

超声波辅助钎焊镁铝异种金属接头的微观组织

俞伟元, 高盟召, 张天宇, 尚江旭, 颜泽华

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 选用 Sn 基和 Zn 基 2 种钎料, 在大气下采用超声波辅助钎焊技术进行了 6063 铝合金/AZ31B 镁合金的焊接, 通过 OM、SEM 以及 EDS 能谱对比分析了 2 种钎料的钎焊接头组织。结果表明, 采用 Sn 基钎料时, 钎焊接头不会生成 Mg-Al 脆性金属间化合物, 钎缝中会溶解 Al 元素, Al 元素以 Al 基固溶体相和 Ag (Al) 相形式存在于钎焊接头中, 并且在超声波作用时间达到 4.5 s 时, Al 元素均匀分布在整个钎缝中。采用 Zn 基钎料, 钎焊接头中有大量脆性 Mg/Al 金属间化合物生成, 同时在钎缝组织晶界处有第二相低熔点 Sn 颗粒的弥散分布。

关键词: 镁合金; 铝合金; 钎焊; 超声波辅助

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)10-3197-06

铝合金具有密度小、热导率和电导率高, 耐腐蚀性强等优点, 在近代工业材料中有着越来越重要的地位; 镁合金有着高的比强度和比刚度、高的抗地震能力、优良的加工性能, 在航天、航空、光学仪器、无线电技术等行业得到了广泛的应用^[1]。由于镁合金和铝合金应用的广泛性和交叉性, 镁、铝异种金属的连接具有非常重要的意义^[2]。

镁合金与铝合金焊接的主要问题在于 Mg, Al 都具有很高的化学活性, 在焊接过程中会迅速氧化, 生成高熔点的氧化膜, 且 Mg 还会与空气中的氮气发生反应生成 Mg₃N₂, Mg₃N₂ 夹杂将导致焊缝金属的塑性下降^[3]。另外, Mg, Al 间极易生成脆性金属化合物, 导致接头脆性增加, 恶化接头的力学性能^[4]。大量的实验表明^[5-7], 传统的熔化焊, 如电阻焊、电弧焊、激光焊等在焊接镁铝异种合金时, 极易产生大量的脆性 Mg/Al 金属间化合物, 而钎焊作为一种固相连接技术, 为避免金属间化合物的产生提供了可能。在钎焊时, 如何选择钎料, 避免有害金属间化合物的生成, 是获得铝/镁异种金属优质接头的关键。

为去除钎焊过程中母材及钎料的氧化膜, 促进钎料的润湿及铺展, 使钎焊能在大气条件下进行, 本研究采用超声波辅助钎焊, 用 Sn 基和 Zn 基钎料分别进行 6063 铝合金与 AZ31B 镁合金的钎焊, 研究 2 种钎料的钎焊接头微观组织, 探讨超声波用于铝镁异种金属钎焊的可能性。

1 实验

实验用基材为 AZ31B 镁合金和 6063 铝合金, 将这 2 种合金板材加工成尺寸为 50 mm×20 mm×3 mm 的钎焊试样。实验所用钎料为 Sn-Zn-Ag 和 Zn-Sn-Cu 合金, 钎料化学成分如表 1 所示。将纯度为 99.99%Sn 块, 99.9%Zn 块, 99.99%Ag 粒, 99.9%Cu 块按表 1 比例称重, 放入刚玉坩埚, 表面覆盖保护剂 (KCl/LiCl=1:1), 将坩埚置于电阻炉中, 升温至 700 °C, 熔炼制得钎料合金。用 DTA 测试钎料合金熔化曲线, 钎料固相线和液相线温度如表 1 所示。

超声波辅助钎焊原理如图 1 所示。焊前用丙酮清洗试件表面去除油污, 用 400#砂纸打磨表面后, 用乙醇清洗, 以搭接形式放置在自制夹具上进行加热, 将钎料制成块状放置在焊缝间隙端部, 钎缝预留间隙为 0.15 mm, 搭接长度为 10 mm, 待加热至钎料熔化后, 将超声波变幅杆作用于下板钎料附近, 施加超声波。超声波频率为 20 kHz, 振幅为 15 μm, 作用时间为 1~10 s,

