

非晶态(或微晶)延性钎焊薄带的应用

张传历

(冶金工业部钢铁研究总院)

具有年生产能力10000—25000吨非晶带材的美国联合公司，是当今世界上最大的非晶材料生产企业。1984年生产了100余吨非晶带材，产值达到900万美元，其中磁性材料占90%，用于钎焊的薄带占10%。两类材料的产值相当，即钎焊薄带的平均价格，相当于非晶态磁性材料平均价格的九倍，具有较大的经济价值，在非晶态材料工厂生产中占有相当重要的经济地位。

焊接工艺广泛应用于微电子工业、机械制造业和宇航工业。除一般使用的熔化焊接外，钎焊随着现代工业的发展也得到迅速的发展。钎焊是将熔点比母材低的钎焊料加热，在母材不熔化的情况下，钎焊料熔化并润湿和填充两母材连接处的间隙，形成钎焊缝。在缝中，钎焊料与母材相互熔解和扩散，从而得到具有相当强度和韧性的结合。

为此，相应于某种母材所用的钎焊料需要具备以下物理特性：

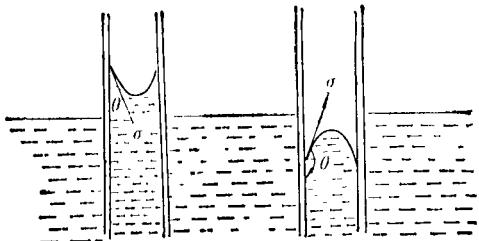
(1) 熔点比母材低几十度甚至更多。这样，焊件的组织和机械性能变化较小，变形不大，接头平整光滑，外表美观。例如不锈钢的焊接，为了避免奥氏体晶粒过热长大，影响钢的强度和韧性，采用比不锈钢熔点低得多的钎焊料成分。

(2) 对母材有好的浸润性。两母材连接处的间隙是比较小的，熔化的钎焊料靠毛细管作用填缝。将毛细管原理推广到描述间隙很小的两平板母材之间的液态流动情况时，得到以下公式：

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{g \rho D},$$

式中 h 为液体在间隙中上升的高度， σ 为液相与气相间的表面张力， θ 为浸润角(润湿角)，它

的大小反映液体润湿固体的情况(对于润湿情况， $\theta < 90^\circ$, $\cos \theta > 0$ ；对于不润湿情况， $\theta \geq 90^\circ$, $\cos \theta < 0$ ，见图1)， g 为重力加速度， ρ 为液体的密度， D 为两平板间隙(代替毛细管半径 r)。



(a) 浸润；(b) 不浸润

图1 毛细管现象

钎焊料和母材成分对润湿性的影响很大。一般说来，如果液态钎焊料能与母材相互熔解或形成化合物，钎焊料便能够较好地润湿母材。例如，银和铁互不作用，银在铁上润湿性极差。加入铜和锡后，由于后两者能与母材形成固溶体或化合物，改善了对母材的润湿性。另外润湿性还与钎焊温度、母材表面粗糙度、氧化层等因素有关。

(3) 钎焊料的流动性对得到致密的焊缝很重要，尤其是对复杂形状的异形零件的焊接，例如蜂窝结构的钎焊更是如此。流动性与钎焊料液体的粘度有关，受钎焊料成分和钎焊温度影响很大。共晶成分的钎焊料不仅有低的熔点，而且固相温度和液相温度一致(或者接近)，相当于纯金属，流动性好，能迅速填入间隙。反之，固液相温度间隙较大，液相中还存在未熔解的固相微粒，则粘度较大，需更高的温度才有好的流动性。

(4) 对钎焊料的其他要求是：对母材有适当的相互扩散和熔解能力，以获得牢固的接头；

成分稳定和均匀,不含对母材有害的元素;能满足钎焊接头物理和化学性质的要求。

为了满足上述钎焊料特性的要求,常在主成分中加入 Si, B, P 等元素,使之处于共晶成分范围。例如, Ni-B, Ni-P, Ag-Cu, Cu-P, Al-Si 等合金在通常冶炼和冷却条件下,大多数成为脆性材料,只能作成粉末状态的钎焊粉使用,焊接时还需加入有机助熔剂和抗氧化剂。有机物的加入会影响焊接强度,而且使用粉末进行钎焊时,工艺操作很不方便,目前有加入粘接剂作成糊状或带状钎焊材料的。虽然工艺上方便些,但由于掺了粘接剂,粘接质量远不如用急冷方法制备的非晶态或微晶延性薄带。由于急冷时冷却速度达到每秒一百万度,原子仍保持液态时的无序状态,来不及作有序排列就形成结晶,使带材具有柔性,可冲剪成形,便于钎焊。

