

P, 稀土 La 对 AgCuZnSn 钎料合金组织与性能的影响

李卓然¹, 矫 宁¹, 冯吉才¹, 陈亦军²

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;
2. 金华市信和焊材制造有限公司, 浙江 金华 321017)

摘 要: 通过向 AgCuZnSn 钎料合金中添加适量的元素 P 和稀土元素 La, 研究了不同含量的 P 元素, 稀土 La 对 AgCuZnSn 系无镉钎料组织性能的影响。结果表明, P 元素的加入可以降低液态钎料与试件间的表面张力, 改善钎料的润湿性和流动性; 稀土 La 的加入, 可以改善钎料的润湿性, 但随稀土含量的增加, 钎料的润湿性能降低。显微组织分析表明, AgCuZnSn 钎料合金微观组织主要由 CuZn 化合物相、Cu_{5.6}Sn 化合物相和 Ag 的析出相组成, AgCuZnSn 钎料合金中加入 P 元素后生成灰黑色的 Cu₃P 化合物, 微量稀土 La 的加入可以细化钎料组织, 抑制金属间化合物的生长。

关键词: 钎料合金; 微观组织; 润湿性能; 镉

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)12-001-04



李卓然

0 序 言

银基钎料具有良好的力学性能和工艺性能, 银基钎料的熔点适中, 工艺性好, 并具有良好的强度、韧性、导电性、导热性和抗腐蚀性能, 是应用极广的硬钎料。它对绝大部分金属材料均具有很好的润湿性, 可用于钎焊低碳钢、低合金结构钢、高温镍基合金、铜及铜合金等, 然而, 由于银是稀贵金属, 所以人们一直在寻找低银钎料。Ag-Cu-Zn 三元合金中加入 Cd 元素可以显著降低合金的液相线, 缩小熔化温度区间, 改善钎焊工艺性。由于该类钎料熔点适中, 流动性和润湿性好, 钎焊工艺性能优良, 因此广泛用于铜及铜合金、钢、不锈钢工件之间的钎焊, 但含镉银基钎料在显示其优越性和广泛应用的同时, 镉的毒性对人类造成的危害也越来越受到广泛关注^[1]。因此, 研究开发新型环保无镉节银钎料并迅速投产满足市场需求就具有十分重要的现实意义和紧迫性。

新型无镉节银钎料的研究关键是新合金系的各项性能如熔点、润湿性、力学性能(强度、韧性、抗蠕变性)、物理化学性能等应与含镉银基中温钎料相近。目前, 国内已开发 Cu-P 系和 Cu-Ag-P 系铜基无镉钎料^[2-4], 钎焊温度与含镉中温钎料相近, 但

该类钎料只能钎焊铜及其合金, 不能钎焊黑色金属和合金, 其使用范围受到限制, 因此有必要开发综合性能更好、使用范围更宽的新型无镉中温钎料。为此, 作者在 Ag-Cu-Zn 三元合金共晶的基础上添加合金元素, 研究了 P 和稀土 La 对钎料微观组织及润湿性能的影响, 为实际应用提供理论指导。

1 试验材料及方法

以 AgCuZnSn 钎料合金作为基础钎料成分, 研究了 P 和稀土 La 对其润湿性及微观组织的影响。试验用钎料采用纯度为 99.99% 的 Ag, Cu, Zn, Sn, P 和稀土 La 混合熔炼, 按表 1 配制成不同成分的 AgCuZnSn 系无镉钎料。

表 1 试验用 AgCuZnSn 系钎料的组成
Table 1 Chemical composition of AgCuZnSn brazing filler metals for experiment

钎料编号	成分(质量分数, %)
a	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.3P
b	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.5P
c	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.8P
d	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.1P-0.3La
e	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.1P-0.5La
f	Cu-20Ag-3Zn-6.5Sn-0.1P-1.0La

