



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114261156 A

(43) 申请公布日 2022.04.01

(21) 申请号 202111629892.8

B32B 37/10 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.28

B23K 1/00 (2006.01)

(71) 申请人 郑州机械研究所有限公司

G22C 45/10 (2006.01)

地址 450001 河南省郑州市高新技术产业
开发区科学大道149号

G23C 2/04 (2006.01)

G23C 2/40 (2006.01)

(72) 发明人 黄俊兰 程亚芳 钟素娟 裴龛崑
纠永涛 刘全明 路全彬 周许升

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 郭佳效

(51) Int. Cl.

B32B 15/01 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 37/12 (2006.01)

B32B 37/06 (2006.01)

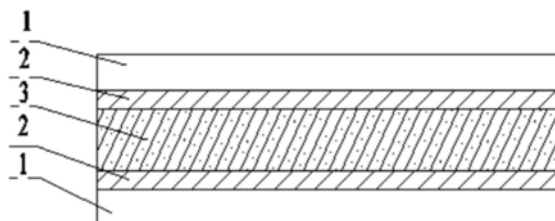
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于钎焊材料技术领域,具体涉及一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔及其制备方法。本发明的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,包括钛基非晶钎料芯层及复合在钛基非晶钎料芯层两侧面上的降熔粘合层;所述降熔粘合层上复合有阻隔层;所述降熔粘合层的成分为In52Sn48;所述阻隔层的成分为Nb、Mo、Ta中的一种或任意组合。本发明的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,含有阻隔层,可抑制Ti与钎料中Cu、Ni元素剧烈化合形成大量脆性相,提高接头韧性;本发明的钎料箔还含有In52Sn48作为降熔粘合层,起到对芯层和阻隔层冶金复合的作用,而且在钎焊过程中可扩散进入钎缝,降低钎焊温度,进而提升接头性能。



1. 一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,其特征在于,包括钛基非晶钎料芯层及复合在钛基非晶钎料芯层两侧面上的降熔粘合层;所述降熔粘合层上复合有阻隔层;所述降熔粘合层的成分为In52Sn48;所述阻隔层的成分为Nb、Mo、Ta中的一种或任意组合。

2. 根据权利要求1所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,其特征在于,所述钛基非晶钎料芯层由以下质量份数的组分组成:Ti 32~38份、Zr 32~38份、Cu 12~18份、Ni 12~18份。

3. 根据权利要求1所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,其特征在于,所述降熔粘合层的厚度为6~10 μm 。

4. 根据权利要求1所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,其特征在于,所述阻隔层的厚度为5~8 μm 。

5. 根据权利要求1或2所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,其特征在于,所述钛基非晶钎料芯层的厚度为25~30 μm 。

6. 一种如权利要求1~5任一项所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:按顺序在钛基非晶钎料芯层的两侧面上叠置降熔粘合层、阻隔层,然后加热加压复合。

7. 根据权利要求6所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,其特征在于,所述叠置包括以下步骤:钛基非晶钎料芯层在In52Sn48溶液中进行热浸镀,在所述钛基非晶钎料芯层的两侧面上形成降熔粘合层;在阻隔层与钛基非晶钎料芯层复合的一面涂覆In52Sn48溶液,形成一侧带有降熔粘合层的阻隔层,然后与带有降熔粘合层的所述钛基非晶钎料芯层叠放。

8. 根据权利要求7所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,其特征在于,所述热浸镀是将钛基非晶钎料芯层通过In52Sn48溶液,钛基非晶钎料芯层通过In52Sn48溶液的速度为30~50mm/s;形成在钛基非晶钎料芯层两侧面的所述降熔粘合层的厚度为3~5 μm ;形成在阻隔层与钛基非晶钎料芯层复合的一面上的所述降熔粘合层的厚度为3~5 μm 。

9. 根据权利要求6所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,其特征在于,所述加热的温度为110~120 $^{\circ}\text{C}$,加压的压力为0.3~3MPa。

10. 根据权利要求6所述的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,其特征在于,所述阻隔层的制备方法包括以下步骤:取Nb、Mo、Ta中的一种或任意组合的金属进行熔炼、挤压轧制成型。

一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于钎焊材料技术领域,具体涉及一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔及其制备方法。

