AgCuZnNi 合金铸态组织及凝固路径分析

李再久¹,田娟娟¹,朱绍武¹,陈家林¹,金青林²,谢 明^{1,2*} (1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,昆明 650106; 2. 昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093)

摘 要:采用扫描电子显微镜、能谱仪以及 X 射线衍射等技术,对 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金的铸态 组织、相组成及结构进行了分析。结果表明,合金主要由白色基体、细小片层状共晶胞及直径为 2~6 μ m 的黑色颗粒相组成;铸态合金的物相组成为面心立方(fcc)晶格结构的 Ag 基固溶体相、灰色层状 共晶相(Ag+Cu₆₄Zn₃₆)及简单立方(sc)晶格结构的近球形黑色颗粒 Cu₂NiZn 相;AgCuZnNi 合金的平 衡凝固路径为: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow (L + \alpha_1) + \gamma \rightarrow ((\alpha_2 + \beta) + \alpha_1) + \gamma_o$ 关键词:金属材料;AgCuZnNi 合金;显微组织;相结构;凝固路径

中图分类号: TG146.4 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)03-0006-05

The Study on Microstructure and Solidification Path of AgCuZnNi Brazing Alloy

LI Zaijiu¹, TIAN Juanjuan¹, ZHU Shaowu¹, CHEN Jialin¹, JIN Qinglin², XIE Ming^{1, 2*} (1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Microstructure and phase structure of as-cast Ag-18Cu-30Zn-2Ni alloy were investigated by means of scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometer (XRD). The results indicate that the alloy is mainly composed of the white matrix, fine lamellar eutectic cell and black particles with diameter ranges from 2 to 6 μ m. The composition and structure of phases is as below: Ag-based solid solution with face-centered-cubic (fcc) lattice structure, grey lamellar eutectic cell (Ag+Cu₆₄Zn₃₆, fcc) and spherical particle Cu₂NiZn with simple-cubic (sc) structure. By combining all the analysis results, solidification path of the AgCuZnNi alloys is obtained: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow (L + \alpha_1) + \gamma \rightarrow ((\alpha_2 + \beta) + \alpha_1) + \gamma$.

Key words: metal materials; AgCuZnNi alloy; microstructure; phase structure; solidification path

Ag-Cu-Zn 系钎料合金具有适宜的熔点、良好的 润湿性和间隙填充能力,且钎料及钎缝的强度、导 电性和耐腐蚀性优良,因此成为冰箱、空调制冷等 行业中的首选钎料之一^[1]。Ag-Cu-Zn-Cd 是 Ag-Cu-Zn 系钎料中性能最好、价格相对低廉的一种钎料, 适用于焊接像铍青铜、铬青铜及调质钢等要求钎焊 温度低的材料^[1-2]。然而,Cd 是有害元素,且蒸气 压较高,钎焊时挥发出来的褐色 CdO 蒸汽对人体危害极大。随着环保意识的增强,大范围内禁止使用 含 Cd 钎料的呼声越来越高,家电产品的无 Cd 化制造进程也开始全面推进,含 Cd 银钎料的替代问题 逐渐成为钎料研发者和使用者关心的重要话题,因此,研究开发新型环保无 Cd 银钎料已成为国内外 关注的重点问题之一^[1-3]。

收稿日期: 2016-02-16

基金项目:稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金(2014XT03)、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题 (SKL-SPM-201545)。

第一作者: 李再久, 男, 助理研究员, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: lzj@ipm.com.cn

^{*}通讯作者:谢明,男,研究员,研究方向:贵金属材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

在无 Cd 钎料的研发过程中,研究者的思路主 要是以 Ag-Cu-Zn 合金为基体,辅以添加其它无危 害元素合金化以期得到与Ag-Cu-Zn-Cd系合金相当 的综合性能。能有效取代 Cd 的合金化元素,国内 外的研究主要集中在 Sn、Ni、Ga、Mn、In、Si、 Ca 以及稀土族元素上^[4-20],但其中以 Ni 研究最为 系统和深入,也相继研发了一系列的以 Ni 代 Cd 的 Ag-Cu-Zn 系钎料, 典型代表有 49Ag-16Cu-30Zn-5Ni 等^[3]。Ni 是很好的替代 Cd 的元素: Ni 的加入, 一方面可消除 Zn 蒸发所造成的钎焊点致密性缺陷 而提高接头强度;另一方面,由于富 Ni 相在靠近 母材的界面处连续结晶,这有助于改善和提高钎料 的润湿性和耐蚀性^[3-5, 10, 16]。总的说来,目前国内外 研究主要集中在低 Ag 含量(<5%)合金钎焊时的接 头组织及强度[10-14]、界面反应[15]以及元素含量对组 织及性能的影响^[6, 10-12, 17-18]三个方面, 对高 Ag 含量 (>50%)钎料合金的研究甚少涉及。此外,由于影响 合金凝固组织及相结构的参数很多, 且各参数之间 相互作用,关系复杂,导致目前对 Ag-Cu- Zn-Ni 合 金组织及相结构的认识还不其清楚和完善,特别是 在对加工性能有重大影响的硬脆相的析出、形貌、 尺寸及分布等方面的研究还少见报道。

