

稀土元素 Ce 对 Zn-22Al 钎料组织和性能的影响

王 博¹, 刘 晗¹, 薛松柏¹, 李 阳¹, 姜继源², 姜银斌²

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 浙江新锐焊接材料有限公司, 嵊州 312452)

摘 要: 研究了稀土元素 Ce 的添加对 Zn-22Al 钎料的电阻率、熔化特性、铺展性能、显微组织以及钎焊接头抗剪强度的影响。结果表明, 铈的加入对钎料的电阻率、熔化特性影响甚微, 但显著改善了钎料的铺展性能, 细化了钎料的基体组织, 提高了钎焊接头的抗剪强度。当 Ce 元素的添加量达到 0.05% 时, 钎料在铝、铜两种母材上的铺展面积取得最大值, 分别较未添加时提高了 21.4% 和 11.6%; 钎焊接头抗剪强度达到最大值 91.3 MPa, 比未添加稀土时提高了 30.3%。稀土铈含量继续增加时, 其显微组织中出现脆性稀土相并且尺寸有增大的趋势, 钎料铺展性能、钎焊接头强度明显恶化。

关键词: 稀土铈; 锌铝钎料; 铺展性能; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG425.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2013)11-0061-04



王 博

0 序 言

铜铝复合结构接头由于兼具优异的耐腐蚀性、较高的力学性能及优良电热传输性能, 已经被广泛应用于电力电气、制冷化工及航空航天等各个领域^[1]。由于铜铝异种金属接头往往服役于通电、高温、湿热等环境, 一个接头的失效往往会导致整个器件的瘫痪, 因此实现铜和铝之间的良好连接显得尤为重要。

目前对于铜铝异种金属的钎焊连接渐渐成为了国内外众多学者的研究热点^[2]。其中对于铜铝异种金属连接的硬钎焊材料如 Al-Si 系、Zn-Al 系合金钎料的研究相对多于软钎焊钎料如 Sn-Zn 系。Al-Si 系钎料耐腐蚀性能优良, 但由于熔点较高而致使钎焊温度增加, 容易造成母材过热, 因此不适合形状较为复杂的结构尤其是薄壁管构件的连接。相对 Al-Si 系钎料来说, Zn-Al 系钎料的钎焊温度则要低 100℃ 甚至更多, 这可以为铝和铜的钎焊过程提供较宽的工艺窗口, 相对降低接头的热应力和金属间化合物的生成量, 而且钎料本身具有优良的加工性能和力学性能, 尤为适合铜铝金属之间的连接^[3]。

前期研究发现^[4], Zn-22Al 钎料同 $\text{AlF}_3\text{-CsF}$ 钎

剂具有较好的工艺适配性, 但是在铜板表面上的铺展能力非常差, 往往只有其在纯铝上的 1/5 ~ 1/6。随着铜铝异种金属接头的应用越来越广泛, 因此研究如何改善 Zn-22Al 钎料的性能对增大该系钎料的应用范围具有重要意义。文中采用微量元素合金化^[5-6]的方法, 选择被誉为金属材料“维他命”的稀土元素 Ce 作为添加元素^[7], 研究其对 Zn-22Al 钎料电阻率、熔化温度、铺展性能、显微组织以及钎焊接头抗剪强度的影响, 从而为改善 Zn-22Al 钎料性能的研究工作提供指导。

1 试验方法

1.1 Zn-Al 钎料合金的制备

钎料合金熔炼用原材料选择纯度为 99.9% 的锌、铝和纯度为 99.5% 的稀土铈。为了避免熔炼过程中 Ce 元素的烧损, 首先在真空炉中将其熔炼为 Al-5Ce 中间合金, 然后再用锌锭和铝锭对中间合金进行稀释, 得到所需成分的 Zn-22Al-xCe 合金钎料 ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.15, 0.5$) (质量分数, %)。

1.2 钎料电阻率及熔化特性测试

钎料电阻率的测试参考国家标准 GB/T 351—1995《金属材料电阻系数测量方法》, 测试温度为 $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$, 测试电流为 50 mA, 电流频率为 50 Hz, 试验结果取多次测量的平均值。钎料的熔化特性采用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry,

收稿日期: 2013-04-23

基金项目: 南京航空航天大学大学生创新训练计划资助项目 (20131-0287043); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目、南京航空航天大学研究生创新基地 (实验室) 开放基金资助项目 (kfj120122)

DSC) 来测试各个组分钎料的熔化区间, 试验设备为耐驰同步热分析仪 STA 449 F3, 测试温度范围为室温至 600 °C. 试验过程中氩气流量为 25 mL/min, 升降温速率均为 10 °C/min.

