

夹杂物对 Ag-Cu-Zn 钎料凝固组织和性能的影响

樊江磊¹, 龙伟民², 王星星², 郭艳红², 张冠星²

(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 BAg40CuZn 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^[1]. 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^[2-4]. 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^[4-9]. 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, 减少硬质合金的脱钎现象.

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^[10]. 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 °C, 熔完后浇铸于金属铸型中.

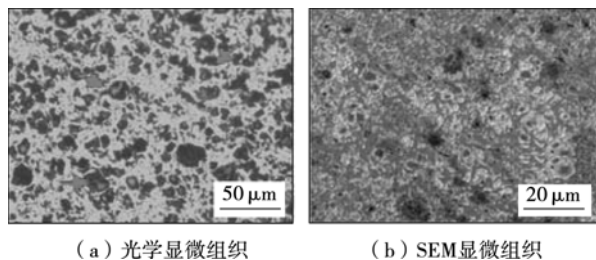
获得铸锭后, 用线切割加工成小试样, 经打磨、抛光后, 用 $FeCl_2 + HNO_3$ 溶液腐蚀, 采用光学显微镜和扫描电镜 (SEM) 观察显微组织. 试样中的 N, O 元素含量在 LECO-NHO 分析仪上进行. 物相检测在 Panalytical X'Pert PRO 型 XRD 衍射仪型上进行.

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.



(a) 光学显微组织

(b) SEM显微组织

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_2O_3 和 Co_3O_4 ,以及氮化物-MnN。

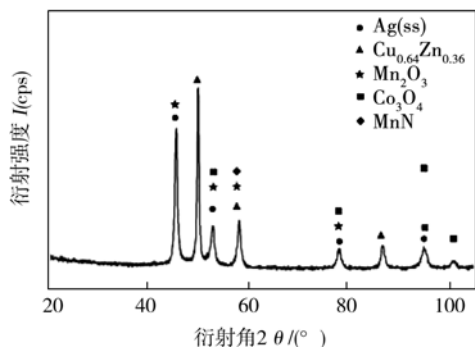
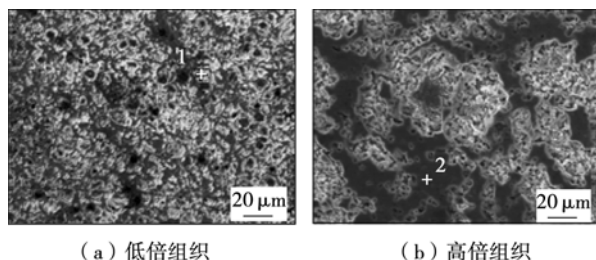


图 2 BAg40CuZn 钎料铸态试样的 XRD 谱

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_2O_3 和 Co_3O_4 的混合物,另



(a) 低倍组织

(b) 高倍组织

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。

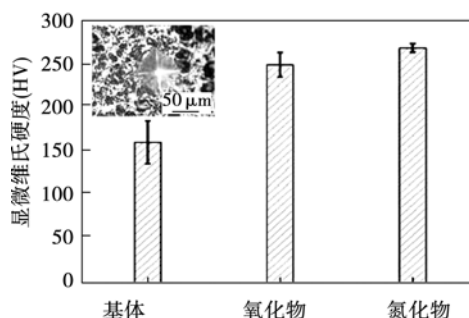


图 4 夹杂物对 BAg40CuZn 钎料显微硬度的影响

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。

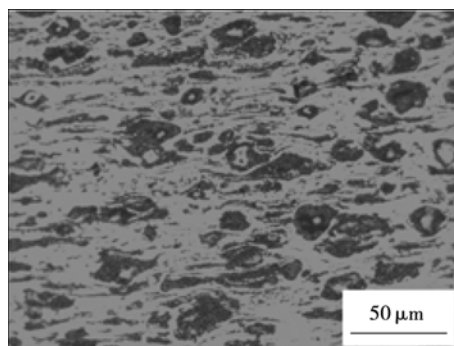


图 5 塑性变形后的 BAg40CuZn 钎料组织

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

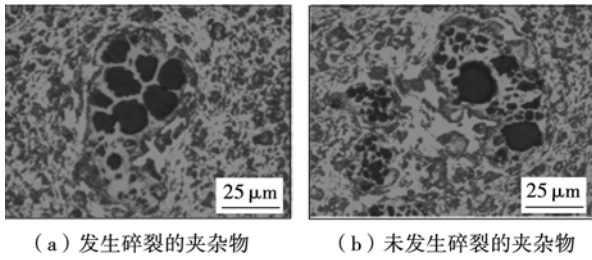


图6 塑性变形过程中夹杂形貌的变化
Fig. 6 Morphologies of inclusion

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力的作用,如图7a所示。钎料进一步变形,夹杂物受到的挤压力增大,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。