基于此,本文以高含量 Ag 基合金在钎料方面 的应用为研究背景,选择典型的 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金为研究对象,在普通铸造条件下,分析合金组 织及相的形貌、结构及分布情况。在此基础上归纳 得出 Ag-Cu-Zn-Ni 合金的凝固路径,为后续钎料合 金的相选择及塑性加工控制提供理论指导和技术 基础,加深对易偏析、难加工稀贵金属合金的凝固 过程的认识。

1 实验

1.1 试样制备

试验使用的合金名义成分(质量分数,%,下同) 为 Ag-18Cu-30Zn-2Ni。首先采用质量分数大于 99.0%的 Cu、Zn、Ni 配制 Cu-Zn 及 Cu-Ni 中间合金, 然后根据名义成分要求,用质量分数大于 99.9%的 纯银配料,真空熔炼得到 Ag-Cu-Zn-Ni 合金,合金 熔化后浇注到石墨型腔中。经成分检测,合金锭 Ag、 Cu、Zn、Ni 的含量分别为: 50.72%, 18.36%, 28.68% 和 2.16%,其实际成分与名义成分基本接近。

1.2 组织及相结构表征

显微组织观察、能谱分析及元素分布测试在菲

利普 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜(SEM)及 EDAX phoenix-OIM 型能谱仪(EDS)上进行;相组成及结构 分析在日本理学 D/Max2200 型 X 射线衍射仪(XRD) 上进行。

2 结果与讨论

2.1 组织形貌、分布及组成分析

图1为Ag-18Cu-30Zn-2Ni合金的组织形貌及分 布特征。由图1可见,合金主要由白色基体(Matrix)、 片层状共晶胞(Eutectic)及黑色颗粒(Particle)相组 成。其中片层状共晶极细小;黑色颗粒呈近球形, 直径范围为2~6μm,进一步分析发现,黑色颗粒相 主要沿共晶胞界分布。



图 1 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金组织形貌(a)及分布特征(b)图 Fig.1 The morphology (a) and distribution (b) of microstructure in Ag-18Cu-30Zn-2Ni alloy

图 2 为 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金的背散射电子 (BSE)像,其中各点的能谱(EDS)数据见表 1。由图 2 和表 1 可知,黑色球状颗粒相(点 1)中 Cu、Zn、 Ni 含量分别为 38.29%、36.06%及 10.10%,远高于 合金锭中的实际成分 18.36%,28.68%和 2.16%,而 Ag 含量只有 15.54%,远远低于合金锭实际成分 50.8%;片层状共晶相(点 2)中 Ag、Cu、Zn、Ni 含 量与合金锭实际含量大体相近,Ag、Ni 含量偏低, 而 Cu、Zn 含量偏高; 白色基体(点 3)主要为固溶少量 Cu、Zn 的 Ag 基固溶体; 共晶胞区域(点 4)成分与合金实际含量相近, 其中 Ag 含量偏高, 而 Cu、Zn、Ni 含量偏低。



图 2 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金扫描电镜图 Fig.2 The SEM image of Ag-18Cu-30Zn-2Ni alloy

表1 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金不同位置点的能谱数据

Tab.1 The EDS data of different points in Ag-18Cu-30Zn-2Ni alloy

元素	质量分数/%			
	1	2	3	4
Ag	15.54	46.27	63.39	55.31
Cu	38.29	21.29	11.36	16.01
Zn	36.06	30.96	24.31	27.46
Ni	10.10	1.48	0.94	1.21

图3为Ag-18Cu-30Zn-2Ni合金的扫描电镜元素 分布图。由图3可知,Ag元素主要分布在除黑色球 状颗粒外的整个基体中,如图3(a)所示;Cu、Zn 元素分布状态相对一致,主要分布在灰色共晶片层 及黑色球状颗粒内部,如图3(b)、(c)所示;而Ni 主要集中在黑色球状颗粒内部,如图3(d)所示。