1.3 钎料铺展润湿性能测试

钎料在铝板和紫铜上的铺展性能测试参照国家标准 GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》进行. 试验前先将铝板及铜板清洗干燥备用. 试验中铜板和铝板的尺寸均为 40 mm × 40 mm × 2 mm, 加热前先将糊状 CsF-AlF₃ 钎剂均匀涂覆于铝板和紫铜板上, 然后将 0.15 g 钎料放置于试板上. 采用马弗炉加热, 试验结束后将残余钎剂清洗干净, 拍照, 再用 Image Pro-Plus 计算其铺展面积, 铺展试验结果取平均值.

1.4 钎料显微组织分析及接头力学性能测试

将不同成分含量的钎料镶嵌、研磨并抛光后采用 5% HNO₃ + CH₃CH₂OH 溶液腐蚀 7~8 s, 采用金相显微镜观察钎料微观组织. 用于接头力学性能测试的铜板和铝板尺寸为 60 mm × 25 mm × 3 mm, 搭接接头的搭接长度为 3 mm, 接头的焊接方法采用火焰钎焊, Cu/Al 钎焊接头的剪切性能测试参照国家标准 GB/T 11363—2008《钎焊接头强度试验方法》实施, 拉伸过程加载速率为 3 mm/min.

2 试验结果及分析

2.1 稀土铈对 Zn-22Al 钎料电阻率的影响

添加 Ce 元素对 Zn-22Al 钎料电阻率的影响如图 1 所示, 可以看出, 随着 Ce 元素含量的增加钎料的电阻率逐渐降低并逐渐趋于稳定, 而 Ce 元素本身的电阻率并不低 ($K_{\text{Ce}} = 75.3 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$). Ce 元素对 Zn-22Al 钎料电阻率的改善主要是由于其与锌、铝反应生成复杂的金属间化合物, 使两种原子在基体中的存在形式由原来的固溶态转变为析出态,

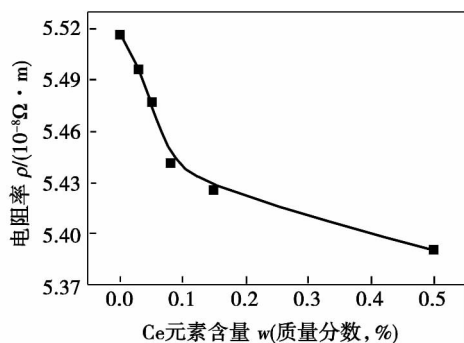


图 1 钎料电阻率随 Ce 元素含量变化过程

Fig. 1 Resistivity of Zn-22Al-xCe filler metals

因此改善了 Zn-22Al 钎料的导电性. 但是 Ce 元素对钎料电阻率的改善作用非常有限, 当 Ce 元素含量为 0.5% 时其电阻率较未添加稀土时仅降低了 2.0%. 这是因为稀土元素 Ce 的原子半径通常较大, 当其进入化合物晶格点阵中时会引起较大的点阵畸变, 从而破坏晶格势场的周期性, 致使 Ce 原子附近电子波受到更强烈的散射, 另外铈的添加也在很大程度上细化了 Zn-22Al 钎料的显微组织, 增加了钎料基体中的晶界数量, 因此一定程度上抵消了铈对钎料导电性的积极作用. 特别是钎料中 Ce 元素含量较高时, 对钎料合金电阻率的影响更为复杂.

2.2 稀土铈对 Zn-22Al 钎料熔化特性的影响

图 2 为铈对 Zn-22Al 钎料固、液相线及熔化区间的影响, 与已有的研究进行比较发现, 相对于钛^[6]而言, 铈对钎料熔化特性的影响更小. 当铈的添加量为 0.5% 时, 钎料的固相线、液相线及熔化区间仅分别提高了 3.4、3.9、0.5 °C, 其变化不会对原来的钎焊工艺产生影响. 另外 DSC 测试过程中发现, 钎料的过冷度也基本保持稳定. 试验过程中未发现有新的低熔点共晶峰出现.

