

微量 In 对 AgCuZn 钎料组织和性能的影响

卢方焱<sup>1</sup>, 薛松柏<sup>1</sup>, 张 亮<sup>1</sup>, 赖忠民<sup>1,2</sup>, 顾立勇<sup>3</sup>, 顾文华<sup>3</sup>

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;  
2. 江苏科技大学 先进焊接技术省级重点实验室, 江苏 镇江 212003;  
3. 常熟市华银焊料有限公司, 江苏 常熟 215513)



卢方焱

摘 要: 研究了不同 In 含量银钎料的熔化温度、铺展性能、钎料显微组织以及钎缝力学性能的变化规律。以紫铜、黄铜为母材, 采用火焰钎焊方法, 用对接和搭接接头形式进行钎焊试验。结果表明, 在银钎料中添加微量 In 元素, 能够降低钎料的熔化温度, 改善钎料的铺展性能, 并显著改变钎料显微组织。对于黄铜对接来说, 钎焊接头的抗拉强度, 随银钎料中 In 含量的增加而呈抛物线方式增加; 除黄铜对接接头外, 其它形式的接头断裂位置均在母材上, 说明含 In 银钎料的力学性能优良。  
关键词: 银钎料; 熔化温度; 铺展性; 显微组织; 力学性能  
中图分类号: TG425 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2008)12-0085-04

0 序 言

银钎料是目前应用最广泛的一种硬钎料, 特别是含镉的银钎料, 具有比无镉银钎料更低的固液相线温度, 良好的力学性能和耐腐蚀性, 且加工性能优良, 在航天航空、家电、发电机制造等领域获得了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。但镉是有毒元素, 欧盟 RoHS 指令, 已明令禁止含镉的材料用于家电等领域, 并已于 2006 年 7 月 1 日实施。中国原信息产业部等七部委于 2006 年 2 月 28 日发布的“39 号部令”, 也于 2007 年 3 月 1 日开始实施, 其内容与 RoHS 指令基本相同<sup>[4-6]</sup>。因此, “无镉银钎料”的研发, 已成为国内外关注的热点课题之一。

在研究解决镉替代问题的同时, 银钎料的成本问题同样受到重视。由于国内外白银价格的持续上涨, 急需研发出 B-Ag45CuZn (HL303) 和 B-Ag40CuZnCd(HL312) 的替代品。选择含银量(质量分数)为 30%左右的 Ag-Cu-Zn 合金为基体, 通过调整 Cu 元素和 Zn 元素含量, 同时添加 In, Ga, Sn, 稀土元素, 从而研发出性能接近上述两种钎料的新钎料最具可行性和实用价值。作者在向以 B-Ag30CuZn 为基体的银钎料中添加多种微量合金元素时, 细致、深入地研究不同 In 含量对钎料的熔化温度、润湿铺

展性能以及显微组织的影响规律, 可望为新型无镉银钎料的研发提供理论指导。

1 试验方法

以 AgCuZn 钎料合金作为基础钎料成分, 研究 In 元素对试验用钎料微观组织及润湿性的影响。试验用钎料采用纯度为 99.99%的 Ag, Cu, Zn, Sn 和 In 混合熔炼, 配制不同成份 AgCuZn 系无镉钎料, 配制的钎料成分如表 1 所示。

表 1 AgCuZn 系钎料成分(质量分数, %)  
Table 1 Composition of AgCuZn filler metals

钎料编号	Ag	Cu	Zn	Sn	In
1	30	33.0	35	2	—
2	30	32.5	35	2	0.5
3	30	32.0	35	2	1.0
4	30	31.5	35	2	1.5
5	30	31.0	35	2	2.0
6	30	30.5	35	2	2.5
7	30	30.0	35	2	3.0

铺展性试验按国家标准 GB/T11364 — 1989《钎料铺展性及填缝性试验方法》进行。铺展性试验前, 先用 400 号碳化硅砂纸打磨试件, 保证表面光洁、平整, 然后用丙酮清洗, 去除试件表面的油污, 晒干备用。将 0.2 g 试验钎料置于紫铜(40 mm×40 mm×

