

Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料组织及性能

徐佳琛^{1,2}, 傅玉灿², 杨燕¹, 李镇¹, 何智勇¹, 贾允³

(1. 南京工业职业技术大学, 电气工程学院, 南京, 210023; 2. 南京航空航天大学, 机电学院, 南京, 210016;
3. 宁德时代(上海)智能科技有限公司, 上海, 201306)

摘要: 通过向 Ag10CuZnSn 低银钎料中添加微量的 In 元素和 Ce 元素, 研究了 In 元素和 Ce 元素的复合添加对低银钎料的固相线温度液相线温度和铺展性能的影响, 同时分析了两种合金元素对 Ag10CuZnSn 钎料的显微组织及钎焊接头力学性能的影响规律。结果表明, 微量 In 元素和 Ce 元素的添加可以显著地降低 Ag10CuZnSn 低银钎料的固相线和液相线温度, 同时可以提高 Ag10CuZnSn 钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢基板上的铺展面积, 当 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 1.5% 和 0.15% 时, 钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢上的铺展面积分别提升了 21.1% 和 35.7%。In 元素和 Ce 元素可以改善低银钎料的显微组织, 当 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 1.5% 和 0.15% 时, Ag10CuZnSn 低银钎料显微组织的细化作用最为明显, 此时 304 不锈钢钎焊接头的抗剪强度也达到最大值, 为 375 MPa。然而, 质量分数 3% 的 In 元素和质量分数 0.5% 的 Ce 元素会在 Ag10CuZnSn 钎料的显微组织中形成脆性的 Ag-In-Sn 金属间化合物相和 Sn-Ce 稀土相, 钎焊接头的抗剪强度也有所降低。

创新点: (1) 阐明了低熔点元素 In 和稀土元素 Ce 对 Ag10CuZnSn 低银钎料组织和性能的影响机理。

- (2) 研究了过量 In 和 Ce 在低银钎料中形成的脆性 Ag-In-Sn 和 Sn-Ce 相对钎焊接头力学性能的影响规律。
(3) 确定了 In 元素和 Ce 元素在 Ag10CuZnSn 低银钎料中的最佳质量分数。

关键词: 低银钎料; 熔化特性; 铺展性能; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG 425 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.20230616001

Microstructure and properties of Ag10CuZnSn- x In- y Ce low silver filler metal

XU Jiachen^{1,2}, FU Yucan², YANG Yan¹, LI Zhen¹, HE Zhiyong¹, JIA Yun³

(1. School of Electrical Engineering, Nanjing Vocational University of Industry Technology, Nanjing, 210023, China; 2. College of Mechanical & Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016, China;
3. Contemporary Amperex Intelligence Technology(Shanghai) Limited, Shanghai, 201306, China)

Abstract: By adding trace elements of In and Ce into Ag10CuZnSn low-silver filler metal, the effects of the combined addition of In and Ce on the solidus and liquidus temperature and spreading performance of low-silver filler metal were studied, and the effects of two alloying elements on the microstructure of Ag10CuZnSn filler metal and the mechanical properties of brazed joint were analyzed. The results showed that the addition of trace elements of In and Ce could significantly reduce the solidus and liquidus temperature of Ag10CuZnSn low-silver filler metal, and also increase the spreading area of Ag10CuZnSn filler metal on T2 copper and 304 stainless steel base metals. When the contents of In and Ce were 1.5% and 0.15% respectively, the spreading areas of the filler metal on T2 copper and 304 stainless steel increased by 21.1% and 35.7% respectively. Besides, the In and Ce elements could refine the microstructure of the filler metals. When the contents of In and Ce elements were 1.5% and 0.15% respectively, the microstructure refinement of Ag10CuZnSn low silver filler metal was the most obvious, and at this time, the shear strength of 304 stainless steel brazed joint also achieved a maximum value of 375 MPa. However, 3% In and 0.5% Ce would form brittle Ag-In-Sn

intermetallic compound phase and Sn-Ce rare earth phase in the microstructure of Ag10CuZnSn filler metal, and the shear strength of the brazed joint would be reduced.

Highlights: (1) The influence mechanism of In and Ce on the microstructure and properties of Ag10CuZnSn low silver filler metal was clarified.

(2) The influence of brittle Ag-In-Sn and Sn-Ce formed by excessive In and Ce in Ag10CuZnSn low silver filler metal on the mechanical properties of brazed joints was studied.

(3) The optimal addition amounts of In and Ce elements in Ag10CuZnSn low silver filler metal were determined.

