

合金元素对 AgCuZn 系钎料合金组织与性能的影响

李卓然, 矫 宁, 冯吉才, 陆成虹

(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)

摘 要: 通过向 AgCuZn 系钎料合金中添加适量的合金元素 Sn, Ni, P, 研究了不同元素含量的 Sn, Ni, P 对 AgCuZn 系无镉钎料组织性能的影响。结果表明, 随着 Sn 元素含量的增加, 钎料的润湿铺展性能整体呈上升趋势; 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。显微组织分析表明, AgCuZn 系钎料合金微观组织主要由富 Cu 相、CuZn 化合物相、 $\text{Cu}_{5.6}\text{Sn}$ 化合物相、 $\text{Cu}_{40.5}\text{Sn}_{11}$ 化合物相和 Ag 的析出相组成, AgCuZn 钎料合金中加入 Sn 元素后生成粗大的树枝晶, 使钎料脆性增大; 钎料合金中加入 Ni 元素, 生成灰黑色的 Ni_3P 化合物相, 微观组织细化; P 元素的加入生成灰色的 Cu_3P 化合物相。

关键词: 钎料合金; 微观组织; 润湿性能

中图分类号: TG115.28 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)03-0065-04



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。由于银是稀贵金属, 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, 国内外开发了一系列银基无镉钎料, 其中以 BAg30CuZrSn 和 BAg40CuZrSn 的应用较为广泛, 但是这两种钎料的 Ag 元素含量较高, 增加了钎料的生产

成本, 其使用范围受到限制, 因此有必要开发综合性能接近、Ag 元素含量更低的新型节银无镉中温钎料。作者在 Ag—Cu—Zn 三元合金基础上, 将钎料中 Ag 元素含量控制在 20% 左右, 添加合金元素, 配制了一系列新型钎料, 并研究了元素 Sn 和 P 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 试验方法

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。润湿性试验是按国家标准 GB 11364—89 进行的^[2]。润湿试验前, 先用 400 号砂纸打磨, 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 mm×30 mm×2 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 s^[2], 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 HITACHIS—3400N 扫描电镜观察钎料微观组织; 采用能谱仪(EDS, TN—4700)和 X 射线衍射仪(XRD, D_{max- τ b})进行物相分析。