表 1 实验用钎料成分及熔点

Table 1 Chemical composition and melting points of filler metals

Filler metals	Chemical composition, ω/%				Solidus temperature/ °C	Liquidus temperature/ °C
	Sn	Zn	Ag	Cu		
Sn-Zn-Ag	95.5	2.5	2	-	180	210
Zn-Sn-Cu	5	92	-	3	360	380

收稿日期: 2017-10-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51465032); 甘肃省有色金属先进加工与再利用国家重点实验室开放基金

作者简介: 俞伟元, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976412, E-mail: yuwei yuan@sina.com

待钎料填满钎缝后，移除超声波，关闭加热电源，钎料随夹具空冷形成钎焊接头。由于镁合金、铝合金极易氧化，若长时间保温或钎焊时间过长，即使在超声波作用下，液态钎料也难以润湿。因此本实验采用的工艺参数如表 2 所示。钎焊结束后，采用 MeF3 万能金相显微镜观察钎料金相组织，使用 QUANA FEG450 型场发射扫描电镜(SEM)观察分析焊缝的形貌，采用 EDS 分析焊缝及界面物相的成分。

2 钎料微观组织

2.1 Sn 基钎料微观组织

图 2 是 Sn 钎料微观形貌。从图中可以看出，钎料微观组织由花瓣状和块状的 AgZn 相和 Sn 基体组成。

2.2 Zn 基钎料微观组织

图 3 是 Zn 基钎料微观形貌。图中可见钎料微观组织由鱼骨状 Zn(Cu)固溶体，黑色 Zn(Sn)固溶体和 Zn

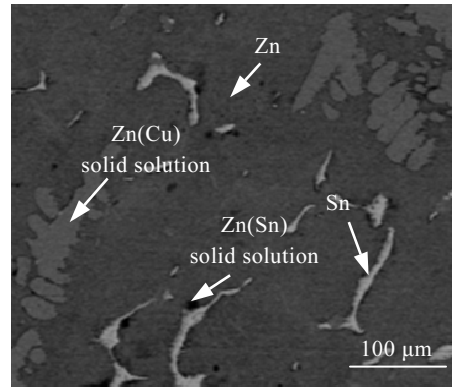


图 3 Zn-Sn-Cu 钎料显微照片

Fig.3 Micrograph of Zn-Sn-Cu soldering

基体组成，在 Zn 基体上还零星分布着带状 Sn。

3 Sn 基钎料的钎焊界面微观组织

3.1 钎料与铝基体界面微观组织

图 4 是钎焊接头铝合金基体与钎缝界面微观形貌照片。从图中可以看出，界面基本保持平直，有明显溶蚀现象，基体中有大量 Al 元素通过界面，溶入钎料，形成块状颗粒^[8]。图 5 是超声波作用不同时间时 Al 元素在钎缝中的分布图。从图中可以看出，随着超声波作用时间的延长，钎缝中铝元素含量增加，并在 4.5 s 时，Al 元素均匀分布在整個钎缝中。

在图 6 所示钎缝与铝合金基体界面选取了典型组织加以标记，并用 EDS 能谱分析了标记点的化学成分，各点成分分析结果如表 3 所示。图 6 中 2、4 号标记点的化学成分主要是 Al，对应的是图 4 中界面上溶入钎料的 Al 基体，并未生成金属间化合物，而形成了

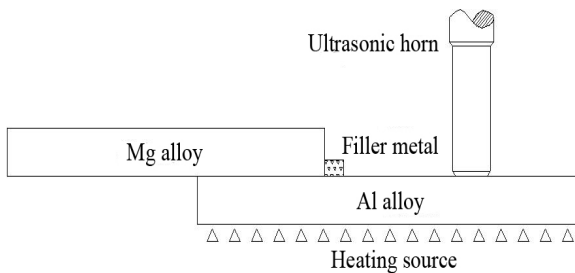


图 1 超声波辅助钎焊示意图

Fig.1 Schematic diagram of ultrasonic assisted soldering

表 2 超声钎焊工艺参数

Table 2 Ultrasonic soldering process parameters

Material	Soldering temperature, T/°C	Holding time, t/s
Sn-based solder	300	10
Zn-based solder	450	No