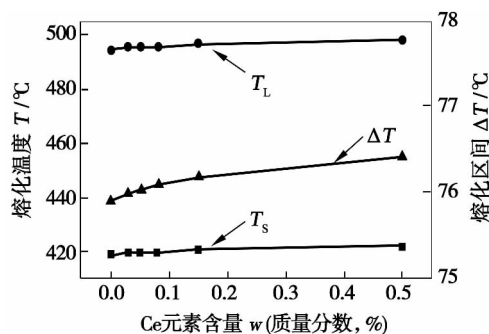


图 2 Ce 元素含量对钎料熔化温度和熔化区间的影响

Fig. 2 Effect of Ce on melting temperature of filler metals

2.3 稀土铈对 Zn-22Al 钎料铺展性能的影响

微量 Ce 元素的添加量对 Zn-22Al 钎料在铝、铜两种母材上铺展面积的影响如图 3 所示, 从图 3 中可以看出, 铺展面积先增加后下降. 钎料在铝、铜两种母材上的铺展面积均在铈含量为 0.05% 处取得最大值, 在铜和铝基板上的铺展面积分别较未添加铈时提高了 21.4% 和 11.6%; 但当钎料中铈的含量达到 0.5% 时, 钎料在两种母材上的铺展面积甚至低于未添加铈时钎料的铺展面积. 这主要是因为铈作为一种表面活性元素极易富集在液态 Zn-22Al 合金表面, 降低了液态钎料的表面张力, 这有利于钎料润湿铺展性能的提高; 同时钎料中形成的 Ce-(Al, Zn) 金属间化合物也在一定程度上阻碍了液态钎料同

母材的界面反应,这也改善了钎料的润湿铺展性能.随着钎料中 Ce 元素含量的过量添加,钎料的表面 CeO_2 和 Ce_2O_3 氧化渣大量增加,氧化物的出现会使液态钎料流动时的粘滞性增加,导致铺展性能变差.

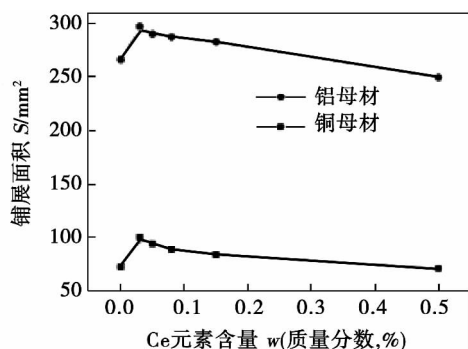


图 3 Zn-22Al-xCe 钎料分别在铜和铝母材上的铺展面积
Fig. 3 Effects of Ce on spreadability of filler metals for copper and aluminium respectively

2.4 稀土钕对 Zn-22Al 钎料显微组织的影响

Zn-22Al-xCe ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.15, 0.5$) (质量分数, %) 钎料显微组织如图 4 所示. Zn-22Al 钎料的基体组织主要为 α -Al 相和 η -Zn 相,如图 4a 所示,其中粗大的树枝晶为 η -Zn 相,间隙间的黑色相为 α -Al. 当钎料中加入钕后,粗大的树枝状 η -Zn 明显减小,钎料组织显著细化. Zn-Al-Ce 钎料基体中的 η -Zn 相并没有转变为“雪花状”,而更像是不同的树枝断面. 当钎料中 Ce 元素含量在 0.01% ~ 0.05% 范围内时,钎料的基体组织逐渐细化;当 Ce 元素含量达到 0.08% 时,钎料基体中出现了少量明亮的白色相,如图 4d 所示;但直到 Ce 元素含量达到 0.15% 时,钎料的 XRD 检测图谱仍没有明显变化,如图 4e 所示;而随着 Ce 元素含量的增加,钎料中明亮的白色相逐渐增加,当钎料中的 Ce 元素含量达到 0.5% 时,钎料中的白色相已经明显可见,并且尺寸有所增加. 关于 Ce 元素细化合金组织的机理,主要有两方面的原因,一是“异质形核”,认为钎料基体中优先析出的稀土相为晶粒提供了形核质点,促进液相大量形核,从而细化钎料组织^[8];二是认为稀土作为表面活性元素会优先在晶界表面富集并析出生成化合物,从而阻碍粗大树枝晶的长大.

