

## 钯合金钎料的研究进展

贾志华, 王 轶, 李银娥, 姜 婷, 郑 晶  
(西北有色金属研究院, 西安 710016)

**摘 要:** 钯合金钎料在电子工业、真空多级钎焊、高温技术、燃气轮机及航空航天等诸多领域占据重要地位, 对其研发及应用一直是国内外研究的热点。介绍工业生产、军工及民用等领域中常用的电子工业分级钎焊用、高温耐热型和具备特殊性能的钯基钎料, 总结各个系列钎料的特点、性能及用途, 评述目前国内外钯钎料研究发展中存在的问题, 并对钯钎料的发展趋势进行展望。

**关键词:** 金属材料; 钯合金; 钎料; 钎焊; 用途

**中图分类号:** TG425, TG146.3<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0058-08

### Review of Palladium Based Solders

JIA Zhihua, WANG Yi, LI Yin'e, JIANG Ting, ZHENG Jing  
(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** Palladium based solders occupy an important position in the electronics industry, microelectronic packaging, multi-stage vacuum brazing, high temperature technology, gas turbine, aerospace industry and other fields. The development and applications of palladium based solders is the focus both home and abroad. The palladium based solders which were commonly used in industrial production, military and civil fields were described particularly, as well as the presentation of the palladium-based brazing filler metals for the electronics industry classification brazing, high temperature resistant and special functions, besides that, the characteristics, properties and applications of palladium based solders were summarized, and there is a brief overview for the properties of palladium based brazing filler metals.

**Key words:** metallic material; palladium alloys; solders; brazing; application

钎焊用的焊料范围很广, 最常用的铜锌、银和锡铅焊料已有较长的历史, 钯焊料则是近几十年新发展起来的一种高级合金焊料, 在一些要求可靠性高的工业部门获得广泛应用<sup>[1-3]</sup>。目前英国、日本、美国等国家已正式列入钎料标准<sup>[4-8]</sup>, 而我国的应用也日益增多, 已制定了电真空器件用钯系钎料的专用标准<sup>[9]</sup>。含钯焊料或钯基焊料具有更高的熔化温度、更好的耐热腐蚀性能, 适合于高温钎焊。在燃气轮机、航空发动机、导弹技术、夜视系统、核工业等领域得到重要应用, 可用于耐热合金、难熔金

属、金属与石墨、陶瓷与金属、蜂窝结构、高可靠长寿命气密电子器件的钎焊。

钯基钎料领域由于起步较晚, 其研究还不够全面深入, 缺乏对其综合性评述, 其研究领域还需进一步拓展加深。因此, 本文作者对工业生产、军工及民用等领域中涉及到的常用钯基钎料进行分类介绍, 并详细总结各个系列钎料的特点、性能及用途。综合评述目前国内外钯钎料研究发展中存在的问题, 并对钯钎料的发展趋势进行展望。

## 1 钎钎料的特点

钎基钎料(或含钎钎料)具有以下优点<sup>[10]</sup>。

1) 具有良好的润湿性。含钎钎料能润湿广泛类型的金属,如不锈钢、耐热钢、镍合金、钴合金、钨、钼及含有钛、铝的沉淀硬化高温合金。特别是不锈钢、钼和铌,不用电镀可直接进行钎焊,且钎缝致密。甚至能湿润轻微氧化的金属表面。例如在焊接因科镍合金时,钎银铜合金比银铜合金具有更好的润湿性。

2) 对钎焊金属的溶蚀性小。含钎钎料熔化时很少发生对钎焊金属的溶蚀,适于钎焊薄件。

3) 填充间隙性好,具有形成焊角凹缘的良好倾向,能填充并保持在 0.5 mm 的间隙内。

4) 可制成不同熔点的钎料系列,利于多级钎焊,而且它们含钎量都较低,因此价格比金基钎料便宜,可代替金基钎料。

5) 钎能完全溶于银和镍中形成无限固溶体,所以钎料具有良好的塑性,能以各种形状使用。并且钎焊接头的性能好。

6) 钎蒸气压低,适合钎焊电真空器件。在电真空工业中是一种很有前途的钎料。

7) 在铜银低共熔合金内添加钎,不但能提高焊料熔点,而且还能提高机械性能,以减少晶间渗透引起的接头破裂。

## 2 钎钎料的分类及应用发展

传统将含有 Pd 组元的钎料合金称为钎合金钎料,按其用途分类,钎钎料可分为电子工业分级钎焊用钎料、高温耐热型钎料和具备特殊性能的钎料三类。按钎料组成可以分为成分 Pd-Ni、Pd-Cu、Pd-Au、Pd-Ag、Pd-Co、Cu-Ag-Pd、Ni-Pd-Cr、Ni-Pd-Mn、Ag-Pd-Mn 等合金钎料,以及在这些合金基础上添加 Si、B、V、Ti 等合金元素形成的更多种合金产品。

