

# 夹杂物对 Ag-Cu-Zn 钎料凝固组织和性能的影响

樊江磊<sup>1</sup>, 龙伟民<sup>2</sup>, 王星星<sup>2</sup>, 郭艳红<sup>2</sup>, 张冠星<sup>2</sup>

(1. 郑州轻工业学院 机电工程学院, 郑州 450002;  
2. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州 450001)

**摘要:** 分析了夹杂物对 Ag-Cu-Zn 基钎料 BAg40CuZn (Mn, Ni, Co) 组织与性能的影响。在大气条件下熔炼, BAg40CuZn 钎料中的 Mn, Co 元素易形成  $Mn_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $MnN$  等夹杂物。由于氧化物和氮化物的硬度高于钎料基体的硬度,且自身的变形能力差,降低了钎料的塑性变形能力。在塑性加工前期,拉拔力较大,变形过程中产生的挤压力使夹杂物发生碎裂,并沿拉伸变形方向分布。在塑性加工后期,拉拔力变小,在变形过程中产生的挤压力不足以使夹杂物发生碎裂,造成局部应力增大,当其超过钎料基体的抗拉强度后,在夹杂物周围形成裂纹源并扩展,导致钎料在变形过程中发生断裂。

**关键词:** 银基钎料; 夹杂物; 凝固组织; 力学性能

**中图分类号:** TG 425    **文献标识码:** A    **文章编号:** 0253-360X(2015)05-0001-04

## 0 序 言

Ag-Cu-Zn 三元合金是具有代表性的银基钎料之一,这类钎料除了具有银基钎料的特点外,还具有较高的接头强度和能承受振动载荷等特点,其应用十分广泛<sup>[1]</sup>。随着科学技术的发展,工程应用中对钎料性能的要求越来越高,传统的 Ag-Cu-Zn 钎料已不能满足需求<sup>[2-4]</sup>。研究发现通过添加合金元素,能够提高 Ag-Cu-Zn 钎料的性能,满足工业生产的需求<sup>[4-9]</sup>。BAg40CuZn (Mn, Ni, Co) (简称 BAg40CuZn) 钎料是 Ag-Cu-Zn 基钎料,通过添加 Mn, Ni, Co 等合金元素,提高钎料的强度,改善其流动性和润湿能力,减少硬质合金的脱钴现象。

BAg40CuZn 钎料在拔丝变形过程中容易发生断裂,但引起钎料断裂的原因尚不清楚。另外,国内生产的 Ag-Cu-Zn 基钎料在金属杂质元素和氮、氧含量方面普遍高于国外同类产品<sup>[10]</sup>。在钎料熔炼过程中,过量的氧和氮会与合金元素反应,形成氧化物、氮化物等非金属氧化物,这些夹杂物的存在不仅会改变钎料的凝固组织,而且影响钎料的性能。但是,目前有关夹杂物对银基钎料组织和性能影响机理的研究还很少。因此,文中分析了熔炼过程形成的夹杂物对 BAg40CuZn 钎料组织和性能的影响,探讨了夹杂物在钎料拉伸变形过程中发生碎裂的条件和机制。

## 1 试验方法

BAg40CuZn 钎料的名义成分 Ag40-Cu30-Zn20-(Mn, Ni, Co)。熔炼原料为银,铜,锌,锰纯金属和 CuNi, CuCo 中间合金。熔炼试验在中频感应熔炼炉中进行,采用高纯石墨坩埚熔炼。熔炼温度为 900 ℃,熔完后浇铸于金属铸型中。

获得铸锭后,用线切割加工成小试样,经打磨、抛光后,用  $FeCl_2 + HNO_3$  溶液腐蚀,采用光学显微镜和扫描电镜(SEM)观察显微组织。试样中的 N, O 元素含量在 LECO-NHO 分析仪上进行。物相检测在 Panalytical X'Pert PRO 型 XRD 衍射仪上进行。

显微硬度(HV)在维氏硬度仪上进行测试,加载力为 2 N,加载时间为 10 s。每个试样测量 15 次,取平均值。

## 2 试验结果

### 2.1 凝固组织

图 1 给出了在大气条件下熔炼 BAg40CuZn 钎料的铸态组织,可以看出,组织中存在一些黑色相(图 1a)和具有灰、黑两种颜色的相,如图 1a 中箭头所示。图 1b 给出了钎料的 SEM 显微组织,黑色相为夹杂物。通过氮氢氧测试仪分析,测得试样中的氧含量为 0.060%,氮含量为 0.019%。说明在大气条件下,钎料中的合金元素易于与氧、氮发生反应形成化合物。