Key words: low silver filler metal; melting characteristic; spreading performance; microstructure; mechanical properties

0 序言

银钎料以其固液相线温度低、润湿和铺展性能好、力学性能优良、导电性和导热性强等优异的综合性能,在航空航天、家用电器、汽车工业、制冷阀门、五金制品及军工等众多领域得到了广泛的应用^[1-2]。在众多银钎料中, BAgCuZnCd 系列银钎料的钎焊性能最为优异, 可以用来钎焊几乎所有的黑色金属和除熔点较低的铝、镁合金外的大多数有色金属^[3]。Cd 元素的加入不但可以显著地降低 BAgCuZn 系列银钎料的固液相线温度及熔化温度区间, 而且可以提高银钎料在母材上的润湿、铺展性能^[4]。然而, 含 Cd 银钎料在钎焊过程中产生的烟雾易被人体吸入, 严重影响焊接操作人员的身体健康, 这使得 BAgCuZnCd 系列钎料的应用受到限制^[5]。此外, 白银作为银钎料最重要的原材料之一, 其商品属性和投资属性共同导致了银价的驱动因素复杂多变, 高昂的银价是制约银钎料更加广泛运用的关键因素。因此, 开发新型低银无镉钎料, 使其熔化特性、润湿性及钎焊接头的力学性能满足工业生产的需求, 成为国内外银钎料研究的热点、难点问题。

目前, 国内外学者主要是通过“微合金化”^[6]的方式来改善、提高低 Ag 银钎料的钎焊性能, 以应用最为广泛的 AgCuZn 或 AgCuZnSn 低银钎料为基础合金, 通过添加微量的 Ga 元素、In 元素、Mn 元素、Ni 元素、Li 元素及稀土元素 (RE) 等有益元素组成四元或四元以上的银钎料, 以改善无 Cd 低 Ag 银钎料的固液相线温度、铺展性能、显微组织及力学性能等指标, 以期获得与传统高 Ag 银钎料性能相当的低成本、高性价比的低银钎料^[7]。其中, 低熔点的 Ga 元素和 In 元素对银钎料的熔点和铺展性能有显著地改善作用, 但 Ga 元素的价格

昂贵, 不易大面积推广, 而 In 的年产量是 Ga 的两倍, 价格相对较低, 且熔点仅为 156.61 °C, 适量的 In 可以固溶到 Ag 和 Cu 中形成熔点较低的固溶体或金属间化合物, 降低钎料的熔点^[8]; 稀土元素被称为“工业维生素”, 添加微量的稀土元素既可以显著地增强钎料合金的各项性能^[9]。因此, 文中研究向 Ag10CuZnSn 低银钎料中复合添加 In 元素和稀土元素 Ce, 研究不同含量的 In 元素和 Ce 元素对低银钎料熔化特性、铺展性能、显微组织及钎焊接头力学性能的影响。

1 试验方法

试验采用中频炉 (频率为 600 Hz, 功率为 50 kW) 对 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料合金进行熔炼, 原材料使用纯度为 99.99% 的 Ag 锭、Zn 锭、Sn 锭和 In 块, Cu-20Ce 中间合金和纯度为 99.9% 的电解铜板 ICAP6300R 电感耦合等离子光谱仪实测 Cu-20Ce 中间合金 Ce 元素的质量分数为 20.06%。为了减少原材料的烧损, 冶炼过程中用覆盖剂进行覆盖。待合金全部熔融、捞渣后倒入钢模中得到直径为 50 mm 的铸锭, 然后将剥皮、抛光后的铸锭挤压成直径为 2.5 mm 的丝胚, 先后经过酸洗、拉拔和矫直等工序制备成直径为 2.0 mm 的低银钎料丝材备用。各元素经过 ICAP6300R 电感耦合等离子光谱仪测定, 实际质量分数与理论质量分数之间的相对误差均在±0.1% 以内, 各低银钎料试样的化学成分如表 1 所示。

采用型号为 HCR-1 的差热分析仪测定低银钎料试样的固液相线温度, 加热速度和氮气流量分别为 10 °C/min 和 200 mL/min, 试验温度范围选择 25~900 °C。用于铺展和钎焊试验的 304 不锈钢/T2 紫铜分别被加工成尺寸为 40 mm × 40 mm × 2 mm 和 80 mm × 25 mm × 2 mm 的试板, 试验前用

表 1 各低银钎料试样的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of low-silver filler metals

编号	Ag	Zn	Sn	In	Ce	Cu
1	10	40.16	1.5	0	0	余量
2	10	39.85	1.5	1.0	0.05	余量
3	10	39.21	1.5	1.5	0.05	余量
4	10	39.15	1.5	1.5	0.15	余量
5	10	39.07	1.5	1.5	0.30	余量
6	10	38.96	1.5	1.5	0.50	余量
7	10	38.18	1.5	3.0	0.50	余量

砂纸对各试板的表面进行打磨, 然后进行化学清洗、烘干, 用以清除母材表面的氧化膜。铺展试验按照现行有效版本国家标准 GB/T 11364-2008《钎料润湿性试验方法》^[10] 进行, 将 0.2 g 钎料试样置于母材试板中央, 并使用牌号为 FB102 的钎剂覆盖; 在箱式电阻炉中以 850 °C 的温度保温 60 s, 冷却后清洗干净, 然后采用 Image-Pro Plus 软件计算钎料的铺展面积。为了保证试验的准确性, 每组钎料做 5 次平行试验。