钎料的熔炼在中频炉内进行, 投料顺序是, 首先将电解铜和 Cu₃P 同时放入中频炉坩锅内→加温

至发红时加入材料锌→全部熔化时加入白银材料→将中频炉功率调低至 10 kW 加入材料锡,最后加入稀土元素。熔炼时,合金熔化后充分搅拌均匀,并在钎料表面添加木炭作为覆盖剂,最大限度地减少氧化和烧损。浇铸过程中,开始时浇铸速度稍快,到铸模 $2/3$ 时,要放慢,浇铸漏斗孔不宜过大,孔对准铸模中心,漏斗使用前必须烘热、烘干、除掉漏斗内的废渣,严禁使用潮湿漏斗。最后,取出铸锭,要求铸锭表面无气孔、杂质、冷隔、裂缝等缺陷,并采用中频加热炉预热铸锭至 $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($405\sim 420\text{ }^{\circ}\text{C}$), 315T 挤压机挤压成直径为 1.9 mm 的丝材。用上述方法熔炼钎料,其成分均匀,钎料总烧损系数小于 0.1% 。

润湿性试验是按国家标准 GB 11364—89 进行的。润湿试验前,先用 400 号碳化硅砂纸打磨,保证表面光洁、平整,然后用丙酮清洗,去除试件表面的

油污。将 0.2 g 试验钎料置于 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 紫铜板中央,使用 102 钎剂覆盖钎料,用高频炉加热,待钎料熔化后保温 $30\text{ s}^{[5]}$,冷却后清洗干净。将铺展试样扫描入计算机,利用 AUTOCAD 软件的查询功能计算钎料的铺展面积。采用 OLYMPUS—GX71 金相显微镜和 HITACHI S—3400N 扫描电镜观察钎料微观组织;采用能谱仪和 X 射线衍射仪进行物相分析。