背景技术

[0002] 钛及钛合金具有重量轻、强度高、高温性能和低温性能良好、耐腐蚀性能优异等特点,广泛应用于航空、航天、造船、冶金、化工和石油等工业领域。

[0003] 为了获得强度高、耐蚀性和耐热性好的钎焊接头,目前常用Ti-Zr基钎料作为钛合金的钎焊材料。但是,由于Ti-Zr基钎料的熔点较高,因此,常用Ni、Cu作为的Ti-Zr基钎料中的降熔元素。而Ni、Cu元素与钛合金母材中的Ti具有强烈的化合作用,极易生成大量脆性化合物,导致钛合金接头较脆。

[0004] 另外,尽管现有技术中的Ti-Zr基钎料加了降熔元素Cu和Ni,如Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni钎料(805~815℃),但其熔化温度仍较高,在钎焊钛合金时,长时间加热还容易导致钛合金母材晶粒粗化,影响接头性能。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,能够改善接头的脆性,同时降低钎焊温度。

[0006] 本发明的第二个目的在于提供一种上述钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0008] 一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔,包括钛基非晶钎料芯层及复合在钛基非晶钎料芯层两侧面上的降熔粘合层;所述降熔粘合层上复合有阻隔层;所述降熔粘合层的成分为In₅₂Sn₄₈;所述阻隔层的成分为Nb、Mo、Ta中的一种或任意组合。

[0009] 本发明的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔含有阻隔层,Nb、Mo、Ta元素具有熔点高、原子激活能好、与Ti无限互溶的优点,可与Ti形成固溶体,在与Ti合金复合时,能够有效阻隔Ti与钎料层中Cu、Ni元素发生剧烈化合反应形成脆性相,从而提高接头韧性。

[0010] 本发明的钎料箔将熔点为118℃的In₅₂Sn₄₈作为降熔粘合层,流动性和润湿性较好,因此具有较好的热浸镀特性,能够将钎料箔和阻隔金属进行冶金复合,而且In、Sn均为低熔元素,与Ti、Cu、Ni都能发生化合反应,在钎焊过程中可扩散进入钎缝,降低钎焊温度,进而提升接头性能;另外,锡能固定钛元素,避免钛与其他元素形成脆性相。

[0011] 进一步地,所述钛基非晶钎料芯层由以下质量份数的组分组成:Ti 32~38份、Zr 32~38份、Cu 12~18份、Ni 12~18份。

[0012] 进一步地,所述钛基非晶钎料芯层采用包括以下步骤的方法制得:将组成钎料的各组分熔炼、甩带。更进一步地,所述熔炼在非自耗真空熔炼炉中进行。所述甩带在真空熔融甩带机中进行。

[0013] 进一步地,所述降熔粘合层的厚度为6~10 μm 。

[0014] 进一步地,所述阻隔层的厚度为5~8 μm 。

[0015] 进一步地,所述钛基非晶钎料芯层的厚度为25~30 μm 。控制钛基非晶钎料芯层、阻隔层、降熔粘合层的厚度是为了调控三层之间的质量比,使原位结合的钎料的成分在合适范围内。

[0016] 本发明的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法采用的技术方案为:

[0017] 一种钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,包括以下步骤:按顺序在钛基非晶钎料芯层的两侧面上叠置降熔粘合层、阻隔层,然后加热加压复合。

[0018] 本发明的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,利用降熔粘合层将阻隔层复合在钛基非晶钎料芯层上,阻隔层能够避免钎焊时钎料中的铜、镍元素与钛合金生成脆性相,进而避免接头性能的下降;并且本发明的制备方法过程简单,适合工业化大规模生产。

[0019] 进一步地,所述叠置包括以下步骤:钛基非晶钎料芯层在In52Sn48熔液中进行热浸镀,在所述钛基非晶钎料芯层的两侧面上形成降熔粘合层;在阻隔层与钛基非晶钎料芯层复合的一面涂覆In52Sn48熔液,形成一侧带有降熔粘合层的阻隔层,然后与带有降熔粘合层的所述钛基非晶钎料芯层叠放。更进一步地,所述涂覆为刷涂。叠放时,阻隔层上带有降熔粘合层的一侧,与两侧均有降熔粘合层的钛基非晶钎料芯层相贴合。