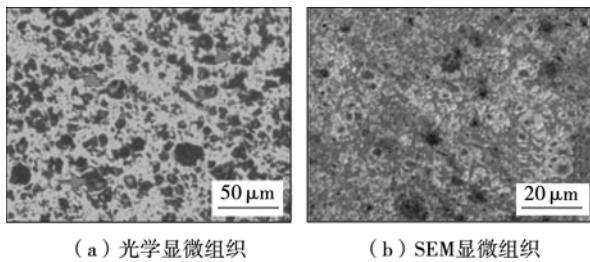


图1 BAg40CuZn 钎料的铸态组织

Fig. 1 Optical (a) and SEM microstructure (b) of as cast BAg40CuZn filler metal

图2给出了BAg40CuZn 铸态试样的XRD谱。从图2中可以看出,合金主要由银基固溶体和CuZn相组成。同时还存在氧化物-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 以及氮化物-MnN。

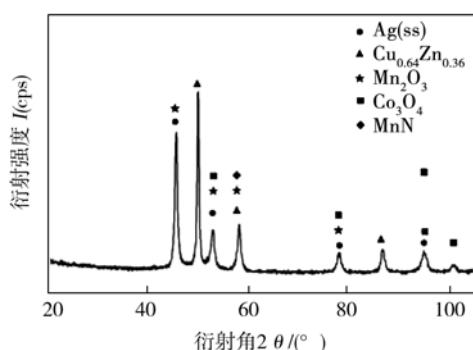


图2 BAg40CuZn 钎料铸态试样的XRD谱

Fig. 2 XRD spectra of as cast BAg40CuZn filler metal

图3给出了BAg40CuZn 钎料铸态组织的扫描电镜照片,在低倍组织照片中可以看到一些尺寸较大的球状黑色物质(图3a),在高倍组织照片中可以看到一些较小的黑色物质镶嵌在基体中(图3b)。为了分析黑色物质的成分,在扫描电镜中用EDS分析了这些相的成分,如表1所示。球状的黑色物质O,Mn,Co含量较高,镶嵌在基体中的黑色物质N,Mn元素的含量较高,根据试样的XRD谱,可以确定,球状的黑色物质是Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的混合物,另

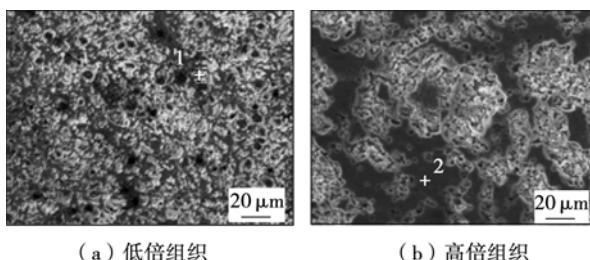


图3 BAg40CuZn 钎料SEM显微组织

Fig. 3 SEM microstructure of BAg40CuZn filler metal

表1 EDS能谱分析结果(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions analyzed EDS

编号	O	N	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
1	48.30	4.31	17.40	23.50	0.38	1.81	2.02	2.28
2	0.92	44.24	41.73	0.23	0.92	3.62	2.88	5.46

一种则为MnN。

## 2.2 夹杂物对BAg40CuZn 钎料显微硬度的影响

图4给出了不同相的显微硬度。插图是典型的维氏硬度压痕照片。可以看出,氧化物和氮化物的硬度高于基体。这两种元素的含量越高,组织中氧化物和氮化物越多,试样的硬度也越高。

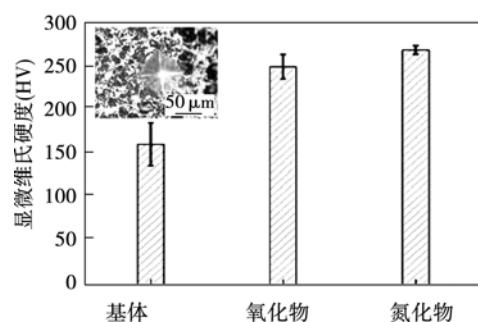


图4 夹杂物对BAg40CuZn 钎料显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of inclusions on hardness of BAg40CuZn filler metals

