

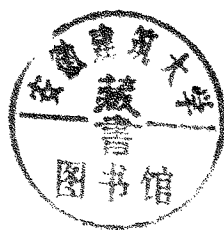
中温银铜锌钎料的 研制与应用基础

◎ 王星星 著

地质出版社

中温银铜锌钎料的 研制与应用基础

王星星 著



地质出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书对应用广泛的中温银铜锌钎料的组织、钎焊性能、加工性、钎焊用夹具、热力学特性、腐蚀行为、退火工艺和影响因素等进行了系统的研究。主要内容包括合金元素调控银基钎料钎焊性能、夹杂物和部位对银基钎料铸态组织的影响、银基钎料感应钎焊用便携式夹具设计、银基钎料润湿特性、温度和应力对银基钎料蠕变性能的影响、银基钎料在模拟海水环境中的腐蚀行为、退火工艺对银基钎料加工性和组织性能的影响、银基钎料热力学特性分析等。

本书对中温银基钎料的组织及各性能进行了全面系统的研究,适用于异种材料连接、焊接冶金、钎焊、焊接材料专业的研究生和焊接技术工作者,以及从事钎焊技术特别是硬钎焊领域的产业界和学术界读者、学者、研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

中温银铜锌钎料的研制与应用基础 / 王星星著. —

北京:地质出版社,2018.6

ISBN 978-7-116-10918-6

I. ①中… II. ①王… III. ①银基合金-钎料 IV.
①TG146.3②TG425

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 061860 号

Zhongwen Yin-Tong-Xin Qianliao de Yanzhi yu Yingyong Jichu

责任编辑:李惠娣

责任校对:关风云

出版发行:地质出版社

社址邮编:北京市海淀区学院路 31 号,100083

电 话:(010) 66554646(邮购部);(010) 66554579(编辑室)

网 址:<http://www.gph.com.cn>

传 真:(010) 66554579

印 刷:固安华明印业有限公司

开 本:787 mm × 1092 mm $\frac{1}{16}$

印 张:9

字 数:216 千字

版 次:2018 年 6 月北京第 1 版

印 次:2018 年 6 月河北第 1 次印刷

定 价:45.00 元

书 号:ISBN 978-7-116-10918-6

(如对本书有建议或意见,敬请致电本社;如本书有印装问题,本社负责调换)

前 言

钎料作为钎焊时的填充材料，是指在加热温度低于母材熔点时熔化并填充母材间隙的金属或合金，其性能在很大程度上取决于钎焊接头的质量和性能，因此，钎料的研究是发展钎焊技术的重要课题之一。根据熔化温度不同，钎料可分为硬钎料（熔化温度高于 450 ℃）、软钎料（熔化温度低于 450 ℃）和高温钎料（熔化温度高于 950 ℃）三大类。

银基钎料作为目前应用最广泛、非常重要的一类硬钎料，熔化温度适中、润湿性佳、填缝能力优异，具有良好的连接强度、韧性和导电性，可钎焊除铝、镁及其他低熔点金属之外的所有材料，在家用电器、航空航天、超硬工具等领域得到了广泛的应用。银基钎料的主要合金元素是 Ag、Cu、Zn，为降低钎料成本并满足不同工艺需求，需加入其他元素（Sn、Ni、Ga 等），《银钎料》（GB/T 10046—2008）对银基钎料的化学成分、熔化温度进行了规范。但是，目前国内外缺乏有关银基钎料方面的教材、专著，给硬钎料特别是银基钎料的研究者和广大读者带来了诸多不便，为此撰写《中温银铜锌钎料的研制与应用基础》一书非常必要。

本书对中温银铜锌钎料的研制、特性与应用等做了较为系统的研究，内容主要包括：合金元素调控银基钎料钎焊性能的分析，夹杂物和部位对银基钎料铸态组织的影响，银基钎料感应钎焊用便携式夹具的设计，银钎料润湿特性分析，温度和应力对银基钎料蠕变性能的影响，银基钎料在模拟海水环境中的腐蚀行为，退火工艺对银基钎料加工性和组织性能的影响，银基钎料热力学特性分析。

本书的研究内容对于焊接冶金、异种材料连接、焊接材料、钎焊、材料热力学等领域的理论研究和工程应用具有重要的实际意义，可为企业、科研院所、高校及相关领域的读者、科研人员、教师、研究生等提供有科学价值的参考信息。

本书的撰写及实验开展过程中，得到新型钎焊材料与技术国家重点实验室龙伟民研究员、郑州轻工业学院樊江磊博士的大力支持与无私奉献。同时，华北水利水电大学在读本科生于涛源、张征、李昂、李雪洋、郑腾飞、张志强及已毕业的学生张新强、马利敏、周鸽、毛莊、温健健等在实验检测

和性能分析方面给予了帮助。在此对他们一同表示由衷的感谢!

