

# 非晶镍钼磷钎料的制备及其焊接性能

林旭<sup>1</sup>, 张文书<sup>1</sup>, 丁毅<sup>1</sup>, 马立群<sup>1</sup>, 孟宪虎<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009; 2. 江苏众信绿色管业科技有限公司, 南京 210012)

**摘要:** 利用单辊极冷法制备了  $Ni_{78}Mo_{14}P_8$  非晶合金钎料带, 采用 XRD 和 DSC 分析了钎料的物相组成和熔化特性, 并将其用于不同温度下(975, 1 000, 1 025, 1 050 °C)不锈钢和 20 碳钢的瞬时液相焊, 对钎焊接头的抗剪强度和显微组织进行了分析。结果表明: 该镍钼磷钎料为单一的非晶态相, 其约化玻璃转变温度参数为 0.54, 过冷液体区间为 41 °C, 具有良好的非晶形成能力; 随着钎焊温度升高, 钎焊接头的抗剪强度与焊缝区显微硬度都逐渐增大; 焊缝区的主要组织为 FeNi 固溶体和  $Mo_2Ni_6P_3$ 、 $Ni_3P$ 、 $Ni_2P$  化合物组成的共晶组织。

**关键词:** 非晶钎料; 镍钼磷合金; 瞬时液相焊; 不锈钢/碳钢接头; 焊接性能

中图分类号: TG425.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2013)012-0031-04

## Preparation and Welding Properties of Amorphous Ni-Mo-P Filler Metal

LIN Xu<sup>1</sup>, ZHANG Wen-shu<sup>1</sup>, DING Yi<sup>1</sup>, MA Li-qun<sup>1</sup>, MENG Xian-hu<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;  
2. Jiangsu Zhongxin Pipe Sci-tec Co., Ltd., Nanjing 210012, China)

**Abstract:** The  $Ni_{78}Mo_{14}P_8$  amorphous alloy filler metal ribbon was prepared by single roller rapid solidification. The phase of filler metal was investigated by XRD, and the melting behaviour was investigated by DSC. The amorphous ribbon was used in transient liquid phase bonding between stainless steel and 20 carbon steel at 975, 1 000, 1 025, and 1 050 °C. The shear strength and microstructure of the soldered joint was analyzed. The results show that the phase of Ni-Mo-P filler metal was single amorphous, the reduced glass transition temperature ( $t_{rg}$ ) of  $Ni_{78}Mo_{14}P_8$  amorphous alloy was 0.54, and the supercooled liquid range ( $\Delta t_x$ ) was 41 °C, indicating good amorphous formation ability. As brazing temperature increased, the shear strength of the brazed joint and the micro-hardness of the solder area also increased gradually. The microstructure of solder seam was FeNi solid solution phase and eutectic organization consisting of  $Mo_2Ni_6P_3$ ,  $Ni_3P$  and  $Ni_2P$ .

**Key words:** amorphous brazing alloy; Ni-Mo-P alloy; transient liquid phase bonding; stainless steel/carbon steel joint; welding property

## 0 引言

非晶态金属原子排列呈近程有序、长程无序状态, 原子之间仍以金属键结合<sup>[1]</sup>。非晶态钎料具有成分均匀、无晶界、各向同性、磁导率高、弹性好以及强度高<sup>[2]</sup>等特点。自非晶态钎料研制 20 多 a 来, 已逐渐应用于航空、机电、能源等各个领域, 尤其在耐热合金、飞机发动机零件、太阳能叶轮等关键设备的钎焊上均达到了良好的使用效果。近年来, 采用非

晶态钎料进行瞬时液相扩散焊取得了很大进展, 特别是在异种金属材料复合和新型材料连接领域。

Inoue<sup>[3]</sup>等对多元合金系的玻璃形成能力(GFA)进行了研究, 并提出了高 GFA 非晶合金形成的三个试验规律: 三个组元以上的多元合金; 主要元素的原子尺寸差距在 12% 以上; 元素之间要有较大的负混合焓。传统镍磷系钎料为镍磷二元合金, 不利于形成良好的非晶态, 且塑性较差。因此, 作者尝试通过在镍磷二元合金的基础上添加钼元素, 制备镍钼磷三元合金钎料, 研究了其非晶形成能力, 并用于不同温度下不锈钢和 20 碳钢的瞬时液相焊, 测试该接头的钎焊性能。