[0020] 进一步地,在将In52Sn48熔液热浸镀在钛基非晶钎料芯层的两侧面前,加热钛基非晶钎料芯层。更进一步地,加热钛基非晶钎料芯层至110~120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 进一步地,在阻隔层与钛基非晶钎料芯层复合的一面涂覆In52Sn48熔液前,加热阻隔层。更进一步地,加热阻隔层至110~120 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 进一步地,为了使In52Sn48熔液均匀涂覆在钛基非晶钎料的两侧面,所述热浸镀是将钛基非晶钎料芯层通过In52Sn48熔液。钛基非晶钎料芯层通过In52Sn48熔液的速度为30~50mm/s。形成在钛基非晶钎料芯层两侧面的所述降熔粘合层的厚度为3~5 μm 。形成在阻隔层与钛基非晶钎料芯层复合的一面上的所述降熔粘合层的厚度为3~5 μm 。

[0023] 进一步地,所述In52Sn48熔液采用包括以下步骤的方法制得:加热In52Sn48,熔融成In52Sn48熔液。更进一步地,加热In52Sn48至110~120 $^{\circ}\text{C}$ 。更进一步地,所述In52Sn48的加热在镀锡槽中进行。钛基非晶钎料芯层通过镀锡槽中的In52Sn48熔液。

[0024] 进一步地,为了使阻隔层、降熔粘合层和钛基非晶芯层更充分地复合,按顺序在钛基非晶钎料芯层的两侧面上叠置降熔粘合层、阻隔层后的所述加热的温度为110~120 $^{\circ}\text{C}$,加压的压力为0.3~3MPa,加压的时间为20~30min。

[0025] 进一步地,所述阻隔层的制备方法包括以下步骤:取Nb、Mo、Ta中的一种或任意组合的金属进行熔炼、挤压轧制成型。

附图说明

[0026] 图1为本发明实施例1中的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的结构示意图,1为Nb层,2为In52Sn48层,3为Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni芯层;

[0027] 图2为本发明实施例7中的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备工艺路线图,1为Nb层,2为第一In52Sn48层,3为第二In52Sn48层,4为隧道炉,5为Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni芯层,6为镀锡槽,7为收卷机;

- [0028] 图3为Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料钎焊TC4合金后,钎缝的界面形貌图;
- [0029] 图4为实施例1中的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔钎焊TC4合金后,钎缝的界面形貌图;
- [0030] 图5为Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料钎焊合金后,钎缝中A、B点能谱分析图。

具体实施方式

[0031] 以下结合实施例对本发明做进一步地说明。

[0032] 一、钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的实施例

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔为五层夹芯状,如图1所示,两表层为阻隔层1,两次外层为降熔粘合层2,芯层为钛基非晶钎料芯层3,其中,阻隔层为Nb,厚度为5 μ m;降熔粘合层为In52Sn48,厚度为6 μ m;钛基非晶钎料芯层(Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni)由以下质量份数的组分组成:Ti 32.0份、Zr 32.0份、Cu 12.0份、Ni 12.0份,厚度为25 μ m。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔为五层夹芯状,两表层为阻隔层,两次外层为降熔粘合层,芯层为钛基钎料芯层,其中,阻隔层为Mo,厚度为6 μ m;降熔粘合层为In52Sn48,厚度为8 μ m;钛基非晶钎料芯层(Ti-36.1Zr-13.8Cu-13.8Ni)由以下质量份数的组分组成:Ti 34.0份、Zr 34.0份、Cu 13.0份、Ni 13.0份,厚度为28 μ m。

[0037] 实施例3

[0038] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔为五层夹芯状,两表层为阻隔层,两次外层为降熔粘合层,芯层为钛基钎料芯层,其中,阻隔层为Ta,厚度为8 μ m;降熔粘合层为In52Sn48,厚度为10 μ m;钛基非晶钎料芯层(Ti-35Zr-15Cu-15Ni)由以下质量份数的组分组成:Ti 35.0份、Zr 35.0份、Cu 15.0份、Ni 15.0份,厚度为30 μ m。

[0039] 实施例4

[0040] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔为五层夹芯状,两表层为阻隔层,两次外层为降熔粘合层,芯层为钛基钎料芯层,其中,阻隔层由质量比为1:1的Nb和Mo组成,厚度为6 μ m;降熔粘合层为In52Sn48,厚度为6 μ m;钛基非晶钎料芯层(Ti-34.6Zr-15.4Cu-15.4Ni)由以下质量份数的组分组成:Ti 36.0份、Zr 36.0份、Cu 16.0份、Ni 16.0份,厚度为25 μ m。