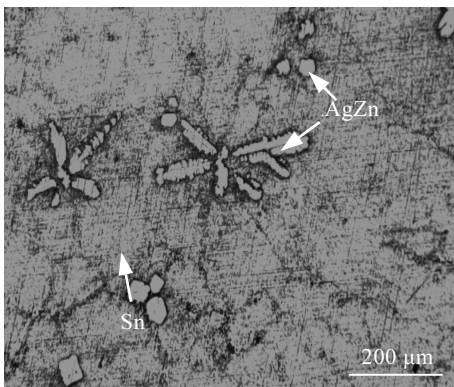


图 2 Sn-Zn-Ag 钎料显微照片

Fig.2 Micrograph of Sn-Zn-Ag soldering

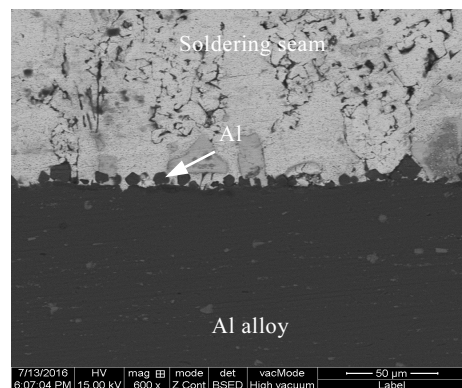


图 4 钎缝与铝基体界面形貌

Fig.4 Interface micrograph between soldering seam and aluminum alloy

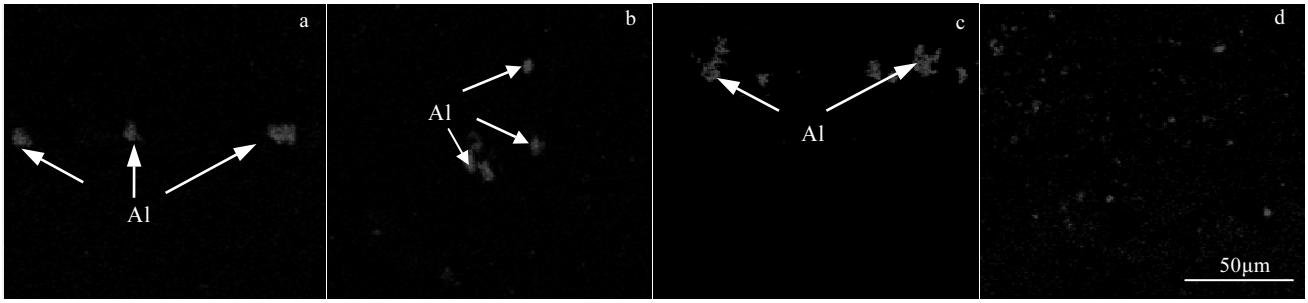


图 5 不同超声波作用时间下 Al 元素在钎缝中的分布

Fig.5 Al element distribution in soldering seam under different ultrasonic action time: (a) $t=1.5$ s, (b) $t=2.5$ s, (c) $t=3.5$ s, and (d) $t=4.5$ s

Al 基固溶体相，这些固溶体相的存在，能减小接头脆性，提高接头性能。图中 3、5、6 号标记点的 Sn 元素含量高达 93% 以上，并含有 4.4% 以上的 Al 元素和少量 Mg 元素。根据 Al-Sn 相图，Al-Sn 之间的互溶度很小，在 228 °C 以下时，共晶点的共晶相组织为 0.5Al-Sn（质量分数，%）。可以确定其为 Al-Sn 过共晶组织。图 6 中 1 号标记点对应的是灰色块状晶粒，根据表 3 中的数据可知，该点含有大量的 Ag 和 Zn，而本实验采用的钎料并不富含这两种元素。查阅相关相图，1 号标记点对应的组织应该为 Ag (Al) 和 AgZn (ζ 相) 混合组织。银元素在界面上的大量偏聚，是由自由能决定的。如前所述，在钎焊时母材溶解，铝元素大量扩散进入钎料，形成固溶体，此时大量的非活性组元 Ag 被吸附到界面上来，占据了钎料/铝合金界面上原本由铝元素占据的位置，降低了铝合金界面的表面张力，使整个体系的能量最低化^[9]。

