

化学镀锡钎料钎焊黄铜的接头组织和力学性能

王星星¹, 王 博¹, 韩林山¹, 龙伟民², 唐明奇¹

(1. 华北水利水电大学, 河南 郑州 450045)

(2. 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)

摘 要: 采用化学镀方法在 BAg45CuZn 钎料表面镀覆微米锡层, 并用镀锡银钎料以火焰钎焊工艺连接 H62 黄铜。借助金相显微镜、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分别分析锡化学镀层、H62 黄铜钎焊接头的显微组织和物相, 并利用万能拉伸机和 SEM 表征钎焊接头的抗拉强度和断口形貌。结果表明, 锡化学镀层结晶晶粒呈现明显的(110)、(210)择优取向, 化学镀锡银钎料连接的接头中母材与钎缝结合紧密, 接头组织中富 Cu 相减少, 出现 Cu_5Zn_8 化合物相。随着基体钎料表面镀锡含量升高, 钎焊接头的抗拉强度呈现先升高后降低趋势。在化学镀锡含量为 6.0% (质量分数) 时, 钎焊接头的抗拉强度为 353 MPa。镀锡前后钎焊接头的拉伸断口均呈现韧性断裂。

关键词: 镀锡银钎料; 钎焊; 显微组织; 抗拉强度

中图法分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0367-04

黄铜钎焊广泛用于空调、制冷、航空等制造业领域, 如制冷控件中黄铜阀体、黄铜法兰等的连接。银基钎料由于熔化温度和钎料温度低, 对母材性能影响小, 是钎焊黄铜最常用的硬钎料。其中 AgCuZnSn 钎料作为一种熔化温度低、润湿性好的绿色环保型银基钎料, 符合 RoHS 新型无镉银基钎料的要求, 广泛用于空调、制冷、航空等制造业中^[1-4]。但传统熔炼合金化方法生产的 AgCuZnSn 钎料中 Sn 含量存在极限 (5.5% 质量分数), 否则钎料难以加工, 影响 AgCuZnSn 的应用。如何生产制造 Sn 含量高、熔化温度低、润湿性佳的银基钎料, 是困扰国内外钎焊学术界和产业界的难题之一。

笔者前期已采用电镀、刷镀、化学镀等方法在银基钎料表面镀锡^[5-8], 成功制备新型中低温 AgCuZnSn 钎料, 研究了锡镀层对钎料润湿铺展、抗拉强度等性能的影响规律, 发现锡镀层经热扩散处理后可突破传统熔炼合金化的极限, 显著改善钎料润湿性、降低钎料中银含量, 具有一定的可行性, 未来可用于空调、制冷、航空等领域的中温钎焊连接。

但是, 采用该新型钎料钎焊黄铜的接头组织和力学性能方面的研究, 目前国内外学术界还鲜见报道。在前期 BAg45CuZn 钎料表面如何镀锡及镀锡参变量对钎料润湿性影响的研究基础上^[7,8], 本实验主要分析化学镀锡银钎料钎焊 H62 黄铜接头的显微组织和力学性能。对于优化中低温银基钎料的应用领域以及扩展国内硬钎料的

市场空间具有重要的理论意义和工程价值。

1 实 验

基材为 BAg45CuZn 钎料 (尺寸 40 mm×60 mm×0.25 mm), 成分为: 44.09%Ag, 31.06% Cu, 24.85% Zn。镀锡后钎料成分 (质量分数) 为: 43.12% Ag, 29.95% Cu, 24.55% Zn, 2.38% Sn。母材为 H62 黄铜 (尺寸 60 mm×20 mm×2.0 mm), 钎剂为 FB102。

(1) 化学镀锡工艺: 氯化亚锡 45~50 g/L, 硫脲 20~25 g/L, 柠檬酸 26~30 g/L, 酒石酸 32~35 g/L, 次磷酸钠 23~30 g/L, 聚乙二醇(600) 20~25 mL/L, 对苯二酚 2.5~3.0 g/L, 盐酸 80~100 mL/L, 光亮剂 1.0~1.5 g/L; pH=0.6~1.2, 温度 65~75 °C, 搅拌速度 380~400 r/min, 施镀时间 5~15 min, 镀层厚度为 2~20 μm。化学镀结束后, 对镀锡钎料在氮气保护下通过 180~220 °C 管式炉进行扩散 8~12 h。

