



“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

钎焊 (第2版)

Brazing and Soldering

● 主 编 朱 艳

● 副主编 赵 霞 钱兵羽

哈尔滨工业大学出版社



“十三五”国家重点图书出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列

第2版

钎焊

(第2版)

Brazing and Soldering

- 主 编 朱 艳
- 副主编 赵 霞 钱兵羽

哈爾濱工業大學出版社

内容提要

本书的主要内容包括三部分:第一部分(第1~6章)为有关钎焊的基础理论,包括钎焊的基本原理、钎焊方法及设备、钎料及钎剂的种类及使用、钎焊工艺的选择、钎焊的缺陷及检验以及钎焊过程中的安全与防护等;第二部分(第7~10章)为各种材料的钎焊,包括铜、铝等常用金属、硬质合金与金属、金属与非金属、复合材料的钎焊工艺、钎焊与钎剂的选择;第三部分(第11章)为电子封装技术中的软钎焊。本书力求理论联系实际,突出基本问题,注重工程实际能力的培养,并适当反映国内外的最新研究成果和发展趋势。

本书可作为高等院校材料成型及控制工程专业(或焊接方向)的主干课教材,亦可供从事钎焊工艺及设备等领域工作的工程技术人员参考。

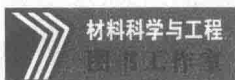
图书在版编目(CIP)数据

钎焊/朱艳主编. —2版. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2018.3

ISBN 978-7-5603-7246-3

I. ①钎… II. ①朱… III. ①钎焊-高等学校-教材
IV. ①TG454

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 020791 号



策划编辑 许雅莹 杨 桦 张秀华

责任编辑 许雅莹

封面设计 高永利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨市工大节能印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 16.5 字数 361千字

版 次 2012年11月第1版 2018年3月第2版

2018年3月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-7246-4

定 价 33.00元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

第2版前言

钎焊作为一种材料连接方法,具有悠久的历史,它是最早的材料连接方法之一。近年来,随着科学技术的发展,钎焊在飞机、火箭、核电、车辆、家电、医疗器械、仪表等产品制造过程中得到了广泛应用。对于先进结构材料和复杂结构件的连接,钎焊显现出其独特的技术优势,甚至是某些新材料和复杂结构唯一的连接方法。随着新型热源的出现,钎焊加热方法也在不断增多,在传统的火焰加热、电阻加热和感应加热的基础上,又出现了电子束加热、光束加热、电弧加热等新型钎焊方法,这些方法的出现为构件的局部钎焊提供了更多的技术途径。

但是自从焊接专业纳入“材料成型及控制工程”专业以后,钎焊作为焊接方法的一个分支,很多院校都将其归入焊接方法的教学。由于课时及大纲要求等原因,钎焊部分的课时相对较少,又没有专门的教材。随着钎焊技术应用的广泛性和重要性,目前迫切需要大专院校的毕业生系统地掌握钎焊的基本原理及工艺要求、操作技术和各种常用材料的钎焊要求,因此需要将钎焊作为一门课程单独授课。编写《钎焊》一书正是为了满足目前没有专用的钎焊教材这种需求。

全书共11章,其中第1、2章由钱兵羽编写,第7、8、9、10、11章由朱艳编写,第3、4、5、6章由赵霞编写。全书由朱艳统编定稿。

本书可作为高等学校焊接专业本科生的教材,也可供从事钎焊工作的研究人员和技术人员参考。

由于作者的专业知识和水平有限,书中难免存在不足,请广大读者批评指正。

编 者

2018年1月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 钎焊及其特点	1
1.2 钎焊分类	2
1.3 钎焊的发展及应用	2
复习思考题	4
第2章 钎焊接头的形成	5
2.1 钎料的润湿与铺展	5
2.2 液态钎料的填缝	12
2.3 液态钎料与固态母材的相互作用	14
复习思考题	20
第3章 钎焊方法及设备	21
3.1 火焰钎焊	21
3.2 感应钎焊	29
3.3 炉中钎焊	36
3.4 电阻钎焊	45
3.5 浸沾钎焊	49
3.6 其他钎焊方法	53
3.7 各种钎焊方法的比较	57
复习思考题	57
第4章 钎 料	59
4.1 概 述	59
4.2 软钎料	62
4.3 硬钎料	77
4.4 自钎剂钎料	97
4.5 钎料的选择	100
复习思考题	103
第5章 钎 剂	104
5.1 概 述	104