2 试验结果及分析

2.1 Sn 元素对钎料微观组织的影响

图 1 所示为钎料显微组织照片。当 Sn 元素含

量为 2.5% 时, AgCuZn 系钎料的显微组织主要由富 Cu 相、CuZn 化合物相、Cu₅6Sn 化合物相、Ag 相和 Cu₃P 化合物相组成。

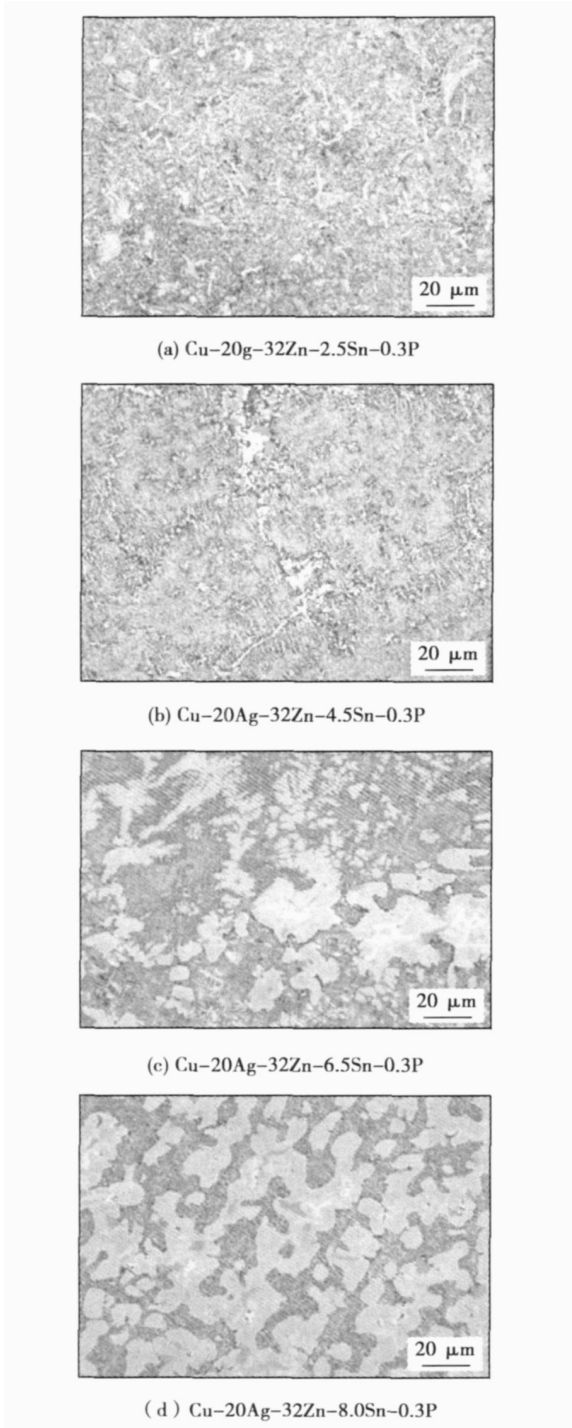


图 1 钎料合金的显微组织

Fig. 1 Microstruture of brazing filler metal

当 Sn 元素含量超过 4.5% 时, 如图 1b、c 所示, AgCuZn 系钎料的显微组织主要由富 Cu 相、Ag 相、CuZn 化合物相、Cu₅6Sn 化合物相、Cu₄₀5Sn₁₁ 化合物相和 Cu₃P 化合物相组成。钎料 Sn 元素含量达到

8.0% 时, 如图 1d 所示, 钎料合金组织中出现粗大的树枝晶, 粗大的树枝晶具有一定的方向性, 导致钎料合金的性能下降。钎料的 XRD 分析结果如图 2 所示。

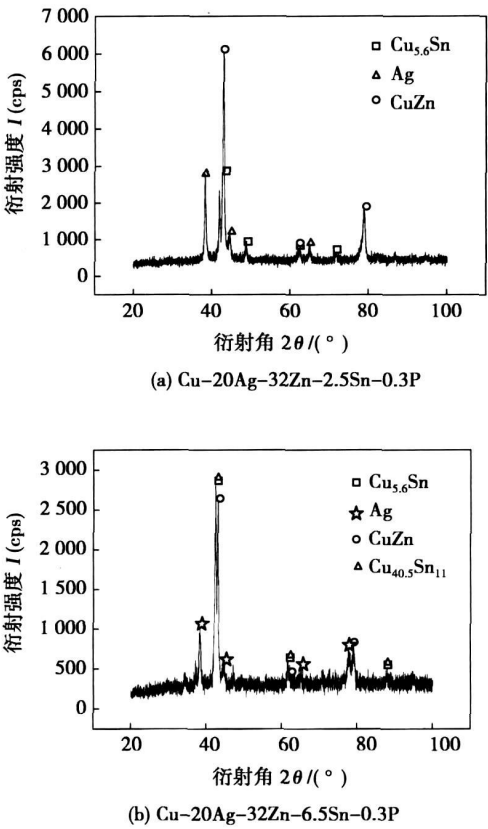


图 2 钎料的 X 射线衍射分析

Fig. 2 XRD pattern of brazing filler metal

2.2 Ni 元素对钎料微观组织的影响

Ag - Cu - Zn 系钎料合金的显微组织形成机制较为复杂, 这是由于涉及到四元以上的合金元素的相互作用。Ag - Cu - Zn 系钎料合金中元素间的相互作用可用化学亲和力来表征。元素间的化学亲和力参数越大, 越易形成化合物, 而不利于形成固溶体, 相反, 元素间的化学亲和力参数越小, 相互作用的倾向越小, 形成化合物的可能性越小。

元素间的化学亲和力可用式(1)^[3]来计算, 即

$$\eta = \left(\frac{Z}{r_K} \right)_A \left(\frac{Z}{r_K} \right)_B + \Delta X \tag{1}$$