(2) 连接方法: 采用生产中的火焰钎焊方法进行对接, 钎焊温度 690~770 °C, 钎焊时间 20~45 s。

(3) 测试分析: 试样经镶嵌、打磨、抛光、腐蚀后, 采用 JSM-7500F 场发射扫描电镜及其附带的 FET-X3 型能谱分析仪观察钎焊接头的显微组织及微区成分。利用 D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪观察分析镀层、钎焊接头显微组织的物相。根据国标 GB/T 11363-2008 《钎焊接头强度试验方法》, 利用 MTS 数字式万能拉伸机进行钎焊接头强度试验, 每种接头均测试 7 组, 然后取其均值。

收稿日期: 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51301070); 河南省产学研合作计划 (150042); 华北水利水电大学博士基金

作者简介: 王星星, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 华北水利水电大学机械学院材料工程系, 河南 郑州 450045, 电话: 0371-69127295, E-mail: wangxingxing@ncwu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 钎料表面镀层分析

图 1 是 BAg45CuZn 钎料表面锡化学镀层的 XRD 谱图、界面形貌。由图 1a 可知, 钎料表面锡化学镀层的结晶晶粒呈现明显的(110)、(210)择优取向。由图 1b 可知, 钎料与锡镀层结合界面平整、致密, 镀层组织均匀, 无气孔、夹杂等缺陷。说明钎料表面化学镀锡, 降低镀层与基体钎料的内应力, 提高锡镀层与 AgCuZn 钎料的结合度, 使得钎料与锡镀层结合致密、无缺陷出现。

2.2 钎焊接头组织

图 2、图 3 分别为采用基体钎料、镀锡钎料(2.4%Sn)火焰钎焊 H62 黄铜的接头显微组织和 XRD 图谱。图 2 中各点元素含量的 EDS 分析结果如表 1 所示。采用基体钎料(未镀锡)钎焊时, 接头组织主要由黑色组织(A 点)、白色相(B 点)、黑灰色相(C 点)组成。化学镀锡后, 钎焊接头组织中黑色组织(A 点)减少, 白色相(B 点)和黑灰色相(C 点)增多。经 XRD 分析表明: 采用基体钎料时, 钎焊接头组织主要由富 Cu 相(A 点)、Ag 相(B 点)、CuZn 化合物相(C 点)化合物相组成, 见图 2a。当采用镀锡钎料(Sn 含量 2.4%)时, 接头组织中富 Cu 相和 Ag 相减少, CuZn 析出相比例增加, 钎焊接头组织主要由富 Cu 相、Ag 相、CuZn 和 Cu_5Zn_8 化合物相组成, 如图 2b 所示。