本书出版得到国家自然科学基金项目(51705151)、河南省自然科学基金项目(162300410191)、河南省高等学校重点科研项目(17A430021)的资助,特此表示感谢!

当今钎焊技术,特别是中温银基钎料性能方面的研究,和其他学科一样,发展日新月异,尽管我们已竭尽所能,将自己所知、所学、所熟悉的研究内容和最新成果展现出来,但很难与国内外中温银基钎料最新技术发展的步伐保持同步。因此,本书不可避免地存在缺陷和不足之处,衷心希望广大读者、专家、同行不吝批评指正。

华北水利水电大学 王星星

2018年3月12日

目 录

前 言

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 银基钎料研究详述	3
1.3 银基钎料应用研究现状	6
1.4 银基钎料制备技术的研究现状	8
1.4.1 传统轧制加工	8
1.4.2 热挤压方法	9
1.4.3 快速凝固法	9
1.4.4 电磁压制成形	9
1.4.5 热压烧结法	10
1.4.6 其他方法	10
1.5 研究不足及展望	10
1.5.1 现有研究的不足	10
1.5.2 未来发展方向	11
2 合金元素调控银基钎料钎焊性能的分析	12
2.1 镉、锰元素对银基钎料钎焊工艺性的影响	12
2.1.1 镉、锰元素对银基钎料熔化温度的影响分析	12
2.1.2 镉、锰元素对银基钎料润湿性的影响	13
2.1.3 镉、锰元素对不锈钢钎焊接头力学性能的影响	15
2.2 镍元素对银基钎料润湿性的影响研究	15
2.2.1 镍元素对银基钎料润湿面积的影响	15
2.2.2 镍元素对银基钎料熔化温度区间的影响	17
2.2.3 镍元素对钎焊接头力学性能的影响	18
2.3 锡元素对银基钎料润湿性的影响	19
2.4 小结	20
3 夹杂物和部位对银基钎料铸态组织的影响	21
3.1 夹杂物对 Ag - Cu - Zn 钎料凝固组织和性能的影响	21

3.1.1	凝固组织	22
3.1.2	夹杂物对 BAg40CuZn 钎料显微硬度的影响	23
3.1.3	夹杂物对 BAg40CuZn 钎料塑性加工能力的影响	24
3.1.4	夹杂物引起钎料在塑性变形过程断裂机理分析	25
3.1.5	小结	27
3.2	铸锭两端部位的组织分析	28
3.2.1	银基钎料 BAg25CuZn 两端位置的组织分析	28
3.2.2	银基钎料 BAg30T 两端位置的组织分析	32
3.3	铸锭中间部位的组织分析	35
3.3.1	银基钎料 BAg25CuZn 中间部位的组织分析	35
3.3.2	银基钎料 BAg30T 中间部位的组织分析	38
3.3.3	小结	41
4	银基钎料感应钎焊用便携式夹具的设计	42
4.1	夹紧机构的设计	42
4.2	夹紧装置的设计	43
4.3	夹具材料的设计	45
4.4	圆偏心轮 - 直角杠杆夹紧机构的设计	46
4.4.1	圆偏心轮的夹紧原理	46
4.4.2	圆偏心轮的自锁条件	48
4.4.3	夹紧力的计算	48
4.4.4	圆偏心轮主要参数及工作位置的设计	50
4.4.5	直角杠杆参数及工作位置的设计	53
4.4.6	操作手柄与夹具基座的参数及工作位置的设计	55
4.5	感应钎焊的装配平台设计	57
4.6	小结	58
5	银基钎料润湿特性分析	60
5.1	Ni、Mn 元素调控 AgCuZn 钎料润湿特性的机制	60
5.1.1	试验方法	60
5.1.2	钎料固液相线温度的测定	62
5.1.3	钎料的润湿角和润湿面积	62
5.1.4	钎料润湿界面结构	63
5.1.5	钎焊接头的力学性能	64
5.1.6	钎料接头的抗拉断口形貌	65
5.1.7	小结	67

