

文章编号:1673-9981(2009)03-0168-04

高纯氮气流雾化制备粉状镍基焊料的研究

陈平, 刘福平, 陈志祥

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘要:采用高纯氮气流雾化法制备低熔点镍基焊料,探讨了雾化气体类型、熔液温度、流速及雾化压力等因素对镍基粉末钎料的氧含量、粉末形状及粉末粒度的影响。结果表明:高纯氮气流雾化工艺制备的镍基粉末钎料氧含量为0.014%~0.018%,在熔液流量4 kg/min、雾化气体压力3.0 MPa及雾化熔液温度1230 ℃的条件下,制取的粉末满足了不锈钢用钎料的钎焊技术性能要求。

关键词:雾化; 高纯氮气; 镍基焊料; 影响因素

中图分类号: TF123.1 **文献标识码:** A

镍基焊料常作为钎焊不锈钢、耐热钢及镍基合金等材料的焊料,其具有比银基、铜基、铝基更高的使用温度和更强的耐腐蚀性能^[1-2]。由于镍基焊料较硬、较脆,难以制成箔片状或丝状,而采用快速冷凝技术只能制备小尺寸箔片,厚度仅几十个微米,因此限制了其使用范围。随着工业生产的发展,特别是在航空领域中要求工件不仅强度高、耐高温,而且抗腐蚀性高、钎焊温度较低,而银基、铜基、铝基等焊料无法满足要求^[3-4]。所以,开发镍基粉状焊料意义重大。

气流雾化是批量制取金属或合金粉末的常用方法之一,气化液氮成本低、纯度高^[5-6]。本文采用高纯氮气流雾化法制备低熔点镍基焊料并探讨了雾化气体类型、熔液温度、流速及雾化压力等因素对镍基焊料粉末的氧含量、形状及粒度的影响。

1 试验部分

1.1 原料及设备

原料:一级镍(纯度99.9%)、一级磷(纯度98.5%)、一级铬(纯度99%)、一级硼(纯度99%)及一级硅(纯度99.3%)。

设备:用自行设计委托制造的50 kg真空感应加热雾化设备及液体氮氩蒸发供气系统,制备镍基

钎料。真空炉高8 m,直径1.6 m,最高温度可达1600 ℃,真空度达到 10^{-2} Pa;液氮供气系统将增压后的液氮或液氩变成等压力的气体,并将它们贮藏在贮气罐中或直接供使用,其最高压力可达6.0 MPa,供气量为10 m³/min,气体纯度为99.999%;用德国耐驰409型差热分析仪测量镍基焊料的熔点;按国家标准GB-11363-89进行焊接剪切试验。

1.2 工艺流程

将原料按一定的比例混合,再把混合好的原料放进真空感应炉坩锅内加热,同时加热保温炉内的漏包,漏包底部有一导液管,当温度达到1200~1400 ℃时,真空感应炉内的原料开始熔化,待炉料熔化均匀后,将其倒入已加热到800~1100 ℃的漏包内,熔液从漏包的导液管漏下,被喷嘴喷出的高压气流破碎成液滴,液滴在飞行降落过程中冷凝成粉末,粉末经150 μm孔径的筛子筛分后合批成为粉状焊料。

2 结果及讨论

2.1 镍焊料成分的确定

钎焊时为避免产生钎料成份偏析及过多的脆性相,使焊缝强度降低,钎焊料需具备如下特点:焊料

收稿日期:2009-04-23

作者简介:陈平(1957-),男,浙江青田人,高级工程师。

的熔化温度区间窄,对不锈钢等母材有良好的浸润性及流布性,且无熔蚀作用;在较高的温度下具有较高的强度及塑性,在使用环境中焊缝有良好的耐候性及稳定性,能通过48 h的盐雾试验;焊料粉末光滑、球形度好、氧含量低及粒度分布均匀。

根据P,B,Cr及R等元素可降低镍的熔点及对

焊接性能有强化作用,以镍为基体添加一些元素进行试验,其中R为钛、锆、稀有稀散金属或者稀土金属元素。粉状镍基焊料的成分列于表1。经试验最终选取镍基钎料BNi76CrPR,该合金为共晶成份,固液相线接近,即熔化区间小,符合不锈钢钎焊的工艺及设备要求,通过了盐雾试验及相关的钎焊试验。

表1 粉状镍基焊料的成分

Table 1 Composition of powdered Nickel based filler alloy

镍基钎料	组成成分 w/%	固相线温度/℃	液相线温度/℃
镍磷 BNi89P	w(P)=10%~12%,余量为Ni	875	875
镍铬磷 BNi76CrPR	w(Cr)=13%,w(P)=9.7%~10.5%,w(R)=3%, 余量为Ni	890	890