2.5 稀土钕对 Cu/Al 钎焊接头力学性能的影响

Zn-22Al-xCe ($x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.15, 0.5$) (质量分数, %) 所得 Cu/Al 钎焊接头抗剪强度如图 5 所示,从图 5 中可以看出, Cu/Al 钎焊接头的抗剪强度对 Ce 元素的含量较为敏感:当 Ce 元素的含量低于 0.05% 时,钎焊接头的强度随 Ce 元素含

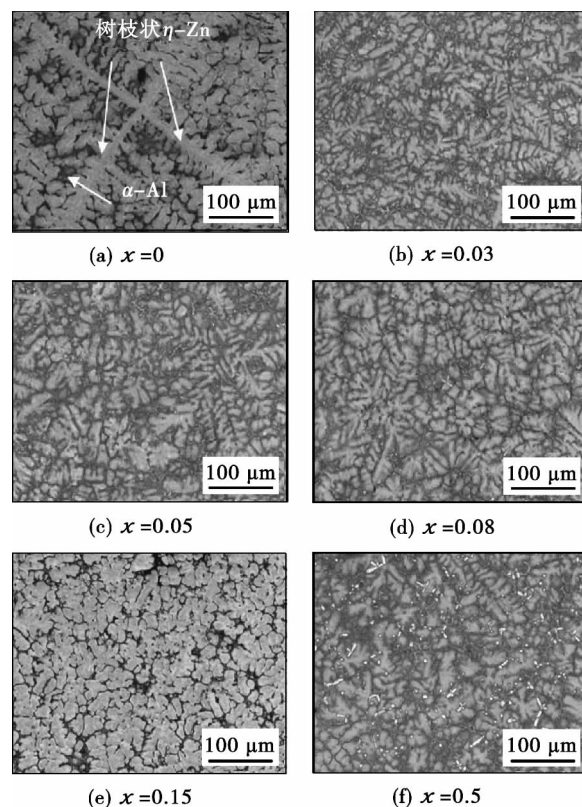


图 4 Zn-22Al-xCe 钎料显微组织
Fig. 4 Microstructure of Zn-22Al-xCe filler metals

量的增加逐渐提高; Cu/Al 接头的抗剪强度在 Ce 元素含量为 0.05% 时取得最大值 91.3 MPa,相对 Zn-22Al 接头提高了 30.3%;而当 Ce 元素含量超过 0.05% 时,其接头抗剪强度逐渐下降,特别是当 Ce 元素含量超过 0.15% 时, Cu/Al 接头强度下降迅速;当 Ce 元素含量为 0.5% 时,其接头抗剪强度已经低于未添加 Ce 元素时所得接头的抗剪强度. 稀土元素 Ce 对 Cu/Al 钎焊接头界面组织及钎缝组织的影响直接决定了钎焊接头力学性能的变化:适量 Ce 元素的添加改善了界面化合物的形貌,降低界面化合物的总厚度;同时 Ce 元素的加入也在一定程度

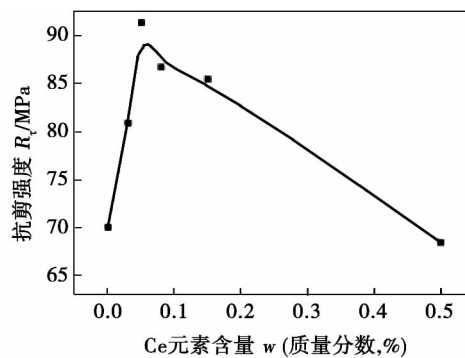


图 5 Ce 元素含量对 Cu/Al 钎焊接头抗剪强度的影响
Fig. 5 Effect of Ce on shear strength of Cu/Al joints

上抑制了钎缝处条块状 CuAl_2 相的出现,并改善其分布状态^[5]。以上两方面的共同作用引起 Cu/Al 接头抗剪强度的提高。但是钎缝组织中的稀土元素 Ce 易与铜、锌、铝反应生成稀土相,该相极易氧化并有较大脆性,容易恶化接头力学性能,因此从焊后 Cu/Al 接头抗剪强度方面考虑,钎料中 Ce 元素含量应控制在 0.15% 以下。

3 结 论

(1) 稀土元素 Ce 的添加可以略微降低钎料的电阻率,当钎料中 Ce 元素的含量为 0.5% 时,钎料的电阻率降低了 2.0%。Ce 元素的添加对钎料固相线、液相线及熔化区间的影响甚微,不会对已有的钎焊工艺产生影响。

(2) 适量 Ce 元素的添加可以改善钎料的铺展性能。Ce 元素的最佳含量为 0.05%, Zn-22Al-0.05Ce 在铜和铝基板上的铺展面积较 Zn-22Al 分别提高了 21.4% 和 11.6%。