### 2.1 Au-Pd 系

Au-Pd 系合金相图见图 1 所示<sup>[11]</sup>, Au-Pd 系合金熔化温度间隔很小,固、液相线基本重合,适于做钎焊材料。870℃ 以上 Au-Pd 形成连续固溶体,合金在 870℃ 以上经固溶处理可以获得很好的加工塑形,但材料强度不高。低于 870℃ 发生有序转变,分别形成 Au<sub>3</sub>Pd 和 AuPd<sub>3</sub> 金属间化合物,因此通过低温时效处理可使固溶体有序化,提高钎料的强度。

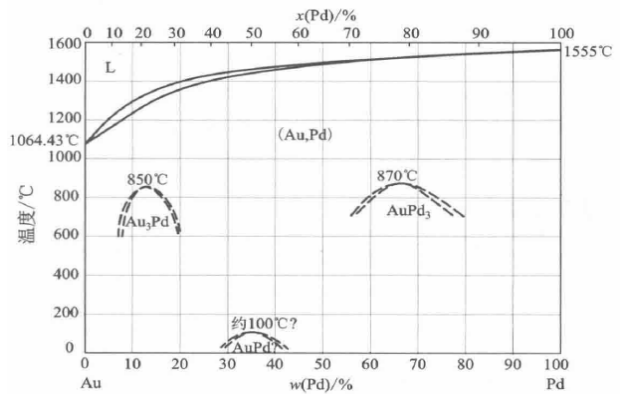


图 1 Au-Pd 合金相图

Fig.1 Phase diagram of Au-Pd alloy

Au-Pd 合金的性能如表 1 所列。Au-Pd 合金焊料流散性和润湿性好,蒸汽压低,强度和韧性也好,焊接产品精度高,在电子工业中主要应用钨、钼、钼等材料的真空钎料,其熔化温度高于 Au-Ni 系合金,具有更好的抗氧化性和抗腐蚀性能。用作高温真空的贵金属焊料有 Au-25Pd, Au-13Pd 以及 Pt-20Pd-5Au 等合金。其中, Pt-20Pd-5Au 合金的熔点高达 1695℃。若在 Au-Pd 系钎料中加入 Ni 可降低熔化温度,提高钎料钎焊强度。此外,还有在 Au-Pd 合金中加入 Ti、V 等活性元素用于焊接特种陶瓷,例如成分为 Au-8Pd-2Ti 的钎料由于添加了活性元素 Ti,可用于钎焊多种陶瓷。Au-15.61Ni-3.92Pd-1.77V 合金箔材在 1150℃/60 min 真空条件下可以钎焊 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷<sup>[12-13]</sup>。

表 1 Au-Pd 系钎料成分和熔化温度

Tab.1 Compisition and melting temperature of Au-Pd alloy solders

化学成分及含量(质量分数)/%				熔化温度/℃
Au	Pd	Ni	其它	
余量	12			1260~1300
余量	13			1180~1300
余量	8			1190~1230
余量	25			1260~1400
余量	8~40			1200~1460
余量	25	25		1121~1170
余量	8	22		1037~1090
余量	5	2		1082~1180
余量	8		2Ti	1148~1205
余量	20		75Pt	1695

## 2.2 Ag-Pd 系

Ag-Pd 合金液、固相线间隔温度较小( $\leq 60^\circ\text{C}$ ), 为连续固溶体, 原则上全部合金都可用作钎料, 而常用的钎料含 Pd 量(质量分数)在 80%以下。在电子工业使用的 Pd-Ag 钎料含 Pd 量一般在 30%以下。作为钎料合金, 富 Ag 的 Ag-Pd 系合金主要是固溶体型合金, 其液相线温度接近或高于  $1000^\circ\text{C}$ (视 Pd 含量)属于高温焊料。含 Pd 的 Ag 合金钎料还可以增大合金和钎焊接头的高温强度和抗氧化性, 并对钎焊接缝间隙大小不甚敏感, 这使焊接部件容易制备。Pd 添加剂提高了 Ag 合金钎料的熔化温度, 并使钎料合金向基体的扩散减小。Ag-Pd 钎料合金熔化温度分布在  $950\sim 1235^\circ\text{C}$  范围内(如图 2 所示)<sup>[14]</sup>。Ag-Pd 钎料的蒸气压低, 对多种金属有良好的润湿性, 因此, Ag-Pd 合金钎料可用于钎焊铂族金属及其合金、W 与 Mo 及其合金、不锈钢、耐热钢、镍基合金、钴基合金以及含 Ti、Al 的沉淀硬化型高温合金和金属间化合物等<sup>[15-16]</sup>。特别是在电子工业中广泛应用。可代替 Au-Cu 或 Au-Ni 钎料使用。

