

含银 20% 的银基无镉中温钎料配方的优化设计

李卓然, 刘 彬, 冯吉才

(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)



李卓然

摘 要: 基于对银基钎料的熔化温度以及组成相的要求, 依据有关相图优化计算钎料配方, 并通过液相面投影图和相分布投影图对得到的结果进行调整和讨论, 最后得到了元素的最佳成分范围: 19% ~ 20% Ag, 38. 2% ~ 42. 9% Cu, 31% ~ 33% Zn, 4. 5% ~ 6. 5% Sn。由微观组织和 X 射线衍射分析表明, 钎料主要由共晶相(富 Cu 相和 CuZn 化合物相)、锡青铜相和银固溶体相组成, 同时经优化设计得到的钎料在熔化温度和接头强度上与 BAg30CuZnSn 钎料相当。

关键词: 银基钎料; 相图; 优化设计; 微观组织

中图分类号: TG115. 28 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2008)08-0005-04

0 序 言

近 30 年来, 随着电子信息产业、家电、汽车、军工和建筑装饰材料等行业的蓬勃发展, 对钎料的需求越来越大, 并且钎焊技术在这些新兴行业中扮演了重要的角色^[1]。由于银是稀贵金属, 所以生产成本很高, 因此人们一直希望能找到低银钎料, 以降低生产成本^[2]。同时由于镉危害工作人员的身体健康和周围环境已经越来越受到重视, 所以开发出具有绿色环保的新型银基无镉中温钎料就具有十分重要的现实意义和紧迫性。

国内外也一直在进行低银无镉中温钎料的研制, 主要是在原有配方的基础上添加不同的合金元素, 但效果不明显。遇到的主要困难是, 去掉有毒元素 Cd 和降低银含量后, 钎料的熔化温度会升高, 而如何通过配比铜、锌和锡的比例, 使银含量在 19% ~ 20% 的银基钎料的性能(如熔化温度、组织分布、钎焊接头强度等)与 BAg30CuZnSn 相当, 针对这一问题, 文中提出了一种通过相图计算优化钎料合金配方的方法, 为实际应用提供理论指导。

1 钎料中合金元素比例的计算

钎料中合金元素比例的计算可分为以下几个步骤: (1) 简化钎料合金元素之间的反应并计算合金

元素的比例; (2) 计算结果的调整。

1. 1 钎料合金元素比例的计算方法

为了提高钎料合金的性能需要在钎料合金中加入有益的合金元素, 据统计, 钎料中合金元素的种类一般都在三种以上, 然而钎料中元素种类越多, 分析就越困难, 尤其是根据相图分析时, 会造成很多不必要的麻烦。因此, 在进行钎料成分计算时, 首先要简化合金元素之间的反应, 即在计算时忽略对钎料组织性能不产生明显影响的合金元素。

对含银 20% 的银基钎料进行合金元素的简化, 即只考虑钎料中主要元素有 Ag, Cu, Zn, Sn。根据钎料合金凝固的温度, 确定钎料在凝固过程中生成相的步骤: 铜和锡在 902 °C 时先发生包晶反应 $L + \alpha \rightarrow \beta$, 铜和锡随后发生反应, 富余的银和锡被挤到晶界上。钎料合金中的成分比例要根据相图来确定, 以避免出现性能不好的相。由二元合金相图^[3]可以知道, Cu-Zn 合金中锌的质量分数为 39% ~ 48.9% 时, 为 $\alpha + \beta$ 黄铜或 β 黄铜, 当锌的质量分数超过 48.9% 时, 钎料合金中会出现大量的脆性相, 因此初步确定钎料合金中锌和铜的比例为 0.64 ~ 0.96; 同理可确定锡和铜的比例为 0 ~ 0.20。由于铜在钎料中占的比例最大, 所以根据铜的含量来计算, 即式 (1), x, y, z 的数值见表 1。

$$Cu + xZn + ySn = z \tag{1}$$

式中: x 为锌和铜的比值; y 为锡和铜的比值; z 为除银外其余元素在钎料合金中所占的比例。

把表 1 中的 8 组数据依次代入到式 (1) 中可得, 37.6% ~ 44.9% Cu, 28.3% ~ 36.6% Zn, 0 ~ 7.4% Sn。

收稿日期: 2008-04-01
基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAE3803); 哈尔滨工业大学
优秀团队支持计划

表 1 x, y, z 的数值

Table 1 Numerical value of x, y and z

编号	x	y	z
1	0.64	0	0.80
2	0.64	0.166	0.80
3	0.64	0	0.81
4	0.64	0.166	0.81
5	0.96	0	0.80
6	0.96	0.166	0.80
7	0.96	0	0.81
8	0.96	0.166	0.81

