

第8卷 第1期
1987年3月

焊接学报
HANJI XUEBAO

Vol.8 No.1
March 1987

铜-锰-锌-硅 钎料的研制

潘刚儿讲师 高润滔讲师 沈式希副教授

(广州 华南工学院)

冯韶乐工程师 韩谔初工程师 李惠平助理工程师

(广州自行车工业研究所)

摘要

研制成功的钎料适合用于钢件和硬质合金等材料的钎焊，文中阐述了钎料合金体系选择及各组元配比拟定的理论依据，以此钎料钎焊接头的强度远高于黄铜钎料钎焊接头的强度，具有特高的抗冲击性能，而合金的轧制性能亦良好，由于这种钎料的熔化温度较低($825.5^{\circ}\text{C} \sim 831.5^{\circ}\text{C}$)，所以能降低钎焊温度，减少钎焊能耗。钎焊时工件钎焊应力和焊件变形降低，钎焊接头有较细的晶粒组织，提高了产品的质量，同时，钎料的熔化温度较低和含锌量~~较低~~，使钎焊时环境污染得到改善。

1. 钎料组成体系的选择

选用适当的铜基钎料钎焊黑色金属及硬质合金，其焊接接头具有较高的机械强度和可靠性。铜可以溶解3%~4%铁，与铁有良好的润湿性能，因此，以铜作为钎焊黑色金属和硬质合金钎料的主体合金。

铜-锰二元合金状态图属于具有最低点的匀晶型相图。铜与锰形成连续固溶体。含锰量为35%的铜-锰合金开始熔化温度为868℃，处于状态图液-固两相共存的谷值点，在铜-锰合金加入锌后熔化温度可以进一步降低，含锌从0增加到17%研究范围内，合金随着成分中含锌量增加，熔化温度明显降低。图1为铜-锰-锌系的初晶面，从图可

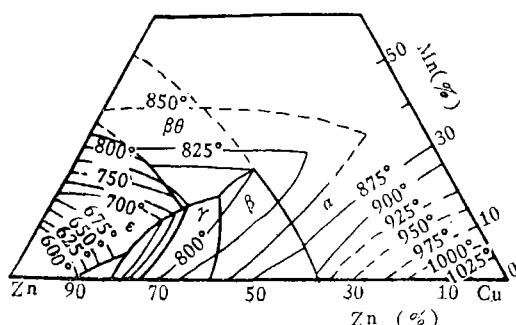


图 1 Cu-Mn-Zn系的初晶面

2. 针料基本成分

钎料的含铜量宜选取较低值(53%~58%)，以获得具有较低熔化温度的合金。含铜量低于53%的合金冷轧性能变差。不经中间退火时轧制变形率达不到25%板缘就出现裂纹。含锰量超过35%的合金，冷轧性能不良。当含锌量保持不变，含锰量低于20%的铜-锰-锌合金熔点将显著提高。含锰量为30%左右的铜-锰合金的强度、延伸率、断面收缩率、冲击性能及轧制性能等综合机械性能指标最为理想^[3]，此成分可作为研制钎料中铜-锰量选择的参考。含锰量为24%~32%的铜-锰-锌合金有较低的熔化温度，液-固相线间隔较窄，流动性提高，为了降低成本，应尽量选取较高的含锌量。但从相图(图2、图3)及文献[1]可知，含锌量超过20%，组织中容易出现脆性相。

