

# 银基中间层连接 AZ31 镁合金的界面行为

杨拓宇<sup>1,2</sup>, 王克鸿<sup>1</sup>, 张德库<sup>1</sup>, 黄俊<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学, 江苏 南京 210094)

(2. 安徽科技学院, 安徽 蚌埠 233100)

**摘要:** 为了改善 AZ31 镁合金钎焊接头的组织状态和润湿性能, 用银基合金 AgCuZn 做中间层, 在不使用钎剂的情况下, 采用接触反应钎焊的方法对 AZ31 镁合金进行连接。结果表明: 在 500 °C 保温 15 min 的条件下, 中间层完全溶解, 搭接处形成了一个完整的无缺陷的钎焊接头。金相分析结果显示: 钎缝表现为多元共晶组织形态, 粒状和短棒状的第二相均匀的分布在连续的基体上, 钎缝中心区有少量浮云状初晶。XRD 及 EDS 分析表明: 钎缝中的第二相是富含 Ag、Cu、Zn 的  $\alpha$ -Mg 固溶体, 基体相主要是化合物 AgMg<sub>3</sub> 和少量 CuMgZn。搭接接头的平均抗剪切强度是 108.9 MPa, 拉伸剪切断面能清晰看到冰糖状颗粒和解理台阶, 表现出沿晶断裂和穿晶断裂的混合断裂特征。中间层的加入影响了接头的组织形态和力学性能。

**关键词:** 接触反应钎焊; 中间层; 钎缝界面区

中图分类号: TG425.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1887-06

在汽车制造和航空航天领域, 镁合金是主要的轻量化结构材料, 它具有较高的比强度、较好的减振抗冲击性能, 优良的热成型性能和较好的电磁屏蔽性能。使用镁合金制作结构组件, 可以大幅降低航天器或车体的质量, 最大限度的发挥出它的性能优势。目前应用的镁合金部件主要是利用铸塑性生产的压铸件, 结构相对简单, 适用范围较窄, 成本偏高; 如果能开发出合理的焊接工艺, 就可以加工结构更复杂、尺寸更大的镁合金部件, 进一步扩大镁合金的应用范围。

钎焊作为材料连接方法中的一种, 在许多行业得到广泛的应用。由于镁有很高的化学活性, 在空气中加热时镁合金母材表面会形成含有 MgO 和 Mg(OH)<sub>2</sub> 的复杂氧化膜<sup>[1]</sup>。这层氧化膜化学性质稳定、不易被去除, 阻碍钎焊进行。为了摆脱镁合金难于润湿的问题, 研究人员把主要精力集中在活性较高的钎料和钎剂上。日本新渚大学的研究人员开发了一种铟基钎料, 配合相应的钎剂能很好的完成对 AZ31B 镁合金的钎焊连接。最佳组合方案: In-34.5Mg-(0.2~6.4)Zn-0.8Al 钎料配合 59.7% CaCl<sub>2</sub>-18.5%LiCl-21.8% NaCl (摩尔分数) 钎剂使用。钎料熔点在 480 °C 以下, 钎剂熔点在 450 °C 以下, 该组合能有效去除母材表面的氧化膜, 对母材的润湿效果最好, 并且具有很高的接头力学性能<sup>[2-4]</sup>。德国亚深工业大学的 G. Eflenberg 和