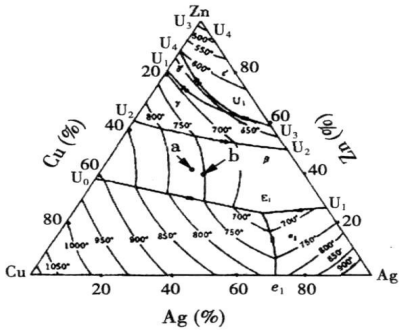


图 1 AgCuZn 系钎料合金的液相面投影图

Fig. 1 Liquid phase diagram of AgCuZn filler metal

表 2 AgCuZn 系和 AgCuZnSn 系钎料合金元素的比例

Table 2 Proportion of AgCuZn filler metals and AgCuZnSn filler metals

银含量 (%)	AgCuZn			Zn: Cu 比例	AgCuZnSn				Zn: Cu 比例
	Ag	Cu	Zn		Ag	Cu	Zn	Sn	
45	45	30	25	0.83	45	27	25	3	0.930
30	30	38	32	0.84	30	36	32	2	0.890
25	25	41	34	0.83	25	40	33	2	0.825

2 合金元素计算结果的讨论

对计算结果的讨论主要是根据钎料预想得到的性能进行讨论。由于钎料合金比例的计算是在合金元素简化的基础上得到的,所以在验证计算结果时,仍然要以简化后得到的元素为依据进行讨论。对含银 20% 的银基钎料成分进行优化设计,是为了使含银 20% 的银基钎料的综合性能与银含量较高的银基钎料(如 30AgCuZnSn 银基钎料)的综合性能相当,所以可根据银基钎料合金组成相的种类、性能以及银基钎料合金的熔化温度对计算结果进行讨论。

2.1 基于 AgCuZn 三元合金系相分布的铜和锌的比例

根据 AgCuZn 三元合金系相的投影图(图 2)可知:当银基钎料中铜和锌的比例为 0.63 ~ 0.83 时,钎料合金的成分点落在 mnop 四边形区域内,此四边形区域处于 AgCuZn 三元合金系相的投影图上 (Cu) + (Ag, Cu)Zn, (Cu) + (Ag) 和 (Ag) + (Ag, Cu)Zn 内,在此区间内相的塑性较好^[4],即经优化设计得到的银基钎料合金在组成相的塑性指标上可满足使用的要求。

2.2 根据 AgCuZn 三元相图液相面投影图来讨论铜和锌的比例

根据 AgCuZn 三元相图液相面投影图(图 3)上温度的分布可知:当银基钎料总铜和锌的比例为

通过对钎料中合金元素的简化和二元相图可以得到钎料合金中主要成分的比例,这也为预测钎料合金主要组成相的性能提供了依据。

1.2 计算结果的调整

通过相图计算得到的钎料合金中主要元素的比例是在理论条件下得到的,而在钎料的实际生产过程中不可避免的会与理论计算有偏差,如:合金的烧损、元素的偏析等,所以要对计算结果进行调整。对计算结果的调整,可以通过与原有银基钎料配方中元素的比例来判断是否对计算结果进行调整,如需要调整,则以原有银基钎料配方中合金元素的比例为依据调整计算结果。

根据原有的 AgCuZn 系和 AgCuZnSn 系钎料,可以从两个方面考虑对含银 20% 的银基钎料中合金元素比例的调整。一方面,经过对 45AgCuZn, 30AgCuZn, 25AgCuZn 中铜和锌比例的计算,可得到其比值都在 0.83 附近,加入锡以后,随着银含量的降低,铜和锌的比值也在降低,因此可认为含银 20% 的银基钎料中铜和锌的比值仍遵循此规律,根据相图计算得到的铜和锌的比例和原有钎料中铜和锌的比例规律(表 2),可认为铜和锌的比例为 0.63 ~ 0.83 时,钎料合金的性能较好;另一方面,根据含银 25% 和 30% 的 AgCuZn 系钎料的液相线温度,可知其成分点在 AgCuZn 三元相图液相面投影图^[4](图 1)上的 a 点和 b 点,都在 E₁U₉ 线的上面,通过对比可知,在相同银含量的条件下, E₁U₉ 线上面的温度要比 E₁U₉ 线下面的温度低。由于 E₁U₉ 线为二元共晶线,钎料的液相线温度越低,则钎料合金的组织中共晶组织所占的量相对较多,所以在选择钎料合金成分的时候,要尽量使钎料合金的成分处于 E₁U₉ 二元共晶线上面的区域内。综合两方面的分析可知,含银 20% 的银基钎料中铜和锌的比例在 0.63 ~ 0.83 范围内的区域中 E₁U₉ 二元共晶线上面的区域内时,钎料合金组成相的性能和熔化温度均较理想。

