

铟对低银 Ag-Cu-Zn 钎料显微组织和性能的影响

马超力¹, 薛松柏¹, 张涛¹, 蒋俊懿², 龙伟民³, 张冠星³, 张青科³, 何鹏⁴

(1. 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016)

(2. 金华市双环钎焊材料有限公司, 浙江 金华 321000)

(3. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

(4. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 研究了低银 Ag-Cu-Zn 钎料 ($\omega_{Ag} \leq 20\%$) 的熔化特性、铺展性能、钎料显微组织。以黄铜/304 不锈钢作为母材, 采用火焰钎焊方法, 进行了搭接钎焊试验。结果表明, 低银 Ag-Cu-Zn 钎料显微组织主要由铜基固溶体、银基固溶体、CuZn 化合物相构成。In 的添加降低了 Ag-Cu-Zn 钎料的固、液相线温度, 改善了钎料润湿性能; 添加 In 的低银 Ag-Cu-Zn 钎料在凝固过程中析出富 In 的银基固溶体, 起到了固溶强化的效果, 改善了钎焊接头的显微组织, 从而提高了钎缝接头的力学性能。使用 17AgCuZn-1In 火焰钎焊黄铜/304 不锈钢, 钎焊接头成形美观、组织致密、无缺陷存在, 综合性能与含银量为 25% 的 BAg25CuZnSn 银钎料的性能相当, 节银效果显著。

关键词: 低银钎料; 熔化特性; 金相组织; 力学性能

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2565-06

银钎料的熔点适中, 工艺性能好, 并且具有良好的强度、韧性、导电性、导热性和耐腐蚀性能^[1], 被广泛地应用于家用电器、发电机、电器电子、眼镜架制造、电动工具等行业中^[2]。在银钎料中, 以 BAg40CuZnCd 为代表的含镉银基钎料, 其钎焊温度低, 钎焊工艺性能优异, 既能够钎焊铜及铜合金, 又能钎焊钢、不锈钢及异种金属, 所获得的钎焊接头性能优良^[3]。但是因为镉具有相当大的毒性, 欧盟、美国等国已经明令限制电子电器设备中使用包括 Cd 在内的 6 项有害物质, 中国在 2005 年制定了《电子信息产品污染控制管理办法》, 明确限制 6 种有毒有害物质 (包括铅、镉、汞、六价铬等) 在电子产品中的使用, 目前已经正式施行^[4-6]。同时, 据不完全统计, 仅家电制造国内每年需要消耗银基钎料 300 t, 建筑材料加工工具国内每年需要消耗银基钎料 350 t。然而, 由于银是稀贵金属, 所以使用高银钎料的成本较高, 因此人们一直希望能找到合适的低银钎料 (用其它元素代替银基钎料中的部分银以降低银含量的钎料) 或无银钎料^[7], 以降低生产成本。在不含镉元素的前提下, 进一步降低银基钎料中银的含量, 并且使低银钎料的性能尽可能的满足需求, 研发高性能环保的低银钎料已经势在必行。为了降低 AgCuZn 三元合金的熔化温度, 缩小熔化温度

区间, 改善钎焊工艺性, 可在此基础上添加 Sn、Ga、In 等元素^[8,9]。已知的 AgCuZnSn 系钎料 Ag 含量最低为 25%^[10], 本研究配制 7 种不同成分的低银钎料 ($\omega_{Ag} \leq 20\%$), 并且进行黄铜和 304 不锈钢的异种金属钎焊, 通过测试钎料的固液相线温度、铺展面积、钎焊接头的抗剪强度, 从而研究 In 元素的添加对低银钎料的显微组织和性能的影响, 选用 GB/T10046-2008《银钎料》中牌号为 B25AgCuZnSn 钎料作为对比试样。

1 实验

试验用钎料成分如表 1 所示, 原材料使用纯度为 99.99% 的 Cu、Ag、Zn、In 和 Sn。熔炼时首先加入 Cu、Ag, 加热至金属发红时加入 Zn, 待金属全部熔化后, 将中频炉的频率调低至 10 kW, 加入 Sn 和 In, 充分搅拌合金溶液, 为了减少 In 的损耗, 使用铜箔包覆 In 加入合金溶液中。熔炼过程中表面使用覆盖剂从而减少原材料的损耗, 出炉时继续搅拌捞渣, 进行浇注, 通过对铸锭的挤压、拉拔、矫直等多道加工, 最后制成直径 1.8 mm 的焊丝。