5.2	不锈钢表面电镀锡银钎料的润湿特性	68
5.2.1	试验方法	68
5.2.2	润湿前驱膜效应	69
5.2.3	润湿性对比	70
5.2.4	润湿特性分析	71
5.2.5	润湿界面分析	72
5.2.6	小结	73
6	温度和应力对银基钎料蠕变性能的影响	74
6.1	温度对银基钎料蠕变性能的影响	74
6.1.1	试验数据分析	74
6.1.2	稳态蠕变本构方程蠕变参数的确定	75
6.1.3	施加载荷后的钎料显微组织	79
6.1.4	小结	79
6.2	应力对银基钎料蠕变性能的影响	80
6.2.1	稳态蠕变速率的确定	82
6.2.2	银基钎料显微组织分析	83
6.2.3	小结	83
7	模拟银基钎料在海水环境中的腐蚀行为	85
7.1	银基钎料腐蚀行为分析	85
7.1.1	银基钎料的显微组织	85
7.1.2	银基钎料在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为	87
7.2	银基钎料钎焊碳钢接头的耐蚀性	89
7.2.1	Q235 碳钢钎焊接头的显微组织	89
7.2.2	腐蚀对钎焊接头抗拉强度的影响	95
7.2.3	腐蚀对钎焊接头显微硬度的影响	97
7.3	小结	97
8	退火工艺对银基钎料加工性和组织性能影响	98
8.1	退火工艺对银基钎料加工性的影响	98
8.1.1	未退火的钎料组织形态	98
8.1.2	保温时间对 BAg30T 钎料加工性能的影响	101
8.1.3	退火温度对 BAg30T 钎料加工性能的影响	106
8.1.4	轧制比对 BAg30T 钎料加工性能的影响	111
8.1.5	退火方案优选	112

8.1.6 小结	113
8.2 均匀化退火前、后组织观察	114
8.2.1 均匀化退火温度对组织的影响	115
8.2.2 均匀化退火时间对组织的影响	117
8.2.3 均匀化退火对银基钎料性能的影响	119
8.2.4 小结	120
9 银基钎料热力学特性分析	121
9.1 实验方法	121
9.2 钎料熔化温度	122
9.3 钎料熔化特性的热力学分析	124
9.4 银基钎料钎焊性能的定量表征	127
9.5 小结	130
参考文献	131

1 绪 论

1.1 引 言

钎焊是一种古老的连接金属的工艺方法。人类几千年前就已利用钎焊方法连接金属，5000 年前，古埃及人采用银铜、金铜钎料连接成功制作钎焊管和护符盒。我国在春秋时期已经开始应用钎焊连接结构复杂的青铜器，秦代的铜车马堪称铸锻焊的精品。《汉书》中记载：“胡桐泪盲似眼泪也，可以汗金银也，今工匠皆用之。”表明当时已广泛使用胡桐泪作为钎剂，该书是我国最早有关钎焊连接的文献记载。明代《天工开物》中记载：“中华小钎用白铜末，而大钎则竭力挥锤而强合，历岁弥久，终不可坚。”小钎即以铜镍合金为钎料的钎焊。明代《物理小识》中记载：“焊药以硼砂合铜为之，若以胡桐汁合银，坚如石。今玉石刀柄之类焊药，加银一分其中，则永不脱。试以圆盆口点焊药于其一隅，其药自走，周而环之，亦一奇也。”（方洪渊等，2004）该书指出钎焊铜时应采用硼砂钎剂而钎焊银时应使用胡桐树脂钎剂，并详细描述了钎料的填缝行为。因此，钎焊是人类最早使用的材料连接方法之一。

近几十年来，特别是第二次世界大战后，随着航空、航天、汽车制造等现代工业的发展，钎焊技术得到快速发展。无论在钎焊方法还是钎料成分方面都不断有新的改进，相继解决了铝合金、钛合金、不锈钢、耐热钢、超合金、金属陶瓷、硬质合金、复合材料以及非金属材料的连接难题，使得钎焊技术在航空航天、汽车制造、高速列车、家用电器、眼镜等领域得到广泛应用（图 1.1）。



图 1.1 钎焊技术的应用领域



钎焊是材料连接的重要方法之一,在钎焊过程中,依靠熔化的钎料或依靠母材连接面与钎料之间的扩散而形成的液相,在毛细作用下填充母材之间的间隙,并且母材与钎料发生相互作用,然后冷却凝固,形成冶金结合。

钎料作为钎焊时的填充材料,是指在加热温度低于母材熔点时熔化并填充母材间隙的金属或合金。钎料的性能在很大程度上决定钎焊接头的质量和性能,因此,钎料的研究是发展钎焊技术的重要课题。根据钎料熔化温度不同,钎料可分为硬钎料(熔化温度高于 450°C)和软钎料(熔化温度低于 450°C)两大类。软钎料主要是以锡、铅、锌、镉、铋、铟等金属为基的合金,主要用于微电子、电子封装等领域。硬钎料主要包括:铝基、银基、铜基、镍基、锰基5类钎料,主要用于高温环境下工作和要求高强度工件的连接。

银基钎料作为目前应用最广泛的一类硬钎料,熔化温度适中、润湿性佳、填缝能力优异,具有良好的连接强度、韧性和导电性,在制冷、家电、超硬工具等领域得到了广泛的应用。国家推荐标准《银钎料》(GB/T 10046—2008)对银基钎料的化学成分、熔化温度进行了规范。

银基钎料的主要合金元素是Cu、Zn,为降低钎料成本并满足不同工艺需求,通常还加入Sn、Cd等元素。特别是含镉银钎料,与无镉银钎料相比,具有更低的固-液相线温度、良好的力学性能及耐蚀性,但Cd是有毒元素,对人类具有巨大危害性。