钎焊接头的力学性能试验按照现行有效版本国家标准 GB/T 11363-2008《钎焊接头强度试验方法》^[11] 进行, 钎焊接头示意图如图 1 所示。使用型号为 SANS-CMT5105 电子万能拉力试验机来测试 T2 紫铜/304 不锈钢钎焊搭接接头的抗剪强度, 加载速率为 5 mm/min, 每组钎料均进行 5 次钎焊接头抗剪强度试验, 然后取平均值。将各低银钎料试样进行切割、镶嵌、粗磨、精磨和抛光后制备成金相试样, 清洗干净后用现配的 H₂O(100 mL) + (NH₄)₂S₂O₈(15 g) + NH₃H₂O(2 mL) 腐蚀液进行腐蚀, 腐蚀时间为 8 s。最后采用型号为 Σ IGMA 500 型场发射扫描电子显微镜观察各低银钎料试样的显微组织, 并用 SEM 上附带的 Bruker Nano XF Lash Detector 5010 型能谱仪分析各钎料组织的化学成分。

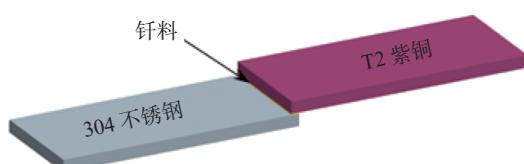


图 1 T2 紫铜/304 不锈钢钎焊接头示意图
Fig. 1 Schematic diagram of copper/stainless steel braze joint

2 试验结果与分析

2.1 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 钎料的熔化特性分析

In 元素和 Ce 元素的复合添加对 Ag10CuZnSn 低银钎料的固液相线温度的影响如图 2 所示。从图 2 中的 3~6 号钎料的熔化温度变化曲线可以看出, 当 In 的质量分数为 1.5% 时, 随着 Ce 的质量分数从 0.05% 增加到 0.5%, 低银钎料的固液相线温度分别降低了 7 °C 和 4 °C, 这表明极微量 (质量分数为 0.5%) 的稀土元素 Ce 即可明显地降低钎料的熔化温度, 与文献 [12] 报道的有关稀土元素 Ce 对 BAg30CuZnSn 银钎料显微组织及性能影响的研究结果基本一致。对比 2 号和 3 号钎料, 6 号和 7 号钎料可知, 当低银钎料中 Ce 元素的质量分数不变时, 随着 In 元素质量分数的提高, Ag10CuZnSn 钎料的固液相线温度会大幅度降低。当 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 3% 和 0.5% 时, 低银钎料的固液相线温度分别降低至 746 °C 和 792 °C, 这表明 In 元素的添加同样可以显著地降低 Ag10CuZnSn

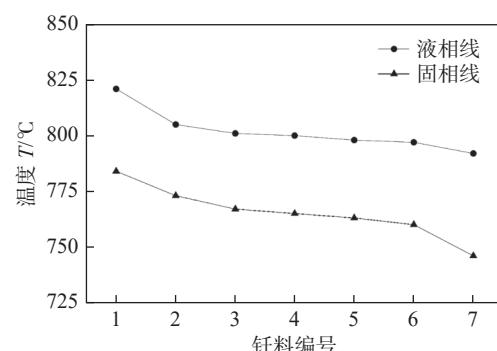


图 2 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料的固液相线温度
Fig. 2 The solidus and liquidus temperatures of Ag10CuZnSn- x In- y Ce low-silver filler metals

钎料的固液相线温度.

2.2 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 钎料的铺展性能分析

In 元素和 Ce 元素的复合添加对 Ag10CuZnSn 低银钎料在 T2 紫铜/304 不锈钢上铺展面积的影响如图 3 所示. 从图 3 中可以看出微量 In 元素和 Ce 元素的添加可以提高低银钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢母材上的铺展面积. 如前所述, In 元素的添加可以显著地降低 Ag10CuZnSn 钎料的固液相线温度, 在相同的钎焊温度下, 钎料的熔点越低, 则熔融钎料合金的过热度越大、粘度越低, 液态钎料合金的流动性越强, 从而提高了低银钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢母材上的铺展面积. 当 In 元素的质量分数为 1.5% 时, 随着 Ce 元素质量分数的逐渐提升, 低银钎料在母材上的铺展面积继续增大.