## 2.3 夹杂物对BAg40CuZn 钎料塑性加工能力影响

图5给出了BAg40CuZn 钎料塑性变形后的组织。可以看出,凝固组织沿着变形方向形成流纹,黑色夹杂物沿变形方向拉长。图6给出了变形后的夹杂物的形貌,尺寸较大的夹杂物在挤压压力的作用下发生碎裂。

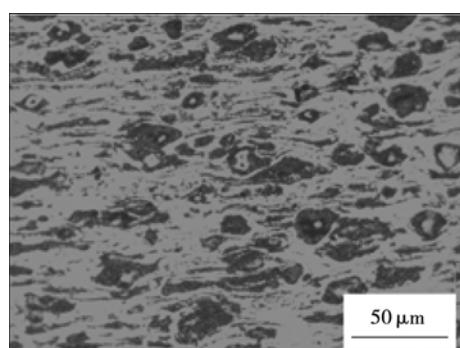


图5 塑性变形后的BAg40CuZn 钎料组织

Fig. 5 Microstructure of BAg40CuZn after plastic deformation

BAg40CuZn 钎料以Ag-Cu-Zn为主,含有少量的Mn,Ni,Co元素。在熔炼过程中形成了硬而脆的氧化物、氮化物等夹杂物。夹杂物在钎料变形过程中

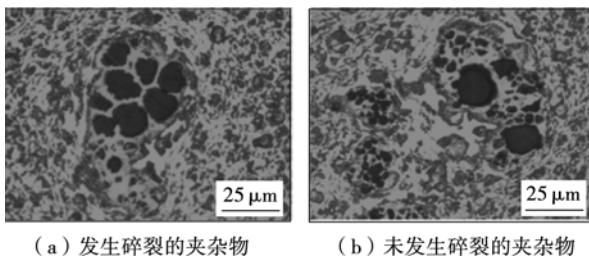


图6 塑性变形过程中夹杂形貌的变化

Fig. 6 Morphologies of inclusion

逐渐碎裂,其变化过程如图7所示。当钎料在拉应力的作用下开始发生塑性变形,直径减小,基体组织中的夹杂物开始受到挤压作用,如图7a所示。钎料进一步变形,夹杂物受到的挤压作用增大,大于夹杂物的屈服极限后,夹杂物碎裂,如图7b所示。继续增大变形量,破碎后的夹杂物进一步碎裂,并沿着拉伸方向分散,如图7c所示。当夹杂物碎裂到一定程度后,即使继续增加变形量,夹杂物的尺寸也不会发生变化,而只能相应的增加其分散程度,如图7d所示。

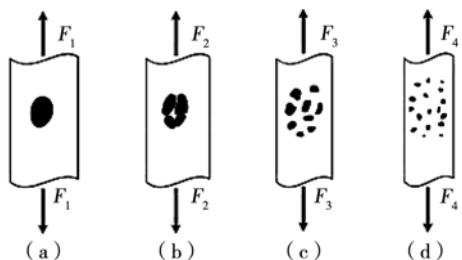


图7 黑色夹杂物在塑性变形过程中形貌的变化示意图

Fig. 7 Diagram of morphology evolution of inclusions during plastic deformation

在塑性变形过程中,一部分夹杂物与基体不能协调变形,则会在夹杂物周围形成裂纹源,如图8所示。

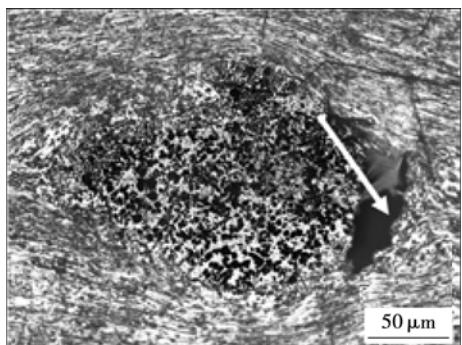


图8 变形过程中夹杂物与基体分离形成的裂纹(箭头所示)

Fig. 8 Crack source forms around inclusion as indicated by arrows

示,变形过程中,夹杂物与基体分离形成裂纹。

在塑性变形过程中,形成裂纹源的示意图如图9所示。试样直径逐渐缩小,但处于其中的夹杂物则不发生碎裂,如图9a所示。起始阶段,夹杂物对受力面积的影响较小,钎料能够继续变形而不发生破坏,如图9b所示。当钎料直径进一步减小后,夹杂物的尺寸能够显著影响受力面积,试样所受的拉应力增大,逐渐超过其抗拉强度,引起裂纹的产生,如图9c所示。进一步增加变形量,将加速裂纹扩展,导致试样断裂,如图9d所示。