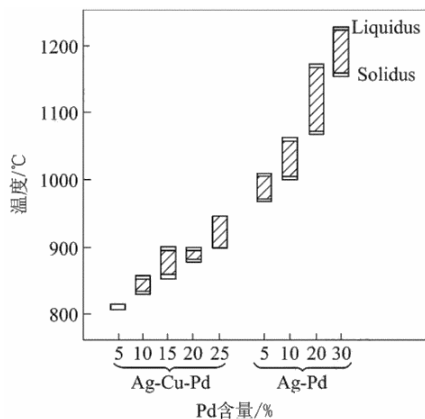


图 2 Ag-Pd 和 Ag-Cu-Pd 合金钎料的熔化温度分布区域<sup>[14]</sup>

Fig.2 Melting distribution area of Ag-Pd alloy and Ag-Cu-Pd alloy solders

Ag-Cu-Pd 三元合金则主要是在 Ag-Cu 共晶系中添加约 30%以下 Pd 所形成的三元共晶合金, 液相线温度一般在  $950^\circ\text{C}$  以下。这类合金的时效硬化非常显著, 润湿性能优良。与铜银合金相比, Ag-Cu-Pd 合金的晶间穿透倾向更低, 耐蚀性更高, 多属中温钎料。Ag-Cu-Pd 是目前应用最为广泛的含钯合金钎料。适用于电真空工业。如添加 10%Pd 的 Ag-Cu-Pd 合金钎料在 Ni-Cr 合金上的接触角降为  $0^\circ$ 。表 2 是常用 Ag-Cu-Pd 钎料的成分及性能。其中以 Ag-21Cu-25Pd 焊料的综合性能最好, 其焊接

工件的工作温度可达到  $427^\circ\text{C}$ , 可代替 Au-18Ni 合金使用。若在 Ag-Cu-Pd 钎料中加入 Si 可降低合金的熔化温度范围, 例如刘泽光等人研究了质量分数为 0.30%~1.0%的 Si 对 Ag-20Cu-15Pd 钎料合金钎焊特性的影响, 当 Si 质量分数 $<0.7\%$ 时, 合金的固-液相线温度间隔  $\Delta T$  缩小效果最佳, 同时微量 Si 可以明显提高 Ag-20Cu-15Pd 合金在可伐合金上的铺展性, 且对 Ag-Cu-Pd 合金的塑性影响较小<sup>[17]</sup>。

表 2 Ag-Cu-Pd 钎料的成分及性能

Tab.2 Composition and performance of Ag-Cu-Pd alloy solders

钎料组分	固相线/ $^\circ\text{C}$	液相线/ $^\circ\text{C}$	钎焊温度/ $^\circ\text{C}$
Ag-27Cu-5Pd	807	810	815
Ag-31.5Cu-10Pd	824	850	850
Ag-20Cu-15Pd	850	880	905
Ag-28Cu-20Pd	876	900	905
Ag-21Cu-25Pd	901	950	955

近年来由于钯价格大幅上涨, 为了降低钎料成本, 国内有部分企业采用 AgCuPdNi 钎料部分取代了 AgCuPd 钎料钎焊不锈钢部件, 也已取得了实用化进展<sup>[18]</sup>。近年来开发的经济型低 Pd 钎料产品已开始推广应用, 一些低钯钎料的品种及其性能参数如表 3 所列<sup>[19]</sup>。

表 3 低钯钎料成分和性能

Tab.3 Composition and performance of Low content Pd alloy solders compare to Cu-27Ag-5Pd alloy

钎料成分/质量分数%				熔化温度/ $^\circ\text{C}$		钎焊温度/ $^\circ\text{C}$	钎料成本对比/%
Ag	Pd	Ni	Cu	固相线	液相线		
69.82	3.13	0.06	余量	779	791	840~850	约 65
70.06	2.68	0.05	余量	789	804	840~850	约 55
68.85	3.00	1.02	余量	794	819	840~850	约 60
69.46	2.50	0.94	余量	798	802	840~850	约 50
69.20	2.54	0.52	余量	791	815	840~850	约 50
69.10	2.51	1.34	余量	799	825	840~850	约 50
68.78	1.96	0.92	余量	792	816	840~850	约 40
68.76	2.04	1.42	余量	799	822	840~850	约 40
69.72	1.47	0.97	余量	786	811	840~850	约 35
69.08	1.52	1.40	余量	793	819	840~850	约 35
69.50	2.15	1.25	余量	799	822	840~850	约 45
68.00	5.00	0.00	余量	805	810	840~850	约 100