采用 DTA (differential thermal analysis) 技术分析低银钎料的固液相线温度, 其中样品重量为 20 mg, 试验分析过程中使用氮气保护, 试验升温速率为 10 °C/min。

收稿日期: 2016-09-07

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目; 江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 马超力, 男, 1989 年生, 博士生, 南京航空航天大学, 江苏 南京 210016, 电话: 025-84896070, E-mail: machaoli006@163.com

表 1 钎料合金成分

Table 1 Chemical composition of filler metals (ω/%)						
Metal No.	Ag	Cu	Zn	Sn	In	Si
1	14	Bal.	35.44	2	0	0.05
2	16	Bal.	34.60	2	0	0.05
3	18	Bal.	34.26	2	0	0.05
4	17	Bal.	34.19	0	0.5	0.05
5	17	Bal.	33.18	0	1	0.05
6	17	Bal.	32.70	0	1.5	0.05
7	20	Bal.	32.39	2	0	0.05
8	25	Bal.	32.15	2	0	0.05

钎料润湿实验按照国家标准 GB/T 11364-2008《钎料润湿性试验方法》进行,母材选用 H62 黄铜板和 304 不锈钢板,试件尺寸为 40 mm×40 mm×3 mm。实验前先用 600 号 SiC 砂纸打磨,保证表面光洁、平整,然后用丙酮溶液超声波清洗,去除试件表面的油污,晒干,备用。钎料润湿试验温度为: 850 °C,保温时间 50 s,使用钎剂牌号为 FB102,试验完成待试件冷却后清洗干净,将铺展钎料扫入电脑中,用 Image Plus 软件计算钎料的铺展面积。

钎焊接头示意图如图 1 所示,钎焊试件尺寸为 100 mm×25 mm×2 mm,母材为 H62 黄铜板、304 不锈钢,搭接宽度为 2 mm。钎焊方法为氧乙炔火焰焊接,钎焊接头力学性能试验按国家标准 GB/T 11363-2008《钎焊接头强度试验方法》进行,使用型号为 SANS-CMT5105 型万能拉伸试验机来测试钎焊接头的力学性能,为了保证数据的准确性,每一种钎料接头均测试 3 个试样,然后取平均值。

分别在钎焊接头上线切割制取金相试样,使用 (NH₄)₂S₂O₈ (15 g)+ H₂O (100 mL) 配制的腐蚀液腐蚀后,在 LEICA DMILM 金相显微镜上进行观察,采用 Sirion200 扫描电镜观察样品的微观组织,并用 SEM 上附带的能谱仪分析金相组织中各点的成分。