由以上分析可知，采用 Sn 基钎料焊接时，铝基体发生溶蚀，大量 Al 元素进入钎缝形成固溶体，钎料中的 Ag 元素将向界面偏聚，形成块状的 Ag (Al) 和

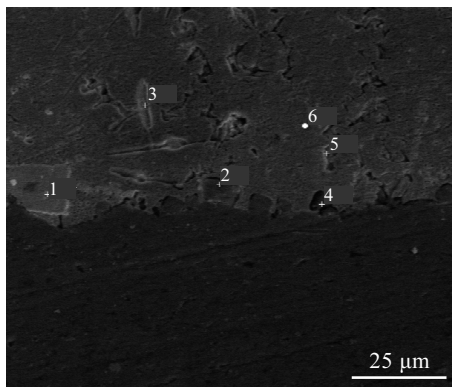


图 6 焊缝与铝侧界面的形貌

Fig.6 Interface micrograph between soldering seam and aluminum alloy

表 3 图 6 中所示各点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS results of each point in Fig.6 ($\omega/\%$)

Position No.	Al	Mg	Sn	Zn	Ag
1	5.9			33.5	60.7
2	88.9		7.7	3.4	
3	6.4	0.7	92.9		
4	97.3			2.7	
5	4.4	1.4	94.2		
6	4.4	0.6	95.1		

AgZn (ζ 相) 混合组织。钎缝的基体是韧性较好 β -Sn，界面上并不会生成脆硬的金属间化合物。

为进一步分析 Al 侧界面是否有金属间化合物生成，焊后逐层磨去铝合金直至到达 Al 侧界面。图 7 是焊后磨去铝合金的界面微观形貌照片。界面组织主要由片状的 Ag (Al) 相、黑色的 Al 颗粒、块状的 Mg-Sn 金属间化合物以及灰白色的 Sn 基体组成。可以发现，原钎料合金中的 AgZn 相消失，被 Ag-Al 相代替，并且后者数量明显多于前者。根据 Ag-Zn 二元相图， β 相在 258~274 °C 下，发生相变： $\beta \rightleftharpoons \zeta$ ，分析可能是因为在超声波的声流作用下，低熔点的 AgZn (ζ 相) 消失，并由于超声波的机械作用使熔融的液相钎料与固相铝合金基板发生相互渗透形成新的 Ag (Al) 相，并在超声波的高频振动下，均匀分布在钎缝中。这有利于提高接头强度。

3.2 钎料与镁基体界面微观组织

图 8 是钎焊接头镁合金一侧界面微观形貌照片。如图所示，在钎料内部有团状组织，并在钎焊界面处形成带状扩散层。

同样，为进一步分析 Mg 侧界面是否有金属间化合物生成，焊后逐层磨去镁合金直至到达 Mg 侧界面。图 9 为焊后磨去镁合金的界面形貌图，图中暗灰色团簇块状组织为 Mg-Sn 金属间化合物，黑色颗粒为 Al-Mg-Zn 固溶体。可以看出接头组织致密，无缺陷。

使用 Sn 基钎料钎焊后的接头中，在界面上和钎料

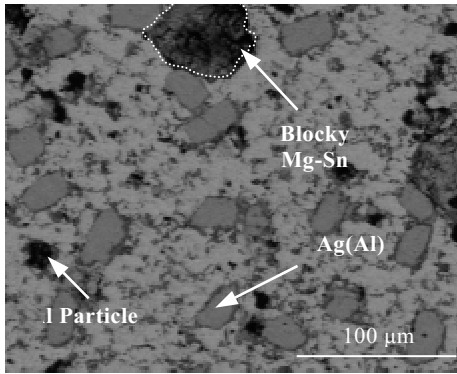


图 7 焊后磨去铝合金的界面形貌

Fig.7 Micrograph of the interface where the aluminum alloy is polished after soldering