0.63~0.83 时, 钎料合金的成分点落在四边形 def (图 3) 内, 此四边形区域的温度范围为 $800\sim 825\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。根据 AgCuZn 和 AgCuZnSn 系钎料合金温度的对比 (表 3) 可知, 在 AgCuZn 系钎料合金中加入 $2\%\sim 3\%$ 的锡, 钎料的熔化温度可以降低 $20\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而在含银 20% 的银基钎料中加入 Sn 元素的量远大于 3% , 同时根据铜锡和锌锡二元合金相图^[3] 可知, 锡的降温作用非常明显, 所以可满足钎料熔化温度的要求。

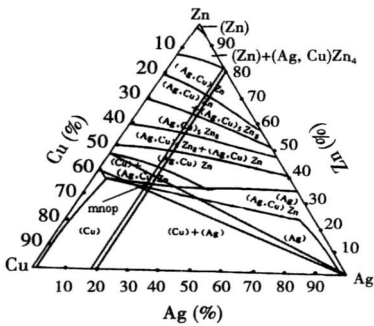


图 2 AgCuZn 三元合金系相的投影图
Fig 2 Phase distribution of of AgCuZn filler metal

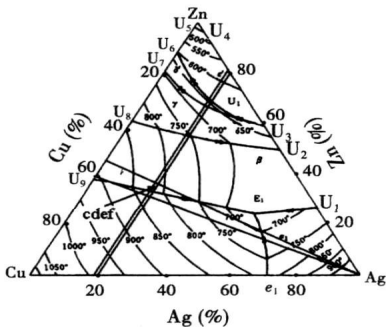


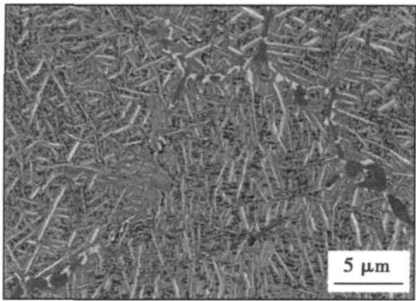
图 3 AgCuZn 三元合金系液相面的投影图
Fig 3 Distribution of liquied AgCuZn filler metal

表 3 AgCuZn 和 AgCuZnSn 系钎料合金温度									
Table 3 Temperature of AgCuZn filler metals and AgCuZnSn filler metals									
银含量 (%)	AgCuZn 系钎料			熔化温度 $T_1/^{\circ}\text{C}$	AgCuZnSn 系钎料				熔化温度 $T_2/^{\circ}\text{C}$
	Ag	Cu	Zn		Ag	Cu	Zn	Sn	
25	25	41	34	680~780	25	40	33	2	680~760
30	30	36	32	680~765	30	36	32	2	660~750
40	40	30.5	29.5	674~727	40	30	28	2	650~710
45	45	30	25	665~745	45	27	25	3	640~680

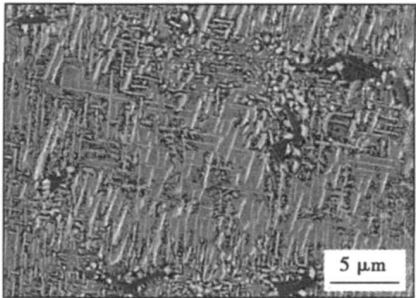
3 钎料性能的测试

通过配制四种钎料(表 4)来测试钎料的熔化温

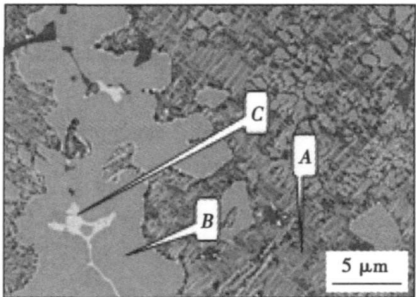
度、相的分布和钎焊接头的抗剪强度。采用差热分析仪测试钎料合金的熔化温度; 采用扫描电镜观察钎料的微观组织 (图 4)。结果表明, 试验用钎料主要由灰色基体组织 (A 点、 B 点) 和白色析出相 (C 点) 组成, 其成分见表 5。经 X 射线衍射可以知道, 钎料合金中的相主要是由共晶相 (富 Cu 相和 CuZn 化合物相)、锡青铜相和银固溶体相组成。



