nd

结合表2的能谱结果可以发现, A点针状相的成分为Ag,Cu,Zn3种元素,而B点条状相的成分为Ag,Cu,Zn,In元素,其中Cu元素和Zn元素的原子分数相近且远高于其它元素。结合Ag-Cu-Zn相图可以得出,针状相的主要组成应为银基固溶体和铜基固溶体,条状相应为Cu-Zn金属间化合物和铜基固溶体。

进一步添加In元素和Nd元素后,当钎料中的In元素超过2%且Nd元素超过0.25%后,钎料组织变得粗大。在此基础上,当钎料中的In元素达到5%且Nd元素达到0.5%后,出现了明显的大尺寸块状相,能谱结果发现C点出现了In元素的富集。

结合相图和以往的研究结果可知,微量In元素可以

表2 BAg10CuZnSnInNd钎料的能谱分析结果

Table 2 EDS results of BAg10CuZnSnInNd filler metal

元素	质量分数w(%)			原子分数a(%)		
	A	B	C	A	B	C
Cu	39.55	42.73	32.85	41.97	46.68	38.34
Zn	31.82	38.74	26.71	36.12	40.92	31.51
Ag	28.63	10.56	14.77	21.91	6.24	10.05
In	—	7.97	9.03	—	6.16	7.92
Nd	—	—	16.64	—	—	12.18

形成银基固溶体、铜基固溶体和以 Cu-Zn 化合物为基的二次固溶体^[13]。但是 In 元素的固溶度很有限, 而过量的 In 元素会在钎料组织形成 Cu₄In 和 Ag₉In₄ 金属间化合物, 结合 C 点的各元素的原子分数可以认为 C 点应包含 Cu₄In, Ag₉In₄ 和 Cu-Zn 金属间化合物等。除此之外, C 点的能谱结果还说明该处组织中出现了稀土元素的富集。

根据 Hume-Rothery 准则^[14], 当两种原子的半径差值达到或超过 14% ~ 15% 时, 两种元素之间的固溶度极为有限, 其更倾向于形成化合物。其中 Nd, Ag, Cu, Zn, In 元素的原子半径分别为 1.821, 1.34, 1.17, 1.25 Å 和 1.44 Å, Nd 原子与其它原子的半径差均超过了 20%。因此 Ag10CuZnSnInNd 钎料中的 Nd 元素很难固溶于铜基固溶体以及银基固溶体中, 其在钎料基体中更倾向于形成化合物。根据相图和以往的研究结果, Nd 元素能够形成 Sn-Nd, Cu-Sn-Nd 等多种金属间化合物^[14], 因此 D 点应为稀土相和金属间化合物的混合相。由于 Nd 元素的原子半径较大, 向钎料中添加适量 Nd 元素后, Nd 元素会聚集在晶粒生长时固液界面的前沿, 阻碍晶粒的长大, 细化钎料组织。但过量 Nd 元素的添加会导致稀土相和金属间化合物的生成, 从而恶化钎料组织。同时稀土相和金属间化合物均为脆性相, 大量脆性相的生成对钎焊接头的力学性能也会产生不利影响, 因此钎料中 In 元素的添加量应不超过 2%, 同时 Nd 元素的添加量应不超过 0.25%。

2.4 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎焊接头力学性能

图 4 为添加不同 In 和 Nd 元素的 BAg10CuZn-SnInNd 钎料钎焊 304 不锈钢/304 不锈钢的接头抗剪强度。所有试样均断裂在钎缝处。从图 4 可以看出, 随着 In 和 Nd 元素添加量的增加, 钎焊接头的抗剪强度呈现先上升后下降的趋势。当 In 元素的添加量为 1% 时, 随着 Nd 元素添加量的增加钎焊接头的抗剪强度有所提高。当 In 元素的添加量达到 2%, Nd 元素含量达到 0.1% 时, 钎焊接头的抗剪强度最大为 430 MPa, 说明适量 In 和 Nd 元素的添加均可以明显改善钎焊接头的抗剪强度。

当钎料中的 In 元素超过 2% 且 Nd 元素超过 0.25% 后, 钎焊接头的抗剪强度有所降低, 并且随着 In 元素和 Nd 元素添加量的增加, 钎焊接头的抗剪强度继续降低。结合钎料基体组织的变化可以看出, 过量 In 元素和 Nd 元素的添加使得钎料组织发生粗化并生成大量脆性金属间化合物, 导致钎焊接

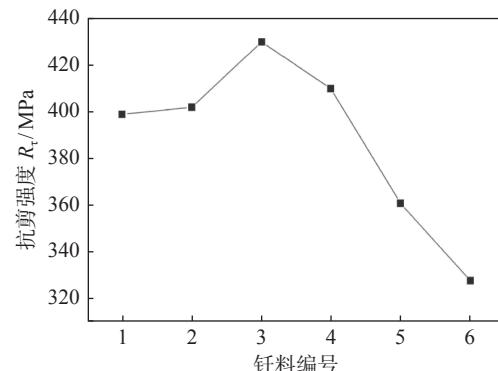


图 4 BAg10CuZnSnInNd 钎焊接头的抗剪强度

Fig. 4 Shear strength of BAg10CuZnSnInNd brazed joints

头出现缺陷, 降低了钎焊接头的抗剪强度。

在 304 不锈钢/紫铜的钎焊接头强度测试过程中, 所有试样的断裂位置均发生在紫铜处, 说明钎焊接头的强度均大于紫铜, 添加适量 In 元素和 Nd 元素的 BAg10CuZnSnInNd 钎料可以满足钎焊 304 不锈钢/紫铜的力学性能要求。