2 结果与讨论

2.1 低银 Ag-Cu-Zn 钎料的熔化特性

钎料的熔化温度如图 2 所示,随着 Ag 含量的增

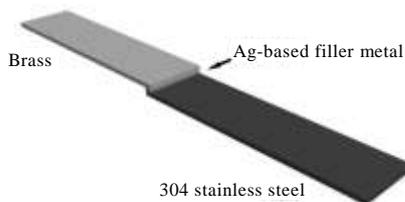


图 1 钎焊接头示意图

Fig.1 Schematic illustration of the lap joint

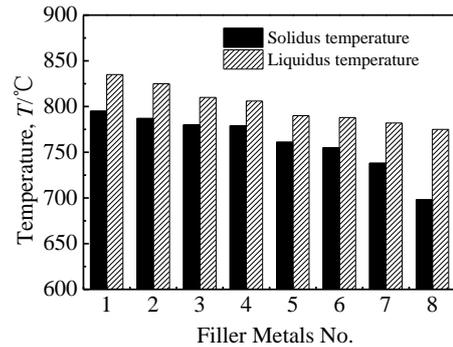


图 2 钎料的熔化温度

Fig.2 Melting point of the filler metals

加,钎料的固、液相线温度均有明显的下降。从图 2 可以看出 Ag 含量从 14% 增加到 20% 时,固相线下降了 57 °C;液相线下降了 43 °C。相同 Ag 含量时,随着 In 含量的增加,钎料的固液相线不断下降,含 1.5%In 的 6 号钎料的液相线温度低于 3 号钎料,固、液相线温度分别为: 755、788 °C,5 号钎料的熔化温度区间达到了最小的 29 °C。已有研究表明^[11],银基钎料的熔点随着 In 含量的增加不断降低,Sn 的熔点为 231.89 °C,In 的熔点只有 156.63 °C,熔点远低于 Ag、Cu、Zn 的熔点,并且 In 能够固溶于 AgCuZn 钎料中,固溶体的熔化温度一般在二元熔化温度之间^[8],所以添加 In 元素有助于银基钎料固、液相线温度的降低。钎料较低的熔化温度以及较小的熔化区间可以有效地避免钎焊过程中母材晶粒的粗化,提高钎焊接头的连接强度^[9],同时有助于提高钎料在母材表面的润湿性能。

2.2 银基钎料润湿性能分析

根据 GB/T 11364-2008《钎料润湿性试验方法》要求,测试低银钎料的在母材黄铜和 304 不锈钢上的铺展性能。钎料在 304 不锈钢板上的铺展试验结果如图 3 所示,可以看出,低银钎料在 304 不锈钢板形成了良好的润湿,铺展表面光滑,平整,无块状残留物。相比于黄铜,304 不锈钢含有合金元素 Cr、Mn、Ni,所以 304 不锈钢表面形成的氧化膜的组成更加复杂,比较难去除。所以银钎料在黄铜上的铺展面积大于在 304 不锈钢上的润湿面积。随着低银钎料中 Ag 含量的增大,低银钎料的固、液相线温度逐渐降低,铺展面积逐渐增大,当 Ag 含量增加到 20% 时,铺展面积扩大到了 137.01 mm²(不锈钢)和 429.74 mm²(黄铜)。在 Ag 含量相同的情况下,随着 In 含量的增加,钎料在母材上的铺展面积逐渐增大,当 In 含量为 1.5% 时,铺展面积的增长已经不明显。

值得注意的是,17AgCuZn-1In 和 25AgCuZnSn 钎

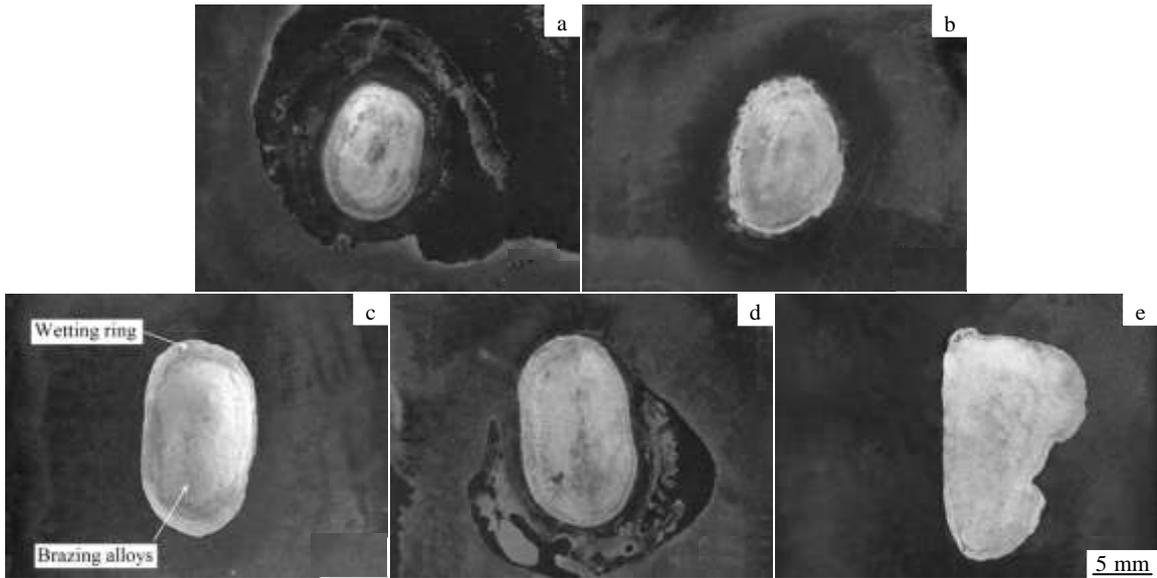


图 3 钎料的铺展实验结果

Fig.3 Results of wettability for the filler metals: (a) No.1, (b) No.2, (c) No.5, (d) No.7, and (e) No. 8