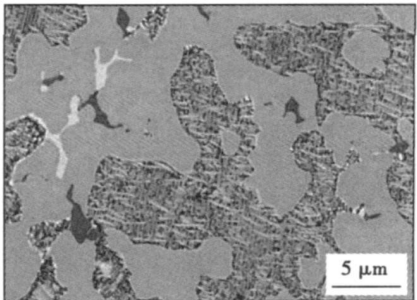
(a) $\text{Cu-20Ag-32Zn-2.5Sn}$



(b) $\text{Cu-20Ag-32Zn-4.5Sn}$



(c) $\text{Cu-20Ag-32Zn-6.5Sn}$



(d) $\text{Cu-20Ag-32Zn-7.5Sn}$

图 4 试验用 AgCuZnSn 系钎料的显微组织
Fig 4 Microstructure of AgCuZnSn filler metals

表 4 试验用 AgCuZnSn 系钎料的组成

Table 4 Chemical composition of AgCuZnSn filler metals for experiment

编号	成分	熔化温度 $T_2/^\circ\text{C}$
a	Cu-20Ag-32Zn-2.5Sn	735~782
b	Cu-20Ag-32Zn-4.5Sn	737~771
c	Cu-20Ag-32Zn-6.5Sn	670~758
d	Cu-20Ag-32Zn-7.5Sn	656~738

通过对钎料物相分析和温度测试可知, 根据成分优化设计配制的钎料合金的温度随着锡含量的增加, 钎料合金的温度逐渐降低, 当锡含量为 6.5% 时, 钎料合金的熔化温度为 670~758 $^\circ\text{C}$, 与 BAg30CuZnSn 钎料的熔化温度 660~750 $^\circ\text{C}$ 接近; 图 4c~d 为钎料合金的微观组织, 可见随着锡含量的增加, 钎料合金中锡青铜相越来越多, 偏聚也越来越严重, 而锡青铜相为脆性相, 因此导致钎料合金的脆性逐渐增加。由钎焊 1Cr18Ni9Ti 不锈钢接头的抗剪强度曲线(图 5)可知, 随着锡含量的增加, 钎焊接头的抗剪强度逐渐升高, 当锡含量为 4.5% 时, 强度达到最大值 140.0 MPa, 再随着 Sn 含量的增加, 接头的抗剪强度

表 5 能谱点 A、B 和 C 的化学成分(质量分数, %)

Table 5 Chemical composition of EDX of point A, B and C

位置	Ag	Cu	Zn	Sn	P	物相
A 点	21.85	37.92	34.46	5.36	0.41	共晶相
B 点	17.53	36.59	33.52	12.22	0.14	锡青铜相
C 点	69.47	5.39	20.18	4.69	0.27	银固溶体

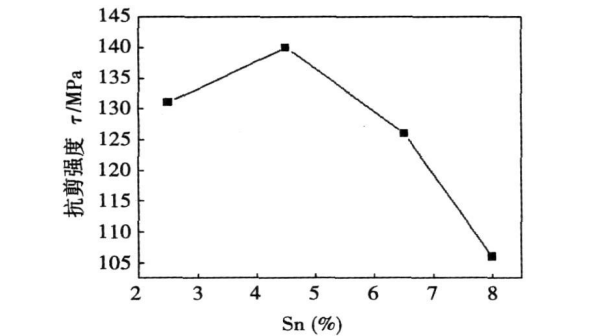


图 5 锡对钎焊接头抗剪强度的影响

Fig 5 Effect of tin on the shear strength of joint

逐渐降低, 当锡含量为 6.5% 时, 抗剪强度为 121.1 MPa, 与由试验得到的 BAg30CuZnSn 钎料钎焊接头的抗剪强度 119.4 MPa 相当。

综合考虑熔化温度和组织分布、钎焊接头的抗剪切强度对钎料性能的影响, 可知当锡含量为 4.5%~6.5% 时, 钎料的综合性能较好。

4 结 论

(1) 钎料配方的优化设计是在简化元素的基础上依据相图计算元素的比例, 并根据液相面投影图和相分布投影图对结果进行调整和讨论, 在减少试验量的同时得到了元素的最佳成分: 19%~20% Ag, 38.2%~42.9% Cu, 31%~33% Zn, 4.5%~6.5% Sn。

(2) 通过对依据优化配方得到的钎料微观组织的观察和性能测试可知, 钎料主要由共晶相(富 Cu 相和 CuZn 化合物相)、锡青铜相和银固溶体相组成, 钎料的熔化温度和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢接头的抗剪强度与 BAg30CuZnSn 钎料相当。

参考文献:

[1] 孙跃祥, 骆华明. 无银、低银含磷钎料的加工技术[J]. 焊接, 2000(3): 24—26.