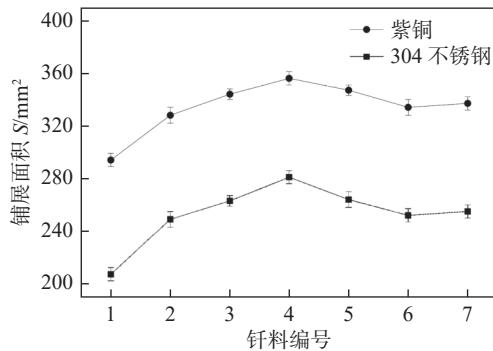


图 3 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料的铺展面积

Fig. 3 Spreading areas of Ag10CuZnSn- x In- y Ce low-silver filler metals

当 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 1.5% 和 0.15% 时, 低银钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢母材上的铺展面积均达到最大值, 分别为 356 mm^2 和 281 mm^2 , 与 Ag10CuZnSn 基体钎料相比分别提升了 21.1% 和 35.7%. 然而, 随着 Ce 含量的继续增加, 低银钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢表面的铺展面积反而开始下降. 这是因为稀土元素 Ce 的化学性质活泼, 微量的稀土元素 Ce 在液态钎料中可以优先与氧发生反应, 净化液态钎料的熔体, 降低熔融钎料的表面张力, 从而提高了低银钎料在 T2 紫铜和 304 不锈钢上的铺展面积. 然而, 过量的稀土元素 Ce 会形成大量的氧化物熔渣聚集在液态钎料的前沿, 阻碍了熔融钎料在母材上的铺展^[13]. 因此, Ag10CuZnSn 低银钎料中稀土元素 Ce 的质量分数不宜过多.

2.3 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 钎料的显微组织分析

Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料的显微组织图

片如图 4 所示, A ~ E 点的能谱分析结果如表 2 所示. 从图 4 中可以明显看出低银钎料的显微组织为网状结构, 随着 In 元素和 Ce 元素质量分数的不断提升, 低银钎料的显微组织逐渐发生变化. 根据文献 [14] 的研究, 银含量较低的 AgCuZnSn 钎料的显微组织主要由针状的银基固溶体、铜基固溶体和 CuZn 化合物组成, 结合表 2 中的能谱分析结果可以推断出白色的针状组织为银基固溶体相, 且 In 元素和 Sn 元素在银基固溶体中的含量较高; 灰色的基体组织为铜基固溶体相, 未发现明显的 CuZn 化合物相.

从图 4(a) ~ 图 4(c) 中低银钎料的显微组织可以看出, 微量 In 元素的添加对低银钎料的显微组织影响不大. 对比图 4(c) ~ 图 4(g) 中低银钎料的显微组织可以看出, 添加 In 元素的质量分数为 1.5% 时, 随着 Ce 元素含量的逐渐增加, 低银钎料的显微组织中的晶界数量逐渐增多, 晶粒逐渐变得细小、均匀. 添加 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 1.5% 和 0.15% 时, 低银钎料显微组织中的晶粒尺寸仅为 $15 \mu\text{m}$ 左右, 均匀细小的晶粒可以同时提高钎料合金的强度和塑性^[9]. 与 Ag10CuZnSn 基体钎料合金中的各元素相比, 稀土元素 Ce 元素的原子半径很大, 且晶体结构类型不同, 电负性差值也较大. 因此, Ce 元素几乎不能固溶到钎料基体中, 而是以细小的颗粒偏聚在固液界面的前沿, 一方面可以作为非自发形核的基体, 提高液态低银钎料结晶过程中的形核率; 另一方面可以阻碍晶粒的持续长大, 降低枝晶的生长速度, 从而细化钎料的显微组织.

随着低银钎料中 Ce 元素含量的继续增加, 钎料的显微组织没有得到进一步的细化. 当 Ce 元素的质量分数达到 0.5% 时, 钎料显微组织的晶界处开始出现白色的块状或条状新相, 能谱分析结果表明, 白色的新相主要由质量分数为 24.69% 的 Ce 元素、29.37% 的 Sn 元素和 31.15% 的 Cu 元素组成, 因此可以推测出白色的新相为富含 Cu 元素、Sn 元素和 Ce 元素的稀土相. 随着 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别增加到 3% 和 0.5%, 低银钎料的显微组织中开始出现大量块状的白色稀土相和灰色新相, 能谱分析结果表明, 灰色的新相中 In 元素的质量分数为 8.23%, 因此可以推断出该灰色相为富含 In 元素的金属间化合物相. 图 4 中 Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce 低银钎料显微组织的区域