5.2 软钎剂	108
5.3 铝用钎剂	113
5.4 硬钎剂	116
5.5 气体钎剂	118
5.6 真 空	120
复习思考题	123
第6章 钎焊接头设计及钎焊工艺	124
6.1 钎焊接头设计	124
6.2 表面准备	132
6.3 工件装配和钎料添加	136
6.4 钎焊热循环	142
6.5 钎焊后处理	144
6.6 钎焊缺陷及检验	145
6.7 钎焊操作中的安全与防护	160
复习思考题	166
第7章 常用金属材料的钎焊	168
7.1 铝及铝合金的钎焊	168
7.2 铜及铜合金的钎焊	177
7.3 碳钢、低合金钢和不锈钢的钎焊	182
7.4 钛及钛合金的钎焊	188
7.5 高温合金的钎焊	191
7.6 异种金属的钎焊	196
复习思考题	202
第8章 硬质合金的钎焊	203
8.1 概 述	203
8.2 钎料与钎剂	206
8.3 硬质合金钎焊工艺	210
复习思考题	212
第9章 金属与非金属的钎焊	213
9.1 金刚石工具的钎焊	213
9.2 石墨与金属的钎焊	215
9.3 陶瓷与金属的钎焊	218
复习思考题	222
第10章 复合材料的钎焊	223
10.1 复合材料的分类、特点及应用	223

10.2 金属基复合材料的钎焊.....	225
10.3 碳/碳复合材料的钎焊	230
10.4 陶瓷基复合材料的钎焊.....	235
复习思考题.....	239
第 11 章 电子封装技术中的软钎焊	240
11.1 电子封装与软钎焊.....	240
11.2 电子封装中的钎焊材料.....	242
11.3 电子封装中的软钎焊工艺.....	247
复习思考题.....	251
参考文献.....	252

第1章 绪论

1.1 钎焊及其特点

钎焊是采用(或过程中自动生成)比母材熔化温度低的钎料,采取低于母材固相线而高于钎料液相线的操作温度,通过熔化的钎料将母材连接在一起的一种焊接技术。钎焊时钎料熔化为液态而母材保持为固态,液态钎料在母材的间隙中或表面上润湿、毛细流动、填充、铺展、与母材相互作用(溶解、扩散或产生金属间化合物),冷却凝固形成牢固的接头,从而将母材连接在一起。钎焊是一项比较精密的连接技术,与熔焊、压焊共同构成了现代焊接技术的三大主要组成部分。

由于钎焊在原理、设备、工艺过程方面与其他焊接方法不同,因此钎焊技术在工程应用中表现出以下独特的优点:

(1) 钎焊加热温度一般远低于母材的熔点,因而对母材的物理化学性能影响较小;焊件整体均匀加热,引起的应力和变形小,容易保证焊件的尺寸精度。

(2) 钎焊技术具有很高的生产效率,钎焊可一次完成多缝多零件的连接。例如,苏联制造的推力为 750 N 的液体火箭发动机,其燃烧室内的钎缝长度达 750 m,可通过钎焊一次完成;火箭发动机不锈钢面板/波纹板芯推力室壳体,采用钎焊连接,数百条焊缝一次钎焊完成。

(3) 钎焊技术可用于结构复杂、精密和接头可达性差的焊件。例如,采用真空钎焊技术可实现多层复杂结构铝合金雷达天线和微波器件的精密钎焊。而具有复杂内部冷却通道的航空发动机高压涡轮工作叶片和导向叶片,也只有采用钎焊方法才能实现优质连接。

(4) 钎焊技术特别适用于多种材料组合连接。不但可以连接常规金属材料,对于其他一些焊接方法难以连接的金属材料以及陶瓷、玻璃、石墨及金刚石等非金属材料也适用,此外,还较易实现异种金属、金属与非金属材料的连接。因此,许多采用其他焊接方法难以进行甚至无法进行连接的结构或材料,采用钎焊方法便可以解决。

钎焊技术有很多优点,同时也存在不足:

(1) 钎焊接头的强度一般较低,特别是没有通过特殊工艺处理的接头强度更低;

(2) 耐热能力较差;

(3) 由于较多地采用搭接接头,因而增加了母材的消耗量和结构的重量;

(4) 镍基、铜基等高温钎料通常含有 Si、B 等降熔元素,致使钎焊接头脆性大。

因此应根据产品的材质、结构特点和工作条件等因素,合理选择焊接方法和焊接材料。对于那些精度要求高、尺寸小、结构复杂、接头可达性差,以及涉及异种材料连接等

问题的工件,应优先考虑采用钎焊方法焊接。

随着钎焊材料及钎焊技术的发展,钎焊的不足之处在不断地改善中,钎焊技术越来越多地用于重要承力构件以及和复杂构件的制造,在新型特种材料的连接中显示出重要的作用,对于某些材料、某些构件甚至是唯一可行的连接方式。