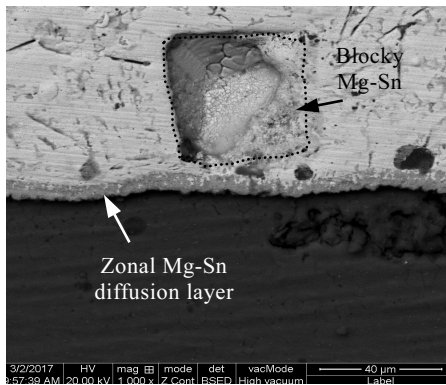


图 8 焊缝与镁侧界面的形貌

Fig.8 Interface micrograph between soldering seam and magnesium alloy

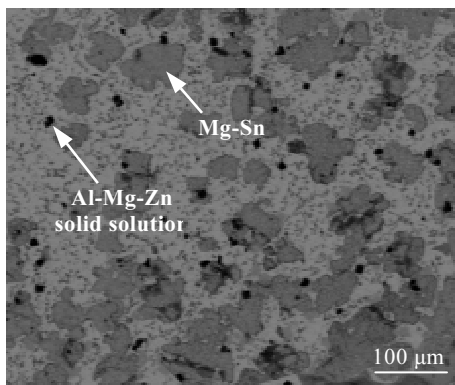


图 9 焊接后磨去镁合金的界面形貌

Fig.9 Micrograph of the interface where magnesium alloy is polished after soldering

内部都未发现 Mg-Al 金属间化合物, 表明 Sn-Zn-Ag 钎料在超声波作用下钎焊镁铝异种合金可以避免 Mg-Al 金属间化合物的产生, 但从图中可以明显看出有块状 Mg-Sn 金属间化合物的产生。而 Mg-Sn 金属间化合物的硬度大大低于 Mg-Al 金属间化合物, 所以 Mg-Sn 金属间化合物对界面造成的不利影响要远远小于 Mg-Al 金属间化合物^[10]。

4 Zn 基钎料的钎焊界面微观组织

4.1 钎料与铝基体界面微观组织

图 10 为铝合金与钎料界面微观形貌。由图可知, 界面上铝合金一侧形成了一个宽度约 8 μm 的“光亮带”, 该“光亮带”表面光滑, 形貌完全不同于铝合金基体。图 11 是横跨“光亮带”的元素线分布图。结合图 11 可知, 铝元素向钎缝中扩散很少。且由 Al-Mg 二元合金相图可知, “光亮带”为 Mg-Al 系金属间化合物。根据扩散理论, 一般来说, 熔点高、原子半径小的元素易向熔点低、原子半径大的元素扩散, 由于镁和铝的熔点相近, 分别为 650 和 660 °C, 半径分别为 0.1364、0.143 nm, 镁元素向铝中扩散比较容易^[11]。图中“光亮带”上 Mg 元素含量有一个峰值, Al 元素扫描曲线在“光亮带”边缘急剧下降, 在“光亮带”上形成一个水平台阶, 通过“光亮带”后在钎缝内快速下降。这些都说明了镁元素易于向铝中扩散, 与文献[11]所得结论一致, 因此“光亮带”形成在靠近铝合金基体一侧。

同样, 为进一步分析 Al 侧界面是否有金属间化合物生成, 焊后逐层磨去铝合金直至到达 Al 侧界面。图 12 为焊接后磨去铝合金的界面形貌图, 图中灰色的块状组织为 Mg-Al-Zn 的固溶体组织, 黑色组织为 AlMg₃ 与 Mg₂Sn 相, 图中的层片状组织是由黑色的层片状