银基钎料作为一类重要的硬钎料,其抗拉强度介于 $300\sim 400\text{ MPa}$ 之间,与黄铜、低碳钢的强度水平接近,可钎焊除铝、镁合金等轻金属之外所有的材料,从而获得强度高、可靠性好的钎焊接头,在家用电器、航空航天、超硬工具等行业广为应用,受到国内外学者们的高度关注。根据《银钎料》(GB/T 10046—2008),银基钎料主要包括AgCu系、AgMn系、AgCuLi系、AgCuSn系、AgCuNi系、AgCuZn系、AgCuZnCd系及AgCuZnSn系、AgCuZnNi系、AgCuZnIn系、AgCuSnNi系、AgCuZnNiMn系共12类钎料,常见的主要是:BAg72Cu、BAg85Mn、BAg72CuLi、BAg60CuSn、BAg56CuNi、BAg45CuZn或BAg50CuZn、BAg40CuZnCd、BAg34CuZnSn、BAg34CuZnIn、BAg40CuZnNi、BAg63CuSnNi、BAg25CuZnNiMn。这些钎料除了AgCu系、AgMn系、AgCuLi系、AgCuSn系、AgCuNi系5类钎料的应用面比较窄之外,其余7类钎料特别是AgCuZn系钎料在制造业中应用极为广泛。

目前国内外对于银基钎料的研究,主要集中于:①开发多种节银降银钎料,如Sn、Ga、In、Mn、Ni、P、Ge、Ce、La、Pr及Ga-In、Ni-P、Ga-In-Ce等(Daniel et al., 2004; Cao et al., 2001; Watanabe et al., 2011)有益元素调控银基钎料连接性能方面的研究,如钎料熔点、润湿性及钎焊接头显微组织和力学性能等;②改进银基钎料的传统制备方法,提出制造新方法,如粉末电磁压制成形(高歌等, 2015)、原位合成(龙伟民等, 2015)、快速凝固、镀覆扩散组合(王星星等, 2017a)等;③杂质元素的影响研究,如C、S、O、Ca、N、Pb、Bi等(薛松柏等, 1998; Xue et al., 1997; 张冠星, 2015);④钎料形态创新研究,如三明治复合钎料(路全杉等, 2014)(中间铜合金、两边银基钎料)、箔带钎料、镀锡银钎料(张冠星, 2015)等;⑤工程应用研究,银基钎料在航空航天、汽车制造、电力能源等工业领域(方洪渊, 2001; 张学军, 2008; 王娟等, 2013; 侯克忠等, 2009)起着不可替代的作用。

本书主要从元素调控(包括有益元素、杂质元素)、工业应用、制备方法三个方面评述国内外有关银基钎料的研究报道,并提出银基钎料目前研究的不足及未来发展的方向,希望为银基钎料相关领域的工程研究和技术发展提供有价值的理论支撑和参考信息。

1.2 银基钎料研究详述

近 20 年来,国内外钎焊界的学者们对银基钎料做了大量的研究,据不完全统计,有关银基钎料的科研机构有 30 多家,涉及钎料类别 40 多种,包括传统轧制、快速凝固、原位合成、热挤压、镀覆扩散组合、粉末电磁压制等制备方法,具有代表性的钎料类型、科研机构及其研究内容,见表 1.1。仅国内有关银基钎料的研究成果已超过 200 篇(期刊、学位论文和专利,不包括会议论文),其中研究成果超过 10 篇的主要有哈尔滨工业大学冯吉才课题组、南京航空航天大学薛松柏课题组、郑州机械研究所龙伟民课题组。