随着化学镀锡含量逐渐升高, 钎料中 Ag、Cu、Zn 元素含量均降低, 接头组织中富 Cu 相和 Ag 析出相的分

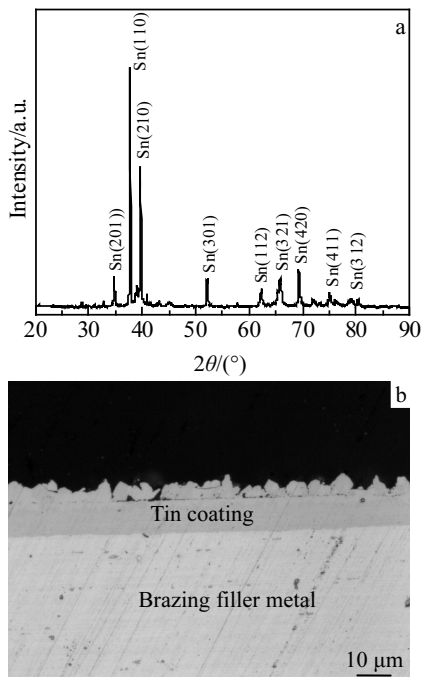


图 1 钎料表面锡镀层的 XRD 图谱与界面形貌

Fig.1 XRD pattern (a) and morphology (b) of tin coatings on brazing alloys

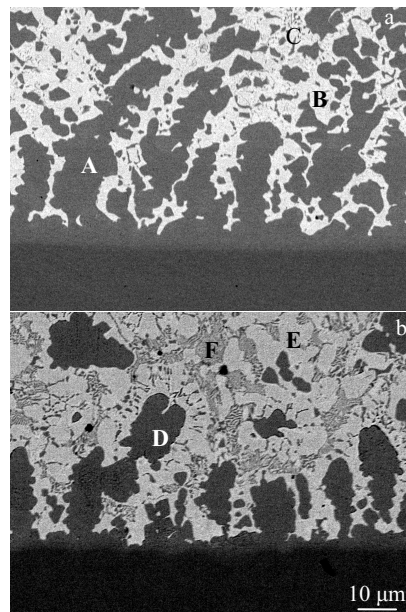


图 2 钎焊接头的微观组织及 EDS 分析点

Fig.2 Microstructures and EDS analysis points of brazed joints: (a) based filler metal (without plating Sn) and (b) Sn-plated filler metal (2.4%Sn)

表 1 图 2 中各点 EDS 元素含量分布

Table 1 Element distribution of every point in Fig.2 (wt%)

Point	Element content				Phase
	Ag	Cu	Zn	Sn	
A	21.78	66.31	11.91	-	Rich Cu
B	72.64	18.23	9.13	-	Ag
C	16.43	43.85	39.72	-	CuZn
D	20.59	65.56	13.57	0.28	Rich Cu
E	71.37	17.81	10.19	0.63	Ag
F	15.06	44.75	38.61	1.59	Cu_5Zn_8

布发生一定的变化, 即接头中富 Cu 相、Ag 析出相的分布形式与钎料表面镀 Sn 含量密切相关。化学镀锡后, 钎料中的 Cu 元素和镀覆的金属 Sn 元素之间的化学亲和力最大, 而元素之间化学亲和力参数越大, 相互作用越强, 形成化合物的可能性越大^[9]。由此可知, 钎料表面化学镀锡后, 生成 CuSn 化合物相的倾向大于生成 AgSn、ZnSn 化合物相的倾向, 故元素 Sn 与 Cu 更容易发生相互作用, 生成 CuSn 化合物相被包裹在富 Cu 相中。

根据图 3 可知, 随着钎料表面化学镀锡含量升高, 接头中 Ag 析出相比例逐渐增加。主要原因在于^[10]: (1) Sn 与 Ag 的原子半径相近, 符合固溶体大量固溶合金元素的条件; (2) 在 Ag 对其余组元溶解度达极限值时, Ag 的电子浓度值远小于面心立方金属的极限电子浓度值。因此, 随着钎料表面化学镀锡含量增加, 钎焊接头中 Ag 析出相的量逐渐增高。

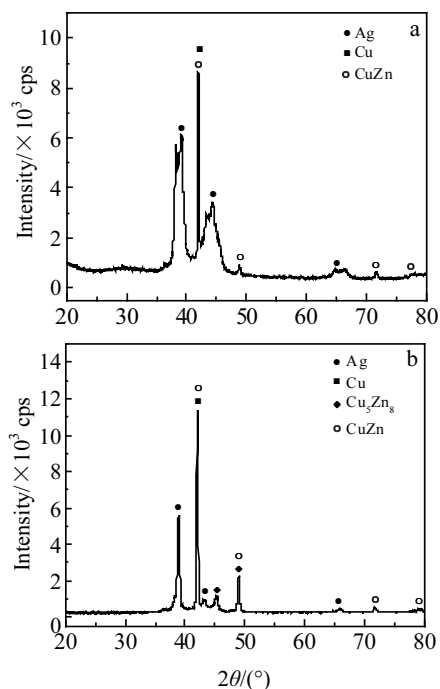


图 3 钎焊接头的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of brazed joints: (a) based filler metal (without plating Sn) and (b) Sn-plated filler metal (2.4%Sn)