在 Ag-Pd 和 Ag-Cu-Pd 合金钎料合金基础上还可以添加 Ni、Mn、Ti 等元素, 进一步改善合金和钎焊接头的热强性和浸润性<sup>[20]</sup>。因为 Pd 与贵金属元素和过渡金属元素(如 Fe、Ni、Mn、Cr 等, 这些都是形成耐热合金和不锈钢的主要元素)具有大的固溶度, 并能形成有延展性的固溶体结构。Ag-Pd-Mn 钎料是在 Ag-Pd 合金基础上添加 Mn 形成的, 这种焊料不但耐高温性能好, 而且具有非常好的流动性、润湿性和填缝性。钎焊接头的抗氧化、抗腐蚀性能很好, 机械强度也高。这种钯合金钎料在航空航天工业中有很重要的用途。例如 Ag-20Pd-5Mn 合金, 常用来焊接 600~700℃ 温度下工作的零件, 如涡轮叶片; 而 Ag-33Pd-3Mn 合金, 可钎焊使用温度达 800℃ 的零件。表 4 列出了用 Ag-Pd-Mn 钎焊 GH33 合金的一些接头性能。此外, 谢元锋等人<sup>[21]</sup>还研究了 PdAgMn+Ti 钎料对 SiC 陶瓷的润湿规律, 发现元素 Ti 能显著影响钎料对 SiC 陶瓷的润湿性, PdAgMn+Ti 能够润湿 SiC 陶瓷, 并与 SiC 陶瓷形成冶金结合。

表 4 银钯锰合金钎焊 GH33 合金的一些接头性能<sup>[21]</sup>

Tab.4 Joint performance of GH33 alloy brazing with silver-palladium-manganese solders

钎料	$\tau_f$ /MPa					
	20℃	600℃	700℃	750℃	800℃	850℃
Ag-20Pd-5Mn	-	154	122.5	122.5	108	76
Ag-33Pd-3Mn	-	-	-	170	138	-

在 Ag-Pd 合金钎料合金基础上添加 Si 等元素, 可进一步降低合金的熔化温度, 如 B-Pd81AgSi 钎料的熔点很低, 可以代替银钎料钎焊钛及钛合金、钛与不锈钢, 具有接头强度高, 抗腐蚀性好的特点。用于钎焊可伐合金可以降低钎料沿晶界的渗入, 但价格昂贵, 使用受到限制。表 5 列出了 Ag-Pd、Ag-Pd-Si 和 Ag-Pd-Mn 合金钎料成分及熔化温度。

### 2.3 Pd-Ni 系

从 Pd-Ni 系二元合金相图可以看出, Ni 与 Pd 形成连续固溶体, 熔点较高, 熔化温度间隔较小, 材料具有很好的加工性能, 这为开发出高性能钎焊材料奠定了很好的基础。不同含量配比的 Pd-Ni 系合金具有特殊钎焊特性, 如 Pd-5Ni 抗晦暗能力强、色泽美丽, 适合钎焊饰品钎料, 本身也是很好的首饰原材料; Pd-20Ni 抗有机污染能力强、电腐蚀速率小, 可焊接电接触材料<sup>[22]</sup>; 含 Ni40% 的 Pd-Ni 合

表 5 Ag-Pd、Ag-Pd-Si 和 Ag-Pd-Mn 合金钎料成分

Tab.5 Composition of Ag-Pd、Ag-Pd-Si and Ag-Pd-Mn alloy solders

成分(质量分数)/%				固相	液相
Ag	Pd	Mn	Si	线/℃	线/℃
94.5~95.5	4.5~5.5	-	-	970	1010
90	10	-	-	1000	1650
80	20	-	-	1070	1175
74.5~75.5	19.5~20.5	4.5~5.5	-	1000	1120
63.5~64.5	32.5~33.5	2.5~3.5	-	1100	1200
14.5	81	-	4.5	705	760

金固、液相线重回, 熔化温度 1237℃, 具有良好的塑性, 是使用最为广泛的 Pd 基高温钎焊材料。但 Pd-40Ni 钎料的熔点太高, 高于很多合金的晶粒长大和热处理温度, 有必要降低其熔点。