表 1.1 银基钎料主要研究类别、机构及内容

钎料体系	钎料类别	研究机构及代表	研究内容
AgCu 系	B _{Ag} 60Cu	浙江省冶金研究院 石磊	Sn - In 作用、替代 B _{Ag} 72Cu
	B _{Ag} 72Cu、B _{Ag} Cu 共晶 + Zn 粉	哈尔滨工业大学 何鹏、冯吉才	钎焊钛合金、Zn 元素影响
	B _{Ag} (50 ~ 70) Cu (16 ~ 24)	吉林大学 邱小明	Zn、Sn 影响
	B _{Ag} 60Cu/C 多层膜	瑞士联邦实验室 Rusch	降低 B _{Ag} 72Cu 熔点
AgCuZn 系	B _{Ag} 25CuZn、B _{Ag} 45CuZn	郑州机械研究所 乔培新、龙伟民	Al 的影响; C、S、Ga 的影响
	B _{Ag} 20CuZn	哈尔滨工业大学 冯吉才、李卓然	Sn、P、La、Ni、P - La
	B _{Ag} 30CuZn	郑州大学 刘胜新	Sn、Ga、In 的影响
	B _{Ag} 45CuZn	兰州理工大学 夏天东 南京航空航天大学 薛松柏	代银、节银钎料 Al、Fe、Pb、Bi、Sn、In 作用
	B _{Ag} 45CuZn 和 B _{Ag} 50CuZn	华北水利水电大学 王星星	镀覆扩散工艺及 Sn 的影响
	B _{Ag} 40CuZn	郑州轻工业学院 樊江磊	夹杂物影响
AgCuSn 系	B _{Ag} CuSn	西安理工大学 徐锦锋 波兰 Dutkiewicz	快速凝固制备方法
AgCuZnCd 系	B _{Ag} 15CuZnCd、B _{Ag} 18CuZnCd B _{Ag} 30CuZnCd	郑州机械研究所 龙伟民、张冠星	C、S、Ga 的影响 O 的影响
AgCuZnSn 系	B _{Ag} 30CuZnSn	哈尔滨工业大学 冯吉才、曹健 南京航空航天大学 薛松柏	Ag 影响 Sn、In、Ga 的影响
	B _{Ag} 25Cu46Zn23Sn6	波兰有色金属研究院 Wierzbicki	Sn 的影响
	B _{Ag} 25Cu40Zn33Sn2	广州阿比泰克 唐国保	P 的影响
	B _{Ag} 56CuZnSn	常熟华银焊料有限公司 顾文华	Ga - Ce、In - Ce、Ga - In - Ce 作用
	B _{Ag} 34CuZnSn	华北水利水电大学 王星星	镀覆扩散组合工艺及 Sn 影响
	B _{Ag} 25Cu37Zn35Sn	郑州机械研究所 龙伟民	原位合成法
	B _{Ag} 56CuZnSn、B _{Ag} 45CuZnSn	武汉理工大学 胡建华	粉末电磁压制成形
	B _{Ag} 55CuZnSn4.5	伊朗 KNToosi 科技大学 Khorram	激光钎焊 Inconel718 合金
	B _{Ag} 25Cu37Zn35Sn、药芯钎料	郑州机械研究所 龙伟民	原位合成法、雾化挤压工艺



续表

钎料体系	钎料类别	研究机构及代表	研究内容
AgCuZnNi	B _{Ag} 40CuZnNi	郑州机械研究所 龙伟民	Ni 的影响
AgCuInSn	B _{Ag} CuInSn	中南大学 甘卫平	快速凝固制备
AgCuZnMn 系	B _{Ag} Cu16Zn23Mn7.5 B _{Ag} Cu27.5Zn20.5Mn2.5	贵州铂业股份有限公司	Ni 对钎焊性的影响
AgCuZnSn Ga 系	B _{Ag} 65CuZnSn5Ga15	德国 Degussa 公司 Wolfgang W	Ga 的影响
	B _{Ag} 56CuZnSn5Ga3	意大利 Umicore Daniel S	
	B _{Ag} 17CuZn34Sn2Ga _x ($x = 0.5 \sim 6$)	南京航空航天大学 薛松柏	
AgCuZnSn In 系 AgCuZnSn Ge 系	B _{Ag} 53CuZnSnIn _x B _{Ag} 55CuZnSn5Ge2	日本新潟大学 Watanabe T 中南大学 甘卫平	In 的影响 ($x = 0 \sim 5$) 轧制制备箔带钎料
AgCuZnNi Cd 系 AgCuZnNi Mn 系	B _{Ag} CuZnNiCd B _{Ag} 50CuZnNiMn	郑州机械研究所 龙伟民	Li、Ce、Sb 对润湿性影响 三明治复合钎料
AgCuZnSnCe	B _{Ag} 17CuZnSnCex ($x = 0.05 \sim 0.5$)	南京航空航天大学 薛松柏	微量稀土 Ce、Pr 的影响
	B _{Ag} 30CuZnSnPrx ($x = 0 \sim 0.3$)	江苏科技大学 赖忠民	
AgCuZnIn Ni 系	B _{Ag} 40CuZnIn4Ni2	武汉理工大学 胡建华	粉末电磁压制成形

注：以上单位、作者排名不分先后，仅选择论文较多的代表性单位和作者。

目前，国内外学者对银基钎料中合金元素的影响做了大量的研究，见表 1.2。主要为两方面：一方面是添加有益合金元素，如 Sn、Ni、Cd、Mn、Ga、In、P、Sn-In、Ga-In、Sn-Ga-In 及稀土 Ce、La、Pr 等；另一方面是控制杂质元素含量，主要分析元素 C、Ca、S、Al、Fe、Bi、Pb、O、N 等对银基钎料性能的影响规律，制造洁净银基钎料。上述元素调控研究的内容，可归纳如下：①降低钎料熔点，如 Sn、Ga、In、Ni、Mn、P 等，有毒元素 Cd 的研究较少；②改善钎料润湿性，如 Li、Sn、Ce、Si、Pr、La 等；③调控钎缝组织和性能，如适量的 Sn、Si、Ga、La、Ce、Pr、Ga-Ce、Ga-In-Ce 等可细化银基钎料组织，Ni 可净化钎缝晶界，Mn 可以提高钎缝的高温力学性能。