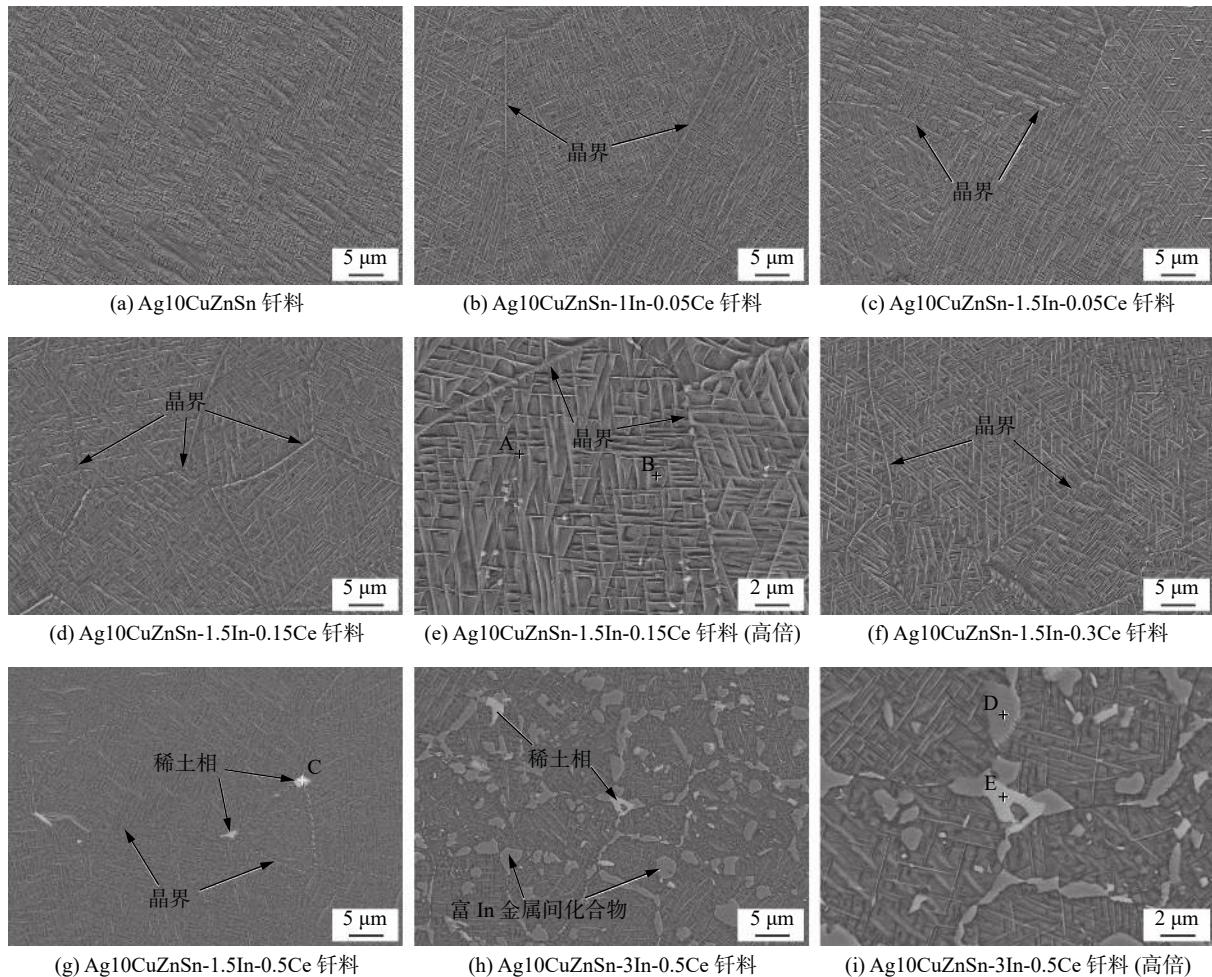
图 4 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料的 SEM 图片

Fig. 4 SEM images of Ag10CuZnSn- x In- y Ce low-silver filler metals. (a) Ag10CuZnSn filler metal; (b) Ag10CuZnSn-1In-0.05Ce filler metal; (c) Ag10CuZnSn-1.5In-0.05Ce filler metal; (d) Ag10CuZnSn-1.5In-0.15Ce filler metal; (e) Ag10CuZnSn-1.5In-0.15Ce filler metal (high magnification); (f) Ag10CuZnSn-1.5In-0.3Ce filler metal; (g) Ag10CuZnSn-1.5In-0.5Ce filler metal; (h) Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce filler metal; (i) Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce filler metal (high magnification)

表 2 图 4 中 A ~ E 点的能谱分析 (质量分数, %)
Table 2 Chemical compositions of EDS of points A ~ E in Fig.4

位置	Ag	Cu	Zn	Sn	In	Ce
A	27.57	36.44	31.63	1.94	2.36	0.06
B	4.28	55.91	38.81	0.41	0.52	0.07
C	9.61	31.15	4.95	29.37	0.23	24.69
D	11.53	44.33	33.70	2.17	8.23	0.04
E	8.71	29.20	5.84	30.14	0.38	25.73

能谱分析如图 5 所示. 从图 5 中可以明显看出 In 元素的分布与块状的灰色相重叠, Sn 元素和 Ce 元素的分布与白色的稀土相重叠, 且在稀土相的周围伴有富含 In 元素的金属间化合物相聚集. 这是因为富含 Ce 元素的稀土相常偏聚在钎料显微组织中的晶界处, 富含 In 元素的金属间化合物相的熔点较

低, 在液态低银钎料的结晶过程中会偏聚在固液界面前沿, 最后在晶界处的稀土相周围凝固, 与稀土相相伴而生. 根据文献 [15] 的研究, 钎料中脆性的金属间化合物相的存在会降低钎料及钎焊接头的力学性能, 因此应严格控制 Ag10CuZnSn- x In- y Ce 低银钎料中 In 元素和 Ce 元素的质量分数.