我们选择钎料主要组元配比为 $25\% \sim 32\%$ Mn, $15\% \sim 20\%$ Zn, 其余为Cu。

见，此合金系熔化温度是较低的^[1]。

锰与铁能形成无限固溶体，因此铜-锰基钎料在一定程度可满足钢铁构件对钎料润湿性的要求。随着合金含锌量增加，钎料对钢件的铺展性可得到改善。

铜-锰-锌合金的强度和塑性较高，有优良的减振性能，用它作钎料，钎接接头能承受冲击负荷。铜-锰-锌系的一些合金具有优良的轧制性能^[2]。

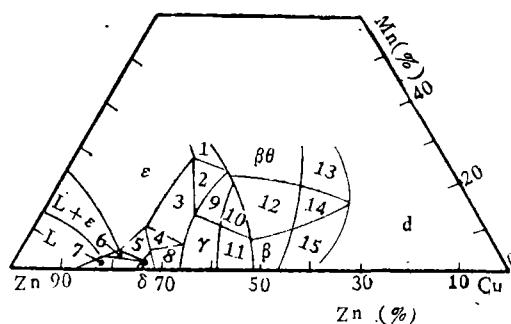


图 2 Cu-Mn-Zn系600℃时的等温截面

- | | | | |
|----|---------------------------------------|-----|---------------------------------|
| 1. | $\varepsilon + \beta_\theta$ | 9. | $\beta_\theta + \gamma$ |
| 2. | $\varepsilon + \gamma + \beta_\theta$ | 10. | $\beta + \beta_\theta + \gamma$ |
| 3. | $\varepsilon + \gamma$ | 11. | $\beta + \gamma$ |
| 4. | $\varepsilon + \delta + \gamma$ | 12. | $\beta + \beta_\theta$ |
| 5. | $\varepsilon + \delta$ | 13. | $\alpha + \beta_\theta$ |
| 6. | $L + \delta + \varepsilon$ | 14. | $\alpha + \beta + \beta_\theta$ |
| 7. | $L + \delta$ | 15. | $\alpha + \beta$ |
| 8. | $\delta + \gamma$ | | |

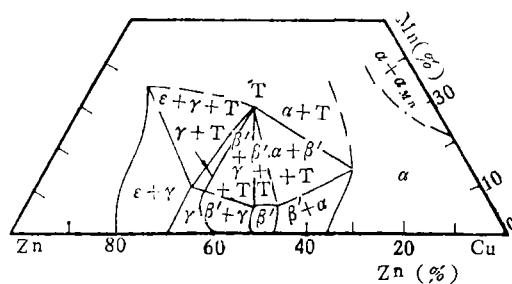


图 3 Cu-Mn-Zn系常温的相分布

3. 添加少量元素对钎料性能的影响

添加少量元素到铜-锰-锌合金对材料的组织和性能有很大的影响。据此，引入接近铜电子价配置的元素(钛)和半饱和电子键状态(硅)及与锰能形成连续固溶体元素(铁)。

含钛量达到0.2%~0.5%的合金可促使晶界净化，减少成分偏析，使合金均匀化。钛在合金中可与杂质形成稳定的氧化物、氮化物和金属间化合物。在凝固过程中，钛与它的化合物一部分进入熔渣，另一部分在树枝状骨架中以粒状集中，成为晶核，从而阻碍了柱状晶的发展，促进杂质均匀分布，使组织强化^[4]。在铸造合金中加入0.4%Ti后，比未加钛前的组织略细，而硬度相差不大，铸态金属硬度HB为113，不经中间退火冷轧变形率可达90%以上，片材各区域硬度均匀。但是，钎料铺展性能欠佳。

铁能以单金属或高熔点化合物呈粒状首先从熔液中析出，并成为结晶核心，因而能细化晶粒，在基体合金中加入0.2%~0.7%Fe后，金相组织从原来细小的针状晶粒改变成均匀的等轴晶粒，这时，合金的强度和硬度显著提高，铸态金属硬度达HB141，冷轧变形率在16%~20%即开裂。

少量硅加入到基体合金中，合金硬度提高，铸态金属硬度为HB128。当含硅量超过1.0%时，由于硅增加金属中共价键的组成部分，容易形成化合物，树枝状组织迅速增长，促使硬度明显提高。含硅量为0.4%的合金金相组织见图4。试验表明，含硅量为0.2%~0.6%的合金热轧后不经退火轧制变形率可达40%~50%，钎料的铺展性比不含硅的基体合金的铺展性明显改善。加硅还可抑制锰和锌的氧化。

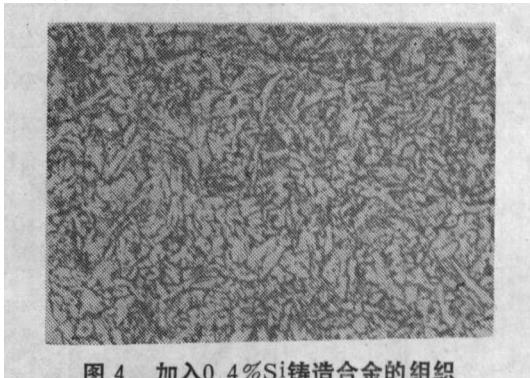


图4 加入0.4%Si铸造合金的组织

×200

4. 钎料合金的组织和性能

4.1 钎料的组织

从图4可见，钎料的铸态组织的基体为针状的 α 固溶体。经X射线衍射结果分析，基体 α 相为面心立方体系，晶格常数 a 为 3.7365×10^{-10} m。金相及电镜形貌分析可看到局部沿晶界析出数量不多的第二相，该相呈棱形断续分布。经电子探针能谱点分析知道， α 相和第二相都含有铜、锰、锌元素。从相图（图2、图3）分析，所研制的钎料成分处于单相 α 区内，但实际生产中由于铸造的条件所限，成分偏析在所难免，因此金属组织中存在第二相。根据相图及参阅文献资料认为，在温度600℃以下的金属冷却过程中，随着冷却速度不同，将出现 β_α 或T相。当以水冷处理时，高温存在的 β_α 相会部分保存下来，使室温的组织为 α 相和 β_α 相，而在温度600℃以下金属缓慢冷却时，将出现