在讨论非晶态合金形成能力时,人们认识到,加入了类金属元素或称之为玻璃化元素(Si, B, P 等)后的深共晶低熔点成分,有利于非晶态的形成。早已大量应用的钎焊粉(例如美国的 AMS 4776, 4777, 4778, 中国的料 701, 料 702),具备了形成非晶态能力的有利条件,并用急冷技术制成了柔性的非晶态钎焊薄带。这就改变了一些钎焊料的生产和焊接工艺,降低了成本,提高了焊接质量,扩大了应用范围,很快得到了发展。美国在 1978 年就用此法制得了镍基非晶态钎焊带材,并用于焊接喷气飞机涡轮叶片的钎焊上。随后美国联合公司又进一步发展铜基、钯基、钴基、铝基等一系列钎焊薄带,品种达几十种。需要指出的是,钎焊薄带并不一定要完全非晶态,有完全非晶态的,有部分非晶态的(非晶态加微晶),还有微晶的。例如美国 MBF 2004B (Cu 80 Sn 20),就是利用快速凝固技术可以扩大固溶极限的特点,制成微晶薄带,进而用于钢铁材料的焊接上的。因此,急冷技术不仅可以将脆性的钎焊粉制成可冲剪加工的延性薄带,而且扩大了钎焊料的品种,产生了许多采用慢冷方法所不能生产的钎焊合金,扩大了焊接范围,并代替(或节省)了贵重的

金、银原料和有毒的铅镉原料。

1. 镍基高温钎焊薄带

美国联合公司生产的 MBF 系列镍基高温钎焊薄带可用于不锈钢、高温合金、硬质合金等钎焊。例如,波音 727 喷气客机涡轮叶片钎焊,宇航设备上蜂窝结构件,硬质合金滚刀,机车节能回热器的焊接等。尤其是 MBF20/20A ($Ni_{82.3} Cr_7 Fe_3 Si_{4.5} B_{3.2}$) 非晶态带材可以代替 BAu-4(82Au18Ni),节省了大量黄金; MBF60/60A ($Ni_{89} P_{11}$) 不含 Si 和 B, 为 Ni-P 类合金,可用于原子反应堆器件的焊接,不怕中子辐照影响。

我国 1980 年就开始研制镍基高温钎焊用非晶态薄带,1982 年进行了鉴定。类似于 MBF 各种牌号的镍基钎焊薄带我国都能进行大量生产,与国外同类 MBF 商品相比,我国的产品的成本和销售价格更低。由于它用途广泛,经推广应用后,年需要量可达上百吨。

2. 铜基中温钎焊薄带

中温铜基钎焊薄带应用面非常广,可以代替银、锡、镉,是经济和社会效益十分明显的一类非晶态(或微晶)钎焊带料。例如 Cu-Ni-Sn-P 带材的钎焊温度类似于银焊料,但它的流动性和浸润性优于 BCuP-5(80Cu15Ag15P) 和 BAg-1 (45Ag15Cu16Zn24Cd)。MBF2000 系列价格仅为银焊料的 1/3—1/5,而且形成强度相当的接头。例如 MBF2005 用于焊接铜母材时,接头拉伸强度达到 $16.2 kg/mm^2$,而用含银 44—46% 的晶态 AWSBAg-1 焊接,强度仅为 $14.7 kg/mm^2$ 。

含 P 的 MBF 2002, 2005 不适合于铁基合金的钎焊,由于析出 Fe_3P ,导致脆化,需用 MBF 2004B ($Cu_{80} Sn_{20}$) 才能焊接。

我国也已大量生产各种铜基中温焊料薄带,广泛用于电器工业中的空气开关触头,交流接触器触头的焊接。不仅节省大量白银,成本降低 2/3 至 4/5,而且发现焊接某些触头材料(如铜-石墨银)比银焊料的焊接性还好。应用于带锯、铜管、眼镜框架、晶体管底座等许多方

(下转第 596 页)