为了降低 Pd-Ni 合金的熔点可加入 Si、B 等元素。Si 和 B 对降低钯合金熔点的作用比降低镍合金熔点的作用更为显著, Ni-36.8Pd-11Cr-24B-2.2Si 钎料(简称 Pd36)就是通过添加 Si 和 B 而达到降低其熔点目的的。Pd36 钎料中的铬 Cr 可提高钎料的抗高温蠕变性。通过试验研究, 含 11%Cr 时钎料的熔点最低。Pd36 型钎料的结晶间隔太大, 贵重元素钯的含量也相当高, 尚有必要进一步优化。为此, 近年来, 低钯钎料研究受到重视, 表 6 所列为低钯镍基钎料成分及熔化特性。

表 6 低钯镍基钎料

Tab.6 Nickel-based solder with low palladium

Pd	Cr	Si	B	Ni	熔化温度/℃
36.8	11	2.2	2.4	余量	818-992
36	10	1.0	3.0	余量	825-955
14.7	10.4	7.8	2.2	余量	823-914
19.6	8.8	6.9	2.5	余量	838-966

以上 Pd-Ni-Cr-Si 系合金的熔化温度范围相对较宽, 为此广东省焊接技术研究所通过添加 Ag, 制备出熔化温度范围较窄的 Ni-36.47Pd-5.87Ag-4.81Cr-0.63Si 合金粉末, 新合金的熔化温度范围为 1023~1057℃, 对母材 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的润湿性能较好, 钎缝是含 Pd、Cr、Fe、Ag 及 Si 的 Ni 基长条形齿状固溶体致密组织, 具有较高的强度和塑性, 且钎缝宽度为 170 μm 时, 钎缝仍具有较高的剪切强度<sup>[23]</sup>。

在 Pd-Ni 合金中, 加入 Cr、B、Si 等低熔点组元, 使钎料组织中易形成脆性中间化合物相, 恶化加工性能, 难于采用轧制、冷拉拔等传统压力加工方法制备出理想的丝材或箔片材。为此, 国内西北有色金属研究院等单位采用气体雾化快速凝固技术制备 Pd 合金粉末, 再加工 PdNiCrBSi 钎料型材, 解决了钎料工艺性差、用常规方法无法加工成型的关键技术问题, 并在原有成分基础上添加合金元素进一步合金化, 改善提高了 Pd 系钎料的热强性能, 用于 10A 发动机涡轮导向器叶片前后冷气管钎焊, 使 PdNiCrB 系和 PdNiCrMgAg 钎料国产化<sup>[24-25]</sup>。

在 Ni-Pd 合金钎料合金基础上还可以添加 Mn 元素, 进一步改善合金和钎焊接头的热强性和浸润性。Ni-Mn-Pd 合金钎料可以替代 Ag-Pd-Mn 钎料。它的熔点比 Ag-33Pd-3Mn 钎料低, 但钎焊接头的高温性能却比后者的好, 且钎缝内没有出现偏析区的危险, 还可抵抗钠和钠钾共晶浸蚀。适于在保护气氛(氢、氩及混合型气体)或真空条件下钎焊<sup>[26]</sup>。但是 Ni-Mn-Pd 钎料比较脆, 难以成型, 多以粉末状态使用。表 7 列出 Ni-Mn-Pd 与 Ag-Pd-Mn 和 Au-Ni 钎料钎焊高温合金接头的性能对比。

表 7 Ni-Mn-Pd、Ag-Pd-Mn 和 Au-Ni 钎料钎焊高温合金接头性能

Tab.7 Joint performance of some superalloys brazing with Ni-Mn-Pd, Ag-Pd-Mn and Au-Ni solders

母材	母材/MPa				钎料	接头持久强度/MPa			
	持久强度 (650℃, 1000 h)	屈服强度				100 h		1000 h	
		400℃	500℃	600℃		500℃	600℃	500℃	600℃
X10NiCrTi7020	-	300	300	260	Ag-33Pd-3Mn	220	100	200	48
					Ni-31Mn-21Pd	330	220	320	80
					Au-18Ni	78	18	48	<10
X8NiCrAlTi7520	400	720	710	700	Ni-31Mn-21Pd	290	270	250	70
X8NiCoCrTi552020	480	750	740	730	Ni-31Mn-21Pd	280	170	240	70

此外, 还有在 Pd-40Ni 合金中加入 Ti、V 等活性元素用于焊接特种陶瓷, 如 Pd-68Ni-9Ti 的熔点极其接近 Pd-40Ni, 适合作金属陶瓷-金属, 金属陶瓷-金属陶瓷的钎接材料; PdNi-(16~24)Cr-(6~15)V 多元钎料对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 润湿良好, 产生的收缩应力较小<sup>[27-28]</sup>。多用于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和金属的焊接。