1.2 钎焊分类

按照不同的特征和标准,钎焊有如下分类:

(1) 按照钎料的熔点分

按照美国焊接学会推荐的标准,钎焊分为两类:所使用钎料液相线温度在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上的钎焊称为硬钎焊;在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的钎焊称为软钎焊。

(2) 按照钎焊温度的高低分

可将钎焊分为高温钎焊、中温钎焊和低温钎焊,但是这种分类不规范,高、中、低温的划分是相对于母材的熔点而言的,其温度分界标准也不十分明确,只是一种通常的说法。例如,对于铝合金来说,加热温度在 $500\sim 630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内称为高温钎焊,加热温度在 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时称为中温钎焊,而加热温度低于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时称为低温钎焊。铜及其他金属合金的钎焊有时也有类似情况,但温度划分范围不尽相同。通常所说的高温钎焊,一般是指温度高于 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的钎焊。

(3) 按照热源种类和加热方式分

可将钎焊分为烙铁钎焊、火焰钎焊、炉中钎焊、感应钎焊、电阻钎焊、电弧钎焊、浸渍钎焊、红外钎焊、激光钎焊、电子束钎焊、气相钎焊和超声波钎焊等。

(4) 按照环境介质及去除母材表面氧化膜的方式分

可将钎焊分为有钎剂钎焊、无钎剂钎焊、自钎剂钎焊、刮擦钎焊、气体保护钎焊和真空钎焊等。

此外,随着材料科学和焊接技术的不断发展,出现了一些新的钎焊方法或由钎焊方法派生出一些新的焊接方法,如接触反应钎焊(又称共晶钎焊或 LID 焊接)和过渡液相扩散焊(TLP 扩散焊)等。

1.3 钎焊的发展及应用

钎焊是一种古老的连接方法,已知最早的钎焊现象出现在美索不达米亚地区苏美尔文明的乌贝德时期(公元前 3000 年)的一件铜制嵌板上,其上饰有两只雄鹿,它们的牙齿和主干由钎焊连成一个整体。公元 79 年被火山爆发埋没的庞贝城的废墟中,残存着由钎焊连接的家用铅制水管的遗迹,使用钎料的成分为 $\omega(\text{Sn}) : \omega(\text{Pb}) = 1 : 2$, 类似现代使用的钎料成分。

中国古代的钎焊技术起源很早,约发明于西周晚期,但使用量较少,到了春秋战国时期,钎焊技术逐渐推广开来。在湖北曾侯乙墓出土的大量精美青铜器中,钎焊技术得

到了广泛应用,其中最精美的尊盘在制造时大量使用了钎焊技术,钎料为铅锡合金。我国最早见诸于文献记载的钎焊是汉代班固所撰《汉书》,书中记载:“胡桐泪盲似眼泪也,可以汗金银也,今工匠皆用之”。1637年出版的明代宋应星科技巨著《天工开物》中记载“中华小钎用白铜末,大钎则竭力挥锤而强合之”。清朝郑复光《镜镜詀痴》中记载“锡工小焊,低锡不可宜也,高亦不可,何也?盖焊,必较本身易化;故金银工焊用银参铜及硼砂;铜铁焊用焊药参硼砂。……咸取其易化也,焊药之锡过高,则焊药未化而本身先化矣。”和“锡大焊方,先用锡化大著松香,屡捞搅之,以去其灰。再逼出净锡,离火稍停,再参水银,自不飞。汞视锡六而一,不可过多,锡内水银过多则易碎。”加入松香是为了去除锡料杂质和防止焊料氧化,经充分搅拌,去除渣滓,得到纯净的锡铅合金熔液。而松香至今仍在作为钎剂使用,同时用做钎剂的还有硼砂、盐胆、胡桐泪等。加入汞是为降低焊料的熔点,这样可以用于低熔点金属的焊接。

钎焊技术虽然发明较早,且较早就达到了较高的水平,但是它的发展历程也经历了时代的考验。从19世纪初,英国的戴维斯发现电弧和氧乙炔焰两种能局部熔化金属的高温热源开始,熔化焊进入了发展的快车道,而钎焊步入了发展的困难期。在很长的历史时期中,钎焊技术没有得到很大的发展。进入20世纪后,其发展也远落后于熔化焊技术。直到20世纪30年代,在冶金和化工技术发展的基础上,钎焊技术才有了较快发展,并逐渐成为一种独立的工业生产技术。尤其是第二次世界大战后,由于航空航天、电子和核能工业的迅速发展,为满足构件的轻质量、高强度、高刚度、高导电性和导热性等,以及某些恶劣的工况条件(如高温、高压、抗疲劳、耐腐蚀等)和低制造成本的需要,采用了大量的新材料、新结构、新工艺和新设备,对连接技术提出了更高的要求,钎焊技术因能满足这些要求,而受到更大的重视,以前所未有的速度发展起来,同时钎焊技术在民用产品,如家电、汽车、轻工等行业也获得了大量应用。