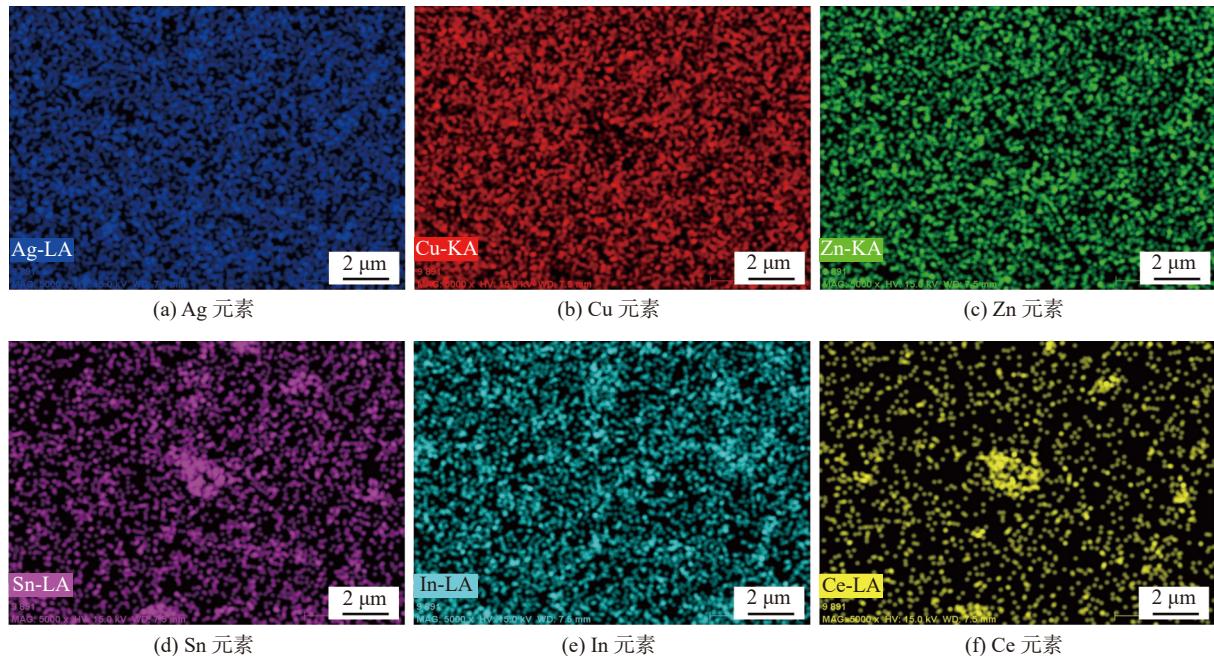


图 5 Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce 低银钎料显微组织的元素分布

Fig. 5 Elemental distribution images of microstructure of Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce filler metal. (a) Ag element; (b) Cu element; (c) Zn element; (d) Sn element; (e) In element; (f) Ce element

2.4 Ag10CuZnSn-xIn-yCe 钎焊接头力学性能分析

Ag10CuZnSn-xIn-yCe 钎焊接头的抗剪强度如表 3 所示。所有 T2 紫铜/304 不锈钢拉伸试件的断裂位置均发生在母材(紫铜试板)上,钎焊接头的强度高于紫铜母材本身,这表明采用含微量 In 元素和 Ce 元素的 Ag10CuZnSn 低银钎料可以得到力学性能优异的 T2 紫铜/304 不锈钢钎焊接头。

表 3 T2 紫铜/304 不锈钢钎焊接头抗剪强度试验结果
Table 3 Shear strength of T2 copper/304 stainless steel joints using Ag10CuZnSn-xIn-yCe filler metals

钎料编号	抗剪强度 R_t /MPa
1	285
2	287
3	291
4	292
5	289
6	289
7	288

为了进一步研究 In 元素和 Ce 元素的复合添加对 Ag10CuZnSn 钎焊接头力学性能的影响,采用 7 种不同的低银钎料试样进行 304 不锈钢/304 不锈钢的搭接钎焊试验,并测试各钎焊接头的抗剪强度。所有钎焊试样的断裂位置均发生在钎缝上,

In 元素和 Ce 元素的复合添加对钎焊接头抗剪强度的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,微量 In 元素和 Ce 元素的添加可以显著地提高 304 不锈钢钎焊接头的抗剪强度。微量的 In 元素可以固溶到低银钎料的 Ag 和 Cu 中,在钎料合金中以置换式固溶体的形式存在,起到固溶强化的作用,使晶格发生严重的畸变,这种畸变对位错的运动有强烈的阻碍作用,从而显著地提高了钎焊接头的抗剪强度。