在 Pd-40Ni 合金中添加 Au 的 Pd34NiAu 合金钎

料熔化温度较低, 抗腐蚀性优异, 电性能好。主要用于钎焊陶瓷和难熔金属, 适用于电真空器件。在 Pd-40Ni 合金中添加 Si 和 Be 的 B-Pd55NiSiBe 钎料的高温强度和钎焊工艺性能比 B-Pd34NiAu 钎料好, 主要用于钎焊不锈钢、高温合金、陶瓷及钨、钼等难熔金属<sup>[29]</sup>。表 8 列出了常用 Ni-Pd 系钎料成分和熔化温度。

表 8 Ni-Pd 系钎料成分和熔化温度

Tab.8 Composition and performance of Ni-Pd alloy solders

牌号	成分/%								固相线/℃	液相线/℃
	Pd	Ni	Cr	Au	Mn	B	Si	Be		
PN1	60	40	-	-	-	-	-	-	1237	1237
Pd36	36.8	余量	11	-	-	2.4	2.2	-	818	992
NiPd-1	34.7	余量	10.4	-	-	2.2	7.8	-	832	914
NiPd-2	19.6	余量	8.8	-	-	2.5	6.9	-	838	966
B-PdNiAu	34	36	-	30	-	-	-	-	1135	1165
B-PdNiSiBe	55	44.2	-	-	-	-	0.5	0.3	1150	1160
NMP1	21	余量	-	-	31	-	-	-	1120	1120

## 2.4 其它钯钎料

钯与钴、铜、钛等元素组成的一些二元合金, 也可作为钎料使用。其中有含钴 35%、38%、50% 的 Pd-Co 合金, 含铜 15%、82% 的 Pd-Cu 合金, 含钛 53% 的 Pd-Ti 合金。这些钎料的熔点都在 1000℃ 以上, 属于高温钎料, 可用作钎焊镍、可伐合金、钨、钼等金属零件的钎料。表 9 列出了一些常用含钯钎料的成分和熔化温度。

表 9 其它含钯钎料成分及熔化温度

Tab.9 Other commonly used palladium-based solders

序号	钎料成分	固相线/℃	液相线/℃
1	Pd-35Co	1238	1255
2	Pd-38Co	1235	1250
3	Pd-50Co	1230	1235
4	Pd-15Cu	1370	1400
5	Pd-82Cu	1080	1090
6	Pd-35Cu-20Ni-15Mn	1060	1100
7	Pd-55Cu-15Ni-10Mn	1000	1105
8	Pd-53Ti	1080	-

此外, 还有在 Pd-Co 合金中加入 Ni、Ti、V 等活性元素用于焊接特种陶瓷, 例如成分为 PdCo-(4~20)V-(2~4)Ni-Si-B 钎料可用于 SiC 的连接<sup>[30]</sup>, Pd-Co-Ni 和 Pd-Co-Ti 钎料可用于 SiC 增强 ZrB<sub>2</sub> 陶瓷进行连接。

在 Cu-Pd 二元钎料的基础上加入 Cr、B、Si 等可增大钎料强度, 提高钎料的耐热性能, 并减少昂贵的金属 Pd 用量。在 Cu-Pd 基高温钎料中加入活性元素 Ti、V 可改善陶瓷和金属的焊接性能。如 Pd-33Cu-16Ti 钎料在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷表面具有良好的润湿型, 润湿角为 13°。四元钯钎料 Pd-35Cu-29Ni-15Mn, 可用来钎焊表面容易形成牢固氧化膜的铬、钛等合金, 以及抗蠕变的钨、钼等金属。其钎焊接头可在 550~850℃ 的高温条件下工作。在原子能工业中得到一定应用。Miura<sup>[31]</sup>用 Pd-30Cu-10Ni-20P 块状金属玻璃可用于钎焊 Ti-6Al-7Nb 合金。

近年来, 还有一些特殊用途的钯系钎料专利报道, 例如 Pd-0.2Ga-6In-0.3Ag-7Zn-86.4Sn 钎料具有洁净度高、熔点低的特点, 可用于锌合金钎焊, 具有很好的钎焊性能<sup>[32]</sup>; Pd-0.7Nb-5Ni-3.5Co-1.5Mn-73.3Ag 合金可用于不锈钢、镍基、铁基和钴基高温合金的钎焊, 具有高的钎焊的接头强度<sup>[33]</sup>。

## 3 钯钎料当前存在的问题

贵金属钯钎料性能优异, 但仍然有一些不足之处限制其应用发展, 目前研发与应用中出现问题多集中在以下几个方面:

1) 加工性能差。脆性合金成型技术是世界性难题, 对于精细部件, 为了提高钎料的高的漫流性和间隙填充性, 通常选择往合金体系中加入 B、Cr、Si 等低熔点组元, 但这些组元在钎料组织中易形成脆性中间化合物相, 恶化加工性能, 难于采用轧制、冷拉拔等传统压力加工方法制备出理想的丝材或箔片材。国内外早期曾采用叠片复合方法, 近些年采用急冷技术制备脆性合金钎料箔带材, 已取得实用性成果, 但有的产品因其钎焊特性和应用工艺性欠佳未获得推广应用, 因此, 脆性钯合金钎料的制备新方法, 新工艺尚有待采用新的成形技术开发, 特别是实用化, 产业化生产工艺的开发, 是人们所渴望和关注的。

2) 钎料成本高。钯属于贵金属, 且我国钯资源稀缺, 近几年价格更是节节攀升, 大部分钯钎料中钯元素所占比例大, 因此大大限制其研发、使用和推广<sup>[34]</sup>。

3) 基础数据库匮乏。计算机模拟已逐渐成为研究焊接接头应力应变关系、揭示界面润湿机理、分析焊点失效机制、评价微焊点可靠性、预测焊点疲劳寿命最有力的工具<sup>[35]</sup>。而钎料模拟分析必须有相应钎料基础数据库的支撑。目前, 国内外对贵金属基钎料基础数据库的研究报道还较少。

4) 我国航空发动机零部件钎焊修复技术还处于试验研究阶段, 许多军、民机零部件需要进行钎焊修复, 目前这些零部件或作为报废件存在库里, 或送至国外修理, 价格昂贵。近年, 国外已有采用金基钎料修复耐磨损 Co 基合金部件裂纹的报道, 采用两种金基钎料修复的部件硬度(400)与母材性能相当。因此, 亟待开发产业化应用的钎料和相应的具有生产规模的钎焊修复技术。

## 4 贵金属钯钎料的未来发展趋势

金属与陶瓷的低应力、高强度钎焊、金属间化合物的高强度连接、硬质合金低应力钎焊、金属基复合材料的钎焊、新型钛合金的高强度钎焊、熔点为 450~600℃ 低蒸汽压高性能钎料的开发等都是近

近年来国内外钎焊新材料研究和开发热点,新材料的推广应用是新型贵金属钎料开发的驱动力。贵金属钎料可为异种材料部件提供精密、高可靠连接。因此设计开发新的含钼多元合金体系钎料,综合协调各元素的作用,使其具备良好的钎焊性能和加工性能,此外还可在现有钼合金钎料中添加微量元素,改善钎料组织及性能,提高钎料与焊接接头性能以及焊点可靠性,代替现有的贵金属钎料,使其应用更加广泛。

降低钎料的成本。由于钼价格昂贵,国内外都特别注重经济型贵金属钎料的开发和研究,部分开发成果经济效益显著,其基本途径是:在保持钎料应用性能的前提下,降低贵金属含量;经济型贵金属钎料的开发与推广应用,是人们多年来关注的热点问题,亦将是今后贵金属钎料开发与研究的长期课题之一。

匹配助焊剂研究。助焊剂的添加能改善钎料润湿性、减少钎料用量降低成本、降低钎料表面张力、提高钎料钎焊性能和抗氧化性等诸多优点,而在各种助焊剂中,免清洗助焊剂具有成本低、焊接生产周期短、环境友好等优点,是助焊剂未来发展趋势,因此,探索与贵金属钼合金钎料相匹配的免清洗型助焊剂对提高钎料工艺性能有极大益处。

鉴于钎料本身固有的特性,在现代工业生产中,特别是在航空、航天、兵器、电子等领域内,涉及高温、高可靠、高气密、长寿命和腐蚀环境应用,对镀金、镀银、镀镍构件的低温钎焊连接等方面具有显著的优势,作为钎焊材料体系中重要的成员之一的钼合金钎料,在我国国民经济众多部门,特别是在一些高新技术领域,具有广阔的应用和发展前景。