2.2 相组成及结构分析

图4为铸态 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金 XRD 图谱。 由图 4 可知,铸态合金主要由 Ag 基固溶体相、 Cu₆₄Zn₃₆相以及 Cu₂NiZn 相组成。其中,Ag 基固溶 体相及 Cu₆₄Zn₃₆相为面心立方(fcc)结构,Cu₂NiZn 相为简单立方(sc)结构,3 相的晶格常数列于表 2。 由图 4 可知,Ni 主要以析出 Cu₂NiZn 相的形式存在。 塑性变形时,晶格的变形能力主要取决于其自身原 子堆垛形成的密排面及密排方向;相对于面心立方 结构,简单立方结构在塑性变形时可启动的滑移系 相对较少,因此其极易成为应集中及裂纹扩展的核 心,导致出现开裂、脱皮等失效现象^[21]。从提高





表 2 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金各组成相的晶格类型及常数

Tab.2 Lattice and lattice parameters of the different phases in Ag-18Cu-30Zn-2Ni allov

ng locu sozi		
相	晶格类型	晶格常数/nm
Ag 基固溶体	面心立方	0.409
$Cu_{64}Zn_{36}$	面心立方	0.369
Cu ₂ NiZn	简单立方	0.364

AgCuZnNi 合金塑性加工能力的角度来说,应尽量 避免铸态组织中出现 Cu₂NiZn 颗粒相。

综合图1至图4的结果,可得到Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金铸态组织及相组成情况: 白色基体为面心 立方的 Ag 基固溶体相; 灰色层状共晶的化学组成 为 Cu₆₄Zn₃₆,其晶格结构为面心立方,共晶相的组 成应为(Ag+Cu₆₄Zn₃₆);近球形黑色颗粒相为简单立 方 Cu₂NiZn 相。其相组成情况可用图5表示。



图 5 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金铸态组织及相组成图 Fig.5 The phase composition and microstructure of Ag-18Cu-30Zn-2Ni alloy

值得注意的是,从图 2 及表 1 对近球形黑色颗 粒(点 1)的能谱分析来看,其 Ag 质量比虽远低于合 金锭实际成分的 50.8%,但仍有 15.54%,这与图 4 铸态合金的 XRD 物相分析结果——黑色颗粒相为 简单立方 Cu₂NiZn 相,在 Ag 含量分析结果方面略 有差异。这主要是源于 3 方面的原因: 1)由于 Ag、 Cu、Zn 间有一定的固溶度,Ag 固溶进入 Cu、Zn 元素中所致; 2)能谱分析时,电子束漂移至 Cu₂NiZn 相外的白色 Ag 基固溶体而造成的测试误 差; 3)试样研磨时,塑韧性极好的 Ag 基体在 Cu₂NiZn 相上的残留所致。

2.3 AgCuZnNi 合金的凝固路径

基于前述对 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金铸态组织 及相组成的分析,并结合 AgCuZn 三元平衡相图^[22], 可得到 AgCuZnNi 合金平衡凝固的路径为:

 $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow (L + \alpha_1) + \gamma \rightarrow ((\alpha_2 + \beta) + \alpha_1) + \gamma$

式中: L 代表合金液相, $L_1 \oslash L_2 分别代表不同 溶质成分的液相; <math>\gamma$ 代表富 Ni 相; α_1 代表初生相; $(\alpha_2+\beta)$ 代表共晶相。图 6 为 AgCuZnNi 合金凝固路 径示意图。

根据图 6,凝固过程可描述为:平衡凝固时, 高熔点富 Ni 相首先在液相中析出(图 6(b)),然后析 出初生相 α_1 (图 6(c)),初生相长大直至剩余液相达 到共晶成分(图 6(d)),发生 $L_2 \rightarrow \alpha_2 + \beta$ 共晶反应,最 终的凝固组织应包含有初生相 α_1 、共晶相($\alpha_2 + \beta$)以 及富 Ni 相 Y(图 6(e))。



在整个凝固过程中,受到液相的排挤,富 Ni 相一直在相(晶)界附近富集,最终形成图 1 所示的 分布状态。应注意的是,由于凝固速率过快而导致 的溶质扩散不充分效应,以及合金成分对相区的影 响,使得 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金"伪共晶区"扩大, 导致其铸态组织主要由共晶相组成,而初生相所占 比例不大。