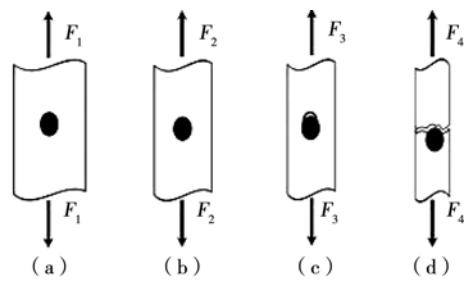


图9 塑性变形过程夹杂物引起试样断裂示意图

Fig. 9 Diagram of fracture process caused by inclusions during plastic deformation

#### 2.4 夹杂物引起钎料塑性变形过程断裂机理分析

假设钎料在拉拔变形过程中主要受到拉拔力 $F$ 和拔丝模挤压压力 $P$ 的作用,如图10所示。若拔丝模的斜度为 $\theta$ ,则拔丝模的挤压压力 $P$ 可以分解为平行于拔丝方向的力 $F_D = P\sin\theta$ 和垂直于拔丝方向的力 $F_N = P\cos\theta$ ,如图11所示。如果忽略摩擦力的影响,钎料匀速运动时,拉拔力为

$$F = F_D = P\sin\theta \quad (1)$$

则钎料径向所受的挤压压力 $F_N$ 为

$$F_N = P\cos\theta = F\cos\theta/\sin\theta \quad (2)$$

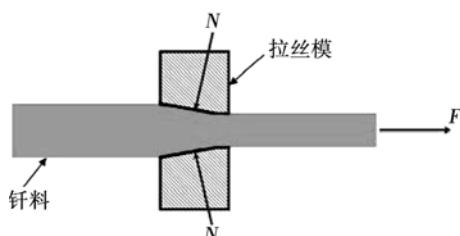


图10 钎料拉拔变形过程示意图

Fig. 10 Diagram of wire drawing process of filler metal

假设夹杂物发生碎裂所需的力为 $F_B$ ,则夹杂物发生碎裂的临界条件为 $F_N = F_B$ ,即

$$F_N = F\cos\theta/\sin\theta = F_B \quad (3)$$

故,在 $F_N > F_B$ 时,夹杂物发生碎裂,判别式为

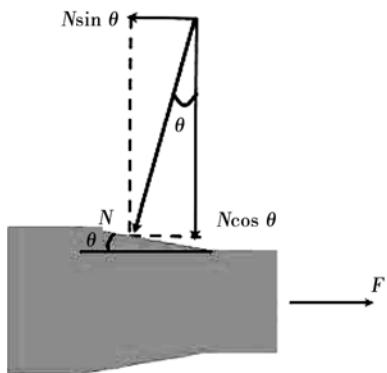


图 11 钎料拉拔变形过程受力分析

Fig. 11 Force analysis of filler metal

$$F_N = F_B \operatorname{tg} \theta \geq F_B \quad (4)$$

如果,在  $F_N < F_B$  时,则夹杂物不发生碎裂.

在拉伸过程中,试样所承受的拉应力可以通过下式获得<sup>[11]</sup>

$$\delta = F/A_0 \quad (5)$$

式中: $F$  为加载力; $A_0$  为受力面积. 假设夹杂物的横截面积为  $A_1$ , 则钎料所受实际应力为

$$\sigma_p = F/(A_0 - A_1) \quad (6)$$

因此,引起钎料断裂的临界条件为

$$\sigma_p = R_m \quad (7)$$

式中: $R_m$  为钎料的抗拉强度. 由上式可知,引起钎料断裂的夹杂物最小截面积为

$$A_{lmin} = A_0 - F/R_m \quad (8)$$

当  $A_1 < A_{lmin}$  时,  $\sigma_p < R_m$ , 钎料不发生断裂, 可以进一步变形; 当  $A_1 > A_{lmin}$  时,  $\sigma_p > R_m$ , 钎料将发生断裂. 因此,要避免 BAg40CuZn 钎料在拉伸过程中发生断裂,需要降低夹杂物数量或减小夹杂物尺寸.

### 3 结 论

(1) 在大气条件下熔炼, BAg40CuZn(Mn, Ni, Co)钎料中易形成  $Mn_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $MnN$  等夹杂物.

(2) 钎料中的氧化物和氮化物的硬度高于 BAg40CuZn 钎料基体的硬度,不能与基体协同变形,降低了基体的塑性变形能力.