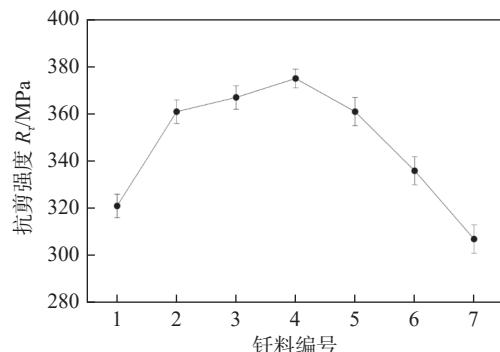


图 6 Ag10CuZnSn-xIn-yCe 钎焊接头的抗剪强度
Fig. 6 Shear strength of stainless steel joints using Ag10CuZnSn-xIn-yCe filler metals

对比 3~6 号钎料可知,当 In 元素的含量不变时,随着 Ce 元素含量的增加,钎焊接头的抗剪强度逐渐提高,当 In 元素和 Ce 元素的质量分数分别为 1.5% 和 0.15% 时,钎焊接头的抗剪强度达到最大值 375 MPa。如前所述,微量的稀土元素 Ce 可以聚集在低银钎料的晶界处,细化钎料的显微组织,使

得钎料显微组织中的晶界数量明显增多。大量的晶界可以阻碍位错的通过,从而提高钎焊接头的抗剪强度。然而,随着Ce元素含量的继续增加,钎焊接头的抗剪强度反而开始降低。当In元素和Ce元素的质量分数分别为3%和0.5%时,钎焊接头的抗剪强度比Ag10CuZnSn基体钎料还低。Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce钎焊接头的显微组织及其区域能谱分析如图7所示。可以明显看出Ag元素、In元素和Sn元素的分布与钎缝显微组织中的灰色相重叠,Sn元素和Ce元素的分布与块状的白色相重叠,

Cu元素在黑色的基体相中的分布较多,因此可以推断出钎缝显微组织中存在条状或块状的Ag-In-Sn金属间化合物相,以及块状的Sn-Ce稀土相。Ag-In-Sn金属间化合物相和Sn-Ce稀土相的脆性较大,在拉伸试验过程中,随着钎缝受到的载荷不断增加,脆性的Ag-In-Sn金属间化合物相和Sn-Ce稀土相周围会存在明显的应力集中,最终产生微裂纹并扩展长大,从而降低了钎焊接头的抗剪强度。因此,Ag10CuZnSn- x In- y Ce低银钎料中In元素和Ce元素的最佳质量分数分别为1.5%和0.15%。

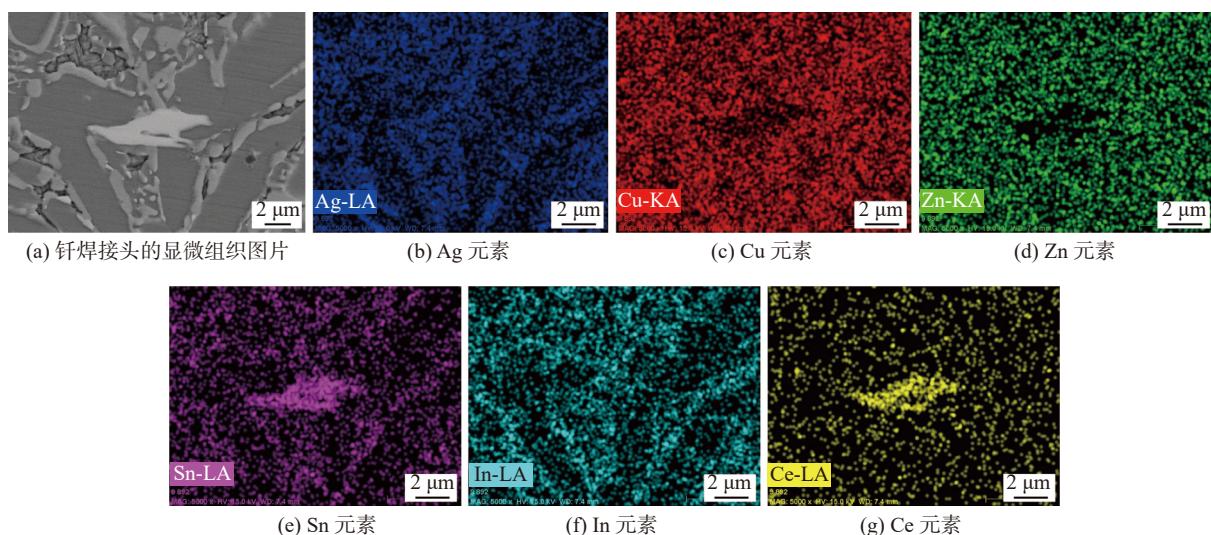


图7 Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce钎焊接头的显微组织及其元素分布

Fig. 7 SEM images of brazed joint using Ag10CuZnSn-3In-0.5Ce filler metal. (a) SEM image of brazed joint; (b) Ag element; (c) Cu element; (d) Zn element; (e) Sn element; (f) In element; (g) Ce element