#### 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] 贵金属钎焊材料[EB/OL]. www.baidu.com. 2012-11-22.
- [3] 庄鸿寿. 高温钎焊[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989.
- [4] Specification for filler metals for brazing: BS 1845-1984[S]. 1984.
- [5] Specification for filler metals for brazing and braze welding: AWS A5.8-2011[S]. 2012.
- [6] Palladium brazing filler metals: JIS Z 3267-1998[S]. 1998.
- [7] Precious brazing filler metals for vacuum service: JIS Z 3268-1998[S]. 1998.
- [8] Stadnard specification for brazing filler metals for electron devices: ASTM F106-2017[S]. 2017.
- [9] 中华人民共和国国家军用标准. 真空器件用含钼贵金属钎料规范: GJB2509-1995[S]. 1996.
- [10] Cross A S, ADAMEC J B. Weld J[J]. 1963(8): 645-649.
- [11] 虞觉奇. 实用钎料合金相图手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015.
- [12] SUN Y, ZHANG J, GENG Y P, et al. Microstructure and mechanical properties of an  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  joint brazed with Au-Ni-Pd-V filler solder alloy[J]. Scripta materialia, 2011, 64: 414-417.
- [13] ELSSNER G, PETZOW G. Metals/ceramic joining[C]. ISIJ international. 1990, 30(12): 1011-1032.
- [14] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2005.
- [15] 贵金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 226.
- [16] 刘泽光. 钼系钎料的特性及用于态势[J]. 贵金属, 1993, 14(3): 68-71.
- [17] 刘泽光. 微量硅对 Ag-Cu-Pd 合金钎料特性的改进[J]. 贵金属, 1997, 18(1): 12-14.
- [18] 王卫杰, 何晓梅. AgCuNi 焊料在真空开关中的应用研究[J]. 真空电子技术, 2004(4): 45-48.
- [19] 刘泽光, 罗锡明, 蒋传贵, 等. 低 Pd 含量银合金钎料: CN031176884[P]. 2005-08-02.
- [20] 胡昌义. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社: 2015.
- [21] 谢元锋, 吕宏, 康志君, 等. Pd基活性钎料对SiC陶瓷的润湿研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(4): 507-509.
- [22] CHEN GANG, ZHANG PENG, LIU HONGWEI, et al. Analysis of Pd-Ni nanobelts melting process using molecular dynamics simulation[J]. Journal of nanomaterials, 2013, 10(2): 112-115.
- [23] 贺军四, 蔡志红, 刘福平. 新型含钼镍基钎料钎焊不锈钢接头的性能分析[J]. 贵金属, 2017, 38(S1): 77-79.
- [24] 陈靖, 毛忠汉, 祖国兴, 等. 气雾化制备 NiPdCrBSi 钎料粉末的工艺[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S2): 230-233.
- [25] 柏文超, 李明利, 许平. 一种新型 PdNiAgCrMo 高温钎料[C]. 黑龙江: 中国机械工程学会焊接学会第九次全国焊接会议, 1999: 55-58.
- [26] FLANAGAN T B, LUO S. Thermodynamics of hydrogen solution and hydride formation in Pd-Mn alloys: Disordered alloys and a correlation effect[J]. The journal of physical chemistry, 2006, 110(15): 456-459.

- [27] 陈波, 熊华平, 毛唯. Pd-Ni-(Cr,V)基高温钎料对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的润湿及界面反应[J]. 金属学报, 2008, 44(10): 1260.
- [28] 陈波, 熊华平, 毛唯. Pd-Ni 基高温钎料对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的润湿与界面连接[J]. 航空材料学报, 2006, 26(5): 41.
- [29] LEKOVA E, AMBROVIC P, DUHAJ P. Isothermal study of crystallization of Pd-Ni-Si amorphous metallic materials[J]. Journal of thermal analysis, 1983, 28(2): 413-419.
- [30] 陈波, 熊华平, 毛唯, 等. Pd<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>V 钎料钎焊 SiC 陶瓷的接头组织及性能[J]. 航空材料学报, 2007, 27(5): 49-52.
- [31] MIURA E, ICE G E, SPECHT E D, et al. X-ray study of Pd<sub>40</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub> bulk metallic glass brazing filler for Ti-6Al-7Nb alloy[C]. Materials science forum, 2007: 1983-1987.
- [32] 黄俊龙, 龙伟民, 张青科. 一种含钼的少缺欠洁净 Sn-Zn 钎料及其制备方法: CN104191101B[P]. 2016-03-23.
- [33] 余新泉, 张强, 张雷, 等. 一种含铌和钼的高热强度多元钎料合金: CN102601541A[P]. 2012-07-25.
- [34] 宁远涛, 郭根生, 李永年. 贵金属焊料及焊膏[J]. 贵金属, 1989, 10(2): 3-6.
- [35] ZENG G, XUE S B, ZHANG L, et al. Reliability evaluation of SnAgCu/SnAgCuCe solder joints based on finite element simulation and experiments [J]. Soldering & surface mount technology, 2010, 22(4): 57-64.