Schlegel A. Entwicklung von 等人利用三元合金相图开发新型镁合金钎料。在详细分析了镁铝锌、镁铝铜和镁铝钙相图以后, 提出了用于钎焊 AZ31B 镁合金的低熔点钎料。其中 Al-37Mg-10Zn 钎料的熔点为 448 °C、Mg-33Al-4Cu 钎料的熔点为 425 °C、Mg-15Al-27Ga 钎料的熔点为 380 °C, 这 3 种钎料对母材的润湿性极佳, 钎缝成型完整、美观、无不良缺陷<sup>[4-6]</sup>。北京工大的贺定勇等人开发了 Zn-Mg-Al 系列钎料, 采用高频感应钎焊方法对 Z31 镁合金进行钎焊连接, 钎缝的物相组成为  $\alpha$ -Mg+MgZn 共析组织, 接头的抗剪强度达到 56 MPa<sup>[7]</sup>。大连理工大学的研究人员开发了低熔点的镁基钎料, 钎焊温度在 450 °C 以下, 能有效避免母材过热的现象<sup>[8]</sup>。郑州机械研究所的马力等人开发了适用于常用变形镁合金 AZ31B 的 3 种 Mg-Al-Zn 系钎料, 该系列钎料与母材界面结合良好, 具有良好的浸润性<sup>[9,10]</sup>。哈尔滨工业大学的研究人员采用激光钎焊方法将镁合金与镀锌钢板连接起来, 分析了 Mg-Zn 反应层与钢基体的冶金结合机理<sup>[11]</sup>。加拿大滑铁卢大学的 A. M. Nasiri 等人则用激光钎焊方法对镁合金与镀锌钢板进行连接, 分析了镀锌层对接头冶金结合的影响<sup>[12,13]</sup>。北京航空航天大学的研究人员开发了 Mg-Al 合金钎料, 在钎剂保护下对 AZ31 镁合金进行炉内钎焊, 获得了抗剪强度 75 MPa 的钎焊接头, 接头组织

收稿日期: 2016-07-15

基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20131261); 安徽科技学院校级一般项目 (ZRC2016491, ZRC2014436)

作者简介: 杨拓宇, 男, 1975 年生, 博士生, 南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094, E-mail: yangtuoyu@126.com

组成为  $\alpha\text{-Mg}+\gamma\text{-MgAl}$  的共晶<sup>[14]</sup>。单际国等人开发了由分析纯 CsF、AlF<sub>3</sub> 和 ZnF<sub>2</sub> 组成的钎剂，能使 MgO 薄膜疏松，从而促使熔化的钎料在合金表面润湿铺展并填充焊缝间隙<sup>[15]</sup>。已有的研究成果表明：活性钎料配合含氯化物和氟化物的钎剂对镁合金母材有较好的润湿性。但同时也发现：含有氟化物和氯化物的钎剂对母材的腐蚀很严重，这个问题给实际应用带来了很大的困扰。

本研究采用接触反应钎焊方法，在不使用钎剂的情况下，用 AgCuZn 合金作为中间层，以银铜作为合金化元素，改变 Mg 合金接头的界面显微组织。以 Zn 元素作为活性和降低熔点元素，使母材和中间层发生共晶反应，以共晶反应的驱动力解决镁合金钎焊时的润湿性问题。用真空加热炉作为热源，控制反应温度及进程，在中温条件下对镁合金进行连接，进而消除由于高温引起的缺陷。分析接头的组织变化，评价 AgCuZn 中间层对钎缝界面区显微组织和接头力学性能的影响。

## 1 实验

试验用中间层为 AgCuZn 合金，尺寸为 24 mm×3 mm×0.05 mm，母材为 AZ31 镁合金，母材尺寸 80 mm×24 mm×3 mm。上述材料的化学成分如表 1 所示。材料的表面处理：用 12 μm 的金相砂纸打磨表面，再用丙酮清洗去除表面油脂。被焊样品带丙酮液膜装配。

钎焊在管式真空/气氛炉中进行，旋片式机械真空泵型号 2XZ-30B，极限真空度  $6\times 10^{-2}$  Pa，使用标准程序制备金相试样，用 (2%HF+3%HNO<sub>3</sub>+95%H<sub>2</sub>O) 溶液对金相试样进行侵蚀。用 BM-2 型光学显微镜和 ZEISSEVO18 型扫描电子显微镜观察接头的显微组织形态，测量钎缝的宽度。用能谱 (EDS) 仪对界面和剪切断面进行成分分析，探测接头的元素分布情况。用 HV-1000IS 型显微硬度计测量接头的维氏显微硬度，压痕间距 0.1 mm，测量载荷 1 N。在 WAW-100C 型微机控制电液伺服万能试验机上进行拉伸剪切试验，十

字头速度  $5\times 10^{-2}$  mm/s。将 12 mm×12 mm 搭接试样手工抛磨至钎缝层，使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对钎缝进行物相分析。