目前钎焊的基体材料主要有碳钢、不锈钢、铝合金、铜合金、高温合金、钛合金、硬质合金、陶瓷和金刚石等;所用钎料主要有锡基、铝基、银基、铜基、锰基、镍基、钛基和金基等;采用的钎焊方法主要有软钎焊(如波峰焊、再流焊等)和硬钎焊(如炉中钎焊、高频感应钎焊、火焰钎焊等)。

由于钎焊技术是一种近无余量的加工制造技术,它可以连接各种复杂、精密的零部件,并使焊件质量和制造成本显著降低。因此广泛应用于航空航天、电子、核工业、机械、汽车、家电、轻纺、石油、煤炭、仪器、仪表、交通、建筑等行业,已成为许多工业产品优先选择的连接技术。例如,机械制造业中各种硬质合金刀具、硬质合金钻头、采煤机上的截煤齿、压缩机叶轮,汽车工业中各种铝制的蒸发器、冷凝器、换热器、水箱等电机部件,以及大型发电机转子线圈等构件都广泛采用钎焊技术。在轻工业生产中,从医疗器械、金属植入假体、乐器到家用电器、炊具、自行车都大量采用钎焊技术。对于电子工业和仪表制造业,在很大范围内钎焊是唯一可行的连接方法,如各种不同电子元器件的引线(或无引线的焊球)与印制电路板(PCB)焊盘的连接,制造不同类型的集成电路器件。在核电站和船舶核动力装置中,燃料元件定位架、换热器、中子探测器等重要部件也常采用钎焊结构。在航空航天领域,钎焊技术更发挥了重要的作用,如航空发动机中

的导流叶片、高压涡轮导向器叶片、燃油总管等部件使用的结构材料多为不锈钢、钛合金和铝、钛含量较高的高温合金,它们的熔焊性能一般很差,因此主要依靠真空或气体保护钎焊连接。

复习思考题

1. 阐述钎焊与熔化焊、压力焊的不同。
2. 什么是钎焊?有何优缺点?
3. 钎焊的分类方法有哪些?
4. 钎焊的应用领域有哪些?列举其典型实例。

第2章 钎焊接头的形成

钎焊生产主要包括钎焊前准备、零件装配和固定、钎焊、钎焊后清理及质量检验等工序。钎焊工序是形成优质的钎焊接头的决定性工序。钎焊接头是在一定的条件下，液态钎料自行流入固态母材之间的间隙，并依靠毛细作用力保持在间隙内，经冷却后钎料凝固形成的。显然，钎焊包含两个过程：一是钎料填满钎缝的过程；二是钎料与母材相互作用的过程。但是并非任何熔化的钎料都能顺利填入接头的间隙中，即填缝必须具备一定的条件。液态钎料对固态母材的润湿铺展以及钎焊接头间隙的毛细作用是熔化钎料填缝的基本条件，而且液态钎料要与母材发生润湿，必须要清除金属表面的杂质及氧化膜。

本章主要讨论钎焊接头形成过程所涉及的液态钎料的润湿和填缝过程、液态钎料与固态母材之间的相互作用。

2.1 钎料的润湿与铺展

2.1.1 固体金属的表面结构

固体金属的表面结构如图2.1所示，最外层表面有一层 $0.2 \sim 0.3 \text{ nm}$ 的气体吸附层。随着金属性质的不同，吸附气体的种类和厚度有一定差别，一般主要吸附的是水蒸气、氧、二氧化碳和硫化氢等气体。在吸附层之下有一层 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 厚的氧化膜层，一般情况下这一层并不是单纯的氧化物，而常常是由氧化物的水合物、氢氧化物和碱式碳酸盐等成分组成。有的呈低结晶态，这种形态的膜结构比较致密，能保护基底金属免于进