收稿日期: 2013-01-20; 修订日期: 2013-09-03

作者简介: 林旭(1989—), 男, 江苏南京人, 硕士研究生。

导师: 丁毅副教授

## 1 试样制备与试验方法

### 1.1 试样制备

镍钼磷合金钎料用  $\text{Ni}_{90}\text{P}_{10}$  二元块状合金及纯度 99.95% 的钼板在水冷铜座真空电弧熔炼炉中熔炼制备,采用氩气保护。熔炼过程中的铸锭被反复熔炼多次,以使其成分均匀<sup>[4]</sup>,得到的铸态合金钎料成分为  $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{14}\text{P}_8$ 。然后将其装入 WK-II B 型真空甩带机石英管内,调节喷嘴与铜辊间的距离,待高频感应加热至合金完全熔化时,通入氩气,将熔化合金喷射到高速旋转的铜辊表面,快速冷却后形成非晶条带。制备该条带钎料的主要工艺参数:铜辊线速度  $34 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 喷铸时喷嘴与铜辊的间距  $2 \sim 3 \text{ mm}$ , 喷嘴口径  $\phi 1.0\text{mm}$ , 喷铸时石英管内外压力差  $0.1 \text{ MPa}$ 。制备得到的  $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{14}\text{P}_8$  极冷非晶钎料条带厚为  $(30 \pm 2) \mu\text{m}$ , 宽为  $3 \text{ mm}$ 。

钎焊材料为  $50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的 304 不锈钢板和  $50\text{mm} \times 25\text{mm} \times 2\text{mm}$  的 20 碳钢板,钎焊前对试样表面进行前处理,先用 10% (质量分数)  $\text{NaOH}$  溶液浸泡去脂<sup>[5]</sup>,接着采用 600#、800#、1000# 砂纸逐级打磨试样表面。然后按图 1 所示完成搭接,在 GP-60 型高频感应炉中对试样进行钎焊,钎料为单层条带,并用夹具固定,焊接温度分别为  $975, 1000, 1025, 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 15 min 后取出空冷,制成钎焊试样。

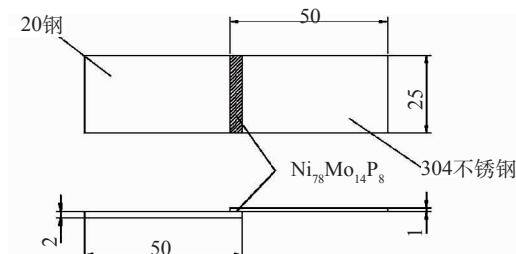


图 1 钎焊接头搭接示意

Fig. 1 Schematic diagram of the brazed joint

### 1.2 试验方法

采用 ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(XRD)对镍钼磷条带和钎焊试样断口截面进行物相分析,扫描范围  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 工作电压和电流分别为  $40 \text{ kV}$  和  $30 \text{ mA}$ ;用 STA 449C 型差热仪(DSC)对条带进行热分析;用 CSS-44300 型电子万能试验机对钎焊试样进行拉剪试验,拉剪加载速度为  $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 取 6 个试样的平均值;使用 HVT-1000 型显微硬度计测钎焊试样焊缝区的硬度,取 5 点的平均值;采用

XJZ-1A 型光学显微镜观察钎焊接头的显微组织,腐蚀溶液为 10% (体积分数)的草酸溶液。

## 2 试验结果与讨论

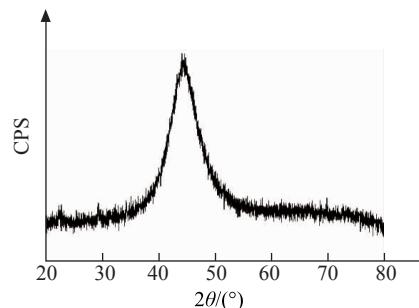
### 2.1 钎料的成分与物相

非晶钎料  $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{14}\text{P}_8$  中镍、钼、磷三种元素的原子半径分别为  $0.162, 0.201, 0.123 \text{ nm}$ , 元素混合焓值<sup>[6]</sup>见表 1, 均符合 Inoue 等提出的高 GFA 非晶合金形成的三个试验规律。

表 1 非晶钎料  $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{14}\text{P}_8$  中合金元素间的混合焓值Tab. 1 Mixing enthalpy heat between alloy elements  
in  $\text{Ni}_{78}\text{Mo}_{14}\text{P}_8$  amorphous filler metal ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