将被焊工件搭接装配，搭接宽度 2 mm，搭接方式及夹具如图 1 所示。用夹具将组件夹紧，使用传感器测量工件间预紧力达到 5 MPa，将夹紧的组件放入管式炉的均温区。抽真空至  $9\times 10^{-2}$  Pa 之后，启动加热程序：加热速度 15 °C/min，钎焊温度 500 °C，钎焊保温时间为 5、10、15 min。在加热过程中，由于温度升高，真空度会不断下降，当温度升至 500 °C 时真空度已经下降到 3 Pa 左右，即反应钎焊是在真空度 3 Pa 下完成的。显然，如果使用高真空的扩散泵或分子泵可以将真空度抽至  $10^{-4}$  Pa 以上，但中间层里的锌元素会污染扩散油和分子泵，所以选用不存在污染问题的机械泵进行试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 接头的组织分析

图 2 为 500 °C 不同连接时间下接头的宏观金相组织照片。保温 5 min 时形成了一个有少量缺陷的扩散

表 1 材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of materials (wt%)								
Materials	Zn	Mn	Ca	Si	Cu	Al	Mg	Ag
AZ31	0.8	0.15	0.04	0.06	0.03	2.5~3.5	Bal	0.0
AgCuZn	Bal	0.0	0.0	0.0	33~35	0.18	0.0	51~49

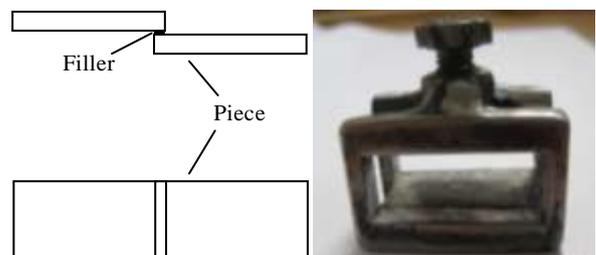


图 1 接头搭接及夹具示意图

Fig.1 Schematic diagram of lap joints and fixture



图 2 接头的宏观组织

Fig.2 Macrostructures of the joint bonded at 500 °C for different time: (a) 5 min, (b) 10 min, and (c) 15 min

接头，微孔和显微间隙侧存在证明扩散连接尚未完成。保温 10~15 min 则形成了完整的钎焊接头，钎缝界面整齐、组织均匀、成形良好。

在本研究中中间层是银基合金，母材是镁合金，镁银二元合金相图共晶区截图如图 3 所示。

接触共晶反应依靠中间层和母材之间产生的共晶液相实现母材的冶金连接。它要先后经历接触扩散-共晶熔化 2 个阶段。 $Mg-Ag$  的二元共晶熔点是  $472\text{ }^{\circ}C$ ，共晶成分为  $Ag$  质量分数=22.57%。在  $500\text{ }^{\circ}C$  的保温条件下，金属原子在界面处相互扩散达到共晶成分范围，界面处产生共晶液相层，在随后的冷却结晶过程中把镁合金连接起来。在此过程中共晶液相  $500\text{ }^{\circ}C$  的温度始终低于母材  $690\text{ }^{\circ}C$  和中间层  $680\text{ }^{\circ}C$  的熔点，能有效避免母材过热引起的粗晶现象。

保温 15 min 的钎缝组织均匀、界面完整形成了可靠的连接。图 4 为  $500\text{ }^{\circ}C$  保温 15 min 的接头宏观组织照片。从图 4 中能明显看出钎缝的组织形态与母材截然不同。连续白色基体占据了整个钎缝，在白色基体上分布着较大尺寸浮云状和块状初晶，细小的粒状合金相均匀分布在钎缝基体上，合金相的颜色与母材相同。