2.2 影响镍基焊料性能的因素

2.2.1 焊料熔液温度、流量及雾化气体压力对粉末粒度的影响

焊料的成分确定以后,粉末粒度主要与焊料熔液的温度、焊料熔液从漏包漏孔中流出的流量、雾化气体的压力等因素有关。

图1为不同雾化压力下雾化熔液温度与粉末粒度的关系。从图1可见,雾化温度越高、雾化压力越大,粉末越细。在雾化过程中,若熔液温度太低则熔液易在导液管末端凝固,使雾化过程中断,粉末粒度也粗大,生产效率低下;若熔液温度太高,粉末虽然较细,但炉体耐火材料及漏包等使用寿命短,生产的安全性及连续性变差,成本上升;雾化压力越大,雾化气

流速度也越快,则气流冲击合金液流的动能也越大,粉末也就越细,但当压力升高到一定时,雾化气流速度随雾化压力增加而增大的速度变缓。故选择雾化熔液的温度为1230℃,雾化压力为3MPa。

在熔液温度1230℃、雾化气体压力3MPa的条件下,研究熔液流量对粉末粒度的影响(图2)。从图2可见,熔液流量越小,粉末越细;当熔液流量为4kg/min时,粉末平均粒度达到73μm,但在实际生产中熔液流量太小,易造成漏孔堵塞,给生产带来不利。而熔液流量大,其单位体积或者单位面积所受到高压气流冲击的概率下降,粉末产品的粒度变粗。所以综合考虑,选择熔液流量4kg/min。

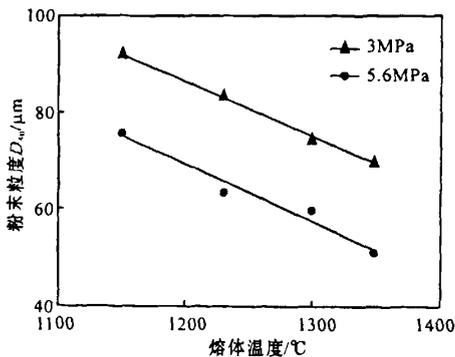


图1 不同雾化压力下雾化熔液温度与粉末粒度的关系

Fig.1 Relation between particle sizes and melt temperatures under different atomizing pressures

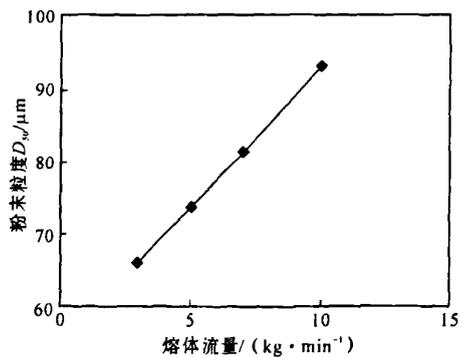


图2 熔液流量与粉末粒度的关系曲线

Fig.2 Relation of leakage flow rate of melt and particle sizes

在使用同一喷嘴的情况下,喷气孔出气截面是相同的,则气流压力越大,气流的速度就越大^[11-12],其关系如下^[7].

$$v = \sqrt{\frac{2}{k-1} \frac{gk}{R} T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]} \quad (1)$$

式(1)中: v 为喷嘴出口的气流速度, m/s; g 为重力加速度; R 为气体常数; 压容比 $k = \frac{C_p}{C_v}$, 对空气或氮气等双分子气体 $k = 1.4$; T_1 为压缩气体进喷嘴前的温度, K; p_1 为气体流经环境介质的压力, Pa; p_2 为喷嘴出口处气体流出的压力, 即雾化压力, Pa. 式(1)经整理得到:

$$v^2 = q(1 - p_2^{-0.29}) \quad (2)$$

依据 Lubanska 公式^[7-8]:

$$d_m/d = \beta \left[(1 + M/A) \alpha_m / (v_g \cdot W_b) \right]^n \quad (3)$$

式(3)中: d_m 为雾化粉末质量中值微粒的直径, μm ; d 为金属熔液流的直径, m; M 为金属熔液流的流量, m^3/s ; A 为雾化气流的流量, m^3/s ; v_g 为气流冲击液流的速度, m/s; α_m 为金属熔液的运动学粘滞

度, m^2/s ; 韦伯数常数 $W_b = \alpha_g d \cdot \rho / \sigma$, 其中 ρ 为钎料合金熔液密度, σ 为钎料合金熔液表面张力, α_g 为雾化气流的运动学粘滞度, m^2/s ; β 和 n 为经验常数. 钎料合金熔液的表面张力 σ ^[9]及粘度 α_m ^[10]可分别表示为 $\sigma = \sigma_m + (T - T_m) d\sigma/dT$ 和 $\alpha_m = k \cdot \exp(\frac{U}{RT})$.

通过上述理论公式推导可知, 当金属熔液漏管直径 d 一定时, 雾化压力越大, 雾化气流速度越快, 金属熔液流的流量 M 与气流流速 A 比越小, 粉末平均粒度越小; 当温度 T 升高时, 熔液表面张力及粘度下降, 雾化粉末粒度减小. 这从理论上解释了粉末粒度与焊料熔液温度、流量及雾化气体的压力与粉末粒度的关系, 试验结果与其相一致.

