

铜镍锡合金粉末制备工艺及特性研究

王思鸿¹, 祝邦文¹, 曹丽丽¹, 唐卫岗², 陈融², 蒋金金²

(1. 浙江科技学院 机械与能源工程学院, 杭州 310023; 2. 杭州华光焊接新材料股份有限公司, 杭州 311107)

摘要: 为获得性能良好的钎焊用铜镍锡合金粉末,在气雾化水冷制粉平台上试制了3种铜镍锡合金粉末,并对粉末的制备工艺、粉体特性及两者之间的影响关系进行研究。结果表明,冶炼合金时,合理的原料添加顺序能节省冶炼时间,减少氧化烧损;适当提高冶炼温度可以增加合金熔液的流动性,保证雾化过程的顺利完成;雾化时,若雾化气体压力较大则会在气流上方形成负压区,导致合金熔液上翻,控制雾化压力由小到大可以避免这种现象。最终获得的合金粉末球形度好,颗粒较细,—200目的粉末占60%以上,DTA曲线分析合金熔点在780~833℃,其特性能满足钎焊用粉的使用要求。

关键词: 雾化法; 制备工艺; 铜镍锡合金粉末

中图分类号: TG425.2

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2020)01-0007-06

Study on preparation technology and properties of copper-nickel-tin alloy powder

WANG Sihong¹, ZHU Bangwen¹, CAO Lili¹, TANG Weigang², CHEN Rong², JIANG Jinjin²

(1. School of Mechanical and Energy Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China; 2. Hangzhou Huaguang Advanced Welding Materials Co. Ltd., Hangzhou 311107, Zhejiang, China)

Abstract: In order to obtain sound Cu-Ni-Sn powders for brazing, three kinds of Cu-Ni-Sn alloy powders were prepared on the water-cooled gas atomization platform, elaborating upon the preparation process and properties of powder, and their interrelationship. The results show that the reasonable sequence of adding raw materials can save smelting time and reduce metallic oxidation loss in the process of smelting alloy. Appropriate increase of smelting temperature can enhance the fluidity of alloy melt, ensuring the smooth completion of atomization. When atomizing pressure being large in the process of atomization, the negative pressure zone will be formed above the airflow, leading to the upwelling of alloy melt. Therefore, controlling the atomizing pressure “from small to large” can avoid this phenomenon. The final alloy powders have high sphericity and fine grains, with powders of —200 mesh accounting for more than 60%. The melting point of the alloy analyzed by DTA curve is between 780 and 833℃. Its properties meet the requirements of brazing powders.

收稿日期: 2019-07-12

通信作者: 祝邦文(1962—),男,浙江省宁波人,教授,硕士,主要从事焊接材料和表面技术研究。E-mail: zhubwen@zust.edu.cn。

Keywords: atomization method; preparation technology; Cu-Ni-Sn alloy powder

铜及铜合金粉末应用广泛,除了在粉末冶金、润滑剂和催化剂、导电涂料及电磁屏蔽等工程领域中发挥着重要的作用外,也可作为钎料应用于钎焊领域^[1]。传统钎焊工艺多使用条状、丝状及环状钎料,粉状钎料主要适用于钎焊一些结构复杂的零件和精密零件。此外,某些合金钎料有着良好的钎焊性能,但因本身脆性大,不易加工成形,适合制成合金粉末使用,如铜磷锡镍系列、镍基系列钎料等。