表 1.2 元素对银基钎料钎焊性能的影响

类别	元素	作 用
有益元素	Cu	与银形成 AgCu 合金,降低银含量,提高钎料流动性;缺点:钎料熔化温度较高
	Zn	降低钎料熔点,改善 AgCu 钎料润湿性,调控钎料塑性;但钎料导电性变差
	Cd	降低熔点,缩小熔化温度区间,改善钎料流动性和润湿性;但 Cd 有毒,在《关于限制在电子电器设备中使用某些有害成分指令》中已严格限制
	Sn	显著降低钎料熔化温度,缩小熔化温度区间,改善钎料润湿性。适量的 Sn 具有细化共晶组织的作用,可提高钎料和接头强度;但 Sn 含量过高,钎料中出现硬脆相,强度降低
	In	降低钎料熔化温度和熔化温度区间,升高其含量(1%~10%),钎料熔化温度降低,润湿面积增大,同时提高钎焊接头强度;但在钎料中固溶度低,价格高,具有局限性,含量超过5%后,接头强度降低
	Ga	降低钎料熔化温度,改善钎料润湿性,细化钎料组织,抑制钎料组织中金属间化合物的生长;但含量过高,使 AgGa 相变脆,钎料难以加工
	Ni	改善钎料润湿性,提高钎焊接头强度、耐蚀性,净化钎缝晶界,改善钎料加工性能。添加1%~2%的 Ni 时,钎料组织晶粒变大,显微硬度升高,但提高钎料熔化温度
	Mn	降低熔化温度、改善钎料润湿性,适当地替代 Zn,具有二次脱氧作用。同时可提高钎料显微硬度和高温强度;缺点:在钎料熔炼过程中易形成氧化物,造成钎料熔炼和连接困难
	Li	具有自钎性,使用含 Li 银钎料时无需添加钎剂,同时改善钎料润湿性;缺点:容易被氧化
	Ge、La	改善钎料润湿性,细化钎料组织,防止钎焊中被氧化,抑制金属间化合物的生长;缺点:化学性质活泼,钎焊过程中易生成氧化渣。当氧化物较多时,将严重阻碍液态钎料的润湿
	P	降低钎料熔化温度,改善钎料流动性;缺点:升高 P 含量,Cu ₃ P 相使钎料的润湿性、填缝性能和接头力学性能下降
	Si	少量硅可改善钎料润湿性,抑制锌的挥发,同时细化钎料组织,提高钎料强度,最佳 Si 含量 0.25% 左右;缺点:Si 过量容易产生氧化夹杂,影响钎料组织及性能
	Pr	含量低于 0.15% 时,聚集于晶界附近,细化钎料组织,提高钎焊接头强度和硬度;缺点:含量高于 0.15% 时,钎料组织粗大,钎焊接头强度降低,断口为脆性断裂
杂质元素	C	升高碳含量,使钎料润湿性和抗拉强度降低
	S	添加 S 元素,钎料润湿性和抗拉强度下降,硫在钎料中以高熔点相存在,严重影响钎焊工艺性
	Ca	Ca 以 CaO 形式存在于钎料组织中,降低钎料润湿性
	Al	含量不高于 1% 时,对钎料润湿性无明显影响,能够固溶于银基钎料中,对钎料的熔化温度影响较小。当含量高于 1% 时,钎料严重氧化而不能实现连接
	Fe	微量铁的存在,急剧降低钎料润湿性。铁固溶于银基钎料中,导致钎料熔化温度升高,流动性和润湿性下降;杂质铁含量应不超过 0.05% (薛松柏等,1998)
	O、N	升高钎料中氧、氮含量,钎料表面出现高熔点氧化物,使得钎料熔化特性和润湿性变差;钎缝组织出现不致密性、裂纹等缺陷,导致钎焊接头抗拉强度降低
	Pb、Bi	微量铅和铋(≤0.15%)均使钎料润湿性下降,对接头强度无显著影响,铅含量不能超过 0.15%;当铅含量继续升高时,钎料润湿性急剧下降;铋含量为 0.15% 时,钎料润湿性下降 1/3 左右