2.3 钎焊接头的力学性能

化学镀锡层对 H62 黄铜 (同种母材) 钎焊接头抗拉强度的影响, 如图 4 所示。随着钎料表面镀覆 Sn 含量逐渐升高, H62 黄铜接头的抗拉强度先升高后降低。在化学镀 Sn 含量为 6.0 % 时, 钎焊接头抗拉强度最高, 为 353 MPa。

锡化学镀层影响接头抗拉强度的主要原因在于:

(1) 钎料表面镀覆的 Sn 元素通过低温热扩散在钎缝一侧形成固溶体层, 镀覆的 Sn 元素与 H62 黄铜母材元素生成脆性化合物。随着钎料表面化学镀 Sn 含量增加, 钎缝中生成的脆性化合物增多, 导致钎焊接头强度下降;

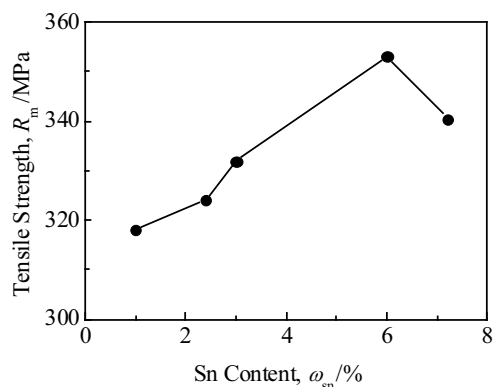


图 4 锡含量对钎焊接头抗拉强度的影响

Fig.4 Effect of tin content on tensile strength of brazed joints

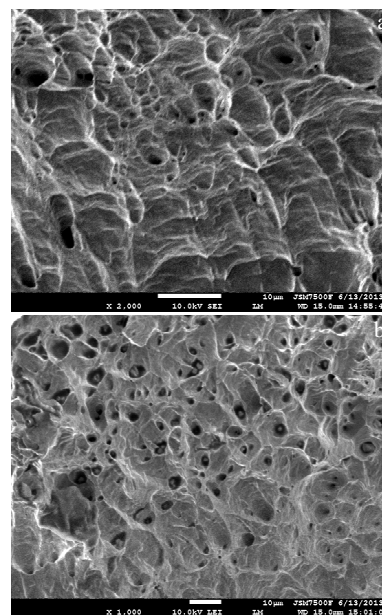


图 5 钎焊接头的断口形貌

Fig.5 Tensile fracture morphologies of brazed joints: (a) based filler metal (without plating Sn) and (b) Sn-plated filler metal (2.4%Sn)

(2) 随着钎料表面化学镀 Sn 含量升高, 钎料的熔化温度逐渐降低, 即其钎焊温度逐渐降低^[10]。因此, H62 黄铜母材受热影响较小; (3) 随着钎料熔化温度降低, 此时以钎料向 H62 黄铜中的扩散为主, 使得过渡层的厚度逐渐增加; 同时, 随着化学镀 Sn 含量增加, 使得钎料对 H62 黄铜母材的润湿性提高。综合上述因素可知, 当钎缝中元素 Sn 含量较少时, 后两类因素占主导地位, 因此当化学镀 Sn 含量低于 6.0 % 时, 钎焊接头的抗拉强度升高; 当镀 Sn 含量高于 6.0 % 后, 脆性化合物的不利作用占主导地位, 导致接头强度下降。

图 5 为 H62 黄铜钎焊接头的断口形貌。未镀锡时基体 BAg45CuZn 钎料连接的接头断口和镀锡钎料 (2.4%) 连接的钎焊接头断口形貌均呈现典型的韧性断裂, 韧窝内部分布有粒状的强化相, 镀覆添加 Sn 元素后接头断口中强化相增多, 韧窝更加明显。