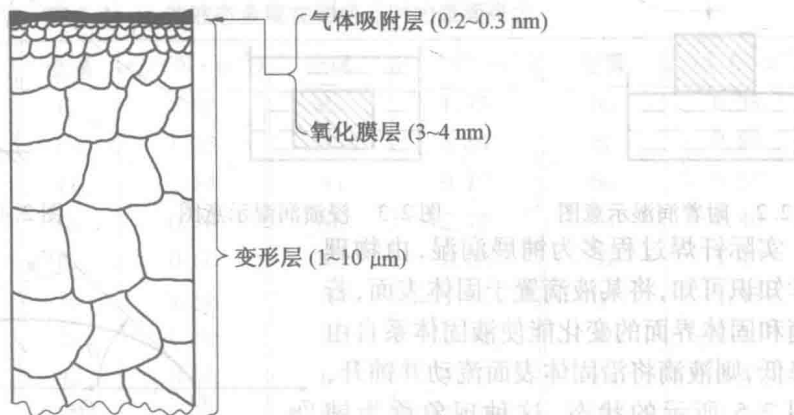


图2.1 固体金属的表面结构

一步的氧化,如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu_2O (红色) 等;有的则较为疏松多孔,如 Fe_2O_3 、 CuO 等。在氧化膜之下是一层厚度为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的变形层,这一层是由于金属在成形加工(如压力加工)时所形成的晶粒变形的结构。在氧化膜与变形层主体之间还有 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 厚的微晶组织。

由于合金表面结构复杂得多,通常表面能较低的亲氧组元在固态情况下也会扩散并富集于表面,形成复杂多元组成的表面膜。随着存储期的延长,这层膜还会进一步增厚。

在实际钎焊过程中,所涉及的母材表面都会有一层前述的表面结构。为使钎焊过程得以顺利进行,要根据膜的基本性质,采用还原性酸(如 HCl 、 HF 、稀硫酸、有机酸)、氧化性酸(如 HNO_3)或碱(如 NaOH 、 KOH)等去除。经过酸洗的表面仍不是理想表面或清洁表面,它在钎焊前还可能氧化,并形成一层较薄的氧化膜,钎焊过程通常就是在这样的表面上进行的。

2.1.2 润湿与铺展

钎焊时,熔化的钎料与固态母材接触,液态钎料必须很好润湿表面才能填满钎缝。所谓润湿是液相取代固相表面气相的过程,按其特征可分为附着润湿、浸渍润湿和铺展润湿。附着润湿是指固体与液体接触后,将液气相界面和固气相界面变为固液相界面的过程(见图 2.2);浸渍润湿是指固体浸入液体的过程,在此过程中固气相界面为固液相界面所取代,而液相表面没有变化(见图 2.3);铺展润湿是液滴在固体表面上铺开,即以液固相界面和新的液气相界面取代固气相界面和原来的液气相界面的过程(见图 2.4)。

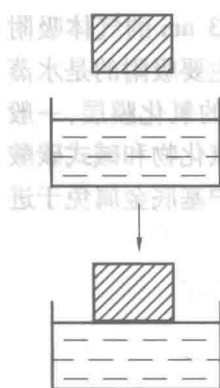


图 2.2 附着润湿示意图

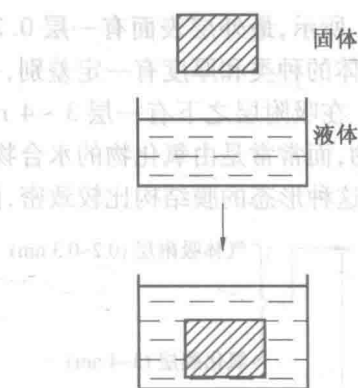


图 2.3 浸渍润湿示意图

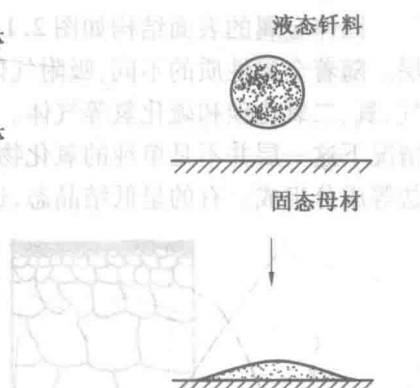


图 2.4 铺展润湿示意图

实际钎焊过程多为铺展润湿,由物理化学知识可知,将某液滴置于固体表面,若液滴和固体界面的变化能使液固体系自由能降低,则液滴将沿固体表面流动并铺开,呈图 2.5 所示的状态,这种现象称为铺展。图 2.5 中, θ 称为润湿角, σ_{sg} 、 σ_{lg} 、 σ_{sl}