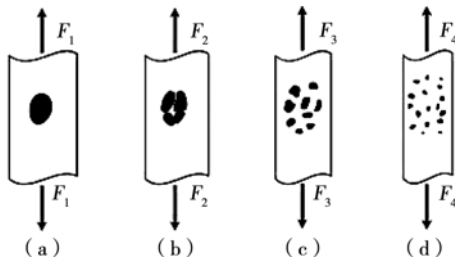


图7 黑色夹杂物在塑性变形过程中形貌的变化示意图
Fig. 7 Diagram of morphology evolution of inclusions during plastic deformation

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。

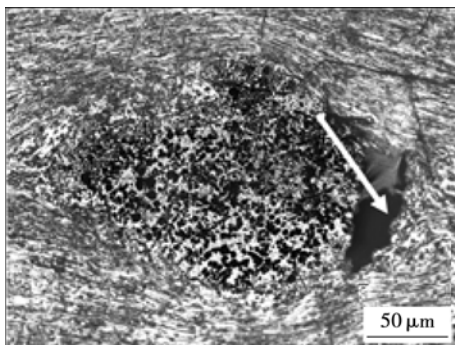


图8 变形过程中夹杂物与基体分离形成的裂纹(箭头所示)
Fig. 8 Crack source forms around inclusion as indicated by arrows

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。

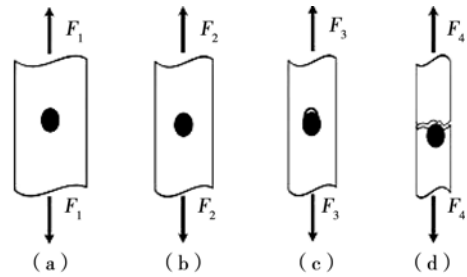


图9 塑性变形过程夹杂物引起试样断裂示意图
Fig. 9 Diagram of fracture process caused by inclusions during plastic deformation

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 和拔丝模挤压力 P 的作用,如图10所示。若拔丝模的斜度为 θ ,则拔丝模的挤压力 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

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

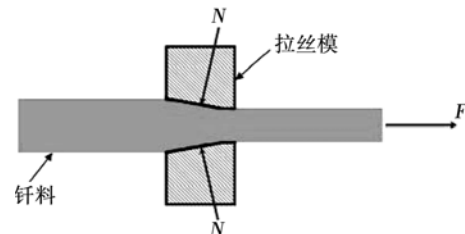


图10 钎料拉拔变形过程示意图
Fig. 10 Diagram of wire drawing process of filler metal

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

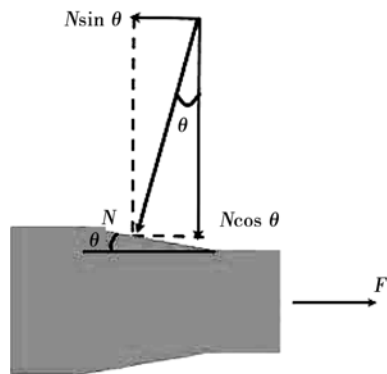


图 11 钎料拉拔变形过程受力分析

Fig. 11 Force analysis of filler metal

$$F_N = F_B \tan \theta \geq F_B \quad (4)$$

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^[11]

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

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

$$A_{1\min} = A_0 - F/R_m \quad (8)$$

当 $A_1 < A_{1\min}$ 时, $\sigma_p < R_m$,钎料不发生断裂,可以进一步变形;当 $A_1 > A_{1\min}$ 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: $F > F_B \tan \theta$ 。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 $A_{1\min}$ ($A_{1\min} = A_0 - F/R_m$),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 Ag95CuNiLi 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 Ag95CuNiLi 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 AgVuzn 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 Ag20CuZnP 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.
- [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