钎焊用合金粉末通常与黏结剂搭配调制成膏状,采用点胶机或手工涂抹的方式使用,通常要求调制后的膏状钎料混合均匀,不易分层,能够配合点胶机使用。因此要求合金粉末颗粒大小适中(一般在200~400目),球形度好,无不规则颗粒,适合采用雾化法制备。雾化设备主要由供气系统、雾化罐、雾化喷嘴及冶炼炉组成。早期,在雾化制粉方面的研究主要集中在喷嘴结构方面。英国国家物理实验室的 S. A. Miller 设计并使用紧耦合型雾化喷嘴,现已成为生产快速冷凝和非晶粉末的主流技术^[2]。随后,德国 Nanoval 公司为了提高效率,在紧耦合喷嘴基础上提出了超声雾化法^[3]。胡春连、Ting 等^[4-5]分别对喷嘴制粉结构做了试验及数值模拟研究。美国 Ames 实验室的 Anderson 也对喷嘴进行了工艺改进^[6]。近期,舒适等^[7]开发出耦合压力-气体雾化制粉技术及设备,进一步提高了细粉收得率。陆亮亮^[8]将无坩埚式熔化技术与气雾化技术相结合,并研制高频感应钛丝气雾化制粉设备,最终制备出低成本、高质量球形钛粉。在粉末制备工艺方面,高莹等^[9]采用水雾化法制备铁锰无磁合金粉末,分析了合金中锰含量和雾化压力对粉末性能的影响。张昊等^[10]采用水雾化法制备 FeSiCr 软磁合金粉末,研究了雾化压力、熔体温度和水流量对粉体性能的影响。周恒等^[11]分别采用旋转电极、等离子雾化、无坩埚雾化、真空气雾化及水雾化制备 Inconel625 粉末,对比分析了不同雾化方法对粉体性能的影响。Gao 等^[12]采用自行研制的双喷嘴气体雾化技术制备了 AlSi10Mg 粉末,研究了导液管直径、气体压力和熔体过热度对粉末特性的影响,引入了度和赘生物指数概念对粉末球形度和卫星粉进行定量分析。Chen 等^[13]首次采用扫描电子显微镜、质量分析等方法,对 3 种分别由气体雾化、等离子体旋转电极法和等离子体雾化制备的 Ti-6Al-4V 粉末的微观结构、气孔率、氩气含量和孔空间结构进行了比较。可见,喷嘴的结构设计方面现已发展得十分成熟,但目前研究多集中于不同工艺参数对粉体性能的影响,对雾化过程中易出现的问题讨论较少。因此,本研究主要针对 Cu-Ni-Sn 钎焊用合金粉末制备时易出现的问题,改进粉末制备工艺,并对改进前后所制备的合金粉末特性进行测试和分析。

1 试验方法与材料

1.1 试验材料

研究采用 3 种 Cu-Ni-Sn 合金作为试验材料,其主要设计成分见表 1,其中 Cu 为一号电解铜,Ni 为一号电解镍,Sn 为零号电解锡,精炼除气剂为 Cu-P 中间合金(P 含量占 13.5%)。

1.2 试验设备与方法

1.2.1 试验设备

搭建的雾化制粉平台如图 1 所示,它主要由硅碳棒加热炉、雾化喷嘴、雾化桶、集粉桶和提供高压气体的氩气瓶组成。实际生产中雾化桶较高,雾化后的细小液滴在雾化桶中下落、收缩,最终冷凝成固态粉末。与实际生产中雾化设备相比,该雾化桶占用空间较少,高度不足 2 m,使用时在雾化桶底部加入适量水用于冷却未完全凝固的合金粉末。

表 1 合金主要成分及其含量(质量分数)

Table 1 Main components and content(mass fraction) of alloys

合金	Cu	Ni/%	Sn/%	P/%
CuNi3Sn30	余量	3	30	≤0.1
CuNi10Sn30	余量	10	30	≤0.1
CuNi10Sn35	余量	10	35	≤0.1

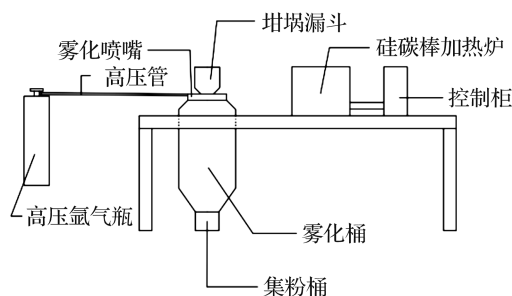


图 1 雾化制粉平台

Fig. 1 Gas atomization platform

1.2.2 试验方法

雾化制粉的具体工艺如下。

1.2.2.1 配料 按表1的比例准备好原材料,精炼除气剂按含P量为0.1%计算。

1.2.2.2 熔炼 根据《三元合金相图手册》^[14]中的Cu-Ni-Sn三元合金液相图可知,30%~35% Sn、0~10% Ni的Cu-Ni-Sn三元合金液相线在750~850℃。根据合金液相线,将冶炼炉温度提升至1000℃左右时加入原料,待合金全部熔化后加入精炼除气剂充分搅拌,直到液态合金表面干净,没有黑渣、杂质上浮,如图2所示。