2 试验结果及分析

2.1 P, 稀土 La 对 AgCuZnSn 系钎料微观组织的影响

图 1 所示为表 1 中所列的试验用钎料 SEM 显微组织。

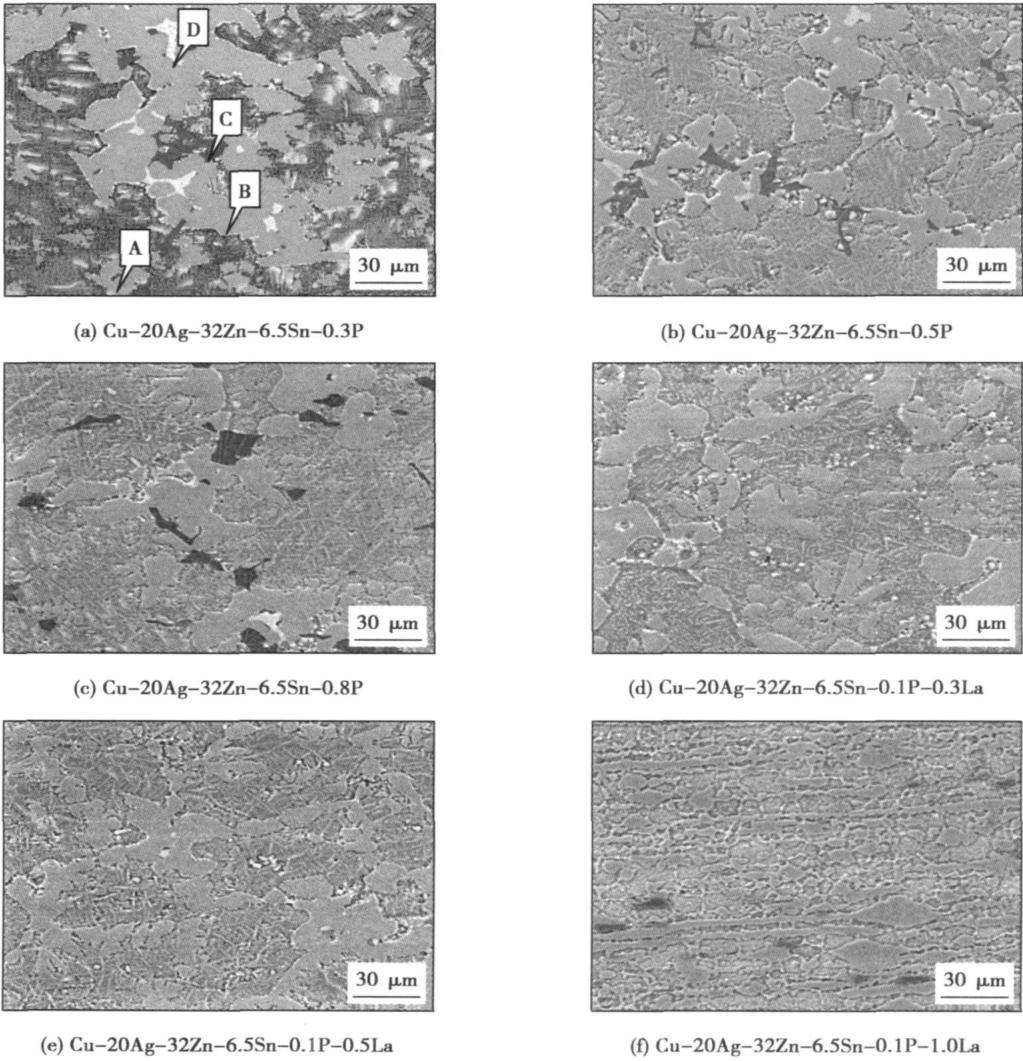


图 1 AgCuZnSn 系钎料的显微组织

Fig. 1 Microstructure of AgCuZnSn brazing filler metals

图 1a, b, c 所示为 AgCuZnSn 系无镉钎料加入适量 P 后的微观组织。可见, AgCuZnSn 系钎料由灰色基体组织(A 点、B 点), 黑灰色组织(C 点)和白色析出相(D 点)组成, 其成分如表 2 所示。图 2 为钎料合金的 X 射线衍射分析, 经 X 射线衍射分析表明, AgCuZnSn 系钎料加入 P 后, 其微观组织由 CuZn 化合物相、Cu_{5.6}Sn 化合物相、Ag 的针状析出相和 Cu₃P 化合物相组成, 并随着 P 含量的增加, 黑灰色的 Cu₃P 化合物相增多, 急冷下 Cu₃P 化合物相呈黑灰色颗粒。图 1c 的 Cu₃P 颗粒上有杆状的新相形成, 通过能谱分析判断为 Cu₃P 基体上共晶析出的杆状 CuZn 金属间化合物。图 1d, e, f 所示为 AgCuZnSn 系

无镉钎料加入 P 和稀土 La 后的微观组织。可见, 其与不加稀土时的钎料组织类似, 但随着稀土含量的增加, 可以发现钎料组织逐渐变细。原来粗大的块状 Cu_{5.6}Sn 金属间化合物相逐渐变细。已有的研究结果表明, 微量稀土的加入可以细化钎料的组织^[6-9], 抑制金属间化合物的生长, 这是因为微量的稀土被金属间化合物的晶界吸收, 这种吸收改变了晶体沿不同方向的生长速度, 导致晶粒更细小更均匀。文献[7] 通过热力学计算发现添加微量稀土 La 可以降低 Cu_{5.6}Sn 金属间化合物的长大驱动力。如图 1f 所示, 随着稀土含量的增加, 钎料组织中出现黑色的稀土相。

表 2 试验用 AgCuZnSn 系钎料的微观组织成分
Table 2 Microstructure composition of the AgCuZnSn brazing filler metals for experiment

能谱点	质量分数(%)					原子分数(%)					物相
	Ag	Cu	Zn	Sn	P	Ag	Cu	Zn	Sn	P	
A 点	21.85	37.92	34.46	5.36	0.41	14.62	43.10	38.07	3.26	0.95	CuZn 化合物相
B 点	17.53	36.59	33.52	12.22	0.14	11.96	42.39	37.74	7.58	0.33	Cu _{5.6} Sn 化合物相
C 点	1.9	75.51	7.96	1.11	13.52	1.53	67.11	6.77	0.89	23.7	Cu ₃ P 化合物相
D 点	69.47	5.39	20.18	4.69	0.27	59.31	7.81	28.43	3.64	0.81	Ag 的析出相