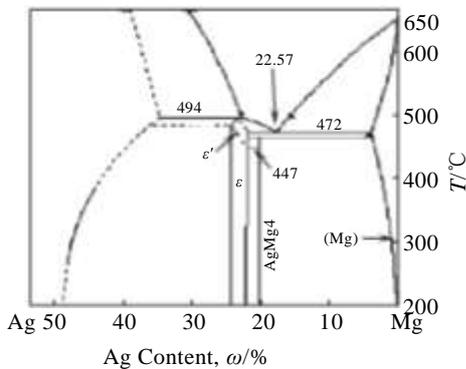


图 3 Mg-Ag 二元相图

Fig.3 Screenshot of alloy phase diagram of Mg-Ag

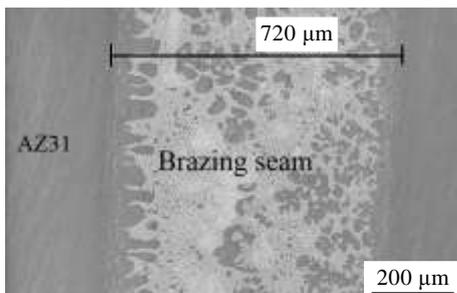


图 4 保温 15 min 的接头组织

Fig.4 Macrostructure of the joint bonded at  $500\text{ }^{\circ}C$  for 15 min

保温 15 min 接头的微观组织照片如图 5 所示。钎缝界面区的显微组织如图 5a 所示，粒状的合金相均匀地分布在连续的基体上。细小粒状第二相形态多为圆形或长圆形，排列密集，大尺寸第二相的形态多为圆形粒状，少数为多边形的块状，数量较少，分布稀疏。界面上有峰峦状凸起，依附在母材表面向钎缝内生长，由此判断它是组分与母材成分接近的初晶相。钎缝中心区的显微组织如图 5b 所示，中心区第二相所占组织比例较多，且尺寸相差较大，多数第二相呈现为细小粒状和细长的花蕊状、集聚成簇，粒状第二相形态多为椭圆形，花蕊状第二相形态多为细长条状；少数大块合金相为不规则的多边形块状、浮云状初晶形态。与图 5a 界面处相比，中心区粒状第二相的尺寸要细小得多，大块合金相分布稀疏，细小的第二相颗粒呈阵列式分布，且分布密度较大，整个钎缝表现为典型的共晶铸态组织形态。

界面元素分布规律如图 6a 所示，钎缝中除了银铜锌之外，还含有一定量的镁元素。观察图 6b 可以发现：镁元素集中分布的位置和集聚状态与钎缝粒状合金相的形态位置完全吻合，由此可以判断粒状合金相的主要组元是  $Mg$  元素。在粒状合金相以外还有弥散分布的  $Mg$  元素，这些分散的镁元素与银铜锌组元钎焊在一起构成缝的基体相。

根据接头的组织形态和钎料的成分特征分析钎缝的形成过程，在钎焊温度和压力下，母材与中间层中的元素相互扩散，当镁与银的相对比例接近共晶成分

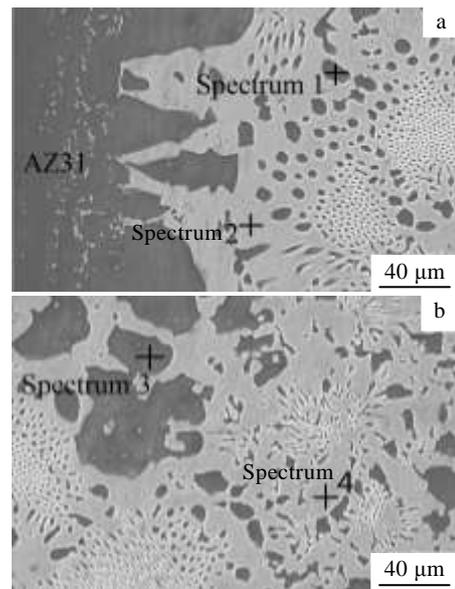


图 5 钎缝的金相组织

Fig.5 Microstructures of brazing seam: (a) interface and (b) center region

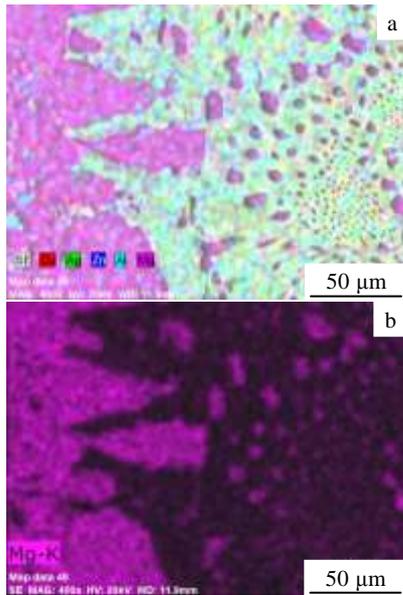


图 6 焊缝界面区合金 EDS 元素面分布及镁元素分布  
Fig.6 EDS map distribution (a) and Mg element distribution (b) of interface area of brazing seam