1.3 银基钎料应用研究现状

银基钎料是以银或银基固溶体为主的合金，该类钎料种类繁多，几乎均含有铜。由于这类钎料熔化温度适中（一般 600 ~ 790 ℃）、填缝能力好（常用 BAg45CuZn 钎料）、连接强度较高（300 ~ 400 MPa），因此可获得高强度高可靠性的钎焊接头。通常银基钎料工作温度不宜超过 300 ℃（含 Ni 的银基钎料不超过 400 ℃），但这类钎料均含有贵金属银（3000 ~ 4000 元/kg），导致钎料成本较高；同时高强度及超高强度连接方面，银基钎料焊接强度低，存在明显的局限性。因此，低银、高强度是未来银基钎料发展的主要方向。表 1.3 是对目前银基钎料在航空航天、汽车制造、家用电器、超硬工具、电力能源、眼镜等领域应用研究现状的详细归纳、总结和综述。

表 1.3 银基钎料应用研究现状

应用领域	研究对象	研究内容	焊接工艺及性能
航空航天	航空发动机整流器的真空钎焊	某航空发动机的 5 ~ 8 级整流器材料为 Ti-6Al-4V 钛合金。将直径 1 mm 的 BAg72CuNi 钎料预制成 U 形，采用电容储能点焊机点焊，在内环外端叶片上放置钎料进行钎焊	钎焊温度 850 ℃，真空度高于 10 MPa，保温时间 8 ~ 12 min。钎焊整流器的一次合格率提高近 30%
	不锈钢金属软管的感应钎焊	软管材质为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，直径规格有 8 mm、12 mm、18 mm、32 mm 四种。采用直径 2 ~ 3 mm 的 AgCuZn 钎料，熔化温度 660 ~ 720 ℃，加热时间 60 ~ 90 s	感应钎焊后，金属软管的钎缝均匀光洁，过度圆滑，耐压强度高
汽车制造	汽车发动机基准轴的感应钎焊	基准轴的前段、中段材料为 1Cr18Ni9Ti，支撑环材料为 1Cr17Ni2，后段材料为 40Cr。基准轴连接处为薄壁，要求变形很小，选用高频感应钎焊	采用 BAg50CuZnCd 焊环进行钎焊，间隙 0.03 ~ 0.06 mm，钎剂为 FB102；可减少零件变形，提高连接精度
	汽车热交换器的埋丝钎焊	大型汽车用热交换器主要由管束、管板、端头和壳体组成（分布 500 多个管束，管间距 1 ~ 2 mm，管长 0.6 ~ 1.2 m）。选用 BAg45CuZnCd 钎料进行钎焊，温度 660 ~ 700 ℃	钎焊的热交换器，借助 1 MPa 压力测试后，经过 1 周的震动实验，其力学性能完全满足各项指标要求
金刚石工具	金刚石薄壁钻的炉中钎焊	借助微量活性元素和 AgCuZnCd 合金研制的新型 ZB-1 钎料，Ag 含量低，性能可满足金刚石薄壁钻的使用要求	温度 760 ~ 780 ℃，时间 20 ~ 25 s，钎焊，焊件抗剪强度超过 700 MPa
	金刚石刀头的热压烧结	将 Cr、Fe、Ti、V 等元素与 AgCuZnSnNi 粉制备为预合金粉，然后添加至金刚石刀头中，进行热压烧结	刀头的抗剪强度为 762 MPa，提高了 31.3%，刀头的使用寿命明显提高
	聚晶金刚石车刀的炉中钎焊	用 BAg45CuZnCd18 钎料进行炉中钎焊，将金刚石固定于刀头上，温度低于 700 ℃，防止造成金刚石石墨化	加工 2A12 铝合金棒材，走刀 5 次，YG6 刀具的耐用度提高 3 倍