式中: η 为化学亲和力参数; Z/r_K 为元素的电荷与原子半径之比; ΔX 为 A、B 两元素电负性之差。

需要指出的是, 式中 $(Z/r_K)_A / (Z/r_K)_B$ 恒取值较小的 Z/r_K 为分母, 故 $(Z/r_K)_A / (Z/r_K)_B$ 的值恒大

于 1。

利用式(1) 可以计算出 Cu—P 和 Ni—P 的化学亲和力参数值, 如表 1 所示。

表 1 Cu Ni 与 P 元素间的化学亲和力参数

Table 1 Thermodynamic parameters of element affinity

| | $(Z/r_K)_A$ | $(Z/r_K)_B$ | $\frac{(Z/r_K)_A}{(Z/r_K)_B}$ | X_A | X_B | ΔX | η |
|------|-------------|-------------|-------------------------------|-------|-------|------------|--------|
| Cu—P | 3.76 | 6.16 | 1.64 | 1.9 | 2.2 | -0.29 | 1.4 |
| Ni—P | 1.99 | 6.16 | 3.09 | 1.9 | 2.2 | -0.28 | 2.8 |

文献[4] 给出了各种元素的电荷与原子半径之比以及电负性。表 1 的结果表明, 元素 P 对元素 Ni 的化学亲和力参数值大于元素 P 对元素 Cu 的化学亲和力参数值, 而化学亲和力参数愈大的系统, 相互作用愈强, 形成化合物的可能性愈大。由此可以判断, 试验用钎料合金中加入 Ni 元素后, 生成 Ni₃P 化合物的倾向大于生成 Cu₃P 化合物的倾向, 即元素 P 与 Ni 更容易发生相互作用, 生成灰黑色的 Ni₃P 化合物相。如图 3 所示, 这与能谱分析的结果是一致的, 如表 2 所示。

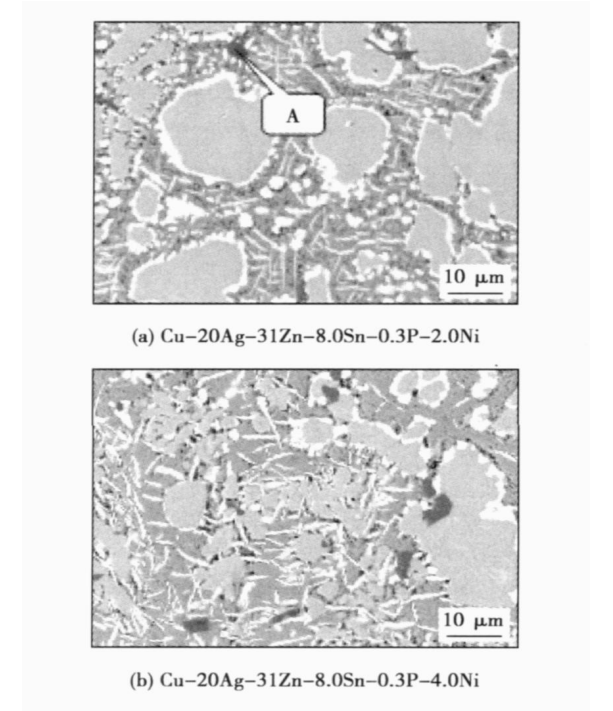


图 3 Ni 元素对 Ag—Cu—Zn 系钎料微观组织的影响

Fig. 3 Effect of Ni on microstructure of Ag—Cu—Zn brazing filler metals

Ni 元素的加入使钎料的微观组织细化, 原来的粗大树枝晶破碎变细, 故 Ni 元素的加入可以提高钎料的塑性韧性, 改善钎料合金的加工性能。

表 2 能谱元素分析结果

Table 2 Analytic result of EDX of element

| 位置 | 元素含量(质量分数, %) | | | | | 可能相 |
|----|---------------|------|------|------|------|-------------------|
| | Ni | P | Cu | Zn | Ag | |
| A | 84.92 | 9.46 | 1.84 | 3.68 | 0.10 | Ni ₃ P |
| B | 76.96 | 8.16 | 6.38 | 7.91 | 0.44 | Ni ₃ P |