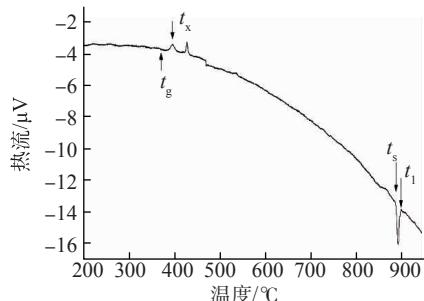
| Ni-P  | Ni-Mo | Mo-P  |
|-------|-------|-------|
| -34.5 | -7    | -53.5 |

由图 2 可以看出,镍钼磷钎料 XRD 谱中只有一个漫散射峰,无结晶相的衍射锐峰出现。这表明该合金条带钎料由单一的非晶态相组成。

图 2 镍钼磷钎料的 XRD 谱  
Fig. 2 XRD pattern of the Ni-Mo-P filler metal

### 2.2 钎料的熔化特性

由图 3 可知,镍钼磷钎料的 DSC 曲线在加热过程中的状态变化过程为:非晶态  $\rightarrow$  玻璃态转变  $\rightarrow$  过冷液体(玻璃态)  $\rightarrow$  晶化  $\rightarrow$  晶态  $\rightarrow$  固液共存  $\rightarrow$  液态。钎料的玻璃态转变温度  $t_g = 358 \text{ }^\circ\text{C}$ , 晶化温度  $t_x = 399 \text{ }^\circ\text{C}$ , 固相线温度  $t_s = 890 \text{ }^\circ\text{C}$ , 液相线温度  $t_l =$

图 3 镍钼磷钎料的 DSC 曲线  
Fig. 3 DSC curve of the Ni-Mo-P filler metal

902 °C。Turnbull 根据经典形核理论提出了采用约化玻璃转变温度参数  $t_{rg}$ (即玻璃态转变温度  $t_g$  与合金熔化温度  $t_m$  的比值)来评估非晶形成能力,  $t_{rg}$  越大, 抑制结晶成核长大而形成非晶态所要求的临界冷却速率就越小, 也就越容易形成非晶态<sup>[7]</sup>。根据图 3 计算可知, 该钎料的  $t_{rg}$  为 0.54, 绝大多数非晶态合金的  $t_{rg}$  都在 0.4~0.6 范围内。Inoue 等采用晶化温度和玻璃态转变温度的差值  $\Delta t_x = t_x - t_g$ , 即过冷液体区间的大小来衡量非晶合金的玻璃形成能力(GFA)<sup>[8~10]</sup>, 由图 3 可知, 该钎料的过冷液体区间( $\Delta t_x$ )为 41 °C, 具有良好玻璃形成能力。而且它的熔化温度区间  $\Delta t$  很窄, ( $\Delta t = t_l - t_s = 12$  °C), 主要是因为非晶钎料的原子分布类似于液态金属<sup>[11]</sup>, 保留了原子无序排列的结构和各向同性, 化学成分均匀。而窄的熔化温度区间有利于减少偏析, 增大填缝深度, 有助于钎焊结合强度的提高<sup>[12]</sup>。

### 2.3 钎焊接头的力学性能

由表 2 可以看出, 钎焊接头的抗剪强度随钎焊温度的升高而增大。这是因为随着钎焊温度的升高, 焊缝区元素扩散活动加剧, 钎缝合金化程度提高, 所以接头强度增大<sup>[5]</sup>; 另外, 钎焊温度的升高促进了焊料区固溶体组织增多, 而含脆性化合物相的共晶体组织减少, 从而有助于接头抗剪强度的提高。

表 2 钎焊接头的抗剪强度

Tab. 2 Shear strength of the brazed joint

| 钎焊温度/°C | 抗剪强度/MPa |
|---------|----------|
| 975     | 65.56    |
| 1 000   | 75.93    |
| 1 025   | 86.47    |
| 1 050   | 90.42    |

由表 3 可见, 随着钎焊温度的升高, 焊缝区的显微硬度增大。这表明在钎焊过程中, 温度的升高促进了某些高硬度相的形成, 高硬度相的增多导致焊缝区的显微硬度增大。

表 3 钎焊接头焊缝区的显微硬度

Tab. 3 Vickers microhardness of the solder area

| 钎焊温度/°C | 显微硬度/HV0.2 |
|---------|------------|
| 975     | 327        |
| 1 000   | 360        |
| 1 025   | 382        |
| 1 050   | 396        |