料在铺展实验中在钎料周围观察到“润湿环”现象。庄鸿寿^[12]认为，不论是高温钎焊还是低温钎焊过程，“润湿环”的出现都有利于钎料与母材间的润湿。其原因主要是在钎焊过程中，钎料中的某些合金元素以固态原子扩散方式沿母材晶界或毛细磨痕先于钎料快速扩散，优先铺展的部分发生了传质作用降低了钎料与母材间的表面张力，从而提高了钎料的润湿性，如图 4 所示。

2.3 低银 Ag-Cu-Zn 钎料焊缝的力学性能

钎焊接头抗剪强度如图 5 所示，随着 Ag 含量的增加，抗剪强度逐渐增大。7 号钎料的钎焊接头的抗剪强度达到 301.7 MPa，在 Ag 含量相同的情况下，随着 In 含量的增加，钎料钎焊接头的抗剪强度不断增大，5 号钎料的钎焊接头的抗剪强度达到 312.6 MPa，高于 7 号钎料钎焊接头的抗剪强度，接近 B25AgCu-

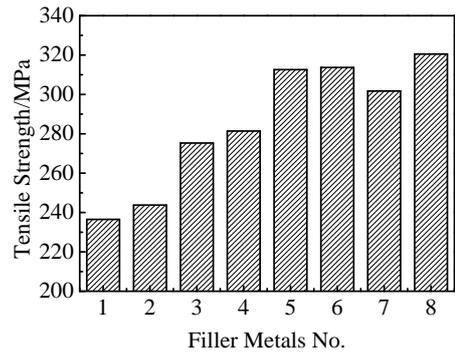


图 5 钎料钎焊接头抗剪强度

Fig.5 Tensile strength of brazing joints

ZnSn 钎焊接头抗剪强度。

In 元素能够固溶于银基固溶体和铜基固溶体中，In 和 Sn 主要固溶于银基固溶体中，少量固溶于铜基固溶体中。由于 In 的原子较大所以一般不会形成间隙式固溶体，In 在银基钎料中形成置换式固溶体。置换式固溶体中 In 原子的存在将使周围溶剂原子排列的规则在一定范围内受到干扰，引起弹性应变的点畸变，形成 Cottrell 气团，Cottrell 气团有钉扎位错或阻碍位错滑移的能力，从而使得焊缝强度增加。Sn, Ag, In 原子半径为：140, 144, 155 pm，根据固溶强化理论 Mott-Nabarro 理论说明 In 的加入比 Sn 得到更大的固溶强化增量^[13]。

$$\Delta\sigma=2\Delta\tau=2A\mu e^{3/4}C_s \tag{1}$$

其中： C_s 为置换式溶质原子含量； $\Delta\sigma$ 为溶质原子的固

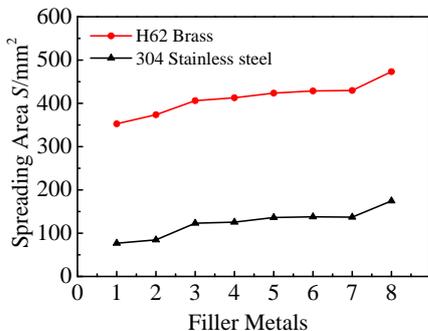


图 4 钎料的铺展性能

Fig.4 Spreading area of filler metals

溶强化增量; A 为材料常数 ($C_s=10^{-1}$ 时, $A=1$; $C_s=10^{-3}$ 时, $A=2$), ϵ 为错配度, 为溶剂原子半径与溶质原子半径差别的参数, μ 为晶体的泊松比。通过比较 In 与 Ag 的原子半径相差更大所以造成的点阵畸变更为严重, 钎料固溶强化效果更加明显, 这种强化效果的条件是适量 In 的添加, 过量 In 的添加会在钎料中产生脆性而会恶化焊缝接头的力学性能^[14]。

综合考虑钎料的熔化特性、铺展性能、钎焊接头力学性能以及钎料的经济性, 3、4、5、6 号 4 种钎料中, 5 号钎料的性能最为均衡, 因此, 选取 5 号试样做进一步的分析研究。图 6 为 1, 2, 5, 7 号钎料焊缝接头显微硬度的测试结果。焊缝的显微硬度大于母材黄铜的硬度, 低于 304 不锈钢的硬度, 随着 Ag 的增加焊缝组织的显微硬度整体上不断增大, 17AgCuZn-1In 钎焊接头的钎料组织显微硬度的平均值达到了 1630.3 MPa。