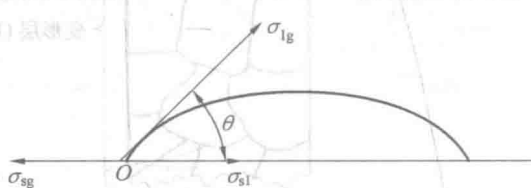


图 2.5 铺展时界面张力平衡示意图

分别表示固-气、液-气、固-液相界面间的界面张力。液滴在固体表面铺展后的最终形状可由杨氏(Young)方程(或称润湿平衡方程)描述

$$\sigma_{\text{sg}} = \sigma_{\text{sl}} + \sigma_{\text{lg}} \cos \theta \quad (2.1)$$

由杨氏方程可以推导出润湿角与各界面张力的关系

$$\cos \theta = (\sigma_{\text{sg}} - \sigma_{\text{sl}}) / \sigma_{\text{lg}} \quad (2.2)$$

润湿角的大小表征了体系润湿与铺展能力的强弱。由式(2.2)可知,润湿角 θ 与各界面张力的关系, θ 大于还是小于 90° 取决于 σ_{sg} 与 σ_{sl} 数值的大小。若 $\sigma_{\text{sg}} > \sigma_{\text{sl}}$,则 $\cos \theta > 0$,即 $0^\circ < \theta < 90^\circ$,此时认为液体能润湿固体, θ 越小,则液体对固体润湿效果越好,其极限情况是 $\theta = 0^\circ$,即液体能完全润湿固体,如水滴在清洁的玻璃表面可完全铺开;若 $\sigma_{\text{sg}} < \sigma_{\text{sl}}$,则 $\cos \theta < 0$,即 $90^\circ < \theta < 180^\circ$,这种情况称为液体不润湿固体,其极限情况是 $\theta = 180^\circ$,即完全不润湿,如在玻璃表面滴一滴水银,则水银将会形成一个球体在玻璃板上滚动。钎焊时液态钎料在母材上的润湿角应小于 20° 。

2.1.3 影响钎料润湿铺展性的因素

由杨氏方程可知,任何使 σ_{sl} 、 σ_{lg} 、 σ_{gs} 发生变化,从而使接触角 θ 发生变化的因素都将影响到钎料对母材的润湿性。从热力学观点来看,界面张力与各相的物性、成分、温度有关,所以润湿角必然受这些因素的影响。从动力学观点来看,润湿角必然受时间的影响。并且,在实际钎焊过程中,常常不可避免地发生母材向钎料中溶解及钎料与母材之间的扩散,而溶解过程及扩散过程都与母材及钎料的物性、成分、温度和时间有关。

界面张力是材料本身的特性之一,它反映的是材料内部的原子对原子吸引力的强弱,因此,对不同的材料来说,其界面张力显然不同。改变三相物质任一相的组成,就相应地改变了界面张力,这必然要影响到钎料对母材的润湿性。表2.1~2.3列出了主要液态纯金属在其熔点时的表面张力、一些固态金属的表面张力以及一些金属系统的界面张力的数据。除液态金属的表面张力数据比较齐备外,后两项数据为数很少。至于钎料(通常均为多元合金的),上述各项数据更为稀少,因此无法借助式(2.2)指导生产实践。实践经验表明,下述因素对钎料润湿性影响甚大。

表 2.1 一些液态金属在其熔点时的表面张力

金属	$\sigma_{\text{lg}} / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	金属	$\sigma_{\text{lg}} / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	金属	$\sigma_{\text{lg}} / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	金属	$\sigma_{\text{lg}} / (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$
Ag	0.93	Cr	1.59	Mn	1.75	Sb	0.38
Al	0.91	Cu	1.35	Mo	2.10	Si	0.86
Au	1.13	Fe	1.84	Na	0.19	Sn	0.55
Ba	0.33	Ga	0.70	Nb	2.15	Ta	2.40
Be	1.15	Ge	0.60	Nd	0.68	Ti	1.40
Bi	0.39	Hf	1.46	Ni	1.81	V	1.75
Cd	0.56	In	0.56	Pb	0.48	W	2.30
Ce	0.68	Li	0.40	Pd	1.60	Zn	0.81
Co	1.87	Mg	0.57	Rh	2.10	Zr	1.40

表 2.2 一些固态金属的表面张力

金属	温度 $t/^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{sg}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$
Fe	20	4.0
Fe	1 400	2.1
Cu	1 050	1.43
Al	20	1.91
Mg	20	0.70
W	20	6.81
Zn	20	0.86

表 2.3 一些金属系统的界面张力

系 统	温度 $t/^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{sg}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$\sigma_{\text{lg}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	$\sigma_{\text{ls}}/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$
Al-Sn	350	1.01	0.60	0.28
Al-Sn	600	1.01	0.56	0.25
Cu-Ag	850	1.67	0.94	0.28
Fe-Cu	1 100	1.99	1.21	0.44
Fe-Ag	1 125	1.99	0.91	>3.40
Cu-Pb	800	1.67	0.41	0.52