### 2.4 钎焊接头的 XRD 谱

由图 4 可以看出, 钎焊接头断口的物相主要有 FeNi、Mo<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>P<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>P 和 Ni<sub>2</sub>P 相。其中 FeNi 以固溶体形式存在, 铁来源于不锈钢与碳钢基体向焊缝区的扩散。Mo<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>P<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>P 和 Ni<sub>2</sub>P 以共晶体存在。FeNi 固溶体组织对接头强度有利, 而 Ni<sub>3</sub>P 和 Ni<sub>2</sub>P 是脆性相, 会导致接头强度降低。

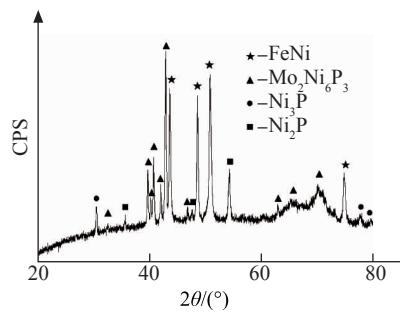


图 4 钎焊接头断口的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of the fracture of brazed joint

### 2.5 钎焊接头的显微组织

从图 5 可以看出, 在 4 种焊接温度下, 碳钢/镍钼磷钎料、不锈钢/镍钼磷钎料界面均实现良好的冶金结合, 没有发现孔洞、缝隙等缺陷。钎缝区中的白色部分为对钎焊接头有利的 FeNi 固溶体组织, 中间的黑色部分为由 Mo<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>P<sub>3</sub>、Ni<sub>2</sub>P 和 Ni<sub>3</sub>P 化合物组成的共晶体组织。

随着钎焊温度的升高, 钎缝区内的 FeNi 固溶体组织(白色)逐渐增多, 钎缝中间部分的 Mo<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>P<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>P 和 Ni<sub>2</sub>P 共晶组织含量减少, 宽度变窄, 且焊接温度为 1 050 °C 时中间共晶体组织已呈断续分布, 这有利于提高钎焊接头的结合强度。

## 3 结论

(1) 采用单辊急冷甩带法成功制备了非晶态 Ni<sub>78</sub>Mo<sub>14</sub>P<sub>8</sub> 钎料合金条带。

(2) Ni<sub>78</sub>Mo<sub>14</sub>P<sub>8</sub> 钎料合金的约化玻璃转变温度参数( $t_{rg}$ )为 0.54, 过冷液体区间( $\Delta t_x$ )为 41 °C, 表明该钎料合金具有良好的非晶形成能力, 它的熔化温度区间( $\Delta t$ )为 12 °C, 加热时可在一相当窄的温度范围内熔化, 有助减少偏析, 增加扩散深度, 有利于提高钎焊接头的质量。

(3) 随着钎焊温度升高, 钎焊接头的抗剪强度与焊缝区显微硬度都逐渐增大; 焊缝区内主要组织为 FeNi 固溶体与 Mo<sub>2</sub>Ni<sub>6</sub>P<sub>3</sub>、Ni<sub>3</sub>P、Ni<sub>2</sub>P 化合物组成的共晶组织; 焊接温度的升高有助于固溶体生成, 减少共晶体组织, 对钎焊接头的结合强度有利。