T相。因此金属组织中除存在 α 相外，还可看到第二相。T相为脆性相，理论上其相组成为Cu,Mn,Zn₂，各元素重量比为35.6%Zn-29.9%Mn，余量为Cu，属立方晶系，晶格常数为 6.979×10^{-10} m。试验表明，合金组织中在晶界上存在少量第二相不会严重影响钎料的冷轧性能和钎焊接头的机械性能。对第二相电镜形貌观察发现，该相是由两种组成物所构成。即浅色的基底和呈点状为主的黑色组织。

为了比较各相成分的差别，进行了能谱无标样定量分析，试验结果列于表1。可知，基体相的含铜量高于第二相的含铜量，而含锰量和含锌量则较低。对各组成相的显微硬度进行了测试，第二相的显微硬度为HV122.05， α 相固溶体显微硬度为HV50~HV55。可知，第二相的显微硬度高于基体 α 相。因此，认为第二相为脆性相，故选择合金成分时应注意控制第二相的数量以便于轧制成材。

表1 铜-锰-锌-硅合金组织无标样定量分析

区域	Cu			Mn			Zn			分析方法
	wt%	At%	%S·E	wt%	At%	%S·E	wt%	At%	%S·E	
α 相基体	56.52	54.92	0.64	22.45	25.22	0.80	21.03	19.86	1.23	面扫描
第二相	52.54	50.99	0.57	23.62	23.62	0.69	23.84	22.49	1.00	面扫描
第二相黑色组织	52.50	50.80	0.60	24.28	27.23	0.67	23.22	21.88	1.01	点分析
第二相白色组织	50.88	49.43	0.67	23.42	26.31	0.78	25.70	24.27	1.08	点分析

wt%—重量百分比； At%—原子数百分比； %S·E—系统误差。

4.2 钎料的物理性能和机械性能

铜-锰-锌-硅钎料的物理性能和机械性能列于表2。从表2可见，钎料密度较低，约为62黄铜（密度8.43g/mm³）的91%，因而在钎焊填缝时比用H62黄铜钎料所需重量较少。新钎料的液相线和固相线间隔较窄，电阻率较高，其线膨胀系数较黄铜略大。该钎料比H62黄铜钎料的抗拉强度高得多，而且在退火状态延伸率也是较好的，热轧后的板材不经过退火即可进行冷轧，允许每次压下量为板材变形量20%以内，冷轧变形率40%时金属呈现加工硬化现象，故实际生产中，此时应进行再结晶退火，温度选用700℃。

这种钎料能够吸收强烈的振动能，故抗冲击性能特优。同时，钎料的耐高温机械性能优良。在温度600℃下仍具有较高的强度和塑性，用这种钎料钎焊成的接头可以在较高温度下承受动载荷作用。

4.3 钎料的润湿性能

钎料润湿性能试验是在马弗炉中进行加热，试件钢板尺寸为40×40×3mm。流布长度测定试件采用两块125×20×2mm钢板组成的T型接头，钎缝间隙为0.10mm。两种试验所用钎料分别为200mg和5mg，采用硼砂复盖保护。试验用规范和试验结果列于表3。从表3可看到研制钎料对钢材有一定的铺展能力，但在氧化气氛下施焊，钎料的铺展能

力稍逊于黄铜钎料，在适当的缝隙时钎料渗透能力良好。研制钎料含锰量高，较易氧化，试验钎剂为熔点和活性温度较高的硼砂，不利于低熔点铜基钎料的铺展。如用Ar气保护钎焊，效果较好。

表2 钎料的物理性能和机械性能

断口颜色	密度 (g/mm ³)	熔化温度 (℃)		电 阻 率 (Ωmm ² /m)	线膨胀系数 (10 ⁻⁶ /℃)					抗拉强度 (N/mm ²)			延伸率 (%)		硬度 (HB)		
		固相线	液相线		18℃	18℃	18℃	18℃	18℃	铸态	冷轧后退火	冷轧后未退火	铸态	冷轧后退火	冷轧后未退火	铸态	
酷似钢色	7.66	825.5	831.5	0.850	20.8	22.3	23.0	23.9	25.0	420	490	760	11	20	1.75	128	225

* 熔化温度测定采用DAT法，氩气保护，加热速度10℃/min。

表3 钎料润湿性能测定

项 目 合 金	试 验 温 度* (℃)	保 温 时 间 (min)	铺 展 面 积 (mm ²)	流 布 长 度 (mm)
Cu-Mn-Zn-Si	950	2	168	125
H62	1020	2	183	125