时，界面处发生低熔共晶反应形成液相。在钎焊温度下，镁在界面处的扩散激活能较低，仅在 44.7~61.9 kJ/mol 之间，较快的扩散速度致使大量镁元素在中间层前沿的固液界面富集，促使中间层进一步溶解直至消失。在这个过程中母材持续向液相溶解使钎缝增宽，在保温阶段结束后冷却凝固形成钎缝。整个过程中用共晶反应产生的驱动力解决镁铝合金的润湿性问题。接触反应钎焊有一定的“自洁净”能力，钎缝成型较好，能获得无缺陷接头，确保钎缝的完整性。

### 2.2 接头组织的物相分析

为了解界面合金相种类以及元素的扩散情况，对钎缝中的合金相及基体相进行能谱分析，探测位置如图 5 标记点所示，分析结果如表 2 所示。

标记点 1、3 位置是粒状和块状第二相，第二相的主要组成元素是 Mg，含量在 96% 以上，同时含少量

表 2 图 5 中 1~4 点的 EDS 分析结果  
Table 2 EDS results of chemical composition of spot marked 1~4 in Fig.5 (at%)

Spot	1	2	3	4
Mg	96.80	80.09	96.11	72.47
Al	0.25	0.37	0.15	1.55
Zn	0.63	3.46	0.93	3.79
Cu	0.22	4.87	0.81	7.82
Ag	2.09	11.21	2.00	14.38
Possible phase	Mg-solid solution	Mg, Ag, Cu, Zn compound	Mg-solid solution	Mg, Ag, Cu, Zn compound

Ag、Cu、Zn 和 Al 元素。其中 Ag、Cu、Zn 元素来源于溶解的中间层合金，Al 元素来自于 AZ31 镁合金母材，这些元素在镁中都有一定的溶解度。根据表 2 元素含量判断：该合金相是  $\alpha$ -Mg 固溶体，这表明在反应过程中，AZ31 母材向液态钎料中溶解的量很大。标记点 2、4 位置是钎缝的基体，根据表 2 所示的成分，对 2、4 两点处的 Mg、Ag、Cu、Zn 元素的计数强度进行对比，基体的主要成分是 Mg、Ag 元素，总量在 90% 左右，据此分析基体相应为 Mg-Ag 系化合物。此外基体上有少量 Cu、Zn 元素，这些元素可能会以杂质相或间隙原子的方式存在于基体中。为了进一步确定物相种类，采用 X 射线衍射的方式对钎缝进行了物相分析，其结果如图 7 所示。

X 射线衍射结果显示钎缝物相主要是  $\alpha$ -Mg 和化合物  $AgMg_3$ ，此外还有少量的  $CuMgZn$ ，结合图 5、图 6 的组织分布，可以确定基体上 2、4 这 2 点的合金相为化合物  $AgMg_3$  和少量  $CuMgZn$ 。在 500 °C 钎焊保温时间里，镁合金母材与中间层相互扩散、溶解形成液相；在随后的冷却过程中，被稀释的 Ag、Cu、Zn 元素与 Mg 生成化合物，剩余的 Mg 则形成固溶体，其中  $AgMg_3+CuMgZn$  构成连续的基体， $\alpha$ -Mg 固溶体以粒状合金相的形态分布在基体上。

### 2.3 接头的力学性能分析

对钎焊接头取样进行硬度测量，从 AZ31 镁合金母材一侧开始，每隔 0.1 mm 取 1 点进行显微硬度测试，测量方向垂直于钎缝，向钎缝两侧延伸，在母材上各取 2 点进行对照。将测量值绘制成曲线，结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出，钎缝区的平均硬度明显高于母材，但分布不均匀，钎缝中心硬度值低、两侧界面处硬度值高。由母材向钎缝方向，硬度有逐渐增大的趋势，在钎缝界面内侧 0.1~0.2 mm 处出现极大值点，硬度 (HV) 最高可达 2280 MPa。由界面向中心区硬度值开始下降，在钎缝中心位置硬度出现极小值点 1040 MPa。