2.3 P 元素对钎料微观组织的影响

钎料中加入微量的 P 元素可以降低钎料合金的熔点, P 元素的另一种作用是钎焊时起自钎剂作用。P 元素在钎料的熔炼过程中能有效地进行脱氧, 提高铜液的流动性, 高温下 P 元素在 Cu 元素中的固溶度最高可达 1.75%^[5], 温度下降时固溶度也明显下降并析出灰黑色的 Cu₃P 化合物相。Cu₃P 相与锡青铜的 δ 相在显微镜下相似, 但颜色较 δ 相深, 缓冷时 Cu₃P 呈放射状, 急冷下呈灰黑色颗粒, 如图 4 所示。

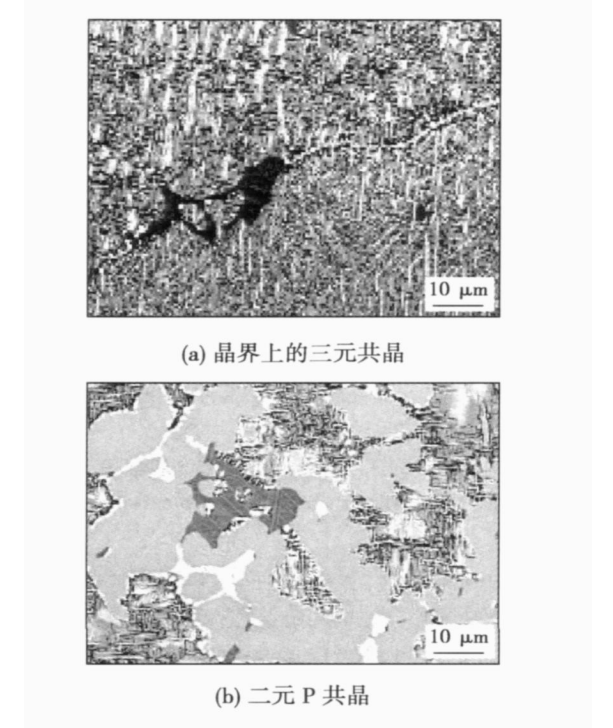


图 4 P 元素对 Ag—Cu—Zn 系钎料微观组织的影响

Fig. 4 Effect of P on microstructure of Ag—Cu—Zn brazing filler metals

钎料熔炼过程中, 冷却结晶时 Cu₃P 被排到晶界上与银基固溶体和铜基固溶体发生三元共晶, 如图 4a 所示。在 Sn 元素含量为 6.5% 的钎料中, Cu₃P 颗粒上有杆状的新相形成, 通过能谱分析判断为 Cu₃P 基体上共晶出的杆状 CuZn 金属间化合物, 如图 4b 所示。

2.3 合金元素对钎料润湿性的影响

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。利用 AUTOCAD 软件计算得到钎料的铺展面积。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。合金元素对钎料润湿性的影响如图 5 所示。