这主要是因为: 镀覆的锡经低温热扩散进入基体钎料后, 使得钎料中强化相增多, 由于钎料中含有 2.4%Sn, 使得钎焊过程中所需钎焊温度降低, 钎焊工艺结束后发生较快的冷却, 在强烈的非平衡凝固作用下, 经低温热扩散的强化相被包裹在富 Cu 相中^[4], 在拉伸过程中被拉断。

3 结 论

1) BAg45CuZn 钎料表面锡化学镀层组织均匀、致

密, 镀层结晶晶粒呈现明显的 (110)、(210) 择优取向。

2) 化学镀锡后, 钎焊接头组织主要由富 Cu 相、Ag 相、CuZn 和 Cu_5Zn_8 化合物相组成。

3) 随着化学镀锡含量升高, 钎焊接头抗拉强度呈现先升高后下降趋势。在化学镀锡含量为 6.0% 时, 钎焊接头的抗拉强度最高为 353 MPa。化学镀锡前后钎焊接头的拉伸断口均为韧性断裂。

参考文献 References

- [1] Sun Jisheng(孙计生), Pan Hui(潘 晖), Liu Xiaofang(刘效方). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 25(3): 211
- [2] Cao J, Zhang L X, Wang H Q *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2011, 27(4): 377
- [3] Li Zhongyi(李忠一). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2006, 35(3): 34
- [4] Zou Jiasheng(邹家生), Han Yisheng(韩逸生). *Journal of HV & AC*(暖通空调)[J], 2001, 31(2): 79
- [5] Wang Xingxing(王星星), Zhang Guanxing(张冠星), Long Weimin(龙伟民) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2394
- [6] Wang Xingxing(王星星), Long Weimin(龙伟民), Ma Jia(马 佳) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2014, 35(9): 61
- [7] Wang Xingxing(王星星), Long Weimin(龙伟民), Pei Yinyin(裴寅崑) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2013, 42(3): 56
- [8] Wang Xingxing(王星星), Long Weimin(龙伟民), Zhu Kun(朱 坤) *et al.* *Welding & Joining*(焊接)[J], 2014(9): 32
- [9] Li Zhuoran(李卓然), Jiao Ning(矫 宁), Feng Jicai(冯吉才) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2008, 29(3): 65
- [10] Liu Bin(刘 彬). *Investigation on Microstructure and Properties of Cadmium-free Silver-based Intermediate Temperature Filler Metals*(新型银基无镉中温钎料组织性能的研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008: 21

Effect of Brazing Alloys with Electroless Plated Tin on Microstructure and Mechanical Properties of Brass Brazed Joints

Wang Xingxing¹, Wang Bo¹, Han Linshan¹, Long Weimin², Tang Mingqi¹

(1. North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

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

Abstract: H62 brass joints were brazed using BAg45CuZn brazing filler metals plated tin coatings. SEM and XRD were used to observe the surface microstructure and phase of tin coatings and H62 brass brazed joint. The tensile strength of H62 brass brazed joints was analyzed using tensile test machine. The results show that the crystallization orientation of tin coating displays (110) and (210) crystal faces. The interface brazing seam and H62 brass produce sound brazed joints after tin electroless plated on filler metal. Then Cu-rich phase in the microstructure of brazed joints decreases, but the Cu_5Zn_8 intermetallic compound appears. The tensile strength of brazed joints initially increases and then decreases with increasing of plating tin content. When the content of tin electroless plated coating is 6.0wt%, the maximum tensile strength of brass brazed joints is 353 MPa. The fracture morphology of brazed joints using filler metal with tin coatings exhibits ductile fracture, the same as the joints using the BAg45CuZn brazing filler metal.

Key words: silver brazing filler metal with tin coating; brazing; microstructure; tensile strength

Corresponding author: Wang Xingxing, Ph. D., Lecturer, School of Mechanical Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, P. R. China, Tel: 0086-371-69127295, E-mail: wangxingxing@ncwu.edu.cn