收稿日期: 2008-07-21  
基金项目: 江苏科技大学先进焊接技术省级重点实验室开放课题资助

2 mm)和黄铜板(50 mm×50 mm×2 mm)中央,使用 102 钎剂覆盖钎料,用高频炉加热,试验温度 850 ℃,待钎料熔化后保温 50 s,冷却后清洗干净。将铺展试样扫描入计算机,利用 AUTOCAD 软件的查询功能计算钎料的铺展面积。利用 XJP-300 金相显微镜观察钎料微观组织。

钎焊对接、搭接试验根据 GB/T11363 — 1989 《钎焊接头强度试验方法》进行,材料选用规格为 82 mm×25 mm×2 mm 的紫/黄铜板,钎焊方式为火焰钎焊。为保证数据的准确性,每一种钎料每一种接头形式均测试 3 个试样,然后取平均值。

2 试验结果及分析

2.1 In 元素对 AgCuZn 系钎料熔化温度的影响

In 元素对银钎料熔化温度的影响如图 1 所示,从中可以看出,随着 In 元素含量的增加,钎料的固液相线均有明显的下降。由图中还可以看出 In 的质量分数在 0~1.5%时,液相线下降趋势明显,大于 1.5%后液相线下降逐渐趋于平缓;而固相线随着 In 含量的变化呈现近线性变化。当 In 质量分数为 1.0%~1.5%时,钎料的固、液相线熔化温度区间达到最小,因此,1.0%~1.5%为 In 元素最合适的添加量范围。

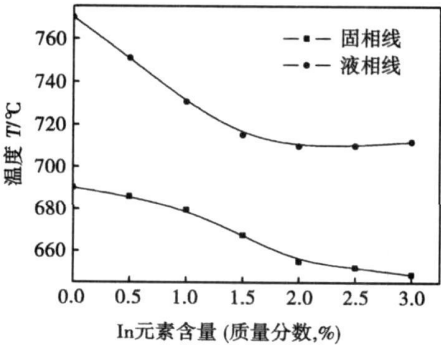


图 1 In 对 AgCuZn 系钎料熔化温度的影响  
Fig. 1 Effect of In on melting temperature of AgCuZn filler metals

通过 In 元素的适量添加,可以显著降低 Ag-Cu-Zn 钎料的熔化温度。这是因为,In 是能够固溶于银铜锌钎料中的元素。固溶体的强度、塑性都较好,且固溶体的熔化温度一般在二元熔化温度之间<sup>[7]</sup>。In 元素的熔点为 156.634 ℃,熔点远远低于钎料的熔化温度。因此钎料中添加适量的 In 元素,能够降低钎料的熔化温度。

2.2 In 元素对 AgCuZn 系钎料铺展性能的影响

按照 GB/T 11364 — 1989 的要求,对试验用钎料进行铺展性能试验。通过 AUTOCAD 软件计算得到的 8 种试验用钎料的铺展面积,铺展试验结果表明,试验用钎料在铜板上铺展的表面质量好,无块状残留物,这表明钎料在液相线以上均熔化,这也是合金流动性好的表现。In 元素对钎料铺展性能的影响如图 2 所示。

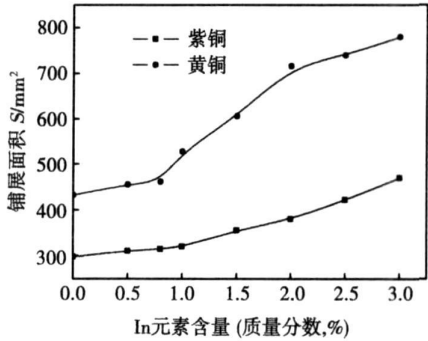


图 2 In 对 AgCuZn 系钎料铺展性能的影响  
Fig. 2 Effect of In on spreadability of AgCuZn filler metals

图 2 可以看出,随着 In 含量的增加,钎料的润湿铺展性能整体呈上升趋势。这是因为,实际液态金属都是粘性液体,其流动性能可用液态金属的粘度来衡量,粘度越大,则流动性越差。而粘度与液态金属的过热度成反比,因此当钎焊温度一定时,钎料的熔化温度越低,液态钎料合金的过热度越大,从而引起液态钎料合金的粘度降低,流动性增强。钎料的熔化温度升高时,过热度减小,粘度增大,流动性减弱<sup>[8,9]</sup>。由于 In 是低熔点元素(仅有 156.634 ℃),可降低钎料的熔化温度,引起液态钎料合金的过热度增大,粘度降低,流动性增强,从而改善钎料的铺展性。同时在 In 元素添加量(质量分数)达到 1%的时候,银钎料的铺展面积已经达到传统的含铜钎料的铺展面积。