1.2.2.3 雾化 雾化前需要对中间漏包预热,避免雾化时液态合金冷却过快堵塞漏嘴。将熔炼好后的合金熔液保温5 min,熔液温度达到1050℃以上,倒入漏包,打开氩气开始雾化。

1.2.2.4 沉淀 雾化后等待一段时间,对落入水中的合金粉末进行沉淀。一些质量不佳的空心粉会上浮,收集雾化桶中底部粉末即可。

1.2.2.5 烘干 将收集的粉末离心甩干后,放入鼓风干燥箱中加热烘干。保温温度一般为75℃左右,过高易使粉末表面氧化,保温时间根据湿粉的量确定。

1.2.2.6 筛粉 使用自动筛粉机对干燥后的合金粉末进行筛选。钎焊所用的粉末多为一200目或一250目的合金粉末,将其放入密封袋,在干燥皿中保存。

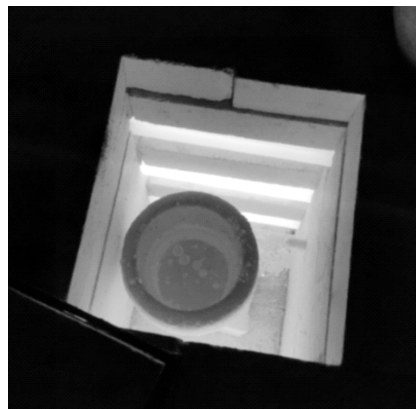


图2 精炼后的合金熔液

Fig.2 Alloy melt after refining

2 结果与讨论

熔炼和雾化过程是粉末制备中最为重要的两个阶段,在很大程度上决定了合金粉末的质量。试制粉末过程中发现在合金的熔炼和雾化过程中存在冶炼时间过长、漏管堵塞、雾化时合金熔液上翻等现象,对这些问题的形成原因做了分析,并对制粉工艺进行改进。

2.1 粉末制备工艺改进

2.1.1 熔炼时间

试验中发现,在本试验平台上熔炼5 kg的合金30 min可以完全熔化。分析认为,将材料同时放入坩埚熔炼,低熔点的Sn先熔化,热量由尚未熔化的Cu、Ni传入Sn熔液中,无法快速熔化形成合金熔液,不仅增加了熔炼能耗,Sn在高温下的氧化烧损也会加剧。对此,试验调整了原料的添加顺序,先添加熔点较高、导热性好的Cu、Ni,待加热至800℃时添加Sn,高温的Cu、Ni会迅速溶入Sn熔液中形成Cu-Ni-Sn合金熔液。经对比,调整添加顺序后的熔炼时间缩短至15 min,大幅提高熔炼效率,也减少了合金的氧化烧损。

2.1.2 漏嘴堵塞

漏嘴堵塞是雾化制粉中常见的问题,主要是因为合金熔液凝固过早或合金熔液流动性差难以通过漏嘴。根据金属物理化学和热力学原理,金属液黏度^[15]表示如下:

$$\eta_m = k_1 \cdot \exp\left(\frac{U}{RT}\right) \quad (1)$$

式(1)中: k_1 为比例系数; U 为激活能; R 为玻尔兹曼常数; T 为金属熔体温度。

由式(1)可以看出,对于同种材料,温度越高,金属熔液黏度越小,越容易通过漏嘴;合金熔液的凝固时间也会随着温度的升高而延长。此外,适当升高中间包及漏嘴的预热温度可以避免合金熔液过早凝固在中间包中。表2列出了制备CuNi10Sn30合金粉末时改进前后的制粉工艺参数及制粉效果。由此可知,适当提高熔炼温度和坩埚漏斗的预热温度可以避免合金熔液过早凝固,但需注意过高的熔炼温度会加剧合金的氧化烧损。

表 2 熔炼温度与预热温度参数改进前后的结果对比

Table 2 Comparison of results of melting temperature and preheating temperature parameters before and after improvement

温度参数情况	熔炼温度/℃	预热温度/℃	制粉效果
改进前	1 070	500	合金熔液凝固过快,漏管易堵塞
改进后	1 100	650	顺利喷粉,合金熔液完全流出坩埚漏斗