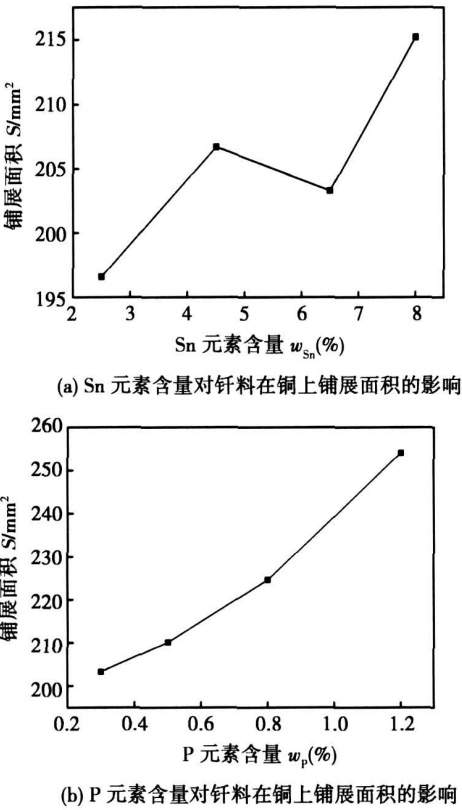


图 5 合金元素对钎料润湿性的影响

Fig. 5 Effect of alloy on wettability of brazing filler metals

随着 Sn 元素含量的增加, 钎料的润湿铺展性能整体呈上升趋势。这是因为, 实际液态金属都是粘性液体, 其流动性能可用液态金属的粘度来衡量, 粘度越大, 则流动性越差。而粘度与液态金属的过热度成反比, 因此当钎焊温度一定时, 钎料的熔化温度越低, 则液态钎料合金的过热度越大, 从而引起液态钎料合金的粘度降低, 流动性增强。钎料的熔化温度升高时, 过热度减小, 粘度增大, 流动性减弱。所以, Sn 是低熔点元素, 可降低钎料的熔化温度, 引起液态钎料合金的过热度增大, 粘度降低, 流动性增强, 从而改善钎料的润湿性。

P 元素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 元素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, 从而减少了钎料、紫铜试件与氧气的接触, 两者表面生成氧化膜的几率大大降低, 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。

3 结 论

(1) AgCuZn 系钎料合金随着 Sn 元素含量的增加有新相 $Cu_{40.5}Sn_{11}$ 化合物相生成, 其微观组织由富 Cu 相、CuZn 化合物相、 $Cu_{5.6}Sn$ 化合物相、 $Cu_{40.5}Sn_{11}$ 化合物相、Ag 的针状析出相和 Cu_3P 化合物组成。

(2) 钎料合金中加入 Ni 元素后, 生成 Ni_3P 化合物的倾向大于生成 Cu_3P 化合物的倾向, 即元素 P 与 Ni 更容易发生相互作用, 生成灰黑色的 Ni_3P 化合物相。Ni 元素的加入使钎料的微观组织细化, 原来的粗大树枝晶破碎变细, Ni 元素的加入可以提高钎料的塑性韧性, 改善钎料合金的加工性能。

(3) 随着 P 元素含量的增加, 黑灰色的 Cu_3P 化合物增多, 急冷下 Cu_3P 化合物相呈黑灰色颗粒; Cu_3P 基体上共晶出的杆状 CuZn 金属间化合物。

(4) Sn 是低熔点元素, 可降低钎料的熔化温度, 引起液态钎料合金的过热度增大, 粘度降低, 流动性增强, 从而改善钎料的润湿性; P 元素可以降低试件和液态钎料间的表面张力, 可以改善 AgCuZnSn 系钎料的润湿性能。

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] 国家标准委员会. 金属焊接国家标准汇编[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990

[3] 易蕴琛, 周 钢. 合金元素对低锡钎料润湿性和抗腐蚀性能的影响[J]. 焊接学报, 1990, 11(1): 50-53.

[4] 陈念贻. 键参数函数及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1976.

[5] 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

[6] Hezhuyong, Dingliping. Investigation on Ag-Cu-Sn brazing filler metals[J]. Materials Chemistry and Physics, 1997, 49: 1-6.

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科研和教学工作。发表论文 50 余篇。

Email: lizr@hit.edu.cn

ture holding time and copper matrix on the joint microstructures, shear strength and interface reactions. The joints with shear strength close to 90 MPa could be achieved by brazing with AgCuTi at the temperature of 850—900 °C and the holding time of 20—60 min. Lower or higher temperature and shorter or longer holding time are detrimental to joint strength. The joint is consisted of Cu/Ag(Cu), Cu(Ag, Ti)/Cu₃Ti₃O(TiO₂)/Al₂O₃. The main product in the reaction layer was Cu₃Ti₃O, and TiO₂ was observed at certain parameters. The effects of copper matrix on the joint microstructures were different based on the parameters.