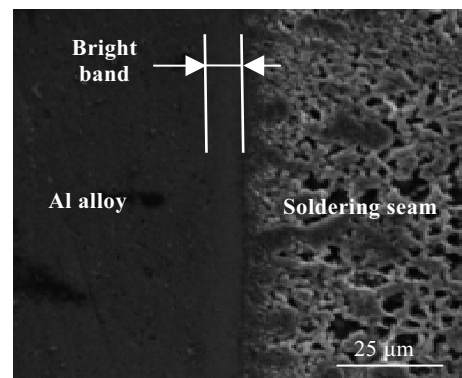


图 10 铝合金侧显微照片

Fig.10 Micrograph of the aluminum alloy side

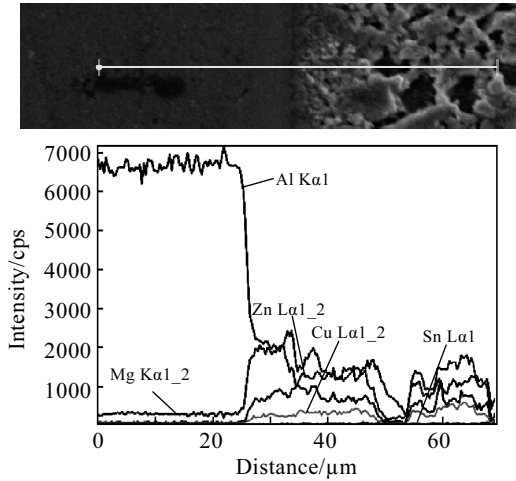


图 11 铝合金侧元素线分布

Fig.11 Element linear distribution of the aluminum alloy side

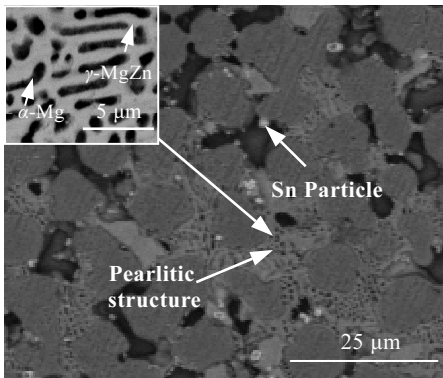


图 12 焊接后磨去铝合金的界面形貌

Fig.12 Micrograph of the interface where the aluminium alloy is polished after soldering

α -Mg 相和白色的层片状 γ -MgZn 相相互交替生长，形成的珠光体组织。并且在晶界处析出白色 Sn 颗粒，其原因为焊后保温结束后，迅速取出试样空冷时，反应层凝固，此时冷却速度过快，形成较大的过冷度，此过程是非平衡凝固过程，第二相没有充分的时间长大，只能以弥散状态析出。它可以起到第二相强化的作用。

由此可知，Zn 基钎料施焊后在铝侧界面处仍产生大量的 Al-Mg 金属间化合物，使接头脆性增加，强度降低，严重的恶化接头的力学性能^[12]。

4.2 钎料与镁基体界面微观组织

图 13 为镁合金与钎料界面微观形貌。从图中可以看出，界面有明显溶蚀现象，基体中有大量 Mg 元素通过界面，溶入钎料，沿界面向钎料内部生长，形成

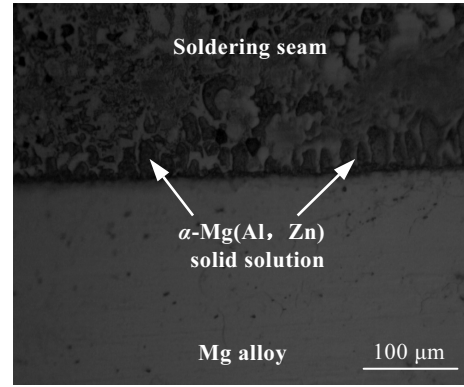


图 13 镁合金侧显微照片

Fig.13 Micrograph of magnesium alloy side

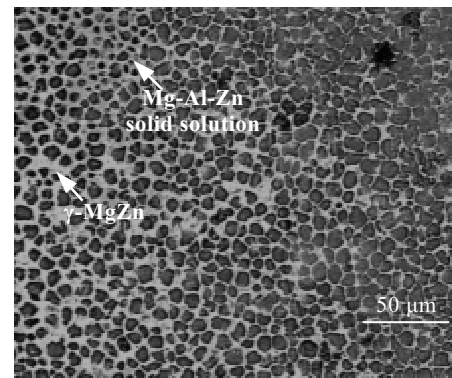


图 14 焊后磨去镁合金的界面形貌

Fig.14 Micrograph of the interface where the magnesium alloy is polished after soldering