* 试验温度高于钎料熔化温度115℃~125℃。

5. 钎焊接头的组织和机械性能

用新钎料和H62黄铜钎料盐浴钎焊B₂F钢钎焊接头的金相组织分析表明，用新钎料钎焊钢的加热区的晶粒度长大到6~7级，而用H62黄铜钎焊，钢的加热区晶粒度长大到4~5级，新钎料钎焊接头中钢的晶粒明显小于用黄铜钎焊接头中钢的晶粒，这对提高母材的机械性能有利，这是由于钎焊温度降低所致。

为进一步了解钎焊过程钎料与母材元素相互扩散情况，对钎焊接头进行电子探针K_a线扫描，结果如图5所示，可见锰和锌对母材的扩散最大，铜次之，由于选用试样母材含硅量与钎料的含硅量相近，故SiK_a扫描曲线平缓。从电镜照片可看到钎缝界面区组织结合良好，钎缝中心区元素含量也较均匀，这就保证钎缝有较高的机械性能。



图5 钎焊接头各元素的电子探针K_a线扫描图象 ×540

以盐浴钎焊焊制圆管搭接接头试样进行拉伸试验。试验结果列于表4。钎焊接头抗剪切强度 σ_s 达 402.8N/mm^2 。

表4 圆管搭接接头试样拉伸试验

项 目 合 金	钎 焊 温 度 (℃)	拉 力 (N)	断 裂 部 位	平 均 拉 力 (N)	钎 焊 间 隙 (mm)
Cu-Mn-Zn-Si	950	52000	母 材		
		65210	钎 焊 处	50700	0.12
		40180	母 材		
H62	1030	39200	母 材		
		42140	母 材	40770	0.12
		41160	母 材		

6. 钎料的应用

黄铜沿用作为钢件盐浴钎焊钎料，生产使用钎焊温度高达 1100°C 或更高，不但耗电多，炉膛、电极容易损坏，而且产生大量盐雾和锌蒸气，高温钎焊又使晶粒粗大，影响成品质量，用新钎料钎焊温度可降低 100°C 以上，节电明显，钎焊场地的环境大为改善。

岩石采掘硬质合金工具的使用特点是工作时受到冲击力大，振动大，在高温状态下工作，要求钎缝有较高的强度和钎焊接头有较低的钎焊应力。某厂使用我们研制的钎料钎焊直径 $3.5 \times 25.4\text{mm}$ 的十字形岩石自动钻头，钻头使用寿命比用 H62 黄铜钎料钎焊的钻头提高寿命 $1 \sim 3$ 倍。

7. 结 论

研制了成分为 $24\% \sim 32\% \text{Mn}, 14\% \sim 20\% \text{Zn}, 0.2\% \sim 0.6\% \text{Si}$ ，其余为 Cu 的钎料，新钎料具有下列性能：

(1) 钎缝强度高，室温平均剪切强度达 402.8N/mm^2 。钎料的耐高温性能和抗裂性好，可用作承受冲击载荷的工件钎焊。

(2) 熔化温度 $825.5 \sim 831.5^\circ\text{C}$ ，钎焊温度低，有利于节能，减少钎焊时间，提高钎焊效率，并促使提高产品质量。

(3) 工艺性能和加工性能良好，可轧制成片材。

(4) 含锌量低及钎焊温度低，钎焊过程环境污染少。

这种钎料由于存在明显的优点，使用范围将日益扩大，例如在电弧钎焊等方面及硬质合金工具制造，无疑是有很大发展前途的。

(1986年9月10日收到)

参 考 文 献

- (1) 渡边久藤等: 《日本金属学会誌》, (1973), № 4。
- (2) 《日本特许公报》, 昭 52—29692。
- (3) E.M. 萨维茨基著: 《温度对金属及合金机械性能的影响》, 中国工业出版社, (1965)。
- (4) Рессошинсткий А.А. идр.: Автоматическая сварка, (1982), № 1.

NEW Cu-Mn-Zn-Si BRAZING ALLOY

Lecturer Pan Ganger, Lecturer Gao Runtao, Associate Professor Shen Shixi
(Guangzhou Huanan Institute of Technology)

Engineer Feng Shaoyue, Engineer Han Echu, Assistant Engineer Li Huiping
(Guangzhou Bicycle Industrial Research Institute)

Abstract

A new brazing alloy of Cu-Mn-Zn-Si for the brazing of steels and hard alloys is developed. This paper explains the selection of the brazing alloy systems and the optimum proportioning of various components. Results show that the strength of the brazed joint with this alloy is much higher than that with brass brazing alloy. This new alloy has a very high impact-resistant strength and also a good cold-rolling property. Due to its low melting point, the brazing temperature and hence the energy consumption, can be lowered. As a result, the residual stress and deformation will be reduced. The new alloy has a fine grain structure, which will improve the quality of brazing. This new brazing alloy causes less serious environmental pollution owing to its low zinc content in addition to low melting point.