2.4 低银 Ag-Cu-Zn 钎料组织分析

图 7 为低银钎料的背散射电子像。钎料的显微组织随着 Ag 含量的增加和 In 的添加发生了显著的变化, 晶粒组织更加均匀、规则。已有研究表明^[1]: 1 号钎料的组织主要由 $\beta\text{-CuZn}$ 相和 $\beta'\text{-AgZn}$ (黑色部分) 相两部分构成, 晶内白色相是从 β 相中析出的 $\alpha\text{-Cu}$ 相, α 相以及 $\beta(\beta')$ 相分布的均匀且细小。表 2 为 2、5、7 号钎料组织的能谱分析结果。2 号钎料主要由灰色块状铜基固溶体和浅色银基固溶体组成, B 区域组织中 Sn 的含量大于 A 区域, 该区域为富 Sn 的银基固溶体。

根据能谱分析(表 2), 5 号钎料组织主要由 3 种相构成分别为铜基固溶体(D)、银基固溶体(E), 以及富含 In 的银基固溶体(C)。在钎料熔炼过程中, 当液态钎料开始凝固时, 初生 $\alpha\text{-Cu}$ 首先从凝固组织中析出, 随着温度的降低, 液相与初始 $\alpha\text{-Cu}$ 相发生反应生成 $\beta\text{-CuZn}$ 相, 继续降温, 液相中少量的 Cu 、 Zn 大部分的 In 会与 Ag 在凝固的过程中被排挤到晶界边沿从而形成了富 In 的银基固溶体(C), C 区域的 Ag 含量明显高于其他区域。5 号钎料的显微组织与 7 号钎料的显微组织形貌相似。7 号钎料主要由铜基固溶体、银基固溶体和以及 CuZn 化合物相构成, 同样 Sn 元素大部分固溶于银基固溶体中。

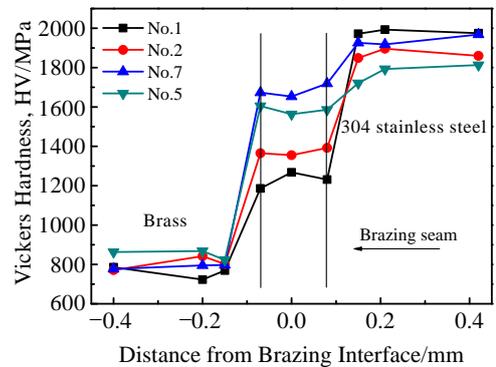


图 6 低银钎料焊缝的显微硬度

Fig.6 Microhardness of brazing seam

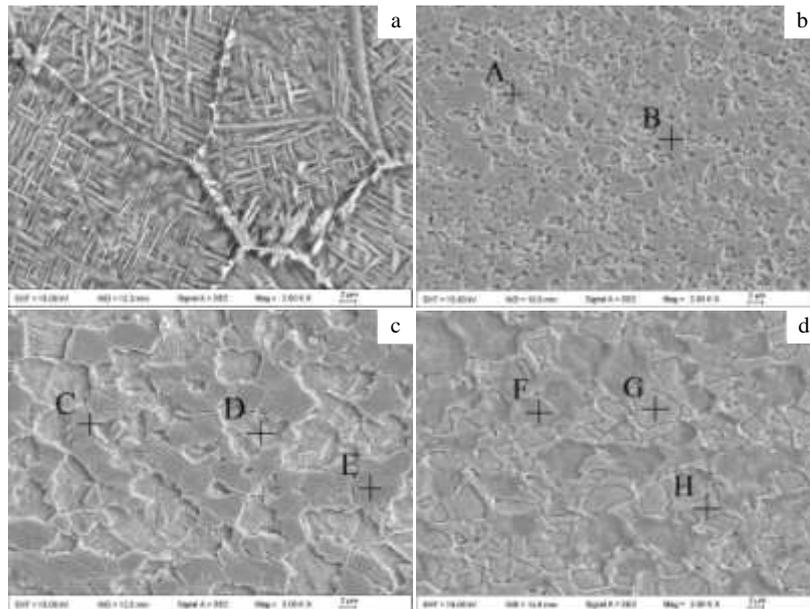


图 7 低银钎料显微组织 SEM-BSE 照片

Fig.7 SEM-BSE images of filler metals: (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 5, and (d) No. 7