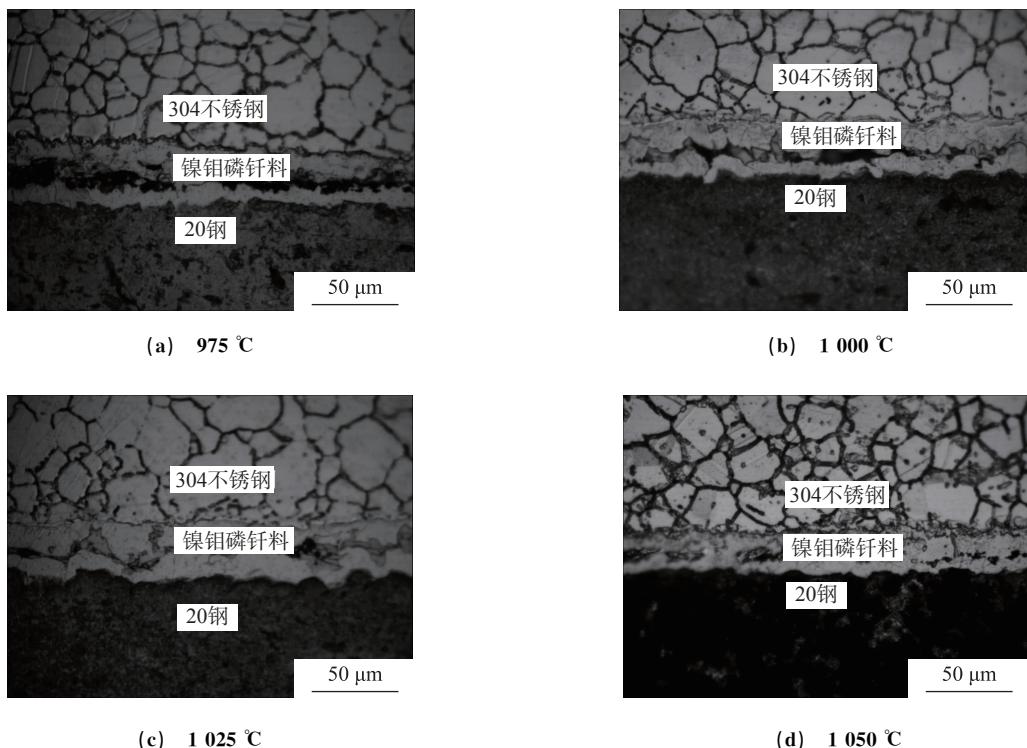


图 5 不同焊接温度下钎焊接头的显微组织

Fig. 5 Microstructure of the brazed joints at different brazing temperatures

## 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,2008,217-218.
- [2] 俞伟元,陈学定,路文江,等.瞬间液相焊非晶铜基钎料的制备及其性能研究[J].电焊机,2008,38(7):9-11.
- [3] INOUE A, KOSHIBA H, ZHANG T, et al. Thermal and magnetic properties of Fe<sub>50</sub>Co<sub>7</sub>Ni<sub>7</sub>Zr<sub>10-x</sub>Nb<sub>x</sub>B<sub>20</sub> amorphous alloys with wide supercooled liquid range[J]. Mater Trans J M, 1997, 38:577-582.
- [4] 马立群,王立民,张涛,等.Zr, Nb 对 Fe-B 合金非晶形成能力的影响[J].金属学报,1999,35(6):631-633.
- [5] 丁毅,王小霞,周栋,等.高频感应加热钎焊工艺制备碳钢/不锈钢复合板接头的显微组织[J].机械工程材料,2011,35(9):68-71.
- [6] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of

constituent elements and its application to characterization of the main alloying element[J]. Materials Transactions, 2005, 46:2817-2829.

- [7] 邹家生,许志荣,蒋志国,等.Ti-Zr-Ni-Cu 非晶钎料[J].焊接学报,2005,26(10):51-53.
- [8] 李维火.多元非晶形成及力学性能研究[D].上海:上海大学,2002.
- [9] INOUE A, GOOK J S. Multicomponent Fe-based glassy alloys with wide supercooled liquid region before crystallization[J]. Mater Trans J M, 1995, 36:1180-1183.
- [10] INOUE A, ZHANG T, ITOI T, et al. New Fe-Co-Ni-B amorphous alloys with wide supercooled liquid region and good softmagnetic properties[J]. Mater Trans J M, 1997, 38:359-362.
- [11] 陈忠宝.Ni-P 钎料真空钎焊不锈钢接头性能及扩散行为的研究[D].兰州:兰州理工大学,2007.
- [12] 余伟元,陈学定,路文江,等.快速凝固钎焊薄带[J].焊接技术,2006,35(3):2-4.

## (上接第 30 页)

- [9] 石柏军,何灿荣,何涛.基于机械变形的钣金件连接过程实时监控方法的研究与应用[J].机床与液压,2009,37(5):35-37.
- [10] 石柏军,田恒宇,刘松林.基于窗口技术的压接质量在线监控方法的研究[J].机床与液压,2010(9):151-154.
- [11] VARIS J P, LEPISTÖ J. A simple testing-based procedure and simulation of the clinching process using finite element analysis for establishing clinching parameters [J]. Thin-

Walled Structures, 2003, 41(8):691-709.

- [12] 石柏军,刘松林,田恒宇.压力连接模具参数的设计方法[J].汽车技术,2010(6):52-55.
- [13] MUCHA J. The analysis of lock forming mechanism in the clinching joint[J]. Materials and Design, 2011, 32(10):4943-4954.