2.2.2 雾化气体氧含量对镍焊料粉末性能的影响

雾化气体氧含量的高低直接影响焊缝的质量, 在熔液温度 1230 °C、雾化压力 3.0 MPa 的雾化条件下, 考察雾化气体的氧含量对焊料粉末氧含量及球形度的影响(表 2).

表 2 雾化气体氧含量的影响

Table 2 Affect of oxygen content in atomizing gas on properties of the atomized Ni-based filler powder

气体	氮含量 $w/\%$	氧含量 $w/\%$	粉末氧含量 $w/\%$	球形度	焊缝质量
高纯氮气	99.999	<0.001	0.014~0.018	好	好
空气	89	21	>0.038	差	差

由表 2 可知, 用氧含量低的高纯氮气制取的镍基焊粉, 其氧含量低、球形度好. 为了获得好的焊缝质量, 所以使用高纯度氮气作为制备镍焊料的雾化气体.

2.3 镍基钎料粉末粒度分布及焊接性能

在熔液流量为 4 kg/min、雾化气体压力 3.0 MPa 及雾化熔液温度 1230 °C 的条件下, 制备镍基钎料粉末, 其粒度分布列于表 3. 由表 3 可知, 钎料粉末粒度比较细, 能满足钎焊焊接工艺及技术的要求.

表 3 镍基粉末钎料粒度分布

Table 3 Particle Distribution of Nickel Based Filler powders

粒度/ μm	质量分数 $w/\%$
120~147	14~18
43~120	79~85
<43	3~8

将镍基粉末钎料钎与钎剂配合使用, 按照 GB11363-89 对钎料进行铺展性及填缝性试验, 并以用户可接受的产品为合格产品. 采用不同的钎焊工艺对 SS304 合格工件进行剪切强度试验, 以考察镍基粉末钎料的焊接性能. 真空钎焊条件: 真空度为 0.1 Pa, 钎焊温度 $t=980$ °C, 钎焊时间 20 min; 炉中钎焊条件: 分解氨露点 -60 °C, 钎焊温度 $t=1080$ °C, 钎焊时间 20 min. 试验结果列于表 4.

表 4 钎料的焊接性能

Table 4 Brazed property of powdered Ni-based metal

工艺	铺展面积/ ($\text{mm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	填缝性能/ ($\text{mm} \cdot \text{g}^{-1}$)	焊接剪切强度/MPa
真空钎焊	330	>100	56~63
炉中钎焊	280	>100	43~51

由表4可知,两种工艺钎焊都有较大的铺展面积及较好的填缝性能,真空钎焊工艺较炉中钎焊工艺的结果更好,剪切强度大于使用单位要求的30 MPa.

3 结 论

采用高纯氮气流雾化工艺制备的镍基粉末钎料,其氧含量为0.014%~0.018%,在熔液流量为4 kg/min、雾化气体压力3.0 Mpa、雾化熔液温度1230 ℃的条件下,制取的粉末氧含量低、球形度好,能满足不锈钢用钎料的钎焊技术性能的要求及用户的要求.

参考文献:

- [1] 张启运. 钎焊手册[M]. 北京:机械工业出版社,1999:83.
 [2] 方洪渊. 简明钎焊工手册[M]. 北京:机械工业出版社,1999:77.

- [3] LUGCHIDER E, COSDCK T. High temperature brazing of stainless steel with low phosphorus nickel-based filler metal [J]. *Welding Journal*, 1988, 10:22.
 [4] LIEBERMANN H H. Amorphous metallic alloys[M]. London: Butterworths, 1983:26.
 [5] WOC F G. Investigation on melt atomization with gas and liquefied cryogenic gas[J]. *Material Science and Engineering*, 2002, A236:134-143.
 [6] BEDDOW J K. 雾化法生产粉末[M]. 胡云秀, 曹勇家, 译. 北京:冶金工业出版社, 1983:103.
 [7] 卢寿慈. 粉末技术手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:190.
 [8] LUBANSKA H. Correlation of spray ring data for gas atomization of liquid metals [J]. *J Met.* 1970, 22:45.
 [9] 袁章福, 柯家俊, 李晶. 金属及合金的表面张力[M]. 北京:科学出版社, 2006:33.
 [10] 沈巧珍, 杜建明. 冶金传输原理[M]. 北京:冶金出版社, 2008:19.

Research on nickel-based brazing powders made by high purity N₂ atomization process

CHEN Ping, LIU Fu-ping, CHEN Zhi-xiang

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: A Nickel-based filler metal powder with a low melting point was made by atomization process using high purity nitrogen. The influence of temperature and flow rates of the melt, type and pressure of atomizing gas on the particle size, shape and oxygen content in Nickel-based filler metal powder was investigated. It was found that under the conditions of the melt flow rate of 4kg/min, high pure nitrogen atomizing gas pressure of 3 MPa and atomizing temperature of 1230 ℃, the atomized nickel-based filler powder has a low oxygen content of 0.014%—0.018% with good brazing properties, meeting the requirement of brazing properties for stainless steel.

Key words: atomization; high purity nitrogen; nickel-based filler metal; influencing factors