表 2 能谱分析结果

Table 2 Chemical composition of the zones in Fig.7 ($\omega/\%$)

Zone	Ag	Cu	Zn	In	Sn
A	44.52	26.67	24.05	0	4.76
B	20.86	45.55	31.84	0	1.75
C	71.77	5.18	11.60	11.45	0
D	50.8	22.63	21.54	5.03	0
E	7.87	60.45	31.00	0.68	0
F	7.72	61.88	30.39	0	0
G	36.81	32.08	27.83	0	3.28
H	70.41	6.78	17.11	0	5.70

2.5 钎焊接头显微组织分析

图 8 是低银钎料钎焊接头的显微组织照片, 上层

为 304 不锈钢, 中间层为钎料组织, 下层为黄铜。如图所示低银钎料与 304 不锈钢之间没有金属间化合物生成, 钎料与黄铜之间发生了相互扩散, 14AgCuZnSn、16AgCuZnSn、20AgCuZnSn 钎料在凝固过程中初生 α -Cu 依附于母材黄铜的 α -Cu 相以柱状晶的形态向钎缝中生长, 其中一些过分长大的柱状晶严重影响了钎焊接头的力学性能。如图 8c 所示, 添加 1%In 后钎料与黄铜之间的在钎焊过程中反应得到了整齐均匀的以 CuZn 化合物为基的界面层, 钎料与黄铜两者结合紧密, 界面处没有粗大的组织生成, 钎料组织细密, 无气孔、裂纹等焊接缺陷。细密的组织, 均匀的界面层有助于提高钎焊接头的力学性能, 这与钎料焊接接头的抗剪强度测试的结果相符合。

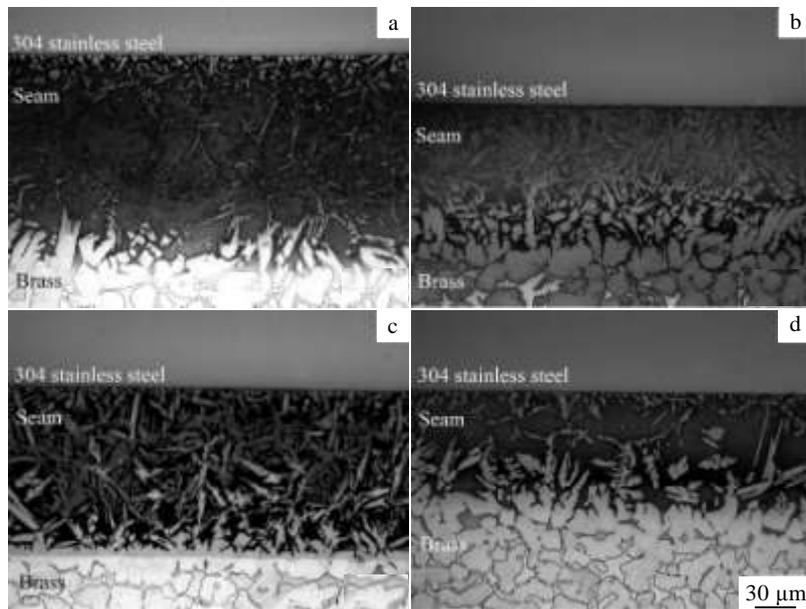


图 8 低银钎料焊缝显微组织照片

Fig.8 Microstructure of brazing seam: (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 5, and (d) No. 7

3 结 论

1) 在低银 Ag-Cu-Zn 钎料中, 随着 In 含量的增加, 钎料的固、液相线温度明显下降, 17AgCuZn-1.5In 钎料的固、液相线温度为 755、788 °C, 17AgCuZn-1In 钎料的固、液相线温度的区间达到最小值: 29 °C。钎料在母材上的铺展面积随着 In 含量的增加而不断增大;

2) 采用低银 Ag-Cu-Zn 钎料火焰钎焊黄铜与 304 不锈钢, 钎焊接头的抗剪强度随着 In 含量的增加而增大, 17AgCuZn-1In 钎料的焊接接头的抗剪强度达到 312.6 MPa, 焊缝的平均显微硬度值为: 1650.3 MPa, 相比于 Sn, In 的添加在低银钎料中起到了更好的固溶强化的效果, 在钎焊性能接近的情况下, 17AgCuZn-