(1) 钎料和母材成分的影响

一般来说,如果钎料与母材在液态和固态下均无相互作用,则它们之间的润湿性就很差;若钎料和母材之间能相互溶解或形成金属间化合物,则液态钎料就能较好地润湿母材。属于前一种情况的有 Fe-Ag、Fe-Bi、Fe-Cd、Fe-Pb 等系统。例如:Fe-Ag 在液态和固态下均无相互作用,在 1 125 $^\circ\text{C}$ 下,Ag 在 Fe 上润湿时,体系的界面张力值分别为: $\sigma_{\text{sg}}=1.99 \text{ N/m}$ 、 $\sigma_{\text{lg}}=0.91 \text{ N/m}$ 、 $\sigma_{\text{ls}} \geq 2.48 \text{ N/m}$,由杨氏方程可求出接触角 $\theta \approx 122.5^\circ > 90^\circ$,故不发生钎料铺展。然而,在 1 000 ~ 1 200 $^\circ\text{C}$ 时银稍溶于镍 ($W_{\text{Ag}}=3\% \sim 4\%$),银对镍的润湿性比它对铁的润湿性有所改善;779 $^\circ\text{C}$ 时银在铜中的溶解度为 $W_{\text{Ag}}=8\%$,因而银在铜上的润湿性极好。这种关系也反映在界面张力的数值上,例如,液态银与铁的界面张力极大,而与铜的界面张力则不大于 0.28 N/m (表 2.3),润湿性增加。所以,同样以银为钎料,对于不同的母材,随着它们之间相互作用的加强,液-固界面张力减小,润湿性提高。

对同一母材,如果改变钎料成分,也会产生同样的结果。

而 Cu 和 Sn 在液态下可互溶,在固态下可形成金属间化合物,当其在 300 $^\circ\text{C}$ 下,Sn 在 Cu 上润湿时,体系的界面张力值分别为: $\sigma_{\text{sl}}=1.54 \text{ N/m}$ 、 $\sigma_{\text{lg}}=0.55 \text{ N/m}$ 、 $\sigma_{\text{sg}}=1.67 \text{ N/m}$,由杨氏方程求出接触角 $\theta \approx 76^\circ < 90^\circ$,因此可以铺展。

图 2.6 给出了在真空中 300 $^\circ\text{C}$ 下 Sn-Pb 钎料在 Cu 母材上的润湿情况。由图可见,当钎料成分变化时,其润湿角也发生变化,其基本趋势是接近共晶成分时的润湿角较小,而高 Pb 含量时润湿角明显增大,并会出现不润湿的情况。这是 Pb 与 Cu 在固态