(3) Ce 元素的添加可以细化钎料的显微组织,但 Ce 元素的适宜添加范围较小。Ce 元素的变质机理是其可以同基体反应生成复杂的 Ce-(Al, Zn) 化合物,该化合物除了可以为钎料提供形核质点,还可以阻碍 η -Zn 枝晶长大。

(4) Ce 元素的添加可以改善 Cu/Al 钎焊接头的力学性能,当 Ce 元素的含量为 0.05% 时, Cu/Al 钎焊接头抗剪强度取得最大值 91.3 MPa,较 Zn-22Al 接头提高了 30.3%。稀土元素 Ce 含量继续增加时,钎焊接头强度明显恶化。

参考文献:

[1] 夏春智,李亚江,王 娟. Cu/Al 异种金属连接的研究现状

[J]. 焊接, 2008(1): 17-20.

Xia Chunzhi, Li Yajiang, Wang Juan. Research on the joining of Cu/Al dissimilar materials [J]. Welding & Joining, 2008(1): 17-20.

[2] Xia Chunzhi, Li Yajiang, Puchkov U A, et al. Microstructure and phase constitution near the interface of Cu/Al vacuum brazing using Al-Si filler metal [J]. Vacuum, 2008, 82(8): 799-804.

[3] Mathieu A, Shabadi R, Deschamps A. Dissimilar material joining using laser (aluminum to steel using zinc-based filler wire) [J]. Optics and Laser Technology, 2007, 39(3): 652-661.

[4] 姬 峰,薛松柏,张 满,等. 时效对铜铝钎焊接头界面化合物和性能的影响 [J]. 焊接学报, 2012, 33(5): 21-24.

Ji Feng, Xue Songbai, Zhang Man, et al. Effects of thermal aging on intermetallic compounds and properties of Cu/Al brazing joint [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(5): 21-24.

[5] 张 满,薛松柏,戴 玮,等. Ag 元素对 Zn-Al 钎料性能的影响 [J]. 焊接学报, 2010, 31(10): 73-76.

Zhang Man, Xue Songbai, Dai Wei, et al. Effect of Ag on properties of Zn-Al brazing filler metal [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(10): 73-76.

[6] 杨金龙,薛松柏,姬 峰,等. Ti 元素对 Zn-22Al 钎料组织和性能的影响 [J]. 焊接学报, 2012, 33(11): 93-96.

Yang Jinlong, Xue Songbai, Ji Feng, et al. Effect of titanium on microstructure and properties of Zn-22Al filler metals [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(11): 93-96.

[7] Zhang Liang, Xue Songbai, Gao Lili, et al. Microstructure characterization of SnAgCu solder bearing Ce for electronic packaging [J]. Microelectronic Engineering, 2011, 88(9): 2848-2851.

[8] Zhang Liang, Xue Songbai, Gao Lili, et al. Effects of rare earths on properties and microstructures of lead-free solder alloys [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2009, 20(8): 685-694.

作者简介: 王 博,男,1989 年出生,博士研究生. 主要从事新型焊接材料及新工艺方面的研究工作. Email: wangbo4175@126.com

通讯作者: 薛松柏,男,博士,教授,博士研究生导师. Email: xuesb@nuaa.edu.cn

point of Al-Si moves to the Si side. It can be found that the phases in Al-Si-Zn brazed 6061 aluminum joint are α -Al, η -Zn, and Si particles, and the phases in Al-Si-Zn-Cu-P brazed seam are α -Al, η -Zn, fine Si particles, AlP phase.

Key words: modification; brazing; 6061 aluminum alloy; Si

Design of high power underwater laser cutting nozzle

XU Liang¹, WANG Wei¹, LI Xiaoyu¹, XU Yujun¹, LIU Shao-wei² (1. Harbin Welding Institute, China Academy of Machinery Science and Technology, Harbin 150028, China; 2. Shenyang Xinle Aerospace Co. Ltd., Shenyang 110034, China). pp 57–60