根据前面的研究,银铜锌钎料中添加 In 元素能降低钎料的熔化温度,引起液态钎料合金的过热度增大,粘度降低,流动性增强,因此能改善钎料的铺展性。这也是 In 元素引起铺展性能增强的主要原因。

2.3 In 对 AgCuZn 系钎料接头力学性能的影响

按照 GB/T 11363 — 1989《钎焊接头强度试验方法》,分别以紫铜、黄铜为母材,进行不同 In 元素含量的 AgCuZn 系钎料钎焊试验,钎焊接头力学性能试验结果如表 2 所示。从表 2 可知,除黄铜对接接头外,其它形式的接头的断裂位置均在母材上。

表 2 钎焊接头力学性能试验结果

Table 2 Mechanical properties test results of lap joints and butt joints

钎料 编号	紫铜—紫铜				黄铜—黄铜			
	对接试样		搭接试样		对接试样		搭接试样	
	抗拉强度 $R_m$ /MPa	断裂位置	抗拉强度 $R_m$ /MPa	断裂位置	抗拉强度 $R_m$ /MPa	断裂位置	抗拉强度 $R_m$ /MPa	断裂位置
1	170	母材	164	母材	250	焊缝	220	母材
2	220	母材	206	母材	310	焊缝	321	母材
3	240	母材	237	母材	315	焊缝	323	母材
4	214	母材	234	母材	320	焊缝	322	母材
5	240	母材	236	母材	318	焊缝	320	母材
6	240	母材	238	母材	320	焊缝	324	母材
7	240	母材	236	母材	321	焊缝	310	母材

对于不同 In 含量的 AgCuZn 系钎料钎焊黄铜—黄铜对接试验,经拉伸测试发现断裂的部位均为对接接头,接头抗拉强度随着 In 含量的变化曲线如图 3 所示。试验结果表明,随着银钎料中 In 含量的增加,钎焊接头的抗拉强度逐渐增强,呈现抛物线变化趋势,可以看出在 In(质量分数)超过 1.5%以后,接头强度的变化趋势趋于平缓,进一步说明 In 元素(质量分数)为 1.0%~1.5%为合适的添加量。同时有文献[9]表明,In 元素添加过量,会导致钎料的塑性明显下降。一般情况,In 元素的质量分数不超过 5%,说明 In 元素的添加量在实际研究的范围之内。

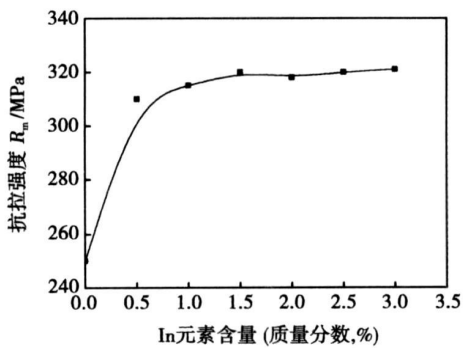


图 3 In 对钎焊接头强度的影响

Fig. 3 Effect of In on brazed joint strength

在银钎料中添加 In 元素,在一定的范围内,能增加钎焊接头的力学性能。这是因为,In 与 Ag, Cu, Zn 元素均能形成固溶体。由于 In 元素的原子尺寸大,In 元素在银钎料中只能形成置换固溶体,一般不形成间隙固溶体。置换固溶体由于溶质原子的存在及原子尺寸的差别,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,从而使得强度增加。