2.1.3 合金熔液上翻

图 3 是合金熔液雾化过程示意,将雾化过程分成了 4 个区域:A,负压紊流区;B,原始液滴形成区;C,有效雾化区;D,冷却凝固区^[16]。由高速气流产生的 A 区是合金熔液上翻的主要原因,当漏管与喷嘴距离较近时会加剧这一现象,造成漏嘴堵塞甚至产生危险^[17]。试验中发现,只有初期雾化压力较大,A 区的气流上涌,形成回路时倒入合金熔液才会出现上翻的现象。若初始保持低雾化压力,将合金熔液倒入中间包,此时负压区压力较小不足以使合金熔液上翻,待合金熔液稳定流出漏管后再加大雾化压力,缺乏回路后 A 区对合金熔液的影响将减小。经过对雾化工艺的改进,粉末制备时气流较平稳,没有出现熔液上翻的现象。

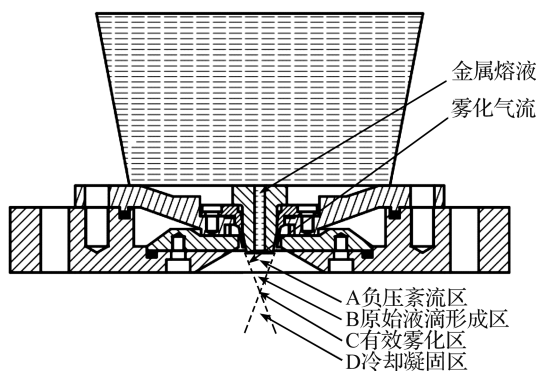


图 3 合金雾化过程示意

Fig. 3 Atomization process of alloy

2.2 粉末特性

2.2.1 DTA 曲线分析

对雾化获得的合金粉末进行 DTA 差热分析(differential thermal analysis),图 4 为 3 种合金粉末的 DTA 曲线。当 Ni 含量较少时合金主要成分为 Cu-Sn 合金,分析图 4(a)中熔化阶段曲线的第 1 个吸热峰,应当是在温度达到 530℃ 左右时,Cu-Sn 合金发生低熔点相析出引起的。由第 2 个吸热峰可以确定