3 结论

本文采用扫描电子显微镜、能谱仪以及 X 射线 衍射等手段,对 Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金的铸态组 织、相组成及结构进行了分析,得到以下结论:

1) Ag-18Cu-30Zn-2Ni 合金主要由白色基体、 细小片层状共晶胞及直径范围在 2~6 μm 之间的黑 色颗粒相组成; Cu、Zn 主要分布在共晶胞片层及 颗粒相内, 而 Ni 基本在颗粒相中分布。

2) AgCuZnNi 合金相组成及结构如下: 晶格结构为面心立方的 Ag 基固溶体相及灰色层状共晶相 (Ag+ Cu₆₄Zn₃₆); 简单立方晶格结构的近球形黑色颗粒 Cu₂NiZn 相。

3) 基于 AgCuZnNi 合金铸态组织及相组成的 分析,结合 AgCuZn 三元平衡相图,得到 AgCuZnNi 合金的平衡凝固路径为:

 $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow (L + \alpha_1) + \gamma \rightarrow ((\alpha_2 + \beta) + \alpha_1) + \gamma$

参考文献:

- [1] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版 社, 1999.
- [2] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
- [3] 卢方焱, 薛松柏, 张亮, 等. Ag-Cu-Zn 系钎料的研究现 状及发展趋势[J]. 焊接, 2008(10): 13-19.
 LU F Y, XUE S B, ZHANG L, et al. Research status and prospect of Ag-Cu-Zn series brazing filler metals[J].
 Welding, 2008(10): 13-19.
- [4] WINGERT P C, LEUNG C H. The development of silver-based cadmium-free contact materials[J]. Journal of alloy and compounds, 2004, 72(3): 148-157.
- [5] 韩宪鹏, 薛松柏. 无镉银钎料研究现状与发展趋势[J]. 焊接, 2007, 6: 19-23.
 HAN X P, XUE S B. Research status and prospect of cadmium free silver filler metals for brazing[J]. Welding, 2007(6): 19-23.
- [6] CHEN W X, XUE S B, WANG H, et al. Effect of Ag on

properties of Sn-9Zn lead-free solder[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(10): 1702-1706.

- [7] SONG H Y, ZHU Q S, WANG Z G, et al. Effect of Zn addition on microstructure and tensile properties of Sn-1Ag-0.5Cu alloy[J]. Materials science and engineering, 2010, A527(10): 1343-1350.
- [8] EI-DALY A A, HAMMAD A E. Effect of small addition of Ag and/or Cu on the microstructure and properties of Sn-9Zn lead-free solders[J]. Materials science and engineering, 2010, A527(10): 5212-5219.
- [9] LUO Z B, ZHAO J, GAO Y J, et al. Revisiting mechanisms to inhibit Ag3Sn plates in Sn-Ag-Cu solders with 1 wt.%Zn addition[J]. Journal of alloy and compounds, 2010, 500: 39-45.
- [10] LAI Z M, XUE S B, HAN X P, et al. Study on microstructure and property of brazed joint of Ag-Cu-Zn-x(Ga, Sn, In, Ni) brazing alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2010, 39(3): 397-400.
- [11] 赖忠民, 薛松柏, 张亮, 等. Ag-Cu-Zn-Sn-xGa-yIn 钎料 性能与显微组织[J]. 焊接学报, 2010, 31(3): 73-76.
 LAI Z M, XUE S B, ZHANG L. Investigation on properties and microstructures of Ag-Cu-Zn-Sn-xGa-yIn filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(3): 73-76.
- [12] CAO J, ZHANG L X, WANG H Q, et al. Effect of silver content on microstructure and properties of bass/steel induction brazing joint using Ag-Cu-Zn-Sn filler metal[J]. Journal of materials science and technology, 2011, 27(4): 377-381.
- [13] LUO T B, CHEN Z, HU A M, et al. Study on melt properties, microstructure, tensile properties of low Ag content Sn-Ag-Zn lead-free solders[J]. Materials science and engineering, 2012, A556: 885-890.
- [14] SUI F F, LONG W M, LIU S X, et al. Effect of calcium on the microstructure and mechanical properties of brazed joint using Ag-Cu-Zn brazing filler metal[J]. Materials and design, 2013, 46: 605-608.
- [15] ISLAM M N, CHAN Y C, RIZVI M J, et al. Investigations of interfacical reactions of Sn-Zn based and Sn-Ag-Cu lead-free solder alloys as replacement for Sn-Pb solder[J]. Journal of alloy and compounds, 2005, 400: 136-144.

【下转第17页】