根据国家标准 GB/T 11363—1989《钎焊接头强度试验方法》,搭接宽度控制在 3~5 mm,如果钎料强度较高,钎焊时,钎料渗透性能好,完全填满了间隙,则大多数都断裂在母材上。不同 In 含量的 AgCuZn 系钎料钎焊黄铜—黄铜搭接、紫铜—紫铜对接和搭接试验,试验结果表明试件都是断裂在母材上。断裂强度低于母材的强度,这可能与母材在钎焊过程中“受热退火软化”有关,其值与传统的 B-AgCuZnCd 钎料、B-AgCuZn 钎料的强度相当。说明了所用钎料填缝性能优异,形成了力学性能良好的钎缝<sup>[10]</sup>。这也从侧面说明含 In 元素的银钎料,具有优良的工艺性能、良好的润湿和填满间隙的能力。

#### 2.4 In 元素对 AgCuZn 系钎料微观组织的影响

图 4 为不同 In 元素含量对 AgCuZn 钎料影响的金相显微组织。从图 4 可以看出,In 元素含量的变化对钎料的显微组织影响较为显著。当 In 元素的质量分数为 0.5%时,材料组织不均匀,组织分布缺乏规律性,无疑会降低接头的塑性。对于 In 元素添加量(质量分数)为 1.0%的组织分析发现,在基体中形成了均匀的初晶晶粒,同时可以看到微细条状和小颗粒状的共晶组织,这也和上述提到的 In 元素添加量(质量分数)为 1.0%时,固、液相线明显减小,接头强度明显得到改善有直接关系。当 In 元素的质量分数为 1.5%时,钎料组织逐渐变成了以银为基体的富铜相和 Cu-Zn 合金的固溶体组织,但此时组织不均匀,比较零乱。随着 In 元素含量的进一步增加,组织发生明显的粗大,共晶组织之间的差别较为明显,当 In 元素的质量分数为 3.0%时,组织中出現粗大的条状组织,这无疑会影响焊接接头在服役过程中的塑性和韧性。从组织的研究分析进一步证明了 In 元素的合适添加量(质量分数)应该控制在 1.0%~1.5%的范围之内。

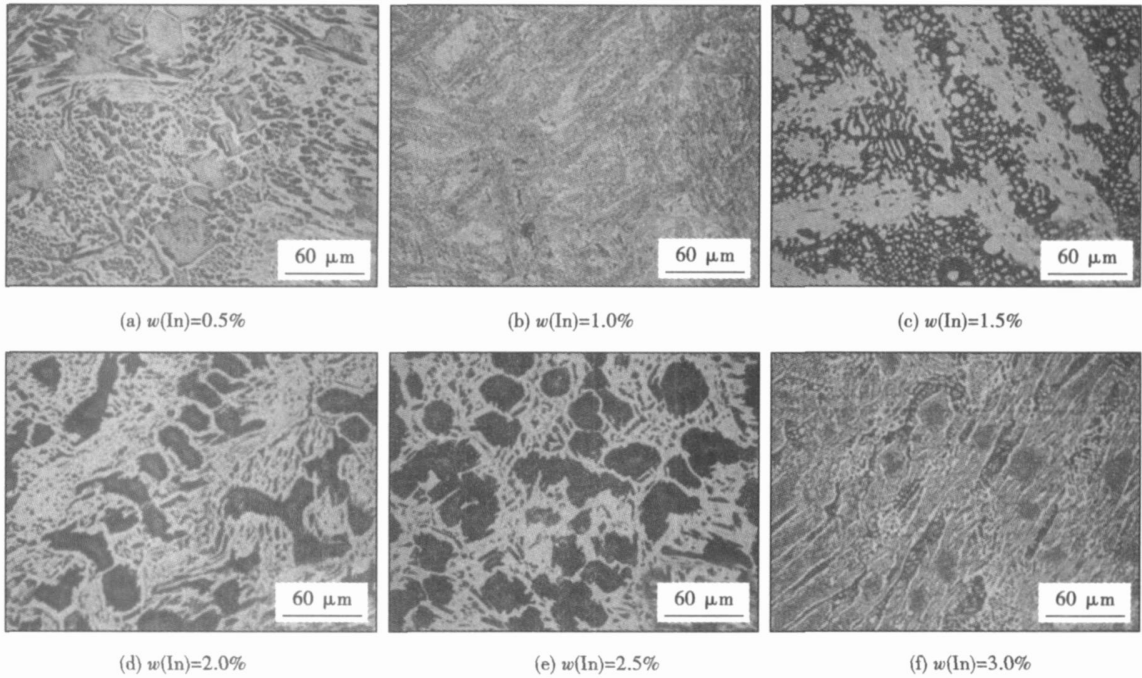


图 4 试验用的 AgCuZn 系钎料的显微组织  
Fig 4 Microstructures of AgCuZn filler metals

3 结 论

(1) 通过添加适量 In 元素,可以显著降低 Ag-Cu-Zn 系钎料的熔化温度。在一定范围内,随着 In 含量的增加可以大幅度降低银钎料的固相线温度,在 In 元素的质量分数为 1.0%~1.5%时,钎料的熔化区间温度达到最小,此后又逐渐增大。