下无互溶,其相互作用较弱的缘故。

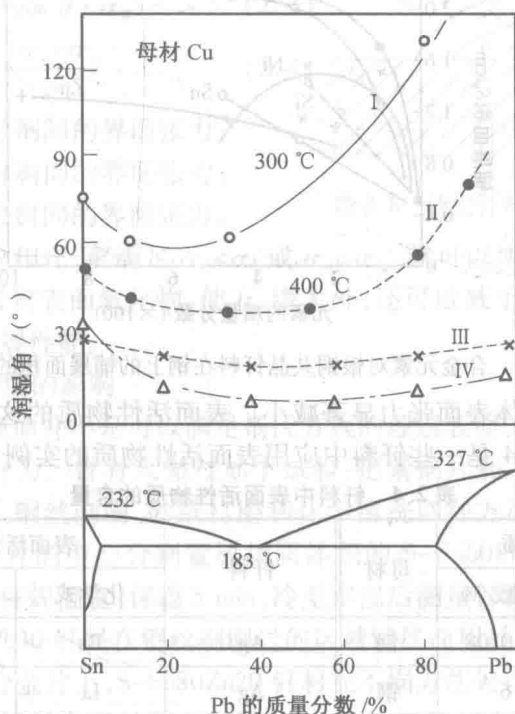


图 2.6 润湿角与 Sn-Pb 钎料成分的关系

为了考察合金元素对提高钎料润湿性的作用强弱,进行如下试验;在银铜共晶钎料中加入不同数量的钼、锰、镍、硅、锡、锌等元素,考察钎料对钢的润湿性变化。试验结果如图 2.7 所示。由图可见,上述元素对钎料润湿性的影响具有不同的特点:锌、锡、硅虽可提高钎料的润湿性,但作用较弱;钼、锰则作用很强,添加少量即可得到明显效果;镍含量少时与钼、锰效果相近,但超过一定数量后反而润湿性变差。从它们对钎料表面张力 σ_{lg} 的影响分析,银铜共晶 1 000 °C 时表面张力约为 0.97 N/m,各元素在其熔点温度的表面张力值见表 2.1,锌、锡、硅均低于此值;钼、锰、镍则大大高于它。即加入前三种元素可使钎料表面张力减小;而后三者会使之增大。因此,元素对钎料表面张力的影响不是判断它们对钎料润湿性影响的根据。由这些元素与铁的相互作用证明:锌、锡、硅均与铁形成金属间化合物;钼、锰、镍与铁形成无限固溶体。因此,合金元素改善钎料润湿性的作用,主要取决于它们对液态钎料与母材界面张力 σ_{sl} 的影响。合金元素与母材存在相互作用时均能使此力减小;但对与母材形成金属间化合物的元素,其减小界面张力的作用有限,故虽有助于提高钎料润湿性,但作用较弱;能与母材无限固溶的合金元素可显著减小此界面张力,从而使钎料润湿性得到明显改善。至于含镍量高时对钎料润湿性的不利影响是由它可使钎料熔点提高造成的。

此外,钎料中添加表面活性物质时,可明显减少液态钎料的表面张力,改善钎料对母材的润湿性。所谓表面活性物质,即液态钎料中表面张力小的组分将聚集在液体表

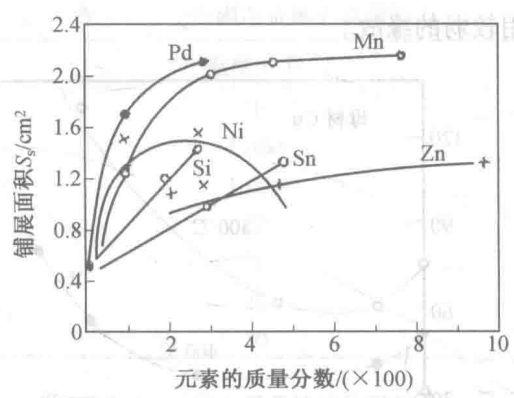


图 2.7 合金元素对银铜共晶钎料在钢上的铺展面积的影响

面层呈现正吸附,使液体表面张力显著减小。表面活性物质的这种有益作用已在实际钎焊中得到应用,表 2.4 是一些钎料中应用表面活性物质的实例。

表 2.4 钎料中表面活性物质的含量

钎料	表面活性物质		母材	钎料	表面活性物质		母材
	化学式	质量分数/%			化学式	质量分数/%	
Cu	P	0.04 ~ 0.08	钢	Ag	Ba	1	钢
Cu	Ag	< 0.6	钢	Ag	Li	1	钢
Sn	Ni	0.1	铜	Ag-28.5Cu	Si	< 0.5	钢, 钨
Ag	Cu ₃ P	< 0.02	钢	Cu-37Zn	Si	< 0.5	钢
Ag	Pd	1 ~ 5	钢	Al-11.3Si	Sb, Ba, Br, Bi	0.1 ~ 2	铝

(2) 金属表面氧化物的影响

在常规条件下,大多数金属表面都有一层氧化膜。氧化物的熔点一般都比较,在钎焊温度下为固态。它们的表面张力值很低,因此,钎焊时将导致 $\sigma_{sg} < \sigma_{sl}$, 所以产生不润湿现象,表现为钎料成球,不铺展。

另外,许多钎料合金表面也存在一层氧化膜。当钎料熔化后被自身的氧化膜包覆,此时其与母材之间是两种固态的氧化膜之间的接触,因此产生不润湿。例如:当用 Al-Si 共晶钎料(熔点 577 ℃)置于 Al 母材(熔点 660 ℃)上加热到 600 ℃时,钎料熔化但不在母材表面上铺展。液态钎料因受固态氧化膜的制约而成为不规则球形,此时用钢针刺入钎料并刺破母材表面的氧化膜,钎料就会在母材 Al 与其表面的 Al₂O₃ 膜之间铺展,从而将 Al₂O₃ 膜“抬起”,形成“皮下潜流”现象。所以在钎焊过程中必须采取适当的措施去除母材和钎料表面的氧化膜,以改善钎料对母材的润湿。

(3) 钎剂的影响

钎剂对液态钎料润湿性的影响,主要表现在两个方面:当用钎剂去除了母材和钎料表面的氧化膜后,液态钎料就可以和母材金属直接接触,从而改善润湿。另外,当母材和钎料表面覆盖了一层液态钎剂后,系统的界面张力就发生了变化(见图 2.8),当铺展