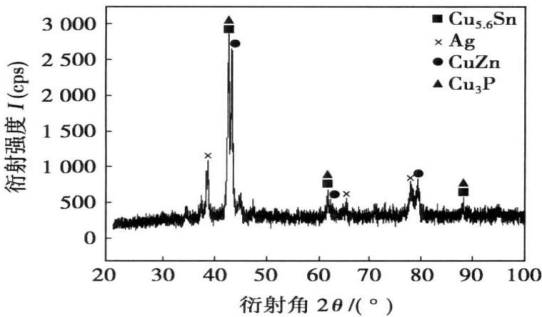


图 2 钎料合金的 X 射线衍射分析

Fig 2 XRD pattern of brazing filler metal

了钎料、紫铜试件与氧气的接触, 两者表面生成氧化

表 3 试验用 AgCuZnSn 系钎料的铺展面积
Table 3 Values of area-of-spread of AgCuZnSn brazing filler metals for experiment

钎料编号	成分 (质量分数, %)	铺展面积 S/mm^2
a	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.3P	195.27
b	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.5P	196.46
c	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.8P	198.07
d	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.1P - 0.3La	160.23
e	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.1P - 0.5La	190.71
f	Cu - 20Ag - 32Zn - 6.5Sn - 0.1P - 1.0La	172.56

2.2 P, 稀土 La 对 AgCuZnSn 系钎料润湿性的影响

按照国家标准 GB 11364 — 89 的要求, 对试验用钎料进行润湿性试验。表 3 为 AUTOCAD 软件计算得到的 6 种试验用钎料的铺展面积。润湿试验结果表明, 试验用钎料在铜板上铺展后的表面质量较好, 无块状残留物, 这表明钎料在液相线以上均已熔化, 这也是合金流动性良好的表现。P 和稀土 La 对钎料润湿性的影响分别如图 3, 图 4 所示。可见, P 的加入可以改善钎料的润湿性能, 这是因为 P 元素的加入显著降低了钎料熔体表面的氧化量, 熔化后液态钎料中的 P 可以还原铜表面已生成的氧化铜、氧化亚铜, 起到清除氧化膜的自钎剂作用, 从而减少