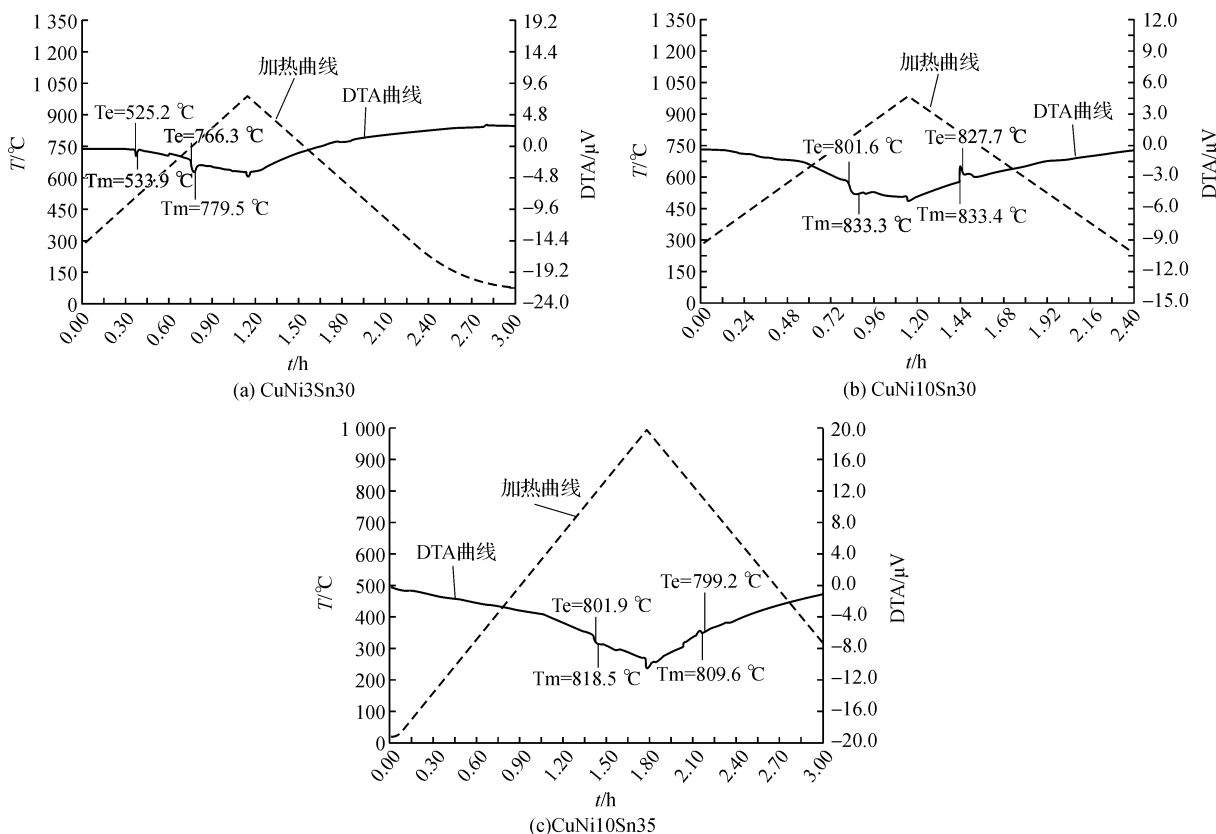


图 4 三种合金粉末 DTA 曲线与加热曲线

Fig. 4 DTA and heating curve of three kinds of alloy powders

CuNi3Sn30合金粉末的熔化区间为766.3~779.5℃,固液相线温差较小。观察图4(b)和图4(c)中的吸热峰,随着合金中Ni质量分数上升至10%,原本在图4(a)中530℃左右的吸热峰已经消失,说明Ni含量的上升抑制了低熔点相的析出。由吸热峰可以判断CuNi10Sn30粉末合金熔化区间为801.6~833.3℃,CuNi10Sn35粉末合金熔化区间为801.9~818.5℃。观察图中放热峰可以发现,3种试样均只有一处放热峰在熔化区间附近,与熔化阶段的吸热峰对应。

2.2.2 粉末物理特性

图5为烘干后的CuNi10Sn30合金粉末,粉末外观良好,未见氧化变色,表面色泽呈黄偏青的金属光泽。图5中一些较粗颗粒为制粉初期,雾化压力较低时产生,当雾化压力稳定后,获得的粉末较细。图6为CuNi10Sn30合金粉末在扫描电镜下的微观形貌,可以看出粉末整体球形度良好,存在少量不规则颗粒及卫星球粉末。卫星球粉末是雾化过程中先凝固的细小液滴与未完全凝固的较大液滴发生碰撞形成的^[18]。

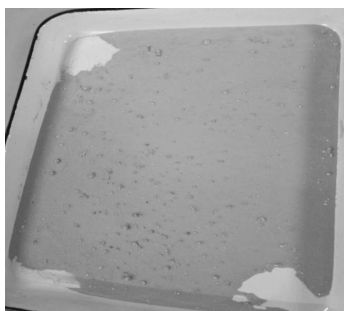


图5 烘干后的合金粉末

Fig.5 Dried alloy powders

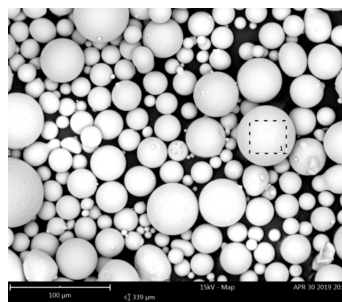


图6 合金粉末微观形貌

Fig.6 Microstructure of alloy powders

表3列出了3种合金粉末的物理特性,由颗粒度分布结果可知,合金粉末大多数集中在+150目和-200目的范围,-200目的细粉比例达到59%以上。+150目的合金粉末较多是制粉初期雾化压力不足产生的,若一次喷粉的总量增加,获得的细粉占比还能够进一步提高。

表3 合金粉末物理特性

Table 3 Physical properties of alloy powders

合金粉末成分	颗粒度分布/%				松装密度/(g·cm ⁻³)	熔化区间/℃
	+150目	150~200目	200~250目	-250目		
CuNi10Sn35	27.5	10.7	16.5	45.3	5.23	801.9~818.5
CuNi10Sn30	23.2	11.6	20.0	45.2	5.21	801.6~833.3
CuNi3Sn30	27.1	13.3	32.3	27.3	5.06	766.3~779.5

表3中测试的是250~300目的合金粉末松装密度,为5.06~5.23 g/cm³。铜锡合金的密度在8.5 g/cm³左右,则其合金粉末的松装密度范围在5.78~6.29 g/cm³,5.06~5.23 g/cm³的松装密度与紧密排列时的理论值接近。