续表

应用领域	研究对象	研究内容	焊接工艺及性能
硬质合金工具	硬质合金刀具的钎焊	采用高频感应和火焰钎焊对硬质合金刀片与刀杆连接。分析不同 Mn 和 Ni 含量 AgCuZnMnNi 钎料的熔点、润湿性、强度并测试 YG8 硬质合金与 45 钢接头的力学性能	随着 Ni、Mn 含量升高, YG8 硬质合金和 45 钢钎焊接头剪切强度升高, 最高为 273 MPa
	盾构用特种刀具的钎焊	采用 Ag50CuZnSnNi 三明治钎料, 将刀片与刀体进行钎焊, 然后对掘进机刀盘与整个刀具进行焊接。钎焊温度在 670 ~ 750 ℃ 之间	刀具抗剪强度可达 235 MPa, 经地下掘进 2.25 km, 硬质合金刀片没有脱落和崩裂现象, 且无明显磨损
	捣镐的感应钎焊	采用 AgCuZnMnNi 钎料对 35CrMo 合金钢与 YG15C 硬质合金进行感应钎焊	钎焊温度 670 ℃、时间 30 s, 接头剪切强度最高, 平均 343.8 MPa
		借助厚度为 0.25 mm 的 BAg50CuZnNi 三明治钎料, 对 20CrMo 钢和 YG13 硬质合金进行钎焊, 采用不同方式处理母材表面, 分析工艺参数对钎着率的影响	机加工打磨和喷砂处理后的钎着率均高于 93%, 满足某企业技术; 比国内同类产品使用寿命提高 40%
电力能源	大型发电机定子绕组线棒的感应钎焊	某 700 MW 水轮发电机定子绕组线棒为纯铜-不锈钢复合结构, 线棒由 42 股 2.12 mm × 13.5 mm 铜扁线和 6 股不锈钢扁线组成, 采用 LAg15P 钎料丝进行钎焊	线棒电接头的抗拉强度高于 180 MPa, 各项性能达到水轮发电机定子绕组的指标
	电机转子的感应钎焊	采用 BAg72Cu、BAg45CuZn 钎料对电机转子用紫铜与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢进行感应钎焊, 发现 BAg72Cu 钎料导电及导热能力较强, 但润湿性低于 BAg45CuZn 钎料	采用 BAg45CuZn 钎焊接头的抗剪强度均值为 156 MPa, 钎着率高于 85%, 力学性能满足行业技术要求
	核反应堆冷却管的氩弧钎焊	316LN 不锈钢常被作为反应堆冷却管的结构材料, 采用 AgCuSn 钎料和 CuSn 钎料对 316LN 不锈钢进行钎焊	钎焊中出现的界面裂纹, 起源于焊缝/热影响区熔合区/热影响区界面
		采用 Ag45CuSnNi、CuSi3 和 CuSi3Mn 三种钎料氩弧钎焊 316LN 不锈钢, 研究钎焊接头缺陷产生的原因	用不含铜钎料或真空钎焊可避免裂纹产生



续表

应用领域	研究对象	研究内容	焊接工艺及性能
家用电器	电磁阀的感应钎焊	电磁阀常利用 H62 黄铜与 10# 钢连接件, 其工作温度不超过 300 ℃, 室温接头抗剪强度小于或等于 100 MPa, 使用 BAg45CuZnSn 钎料与 QJ102 钎剂进行钎焊	750 ℃ 钎焊后接头抗剪强度为 206 MPa, 300 ℃ 高温抗拉强度 260 MPa, 经油压测试无泄漏
	冰箱压缩机的火焰钎焊	压缩机壳体上的排气管、工艺管与吸气管, 材质为 TP1 铜管和邦迪管, 壳体为 ST14 低碳钢。壳体与三管的接头形式为插接, 常用 12 工位转盘式专用焊机进行钎焊	邦迪管采用 BAg34CuZnSn 钎料进行钎焊, 钎剂为压缩机专用钎剂, 一次合格率在 98% 以上
眼镜	不锈钢眼镜架的钎焊	一副不锈钢眼镜架有 8 ~ 14 个焊点, 常采用小功率感应钎焊或电阻钎焊。选用 BAg40Cu25Zn30.5Sn1.5Ni 钎料和 BAg50Cu22Zn26.5Sn0.5Ni 钎料进行钎焊, 钎剂 FB103	采用专用夹具进行钎焊, 可大幅度提高镜架的成品率, 脱焊率低于 0.6%, 满足行业技术要求

1.4 银基钎料制备技术的研究现状

根据已有研究报道, 银基钎料的制备方法主要包括传统轧制加工、电磁压制成形、热挤压拉拔、快速凝固等。

1.4.1 传统轧制加工

传统的轧制加工方法依次经过钎料熔铸、均匀化退火、热挤压开坯或刨床铣面、热轧、中间退火、冷轧、冷精轧工序、加工材料等工序。传统轧制加工方法加工工序多、生产周期长、效率低, 且加工过程中易产生氧化物, 降低合金钎料的塑性加工性能。另外, 加工制造特定形状的钎料时, 传统轧制加工方法具有局限性, 须再次加工。

中南大学张惠 (2008) 在真空环境下采用熔炼合金化方法在高纯石墨坩埚中熔炼、浇铸 AgCuInSn 钎料, 均匀化退火后热挤压开坯得到厚度 4 mm 的片材, 多道次热轧至 0.28 mm, 然后进行中间退火处理, 最后经过多次冷轧、冷精轧得到约 0.09 mm 的钎料, 抗拉强度达 495 MPa。

三明治复合钎料是一种中间为应力缓释层 (如铜合金)、两边为钎料 (如银基钎料) 具有复合结构的钎料。郑州机械研究所采用两辊轧机进行多次热轧, 成功制备 (40 ~ 50) mm × (0.2 ~ 0.5) mm 的三明治复合银钎料 (BAg50CuZnNiMn), 与国标 BAg49CuZnNiMn 钎料相比, 该钎料固、液相线温度低, 熔化温度区间小, 润湿性、流动性好, 已在市场上成功推广应用。

中南大学的孙斌等 (2009) 采用轧制方法制备 AgCuZnSnGe 钎料。首先根据