[2] 王仕勤, 朱 平. 铜基电真空低银钎料的力学性能[J]. 焊接设备与材料, 1996(3): 31—32.

[3] 虞觉奇. 二元合金相图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

[4] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.

[5] 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.

[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. 镧对 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.

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

Wear resistance properties of micron-WC reinforced Ni60 coating by high frequency induction cladding HE Dingyong, XU Jing, MA Ran, JIANG Jianmin, WANG Zhihui (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). p1—4

Abstract: The tungsten carbide (WC) reinforced Ni60A alloy composite coatings were prepared on Q235 mild steel by high frequency induction cladding. Abrasive wear resistance was carried out with MLS—225 wet sand/rubber wheel tester. The microstructure and wore surface of coatings were studied by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were applied to investigate the phase composition. The results showed that the hardness and abrasive wear resistance of the coating increase with addition of WC content in the same condition. When WC is less than 30% fraction, WC were not distributed uniformly, mainly dispersed in the central of the coating, while Cr_7C_3 was in large elongated, polyhedral shape, which reduce the wear resistance. Coating has the best abrasive wear resistance which is 6.5 times higher than Ni60A coating due to the optimal matching between WC and Ni alloy with 50% WC addition. While the results with 60% WC showed the highest hardness, porosity and the lower wear resistance. Partial melting of WC particles were peeled out under successive abrasive grains, which created the large cavities and pits in the coating. The composite coating was metallurgical bonded to the substrate. Predominant wear mechanism of the coating was brittle peeling of hard phases and less micro-ploughing.

Key words: high frequency induction cladding; micro-WC; Ni-based alloy; wear resistance

Optimum design of cadmium free silver-based filler metal contained 20% Ag LI Zhuoran, LIU Bin, FENG Jicai (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p5—8

Abstract: According to the demand of the melting temperature and distribution phase of silver-based filler metal, the content of each element is calculated and optimized by phase diagram, then the result is adjusted and discussed according to the distribution phase and temperature of filler metal, and the optimal range of each element is as following: Ag: 19%-20%, Cu: 38.2%-42.9%, Zn: 31%-33%, Sn: 4.5%-6.5%, respectively. By the analysis of microstructure and X-ray diffraction, the silver-based filler metal is consisted of eutectic structure, tin bronze and silver solid solution, and its melting temperature and strength can be equivalent to that of the BAg30CuZnSn filler metal.

Key words: silver-based filler metal; phase diagram; optimum design; microstructure

Effect of filler metal thickness on creep for stainless steel plate-fin structure JIANG Wenchun, GONG Jianming, CHEN Hu, TU Shandong (College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China). p9—12

Abstract: The finite element (FE) creep analysis of stainless steel plate-fin structure was performed by FE-program ABAQUS. The focus was placed on the effect of filler metal thickness on creep strain. The results show that the filler metal thickness has great effect on creep at elevated temperature. The complex residual stress was generated in the plate-fin structure due to the material mismatching between base metal and filler metal. The residual stress was changed with the filler metal thickness changing, which causes the creep change. In the filler metal, the brazed residual stress is decreased with the filler thickness increasing, which leads to the creep strain decreasing. In the fin, the filler metal thickness has little effect on creep strain because the brazed residual stress is not affected by filler metal thickness. In the plate, the creep strain is decreased due to the brazed residual stress decreasing with filler metal increasing. This work provides a reference for the high temperature strength design of stainless steel plate-fin structure.

Key words: stainless steel plate-fin structure; filler metal thickness; creep; finite element

Application of fourier transform in extraction of molten pool image character GAO Xiangdong, ZHAO Chuanmin, BAI Tianxiang, DING Dukun (School of Mechanical & Electrical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China). p13—16

Abstract: It is prerequisite to accurately extract the character of molten pool image for analyzing the welding quality. Frequency method of image processing has more advantages compared with the traditional spatial methods. The disadvantage of the later is sensitive to noises which can be overcome by the new method. The image character can be sharpened by image processing frequency methods. First, the Median-Winner filtering was used to eliminate the noises of the molten pool images. Then, the Butterworth high-pass filter based on the Fourier transform was used to strengthen the molten pool image. Also, the high frequency enhancement filtering arithmetic was applied to compensate the molten pool images. The molten pool images were processed by histogram equilibration. Finally, the Canny edge detection algorithm and erosion operation of mathematical morphology were applied to detect the molten pool edge. The experimental results showed that the improved high frequency enhancement method combined with the image processing spatial methods were effective to extract the molten pool image character.

Key words: molten pool image; Fourier transform; frequency