粗大的黑色骨骼状 α -Mg(Al, Zn) 固溶体，固溶体中的 Al 元素来自于铝合金基体的扩散，因此其 Al 元素的含量远高于镁母材中 Al 的含量。

为进一步分析 Mg 侧界面是否有金属间化合物生成，焊后逐层磨去镁合金直至到达 Mg 侧界面。图 14 为磨去镁合金后的界面形貌图。图中黑色斑点状组织为 Mg-Al-Zn 固溶体，白色网状组织为 γ -MgZn，组织中的 Mg 主要来自于镁合金基体。从图中可以看出，接头组织致密，无明显缺陷。

5 结论

1) 在超声波作用下，Sn-Zn-Ag 钎料对铝合金基体有溶解作用，并且随着超声波施加时间的增加，钎缝中溶解的 Al 含量也在增加。

2) 使用 Sn 基钎料钎焊镁、铝合金, 接头组织致密, 无缺陷, 并且能有效避免 Mg-Al 金属间化合物的产生, 但有 Mg-Sn 金属间化合物的产生。

3) 使用 Zn 基钎料钎焊镁、铝合金, 焊接接头有大量 Mg-Al 金属间化合物的产生, 使接头力学性能恶化。

参考文献 References

- [1] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). *Brazing Manual*(钎焊手册)[M]. Beijing: China Machine Press, 1998: 25, 296
- [2] Li Yajiang(李亚江), Wang Juan(王娟), Liu Peng(刘鹏). *Welding and Application of Dissimilar Difficult-Weldable Materials*(异种难焊材料的焊接及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 210
- [3] Zhang Jin(张津), Zhang Zonghe(章宗和). *Magnesium Alloy and Application*(镁合金及应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 179
- [4] Dai Xiangyu, Zhang Hongtao, Zhang Hongchang *et al. Materials Letters* [J], 2016, 178: 235
- [5] Wei Qiang(魏强), Chen Yiping(陈益平), Hu Dean(胡德安) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2012, 5: 148
- [6] Shang Jing, Wang Kehong, Zhou Qi *et al. Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2013, 42(7): 1337
- [7] Zhou Dianwu(周惦武), Tian Wei(田伟), Xu Shaohua(徐少华) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(10): 2440
- [8] Li Yuanxing, Leng Xuesong, Cheng Sheng *et al. Materials and Design*[J], 2012, 40: 429
- [9] Yu Weiyuan, Liu Senhui, Liu Xinya *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 221: 285
- [10] Xu Huibin, Sun Huibin, Chen Hongyou. *Rare Metals*[J], 2013, 32(5): 469
- [11] Wang Heng(王恒), Liu Liming(刘黎明), Liu Xujing(柳绪静). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2005, 7: 5
- [12] Liu Peng, Li Yajiang, Geng Haoran *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61(6): 1288

Microstructure of Ultrasonic-assisted Soldering Mg/Al Dissimilar Metal Joints

Yu Weiyuan, Gao Mengzhao, Zhang Tianyu, Shang Jiangxu, Yan Zehua
(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Sn-based and Zn-based soldering filling metals were selected, and 6063 Al alloy and AZ31B Mg alloy were welded by ultrasonic-assisted soldering in the atmosphere, and the microstructures of the solder joints soldered with the two soldering filler metals were analyzed by OM, SEM and EDS spectrum. The results indicate that when the Sn-based soldering filler metal is adopted, the joints cannot generate Mg-Al brittle intermetallic compounds, and the Al element dissolved in soldering seams exists in the joint in the form of Al-Sn-Zn and Ag (Al) phases, and when the ultrasonic action time reaches 4.5 s, the Al element is uniformly distributed in the whole soldering seam. When the Zn-based soldering filler metal is adopted, a large amount of brittle Mg/Al intermetallic compounds are generated in the joint, and the second phase of Sn particles with low-melting-point disperses at the grain boundary of the soldering seam.

Key words: Mg alloy; Al alloy; soldering; ultrasonic-assisted

Corresponding author: Yu Weiyuan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976412, E-mail: yuweiyuan@sina.com