Abstract: According to the principle of the laser spot size requirement and the design principle of Laval nozzle, the part of stable section, contraction section, throat section and expansion section of the nozzle were designed. The size of stable section is mainly limited by the overall size of the laser cutting gun. Contraction section is used to connect the stable period and the throat section by using tangent arc transition. In order to ensure the laser go smoothly through the throat, throat diameter must be greater than the laser spot diameter. Expansion section adopts linear expansion method, in view of the cutting seam width limit, divergence angle should not be too large. According to the design size, the supersonic Laval nozzle was manufactured, the jet velocity and stiffness of oxygen flow was improved. In underwater laser cutting experiment, using the local drainage method and larger oxygen flow, 30 mm thick carbon steel plate was cut smoothly. Compared with the convergent nozzle, the cutting effect of the supersonic nozzle has been obviously improved

Key words: underwater; cutting; laser; nozzle

Effect of rare earth Ce on microstructure and properties of Zn-22Al filler metal

WANG Bo¹, LIU Han¹, XUE Song-bai¹, LI Yang¹, LOU Jiyuan², LOU Yinbin² (1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Zhejiang Xinrui Welding Material Co., Ltd., Shengzhou 312452, China). pp 61–64

Abstract: The effects of the rare earth Ce on the resistivity, melting temperature, spreadability, microstructure of Zn-22Al filler metal and shear strength of brazed joints were studied. The results indicated that the addition of Ce has little effect on the resistivity and the melting temperature of the filler metal. But with the addition of Ce, the spreadability is significantly improved, the microstructure is refined obviously. It has been found that Ce can improve the shear strength of Cu/Al joint notably. When the content of Ce is 0.05%, the spread area of filler metal on Al and Cu substrates reached maximum values, respectively, which are 21.4% and 11.6% higher than those of Zn-22Al alloy respectively. Moreover, the shear strength of Cu/Al joint brazed with Zn-22Al-0.05Ce reaches the peak value of 91.3 MPa, which is improved by 30.3% compared with the joint brazed with Zn-22Al alloy. However, with the addition of excessive amount of Ce, some brittle Ce-bearing phases appear in the microstructure and their sizes increase, and the spreadability of filler metal and shear strength of Cu/Al joint deteriorate significantly.

cantly.

Key words: rare earth Ce; Zn-Al filler metal; spreadability; microstructure; mechanical properties

Microstructure and mechanical properties of MIG welded joint of laser melting deposited TA15 titanium alloy

DU Borui, TIAN Xiangjun, WANG Huaming (School of Material Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China). pp 65–68

Abstract: Laser melting deposited (LMD) TA15 and rolled TA15 were welded by argon arc welding. The microstructure and phase constitution of the welded joint were studied by optical microscopy and scanning electron microscopy. The microhardness and mechanical properties of the welded joint were tested. The results indicate that the weld zone (WZ) mainly consists of columnar crystals with thick lamellar structure which epitaxially grow from the substrates. The grains in heat affected zone (HAZ) of rolled TA15 grow seriously because of its sensitivity to heat. The columnar grains in HAZ near weld zone of LMD TA15 turn into equiaxial grains. The microhardness of HAZ of LMD TA15 is the highest, while the WZ and HAZ of rolled TA15 is the lowest. The tensile strength of the welded joint is lower than that of both base metals, but the plasticity corresponds to the rolled TA15. Fracture position locates in the HAZ of rolled TA15.

Key words: titanium alloy; laser melting deposition; argon-arc welding; microstructure; mechanical properties

Fatigue life prediction of transverse cross welded joint based on different S – N curve

FAN Wenxue^{1,2}, CHEN Furong¹, XIE Ruijun¹, GAO Jian¹ (1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. School of Mining Institute, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China). pp 69–72

Abstract: Three kinds of S – N curves including experimental S – N curve, experience S – N curve and standard S – N curve were established by MSC. Fatigue software. The effects of residual stress, average stress and joint shape were considered. And these curves were revised according to the related criterion and used to predict the fatigue life of Q235B cross-shaped welded joint. The results show that, the fatigue damage locations of welded joint is consistent with that of experiment by S – N curve method based on MSC. Fatigue. The deviation is 7.9%–28% between the prediction values of experiment S – N curve and that of standard S – N curve. The deviation is 3.3%–19% between the prediction values of experiment S – N curve and that of experience S – N curve. The prediction values of experience S – N curve are higher than that of experiment S – N curve and that of standard S – N curve is more conservative.

Key words: cross welded joint; fatigue life; finite element analysis; S – N curve

Filler wire melting dynamics during laser beam welding with filler wire

LIU Hongbing¹, TAO Wang^{2,3}, CHEN Jie¹, YANG Zhibin², CHEN Lei¹, ZHAN Xiaohong¹, LI Liquan² (1.