(2) In 是银钎料中的有益元素。试验结果表明,随着 In 元素含量的增加,钎料的润湿铺展性能整体呈上升趋势。钎料在紫铜和黄铜板上铺展的结果相一致。

(3) In 元素对钎焊接头强度的影响试验结果表明,对于黄铜对接,随着银钎料中 In 元素含量的增加,钎焊接头的抗拉强度呈现抛物线方式增强,同时显示 In 元素的最佳添加量应该控制在质量分数为 1.0%~1.5%的范围之内。

(4) 在 AgCuZn 系钎料中加入铟,可显著改变钎料组织。不同含量的 In 元素,钎料组织不同,组织分布也缺乏规律性,In 元素添加量(质量分数)为 1.0%的组织分析发现在基体中形成了均匀的初晶晶粒,同时可以看到微细条状和小颗粒状的共晶组织,随着 In 元素含量的进一步增加,组织发生明显的粗大,共晶组织之间的差别较为明显。进一步证明了 In 元素的合适添加量应该控制在质量分数为 1.0%~1.5%的范围之内。

参考文献:

[ 1 ] Timmins P F. The development of nontoxic Ag-based brazing alloys [ J ] . Welding Journal, 1994, 73(9): 31s-33s.

[ 2 ] Wingert P C, Leung Chi-Hung. The development of silver-based cadmium-free contact materials[ J ] . Journal of Alloys and Compounds, 2004, 72(3): 148-157.

[ 3 ] Weigert K M. Physical properties of metallurgical phases of the Ag-Cu-Cu-Zn quaternary alloy[ J ] . Welding Journal, 1955, 34(5): 420.

[ 4 ] Official Journal of the European Union. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003[ R ] . Waste Electrical and Electronic Equipment(WEEE), 2003, L37: 24-38.

[ 5 ] Official Journal of the European Union. Directive 2002/ 96/ EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003[ R ] . The Restriction of the Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment, 2003, L37: 19-23.

[ 6 ] 中华人民共和国信息产业部、国家发展和改革委员会、商务部、海关总署、国家工商行政管理总局、国家质量监督检验检疫总局、国家环境保护总局(第 39 号) 令. 电子信息产品污染控制管理办法[ EB/OL ] . 2006-02-28.

[ 7 ] 冯 端. 铸件形成理论[ M ] . 北京: 科学出版社, 1987.

[ 8 ] 薛松柏, 钱乙余, 胡晓萍. 元素锡、铜在银基钎料中的作用及其机理[ J ] . 焊接, 1998 (11): 28-31.

[ 9 ] 李卓然, 轿 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.

[ 10 ] 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.

作者简介: 卢方焱,男,1981 年出生,硕士研究生。主要从事无铅无铜焊接材料及微电子焊接技术研究工作。发表论文 1 篇。  
Email: lcj664686@nuaa.edu.cn

### Finite element analysis of residual stress of welding repair for gas pipeline

YANG Linjuan<sup>1,2</sup>, SHEN Shiming<sup>1</sup> (1. College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. Science and Technology Administration Office, Nantong Vocational College, Nantong 226007, China). p77—80

**Abstract** By the finite element analysis software ABAQUS and the function of coupling process between heat and stress, the methods of entirety welding repair and local welding repair were simulated for 20-steel gas pipeline, and the distributions of the two kinds of welding residual stress were obtained. At the same time, the stress of welding-repair joint was analyzed by ABAQUS under inner pressure and welding residual stress. The results indicate that the residual stress of the entirety welding repair is lower than that of the local welding repair. And under inner pressure and welding residual stress, the tensile stress of the entirety welding repair is lower than that of the local welding repair too. It shows that the entirety welding repair joint is stronger than the local welding repair joint. The method of the entirety welding repair can reduce the probability of stress corrosion cracking and fit for the engineering application. The research results provide theory base for optimizing welding repair technology.