Key words: high purity alumina ceramic; oxygen-free copper; brazing; shear strength; microstructures

Wettability of two kinds of Pd—Ni brazing filler metals on Si₃N₄ ceramic Chen Bo, XIONG Huaping, MAO Wei, LI Xiaohong (Lab. of Welding and Forging, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China). p57—60

Abstract: The wetting behavior of PdNi—(15—22)V and PdNi—(16—24)Cr on Si₃N₄ was studied by the sessile drop method. Results show that there are differences in the melting point and the wettability between PdNi—(15—22)V and PdNi—(16—24)Cr, and small contact angle and excellent interface are obtained using the latter. In the interfacial layer with PdNi—(16—24)Cr filler metal, Cr diffused to Si₃N₄ and resulted in the reaction products of Cr₃N phase. Diffusion of Cr to the base material improved the wettability of brazing filler metal.

Key words: ceramic; reaction layer; wettability; brazing filler metal

Dynamic simulation of isothermal solidification in steel/Cu/steel system rolling diffusion bonding process LI Hong, LI Zhuoxin (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China). p61—64

Abstract: Rolling-diffusion bonding experiments were performed on steel/Cu/steel system using 50 μm thick copper as interlayer. The effect of plastic deformation on bonding strength and interlayer thickness was investigated. Based on experiments, the kinetics of isothermal solidification was systematically studied. And a numerical model of isothermal solidification time was developed. The results show that the isothermal solidification time is obviously reduced due to the effect of plastic deformation. A reasonable isothermal solidification time was obtained when an effective diffusion coefficient was used, indicating the intercrystalline and grain boundary diffusion of Cu in steel play an important role. The evolution of interlayer thickness indicates a good agreement between the calculation results and experimental measurement.

Key words: rolling-diffusion bonding; plastic deformation; isothermal solidification; kinetic simulation; effective diffusion coefficient

Effect of alloying elements on microstructure and property of

AgCuZnSn brazing alloy LI Zhuoran, JIAO Ning, FENG Jicai, LU Chonghong (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p65—68

Abstract: The Sn, Ni, P were added into AgCuZnSn brazing alloy. And the effects of Sn, Ni and P on the microstructure and property of AgCuZn cadmium-free brazing alloy system were investigated. The results showed that the wettability of the brazing alloy was improved with the addition of Sn. The addition of P could decrease the interfacial tension between liquid brazing alloy and specimen, and the wettability and fluidity were also improved. The microstructure of AgCuZn brazing alloy was consisted of Cu-rich phase, CuZn intermetallic compound, Cu_{5.6}Sn intermetallic compound, Cu_{40.5}Sn₁₁ intermetallic compound and Ag-rich phase. Dendrite that formed in the alloy microstructure make brazing alloy friable after the addition of Sn. The black Ni₃P compound was generated when Ni was added, and make microstructure homogeneous. The gray Cu₃P compound was generated when P was added.

Key words: brazing alloy; microstructure; wettability

Fiber bragg grating sensor metallization and embedding into 42CrMo steel by soldering LI Yulong, FENG Yan, ZHANG Hua, PENG Gang (Key Laboratory of Robot & Welding Automation, School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China). p69—72

Abstract: To solve the problem of fiber bragg grating (FBG) sensor protection and embedding in metal, FBG was protected with nickel coating by using chemical and electric plating method. The metallized FBG was then embedded into 42CrMo steel successfully and a smart metal part was acquired. Experiment results show FBG was protected successfully with the nickel layer, and there were no defects at the FBG/nickel layer interface. The heat did not wreck the FBG during soldering process. Temperature monitoring results show the temperature sensitivity of FBG was increased twofold after metallization and soldering, and the temperature change was linear with reflection wavelength.

Key words: fiber bragg grating; smart metal structure; metallization; soldering

Interface character of high-strength graphite and copper joints brazed with Ti-based amorphous filler metal XIE Fengchun, HE Peng, FENG Jicai (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p73—76

Abstract: Graphite has been widely used in nuclear industry. Joining of graphite and copper can improve heat conduction of structure, so bonding of these two materials is a key technology needed to be solved. Copper and high-strength graphite were brazed with amorphous TiZrNiCu filler metal in vacuum circumstance, and the effect of parameters on the interface was studied. The results show that fracture occurred in graphite during tensile and shear