3 结论

(1) In元素和Ce元素的添加均可以显著地降低Ag10CuZnSn低银钎料的固液相线温度,当In元素和Ce元素的质量分数分别为3%和0.5%时,低银钎料的固液相线温度均降至800℃以下,分别为746℃和792℃。

(2) In元素和Ce元素的复合添加可以显著地提高Ag10CuZnSn钎料的铺展性能。当In元素和Ce元素的质量分数分别为1.5%和0.15%时,钎料在T2紫铜和304不锈钢上的铺展面积分别提升了21.1%和35.7%。

(3) Ag10CuZnSn- x In- y Ce钎料的显微组织主要由银基固溶体和铜基固溶体组成,当In元素和Ce元素的质量分数分别为1.5%和0.15%时,钎料显微组织的细化作用最为明显。但过量的In元

素和Ce元素会在钎料基体中形成块状的金属间化合物相。

(4) 微量In元素和Ce元素的添加可以显著地提高Ag10CuZnSn-1.5In-0.15Ce钎焊接头的抗剪强度,钎焊接头的抗剪强度达到375 MPa的最大值。当In元素和Ce元素的质量分数分别为3%和0.5%时,钎缝显微组织中出现了脆性的Ag-In-Sn金属间化合物相和Sn-Ce稀土相,钎焊接头的抗剪强度也有所降低。

参考文献

- [1] Ba J, Ji X, Wang B, et al. Microstructure design of C/C composites through electrochemical corrosion for brazing to Nb[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 104(9): 33–40.
- [2] Yan Y T, Liu B S, Xu T X, et al. Realizing the air brazing of ZrO₂ ceramics through Al metal[J]. Journal of Materomics, 2022, 8(3):

- 662 – 668.
- [3] Roy R K, Ghosh M. Advancement of brazing filler alloy: an overview[J]. Joining Processes for Dissimilar and Advanced Materials, 2022: 553-579.
- [4] Esmati K, Omidvar H, Jelokhani J, *et al.* Study on the microstructure and mechanical properties of diffusion brazing joint of C17200 copper beryllium alloy[J]. Materials & Design, 2014, 53: 766 – 773.
- [5] Official Journal of the European Union. The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment: directive 2002/96/EC of the european parliament and of the council of 27 january 2003[R]. 2003.
- [6] Matsu K, Shi K, Kishimoto T, *et al.* Brazing of cemented carbide with low silver content brazing filler metal[J]. DVS-Berichte, 2022(TN.381): 169 – 174.
- [7] 余丁坤, 薛鹏, 陈融, 等. 低银 BAg10CuZnSnInNd 钎料组织与性能 [J]. 焊接学报, 2023, 44(4): 93 – 97.
Yu D K, Xue P, Chen R, *et al.* Microstructure and property of low silver BAg10CuZnSnInNd filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2023, 44(4): 93 – 97.
- [8] 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.
- [9] Zhang L. Filler metals, brazing processing and reliability for diamond tools brazing: a review[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 66: 651 – 668.
- [10] 中国国家标准化管理委员会. 钎料润湿性试验方法: GB/T 11364-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of wettability for brazing filler metals: GB/T 11364-2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [11] 中国国家标准化管理委员会. 钎焊接头强度试验方法: GB/T 11363-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method of the strength for brazed and soldered joint: GB/T 11363-2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.
- [12] 赖忠民. Ga/In 与稀土 Ce 对 Ag30CuZnSn 钎料显微组织及钎焊接头性能影响的研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
Lai Zhongmin. Effects of Ga/In and rare earth Ce on microstructures and properties of brazed joint of Ag30CuZnSn filler metal[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [13] 马超力, 薛松柏, 王博, 等. BAg17CuZnSn-xCe 钎料组织及性能分析 [J]. 焊接学报, 2018, 39(8): 6 – 46.
Ma Chaoli, Xue Songbai, Wang Bo, *et al.* Study on microstructure and properties of BAg17CuZnSn-xCe filler metals[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(8): 6 – 46.
- [14] 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.
- [15] Yin X H, Ma Q S, Cui B, *et al.* Current review on the research status of cemented carbide brazing: filler materials and mechanical properties[J]. Metals and Materials International, 2021, 27(4): 571 – 583.

第一作者:徐佳琛, 博士, 讲师; 主要研究领域为微电子封装、新型焊接材料及新工艺; Email: 2021101183@niit.edu.cn

通信作者:傅玉灿, 博士, 教授; Email: yucanfu@nuaa.edu.cn

(编辑: 汤明日)