**Key words:** gas pipeline; entirety welding repair; local welding repair; welding residual stress; finite element analysis

### Temperature control system of electron beam brazing joint

WANG Xuedong, LIU Peng, WANG Wei (Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). p81—84

**Abstract:** High precision digital PID control system used in temperature control of electron beam brazing joint was realized. In order to keep the predefined joint temperature during brazing process, digital control model and controller were constructed based on computer control and discrete control theories. The type of the controlled object was determined by open-loop and closed-loop step responses, and the effect of the expanded ultimate-sensitivity method and the expanded step-response method were compared when the PID parameters were tuning. The PID parameters obtained by the ultimate-sensitivity method were optimized by the through normalization on line, and each group of parameters and the corresponding experimental results were provided. Integration separation algorithm was also used to enhance the dynamic performances. The experimental results show that overshoot is so small that can be ignored and time is not needed to adjust; the temperature control precision can reach  $\pm 2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** electron beam brazing; closed-loop control; discrete control system

### Effects of trace indium on properties and microstructure of Ag-Cu-Zn filler metal

LU Fangyan<sup>1</sup>, XUE Songbai<sup>1</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>, LAI Zhongnin<sup>1,2</sup>, GU Liyong<sup>3</sup>, GU Wenhua<sup>3</sup> (1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003,

China; 3. Changshu Huayin Filler Metals Co. Ltd., Changshu 215513, China). p85—88

**Abstract** Melting temperature, spreadability, microstructures of silver filler metal bearing different content of indium, and the mechanical properties of brazed joints were studied respectively. By using copper and brass plates as base metal, brazing with flame method, the mechanical properties of the joints brazed with lap-joint and butt joint were tested and analyzed at the same time. Results show that adding indium can decrease the melting temperature and improve the spreadability of the silver filler metal, and the microstructures of the silver filler metal bearing different content of indium are refined significantly. For the lap-joint of brass, the tensile strength of the joints gradually strengthens, presenting parabolic shape, with the increasing of the element indium; the fractures position of two kinds of brazed joints happens on the base metal, except for the lap-joint of brass, which shows better mechanical properties of the joints brazed with the silver filler metals bearing indium.

**Key words:** silver filler metal; melting temperature; spreadability; mechanical properties; microstructure

### Microstructure and interface analysis of aluminum coating sprayed by electro-arc spraying on AZ91D magnesium alloy

MA Kai<sup>1,2</sup>, SUN Daqian<sup>1</sup>, XUAN Zhaozhi<sup>1</sup>, LU Jia<sup>1</sup> (1. School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China). p89—92

**Abstract** In order to obtain the excellent composite coating on magnesium alloy, double aluminum wires as two electrodes were automatically fed to create electric arc, the melting aluminum drops were sprayed on the AZ91D magnesium alloy surface by compressed air, and then the Mg-Al composite coating was formed. The optimum processing parameters were found by selecting different voltages and air pressure to carry on the spray experiments and analyzing the influence of the parameters on the coating structure performance. The characteristics of the coating microstructure and interface were researched by using the modern analysis methods, and the coating corrosion resistance was analyzed by test the coating electrode potential and the salt-spray experiment. The results indicate that certain voltage and air pressure can cause the coating to be compact. There is the newborn microstructure in the interface. The dual-structures of nano-scale crystal beam and micron-scale lamellar under 50 nm appear in the coating. The corrosion resistance of the coating surpasses that of the magnesium alloy matrix obviously.

**Key words:** magnesium alloy; arc spray aluminium; nano-crystalline; corrosion resistance

### Effects of heat treatment technology on mechanical properties of friction welding drill rod

ZHU Hai<sup>1</sup>, ZHENG Haiyang<sup>2</sup>, GUO Yanling<sup>1</sup> (1. Mechanical and Electrical Engineering College, Northeast Forest University, Harbin 150040, China; 2. Drilling Tool Sub-company of Daqing Drilling Technology Services Company, Daqing 163461, China). p93—96