3 结论

(1) In 元素可以显著降低 BAg10CuZnSnInNd 钎料的固、液相线温度, 而 Nd 元素对钎料的固、液相线温度没有明显的影响。适量 In 元素和 Nd 元素的添加可以显著提高 BAg10CuZnSnInNd 钎料在 304 不锈钢和紫铜上的铺展面积, 当 In 元素和 Nd 元素的添加量分别为 2% 和 0.1% 时铺展面积最大为 329 和 381 mm²。

(2) 适量 In 和 Nd 元素的添加可以细化 BAg10-CuZnSnInNd 钎料的显微组织, 当 In 和 Nd 元素的添加量分别为 2% 和 0.1% 时钎料组织最为细化。而过量添加 In 和 Nd 元素后, 钎料组织中出现了富铜相和稀土相。

(3) 适量 In 和 Nd 元素的添加可以显著提高 BAg10CuZnSnInNd 钎料钎焊 304 不锈钢/304 不锈钢接头的抗剪强度, 当 In 和 Nd 元素的添加量分别为 2% 和 0.1% 时, 接头的抗剪强度达到最大值 430 MPa。

参考文献

- [1] Sisamouth L, Hamdi M, Ariga T. Investigation of gap filling ability of Ag-Cu-In brazing filler metals[J]. Journal of Alloys and

- Compounds, 2010, 504(2): 325 – 329.
- [2] 王星星, 彭进, 崔大田, 等. 银基钎料在制造业中的研究进展 [J]. *材料导报*, 2018, 32(9): 1477 – 1485.
- Wang Xingxing, Peng Jin, Cui Datian, *et al.* Research and application of silver-based brazing alloys in manufacturing industries: a review[J]. *Materials Review*, 2018, 32(9): 1477 – 1485.
- [3] Wang X R, Huang S S, He Y M, *et al.* Effect of Sn content on brazing properties of Ag based filler alloy[J]. *Material Sciences*, 2013, 3(1): 16 – 21.
- [4] 彭宇涛, 李佳航, 李子坚, 等. 低银无镉 Ag-Cu-Zn 钎料的合金化改性 [J]. *材料热处理学报*, 2020, 41(2): 166 – 172.
- Peng Yutao, Li Jiahang, Li Zijian, *et al.* Alloying modification of low silver and cadmium-free Ag-Cu-Zn solder[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2020, 41(2): 166 – 172.
- [5] Jendrzejczyk-Handzlik D, Handzlik P, Fitzner K. Enthalpies of mixing of liquid Ag-Ga, Cu-Ga and Ag-Cu-Ga alloys[J]. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry*, 2014, 44(1): 39 – 47.
- [6] Karpinski M. Microstructure of a joint of sintered carbides and steel brazed with Ag-Cu-Zn-Mn-Ni filler metal[J]. *Materials and Technologies*, 2020, 54(4): 485 – 488.
- [7] 李卓然, 刘彬, 冯吉才. 镍对 Ag20CuZnSnP 钎料铺展润湿性和接头抗剪强度的影响 [J]. *焊接学报*, 2008, 29(9): 19 – 22.
- Li Zhuoran, Liu Bin, Feng Jicai. Effect of Ni on wettability and shear strength of joints of Ag20CuZnSnP filler metal[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(9): 19 – 22.
- [8] 马超力, 薛松柏, 顾荣海, 等. Ga 元素含量对银钎料组织及性能的影响 [J]. *焊接学报*, 2017, 38(12): 14 – 18.
- Ma Chaoli, Xue Songbai, Gu Ronghai, *et al.* Effect of Ga content on properties and microstructure of Ag-based filler metal[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(12): 14 – 18.
- [9] Cao J, Zhang L X, Wang H Q, *et al.* Effect of Silver Content on microstructure and properties of brass/steel induction brazing joint using Ag-Cu-Zn-Sn filler metal[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(4): 377 – 381.
- [10] 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 indium on properties and microstructure of Ag-Cu-Zn filler metal[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2008, 29(12): 85 – 88.
- [11] Riani P, Mazzzone D, Marazza R, *et al.* Contribution to the investigation of ternary Pr-Cu-Sn alloys[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(3): 259 – 266.
- [12] 赖忠民, 钱敏科, 王俭辛. 稀土元素 Pr 对 Ag30CuZnSn 钎料性能的影响 [J]. *焊接学报*, 2017, 38(7): 83 – 85.
- Lai Zhongmin, Qian Minke, Wang Jianxin. Effects of rare-earth element Pr on properties of Ag30CuZnSn filler metal[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(7): 83 – 85.
- [13] ASM International Alloy Phase Diagrams and the Handbook Committees. *ASM handbook, Volume 3: alloy phase diagrams* [M]. ASM International: The Materials Information Company, 1992.
- [14] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册 [M]. 第 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- Zhang Qiyun, Zhuang Hongshou. *Brazing and soldering manual* [M]. 2nd edition. Beijing: China Machine Press, 2008.

第一作者:余丁坤, 工程师; 主要从事钎焊工艺及材料研究工作; Email: yudingkun@cn-huaguang.com.

通信作者:薛鹏, 博士, 副教授; Email: xuepeng@njust.edu.cn.

(编辑: 张芷晴)