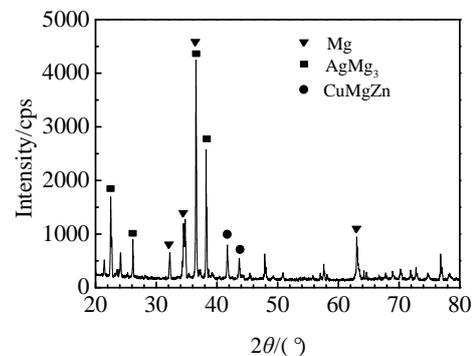


图 7 钎缝 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of brazing seam

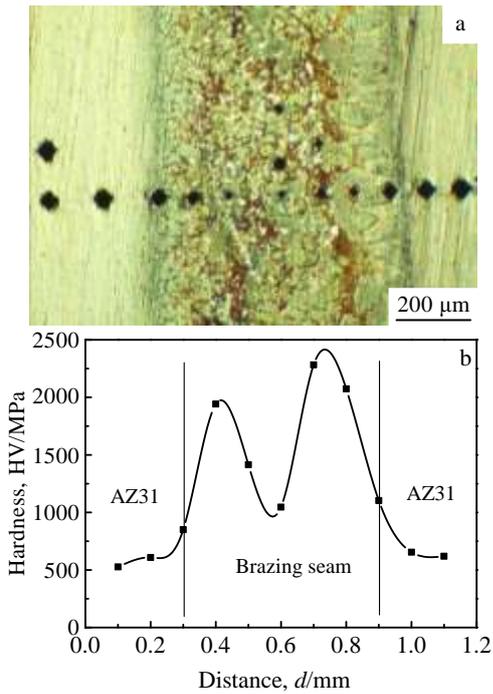


图 8 接头显微硬度分布

Fig.8 Test position (a) and distribution (b) of microhardness of the joint

观察图 5a 可以看出，在界面附近的组织中，基体是由连续的镁系化合物构成，镁基固溶体以第二相的形态存在，化合物数量相对较多造成界面区硬度升高。根据共晶反应的过程判断元素分布，在钎缝处于液相阶段，由于化学势的驱动力作用，在镁元素向钎缝中心扩散迁移的同时，银铜锌等元素快速向母材方向扩散，在界面附近富集，在随后的冷却过程中形成大量的金属间化合物。正是因为这些化合物的存在，导致了该区域的硬度较高。对比图 4 与图 5b 可以发现，钎缝中心处有较大块状、浮云状  $\alpha$ -Mg 初晶存在，固溶体的硬度要比镁系化合物低很多，所以造成钎缝中心局部区域硬度下降。这个现象也可以反映出：母材向钎缝溶解的 Mg 超出了共晶所需的量。对搭接的钎焊接头进行抗剪切测试，平均抗剪切强度是 108.9 MPa，断裂发生在界面附近。

接头断面形貌如图 9 所示。能清晰的看到冰糖状断面、解理台阶以及基体上细碎的颗粒状合金相，这是沿晶断裂和穿晶断裂的混合断裂特征。能谱显示：断面颗粒状合金相的摩尔分数为 Mg 80.12%、Ag 13.46%、Cu 4.31%、Zn 2.11%，与表 2 中能谱点 2、4 成分相近，为化合物  $AgMg_3$  和少量  $CuMgZn$ 。钎缝界面区域大量的金属间化合物与母材的硬度差异，是导致断裂发生在界面的原因。

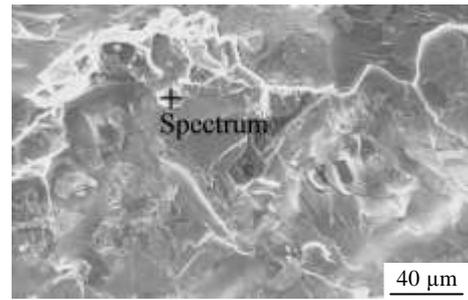


图 9 接头断面形貌

Fig.9 Fracture morphology of the joint

### 3 结 论

1) 使用 AgCuZn 做中间层，采用接触反应钎焊的连接模式改善了镁合金钎焊的润湿问题，能实现 AZ31 镁合金的无缺陷连接。

2) 在 500 °C/15 min 的钎焊参数条件下母材与中间层发生了强烈的共晶反应，中间层完全溶解，形成化合物  $AgMg_3$  和少量  $CuMgZn$  与镁基固溶体的共晶组织。在钎缝中心区有少量大块的  $\alpha$ -Mg 初晶，降低了该区的硬度值。