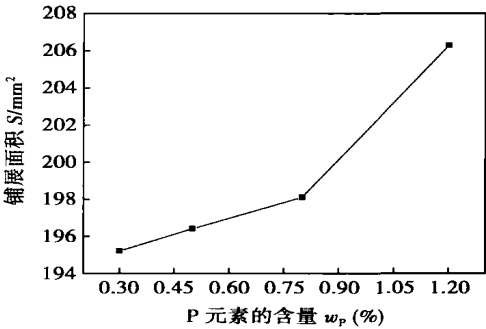


图 3 P 对 AgCuZnSn 系钎料润湿性的影响

Fig 3 Influence of P on wettability of AgCuZnSn brazing filler metal

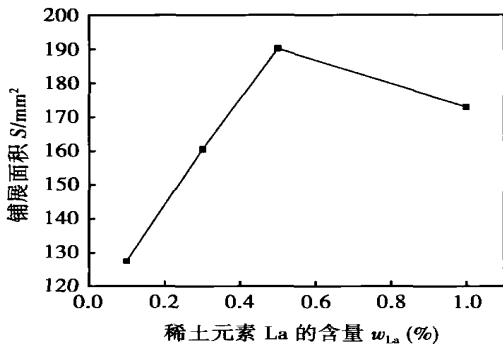


图 4 稀土元素 La 对 AgCuZnSn 系钎料润湿性的影响

Fig. 4 Influence of La on wettability of AgCuZnSn brazing filler metal

膜的几率大大降低,使得试件与液态钎料之间的表面张力降低,因此,能够使润湿更容易发生,大大改善钎料的润湿性。

由图 4 可以看出,AgCuZnSn 系钎料的铺展面积随稀土含量的增加而有所增加,随后又呈减小趋势。当稀土元素 La 的质量分数达到 1.0% 时,铺展面积的减小较为明显。究其原因,一方面,稀土元素 La 是表面活性元素^[10],液态时聚集在钎料表面呈现正吸附,降低液态钎料的表面自由能,使其表面张力减小,促进钎料在试件表面润湿;另一方面,由于稀土元素化学性质活泼,在钎焊过程中容易产生氧化渣,氧化渣的生成会降低钎料的润湿能力,从而阻碍钎料在紫铜基底表面的润湿铺展,随着稀土含量的增加,这种阻碍作用越来越明显,超过了稀土对润湿能力的有利影响。

3 结 论

(1) AgCuZnSn 钎料合金加入适量的 P 后,其微观组织由 CuZn 化合物相、Cu_{5.6}Sn 化合物相、Ag 的针状析出相和 Cu₃P 化合物组成,随着 P 含量的增加,黑灰色的 Cu₃P 化合物增多,急冷下 Cu₃P 化合物相

呈黑灰色颗粒。

(2) 微量稀土 La 的加入可以使钎料组织细化,抑制金属间化合物的生长。

(3) 由于 P 可以降低试件和液态钎料间的表面张力,故 P 的加入可以改善 AgCuZnSn 系钎料的润湿性能;活性稀土元素 La 的微量加入同样可以提高钎料的润湿性能,但随稀土含量的增加,达到 1.0% 时,由于氧化渣的生成阻碍钎料的铺展,反而使钎料的润湿性能下降。

参考文献:

- [1] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [2] 谷云彦, 戴恩泰, 刘永涛, 等. Ag—Cu—Zn—Cu₃P 相图及该系钎料强韧机理初探[J]. 沈阳黄金学院学报, 1994, 13(2): 150—154.
- [3] He Z Y, Ding L P. Investigation on Ag—Cu—Sn brazing filler metal[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 49(1): 1—6.
- [4] 徐跃祥, 骆华明. 无银、低银含磷钎料的加工技术[J]. 焊接, 2000(4): 24—26.
- [5] 国家标准委员会. 金属焊接国家标准汇编[M]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [6] 陈志刚, 史耀武, 夏志东. 微量混合稀土对 SnAgCu 钎料合金性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2003, 24(2): 53—58.
- [7] 马 鑫, 钱乙余. 铜对 Cu₆Sn₅ 长大驱动力及焊接可靠性的影响[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(4): 354—356.
- [8] 付小琴, 周 健, 孙扬善, 等. Sn—8Zn—3Bi—P 无铅钎料微观组织及性能[J]. 东南大学学报, 2006, 35(5): 831—835.
- [9] Islam R A, Chan Y C, Jillek W, et al. Comparative study of wetting behavior and mechanical properties[J]. Microelectronics Journal, 2006, 37(8): 705—713.
- [10] 张建纲, 黄继华, 戴志锋, 等. 含稀土 Sn—Zn—Bi 系无铅钎料润湿性能的研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(5): 586—591.

作者简介: 李卓然, 男, 1971 年出生, 博士, 副教授。主要从事新材料及异种材料连接方面的研究工作。发表论文 50 余篇。

Email: lizr@hit.edu.cn

MAIN TOPICS, ABSTRACTS & KEY WORDS

Effect of P and rare-earth La on microstructure and property of AgCuZnSn brazing alloy

LI Zhuoran¹, JIAO Ning¹, FENG Jicai¹, CHEN Yijun² (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Jinhua Seleno Brazing Alloys Manufacture Co., Ltd. Jinhua 321017, Zhejiang, China). p1—4

Abstract: The P and rare-earth La were added into AgCuZn-Sn brazing alloy. The effect of P and La on the microstructure and property of AgCuZnSn cadmium-free brazing alloy system was investigated. The results showed that the addition of P could decrease the interfacial tension between liquid brazing alloy and specimen, and the wettability and fluidity were also improved. With the addition of La, the wettability of the brazing alloy was improved, while the wettability decreased as the content of La increased. The microstructure of AgCuZnSn brazing alloy consisted of CuZn intermetallic compound, Cu₅6Sn intermetallic compound and Ag-rich phase. The black Cu₃P compound was generated when P was added. And addition of La could make microstructure homogeneous, and restrain the growth of intermetallic compound.