(3) 夹杂物在拉拔变形过程中碎裂的条件是: $F > F_B \operatorname{tg} \theta$ . 在夹杂物不发生碎裂的情况下,夹杂物的截面积要小于临界值  $A_{lmin}$  ( $A_{lmin} = A_0 - F/R_m$ ), 否则将引起钎料断裂,导致加工过程中断.

### 参考文献:

- [1] 卢方焱,薛松柏,张亮,等. Ag-Cu-Zn系钎料的研究现状及发展趋势[J]. 焊接, 2008(10): 13-19.

Lu Fangyan, Xue Songbai, Zhang Liang, et al. Research status and prospect of Ag-Cu-Zn series brazing filler metals[J]. Welding & Joining, 2008(10): 13-19.

- [2] 杨静,李长香,朱金霞,等. Ag95CuNiLi钎料钎焊钛合金与不锈钢异种金属的性能分析 I. 钎料腐蚀性能[J]. 焊接学报, 2003, 24(6): 60-62.

Yang Jing, Li Changxiang, Zhu Jinxia, et al. Properties of Ag95CuNi filler metal brazing titanium alloy and stainless steel I: Corrosion of filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(6): 60-62.

- [3] 杨静,王飞,朱金霞,等. Ag95CuNiLi钎料钎焊钛合金与不锈钢异种金属的性能分析 II. 钎焊性分析[J]. 焊接学报, 2004(1): 48-51.

Yang Jing, Wang Fei, Zhu Jinxia, et al. Properties of Ag95CuNi filler metal brazing titanium alloy and stainless steel II: Analysis of brazing properties[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004(1): 48-51.

- [4] 何鹏,曹健,徐富家,等. Ag-28Cu钎焊 TA2/BT20 接头组织分析[J]. 焊接学报, 2009, 30(12): 9-12.

He Peng, Cao Jian, Xu Jiafu, et al. Structure of brazed joints of TA2/BT20 with Ag-28Cu filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(12): 9-12.

- [5] 雷敏,张丽霞,李宏伟,等. Zn元素含量对AgCuZn钎料在TiC金属陶瓷表面润湿性的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(7): 41-44.

Lei Min, Zhang Lixia, Li Hongwei, et al. Influence of Zn content on wettability of TiC cermet by AgCuZn alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(7): 41-44.

- [6] 李卓然,矫宁,冯吉才,等. 合金元素对AgCuZn系钎料合金组织与性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(3): 65-68. Li Zhuoran, Jiao Ni, Feng Jicai, et al. Effect of alloying elements on microstructure and property of AgCuZnSn brazing alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(3): 65-68.

- [7] 韩宪鹏,薛松柏,顾立勇,等. 镓对Ag-Cu-Zn钎料组织和力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(2): 45-48.

Han Xianpeng, Xue Songbai, Gu Liyong, et al. Effect of gallium on microstructure and mechanical properties of Ag-Cu-Zn filler metals[J]. Transactions of the China Welding Institution. 2008, 29(2): 45-48.

- [8] 赖忠民,王俭辛,卢方焱. 稀土铈对Ag30CuZnSn-3Ga-2In钎料显微组织的影响[J]. 焊接学报, 2011, 32(1): 9-12.

Lai Zhongmin, Wang Jianxin, Lu Fangyan. Effect of rare earth Ce on microstructure of Ag30CuZnSn-3Ga-2In[J]. Transactions of the China Welding Institution. 2011, 32(1): 9-12.

- [9] 李卓然,刘彬,冯吉才. 镍对Ag20CuZnSnP钎料铺展润湿性和接头抗剪强度的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(9): 19-22.

Li Zhuoran, Liu Bin, Feng Jicai. Effect of Ni on wettability and shear strength of joints of Ag20CuZnSnP filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(9): 19-22.

- [10] 龙伟民. 国内硬钎焊材料的发展与技术展望[C]// 第十九届全国钎焊及特种连接技术交流会. 长沙, 2012: 8-13.

龙伟民. 国内硬钎焊材料的发展与技术展望[C]// 第十九届全国钎焊及特种连接技术交流会. 长沙, 2012: 8-13.

- [11] 那顺桑,李杰,艾立群. 金属材料力学性能[M]. 北京:冶金工业出版社, 2011.

**作者简介:** 樊江磊,男,1983年出生,博士,讲师. 主要从事新型金属材料与凝固技术方面的研究. 发表论文14篇. Email:JLFan2011@163.com