3) 中间层的引入改变了接头的组织形态及力学性能，搭接剪切断面呈现为沿晶与穿晶的混合断裂特征，断裂发生在化合物较多的界面区。搭接接头的平均抗剪切强度为 108.9 MPa。

### 参考文献 References

[1] Lockwood L, Shapiro A E. *Brazing of Magnesium, Brazing Handbook*[M]. Miami: American Welding Society, 2005: 66

[2] Watanabe T, Komatu S, Yanagisawa A *et al.* *Journal of the Japan Welding Society*[J], 2004, 22(1): 163

[3] Watanabe T, Komatsu S, Oohara K. *Welding Journal*[J], 2005, 84(3): 37

[4] Wang Lizhi(王立志), He Dingyong(贺定勇), Jiang Jianmin(蒋建敏) *et al.* *Welding & Joining*(焊接)[J], 2007(8): 9

[5] Eflenberg G, Aldinger F, Rokhlin L. *Ternary Alloys: a Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*[M]. New York: Wiley-VCH, 1998: 85

[6] Entwicklung von Schlegel A. *Magnesium-bias is-Legierungen zum Loeten von Leichtmetallen*[D]. Aachen: Rheinisch-westfalische Technische Hochschule Aachen, 2005: 67

[7] He Dingyong, Xiao Yan, Jiang Jianmin. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2010, 26(8): 743

[8] Wu Z H, Song G. *Material Research Innovations*[J], 2013,

- 14(2): 160
- [9] Ma Li(马力), Long Weimin(龙伟民), Pei Yinyin(裴贲崧) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(2): 317
- [10] Ma L, Qiao P, Long W *et al.* *Materials & Design*[J], 2012, 37: 465
- [11] Li L, Tan C, Chen Y *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2013, 213(3): 361
- [12] Nasiri A M, Weckman D C, Zhou Y. *Welding Journal*[J], 2015, 94(3): 61S
- [13] Nasiri A M, Zhou Y. *Science & Technology of Welding & Joining*[J], 2015, 20(2): 155
- [14] Wang Z, Qu W, Zhuang H. *Materials Letters*[J], 2016, 182: 75
- [15] Shan Jiguo(单际国), Ren Jialie(任家烈). *Chinese Patent*, 02123643.7(中国专利)[P]. 2003

## Interface Behavior of Brazed Joints of AZ31 Magnesium Alloy Using Silver-Base Alloy Interlayer

Yang Tuoyu<sup>1,2</sup>, Wang Kehong<sup>1</sup>, Zhang Deku<sup>1</sup>, Huang Jun<sup>1</sup>

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(2. Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

**Abstract:** Contact-reaction brazing was used to bond AZ31 joints in order to improve the microstructure and wettability of AZ31 magnesium alloy brazed joints. This was achieved by an AgCuZn interlayer during the brazing process without the use of a flux. The results show that a defect-free brazed joint can be obtained when the AgCuZn interlayer is completely dissolved at 500 °C for 15 min. The microstructure of the brazing seam consists of multiple eutectic structures. The second phase is granular and short rod-like. Both the granular and the short rod-like structures are uniformly distributed in the continuous matrix. A small amount of primary crystal taking on cloud state is present in the brazing seam center. X-ray diffraction and energy spectrum analysis indicate that the second phase consists of an  $\alpha$ -Mg solid solution containing large amounts of Ag, Cu, and Zn, while the basal body consists of an AgMg<sub>3</sub> compound and small amounts of CuMgZn compound. The mean shear strength of the brazed joints is about 108.9 MPa. Both sugar granules and cleavage steps are clearly observed in the tensile shear fracture morphologies with mixed fracture characteristics in both intergranular fractures and transgranular fractures. The AgCuZn-base interlayer influences the microstructure and mechanical properties of the brazed joints.

**Key words:** contact-reaction brazing; interlayer; interfacial region

---

Corresponding author: Wang Kehong, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China, E-mail: wkh1602@126.com