Key words: brazing alloy; microstructure; wettability; La

Effects of nonmetallic inclusions on acicular ferrite nucleation in deposited metals of microalloyed steel

GUO Xuming¹, QIAN Bainian², WANG Yu³ (1. Department of Material Engineering, Shenyang Institute of Aeronautic Engineering, Shenyang 110034, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 3. Shenyang Institute of Special Equipment Inspection & Research, Shenyang 110035, China). p5—8, 12

Abstract: The effects of the size, distribution and chemical composition of inclusions on nucleation of acicular ferrite in deposited metals of micro-alloyed steel were studied. The results show that the inclusions as nuclei of acicular ferrite are chemical heterogeneous compounds containing various elements. Most of them are within 0.2—0.6 μm in diameter. The inclusions reduce the energy barrier to nucleation by acting as high-energy inert substrates, promoting the nucleation of acicular ferrite. The primary acicular ferrite plates initially nucleate at intragranular inclusions and then many fine interlocked acicular ferrite grains nucleate sympathetically and grow from the primary plates.

Key words: inclusion; deposited metal; acicular ferrite; nucleation

Brazed joint structure and mechanical property of Ti(C,N) and 45 steel

WU Mingfang, CHEN Jian, PU Juan, YUAN Yuan

(Provincial Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China). p9—12

Abstract The Cu foil and Ni foil with different thickness were used as the interlayer to ease the residual stress of the joint, and the brazing experiment was conducted in the case of brazing parameters which brazing temperature is 20 °C and holding time is 20 mins. The results show that the three-point bending strength increases smoothly when thickness of Cu foil or Ni foil is increased from 100 μm to 300 μm. Because Cu foil can be solved in the brazing process, which abates the chemistry consistency of brazing filler metal and Ti(C,N)-based metal ceramic and reduces the cohesion of interface, the increase of the joint strength was confined. When Ni foil was used, the prominent characteristic is the higher interface strength compared to the joint brazed Cu foil, but its effect of easing the residual stress is not good, and stress concentration phenomenon is created easily on the side of Ti(C,N)-based metal ceramic next to the brazing seam.

Key words: metal ceramic; steel; brazing; interlayer; strength

X-ray diffraction analysis of 7A52 aluminum alloy MIG welded joint

HUANG Jiwu¹, YIN Zhimin¹, NIE Bo^{1,2}, XIAO Jin¹, CHEN Jiqian¹ (1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Northeast Light Alloy Co. Ltd., Harbin 150060, China). p13—17

Abstract 7A52 alloy plate was welded by means of MIG (metal inert gas) welding using Al—Mg—Mn—Sc—Zr micro-alloyed wire. The specimens cut down at different regions of the welded joint were diffracted accurately by high-power X-ray diffractometer. The results showed that there are 4 different heat diffusion zones in the welded joint, these zones had themselves substantive characteristics. The first was the weld, and it was the α—Al matrix as cast structure distanced the weld centre line about 0—4 mm. The second was the semi-melted zone, and it distanced the weld centre line about 4—10 mm. The nanocrystalline η' (MgZn₂) phase and Al₆Mn re-precipitated in nature ageing process when it was laid at room temperature. The region distanced the weld centre 10—16 mm was the low temperature solution zone, and the strengthening phases re-dissolved into α—Al matrix partly at the weld temperature but could not re-precipitate at room temperature. The fourth was a soften zone. In this zone, the strengthening phase growth and formed the T phase. It was the reason of strength decreasing. Because the effects of welding heat on zones were different, it lead to different solid sol-