1In 相比于 B25AgCuZnSn 银含量降低了 32%, 节银效果显著。

3) 低银 Ag-Cu-Zn 钎料显微组织主要是由铜基固溶体、银基固溶体以及以 CuZn 化合物相构成, 低银 Ag-Cu-Zn 钎料的显微组织随 In、Ag 的添加发生了明显的变化, Sn、In 主要固溶于银基固溶体中, In 的添加使得钎料在凝固过程中析出富 In 的银基固溶体, 起到了固溶强化的效果, 并且 17AgCuZn-1In 钎料与黄铜的界面层整齐均匀无粗大的组织生成, 因此, In 的添加提高了钎焊接头的力学性能。

参考文献 References

[1] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). *Brazing and*

- Soldering Manual*(钎焊手册)[M]. Beijing: China Machine Press, 2008: 91
- [2] Han Xianpeng(韩宪鹏), Xue Songbai(薛松柏), Lai Zhongmin(赖忠民) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2007(6): 19
- [3] Liu Bin(刘彬). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 1
- [4] Chen Xiaoyi(陈小怡), Li Shijian(李世建), He Jianming(何建敏). *Journal of International Trade*(国际贸易问题)[J], 2007, 1: 54
- [5] Wang Xingping(王星平), Lai Zhongmin(赖忠民), Xue Songbai(薛松柏) *et al. Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2009, 39(11): 1
- [6] Weise W, Wolfgang W, Voelcker A *et al. US Patent*, 531962[P], 1996
- [7] Wang Shiqing(王仕勤), Zhu Ping(朱平). *Welding Technology*(焊接技术)[J], 1996(3): 31
- [8] Gan Weiping(甘卫平), Chen Hui(陈慧), Yang Fuliang(杨伏良). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(3): 156
- [9] Lu Fangyan(卢方焱), Xue Songbai(薛松柏), Lai Zhongmin(赖忠民) *et al. Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2009, 30(1): 56
- [10] Zhao Jianchang(赵建昌), Lv Dengfeng(吕登峰), Long Weimin(龙伟民) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2016(5): 9
- [11] Xue Songbai(薛松柏), Qian Yiyu(钱乙余), Hu Xiaoping(胡晓萍). *Welding & Joining*(焊接)[J], 1998(11): 28
- [12] Zhuang Hongshou(庄鸿寿), Lugscheider. *High Temperature Braizng*(高温钎焊)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1989: 163
- [13] Department of Northeastern Institute(东北工学院金属教研室). *Nonferrous Alloys and Heat Treatment*(有色合金及热处理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980: 179
- [14] Lai Zhongmin(赖忠民). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011: 119

Influences of In on the Microstructure and Mechanical Properties of Low Silver Ag-Cu-Zn Filler Metal

Ma Chaoli¹, Xue Songbai¹, Zhang Tao¹, Jiang Junyi², Long Weimin³, Zhang Guanxing³, Zhang Qingke³, He Peng⁴

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(2. Jinhua Shuanghuan Brazing Alloys Co., Ltd, Jinhua 321000, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals & Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

(4. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Novel low silver based filler metals were developed used for brazing brass and 304 stainless steel. The microstructure of the low silver based filler metals was observed by scanning electron microscopy (SEM) and the wettability was also analyzed. The mechanical properties of lap joint were tested. The brass and stainless steel were brazed with flame method. The results indicate that the microstructure of the metal is composed of Cu base solid solution, Ag base solid solution and CuZn compound. In addition decreases the solidus and liquidus temperatures and improves the wettability of the low silver based filler metals. The tensile strength of joints increases with the addition of indium due to the solution strength effect. The joint of brass and 304 stainless steel by 17AgCuZn-1In exhibits good appearance and dense microstructure with no defects, and its performance is comparable with that of the joint brazed with the B25AgCuZnSn filler metal, suggesting a significant Ag-saving effect.

Key words: low silver filler metals; melting temperature; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Xue Songbai, Ph.D., Professor, College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, P. R. China, Tel: 0086-25-84896070, E-mail: xuesb@nuaa.edu.cn