上述测试分析结果表明,经制备工艺改善后制出的Cu-Ni-Sn合金粉末,球形度较高、颗粒较细,能满足钎焊用粉要求。

3 结 论

通过对雾化水冷法合金粉末制备工艺的研究及对制出的粉末测试分析,得到如下结论:

1)在熔炼Cu-Ni-Sn系合金时,先添加高熔点、不易氧化的Cu、Ni,后添加低熔点、易氧化的Sn,最后添加适量精炼除气剂,这种原料添加顺序和熔炼方式能够节省冶炼时间,减少氧化烧损。

2)解决合金熔液凝固堵塞漏管的问题可以通过以下手段,一是适当提高合金熔炼温度,降低熔液黏度,增加流动性,促进熔液从漏嘴中流出;二是提高中间包和漏嘴的预热温度,能够阻止合金熔液流入瞬间冷却凝固。

3)采用“先小后大”的雾化压力控制方式可以使雾化过程更加稳定,减少受高压时紊流的影响,避免合金熔液雾化时上翻。

4)采用改进后的制粉工艺能有效提升钎焊用 Cu-Ni-Sn 合金粉末性能,满足钎焊用粉的要求。

参考文献:

- [1] 郭峰,张波.铜合金粉生产工艺的应用与发展[J].有色冶金设计与研究,2018,39(6):79.
- [2] MILLER, S A. Close-coupled gas atomisation of metal alloys[J]. Metal Powder Report,1987,42:702.
- [3] NANOVAL Inc. NANOVAL process offers fine powder benefits[J]. Metal Powder Report,1996,51(11):30.
- [4] 胡春莲,侯尚林.雾化喷嘴结构对喷焊合金粉末性能的影响[J].材料保护,2002,35(12):53.
- [5] TING J, ANDERSON I E. A computational fluid dynamics(CFD) investigation of the wake closure phenomenon[J]. Materials Science and Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing), 2004, 379(1/2):264.
- [6] ANDERSON I E. Boost in atomizer pressure shaves powder-particle size[J]. Advanced Materials and Processes, 1991,7:30.
- [7] 舒适.耦合压力-气体雾化制粉工艺及制备粉末性能的研究[D].北京:北京有色金属研究总院,2018.
- [8] 陆亮亮.3D打印用球形钛粉气雾化制备技术及机理研究[D].北京:北京科技大学,2019.
- [9] 高莹,顾毅,吴艺辉,等.铁锰无磁合金粉的水雾化法生产工艺研究[J].粉末冶金技术,2018,36(6):465.
- [10] 张昊,胡强,张少明,等.水雾化法制备 FeSiCr 软磁合金粉末研究[J].材料导报,2018,32(20):3590.
- [11] 周恒,马尧. Inconel 625 合金粉末的雾化制备方法对比[J].热喷涂技术,2018,10(3):14.
- [12] GAO C H, XIAO Z Y, ZOU H P. Characterization of spherical AlSi10Mg powder produced by double-nozzle gas atomization using different parameters[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2019,29(2):374.
- [13] CHEN G, ZHAO S Y, TAN P. A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization[J]. Powder Technology,2018,333:38.
- [14] 张启运,庄鸿寿.三元合金相图手册[M].北京:机械工业出版社,2011.
- [15] 杨凯珍,刘福平,黄云帅.气雾化制备 Al-Si 钎料粉末的研究[J].材料研究与应用,2007,1(3):211.
- [16] 阮建明,黄培云.粉末冶金原理[M].北京:机械工业出版社,2012.
- [17] 张玮,尚青亮,刘捷,等.气体雾化法制备粉体方法概述[J].云南冶金,2018,47(6):63.
- [18] DUNKLEY J. Collisions in space[J]. Metal Powder Report,2002,57(11):20.

启 事

为适应我国信息化建设的需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》《中国期刊网》全文数据库和《万方数据——数字化期刊群》《中文科技期刊数据库》《中国科技论文在线》《超星期刊域出版平台》《国家哲学社会科学学术期刊数据库》《台湾华艺 CEPS 中文电子期刊》等,并被俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、美国《乌利希国际期刊指南》(UPD)收录,是人大《复印报刊资料》和《电子科技文摘》转载源刊,作者著作权使用费随本刊稿酬一次性给付。如果作者不同意将文章编入有关数据库,请在来稿时声明,本刊将作适当处理。