[0041] 实施例5

[0042] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔为五层夹芯状,两表层为阻隔层,两次外层为降熔粘合层,芯层为钛基钎料芯层,其中,阻隔层由质量比为1:1:1的Nb、Mo、Ta组成,厚度为8 μ m;降熔粘合层为In52Sn48,厚度为10 μ m;钛基非晶钎料芯层(Ti-33.9Zr-16.1Cu-16.1Ni)由以下质量份数的组分组成:Ti 38.0份、Zr 38.0份、Cu 18.0份、Ni 18.0份,厚度为30 μ m。

[0043] 二、钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法的实施例

[0044] 实施例6

[0045] 本实施例为实施例1中的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的制备方法,包括以下步骤:

[0046] 1) 按钛基非晶钎料的化学计量比称取各组分,再将各组分通过非自耗真空熔炼炉熔炼、真空熔融甩带机制成 $25\mu\text{m}$ 的Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层;

[0047] 2) 将Nb金属熔炼、挤压、轧制成 $5\mu\text{m}$ 的Nb金属箔;

[0048] 3) 将In52Sn48置于镀锡槽中,加热至 120°C ,熔融成In52Sn48熔液;

[0049] 4) 取两个步骤2)制得的Nb金属箔,经隧道炉加热至 110°C ,在两个Nb金属箔与钛基非晶钎料复合的一面均匀刷涂In52Sn48熔液,形成一侧带有 $3\mu\text{m}$ 的第一In52Sn48层的Nb层;

[0050] 5) 将步骤1)得到的Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层经隧道炉加热至 110°C ,再以 50mm/s 的速度通过步骤3)中含有In52Sn48熔液的镀锡槽,在Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层的两侧面上形成 $3\mu\text{m}$ 的第二In52Sn48层;

[0051] 其他实施情形下,在本实施例的基础上,将从隧道炉出来的Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层以 30mm/s 或 40mm/s 的速度通过步骤3)中含有In52Sn48熔液的镀锡槽,在Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层的两侧面上形成 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的第二In52Sn48层;

[0052] 6) 将步骤4)得到的两个复合有第一In52Sn48层的Nb层与步骤5)得到的两侧面带有第二In52Sn48层的Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层按照从上到下依次为Nb层、第一In52Sn48层、第二In52Sn48层、Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层、第二In52Sn48层、第一In52Sn48层、Nb层的顺序,经隧道炉加热至 110°C ,同时加压 1.5MPa 复合,保压 20min 。

[0053] 在本实施例的基础上,步骤5)中的隧道炉加热至 110°C 或 115°C ,同时加压 0.3MPa 、 1MPa 、 2MPa 或 3MPa 复合,保压 25min 或 30min ,可以得到与本实施例类似的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔。

[0054] 本实施例的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的工艺路线及其使用状态如图2所示,在制备钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔的过程中,将从隧道炉4出来的Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层5通过含有In52Sn48熔液的镀锡槽6,在Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni钎料芯层5的两侧面上形成第二In52Sn48层3,在两个Nb金属箔与钛基非晶钎料复合的一面均匀刷涂镀锡槽6中的In52Sn48熔液,形成一侧带有第一In52Sn48层2的Nb层1,按照从上到下的顺序依次将Nb层1、第一In52Sn48层2、第二In52Sn48层3、Ti-36.3Zr-13.6Cu-13.6Ni芯层5、第二In52Sn48层3、第一In52Sn48层2、Nb层1进行叠置,用两块厚压板把叠置后的五层夹芯状钎料箔夹在中间,通过螺丝紧固两侧压板,进入隧道炉4,加热加压,出隧道炉后拆除压板,最后用收卷机7进行收卷,得到钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔。

[0055] 参考实施例7的方法,可相应制备实施例2~5的多层夹芯钎料箔产品。

[0056] 三、实验例

[0057] 实验例1接头形貌表征

[0058] 采用实施例1中的钛合金钎焊用多层夹芯钎料箔和Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料分别真空钎焊 20mm 宽、 60mm 长、 3mm 厚的TC4合金板,前者钎焊工艺参数为 $850^{\circ}\text{C}/10\text{min}$,后者钎焊工艺参数为 $900^{\circ}\text{C}/10\text{min}$,接头形式为搭接。焊接后取样制备金属接头,利用扫描电镜观察分析两种钎料钎焊的TC4接头界面形貌,如图3和图4所示。

[0059] 可以从图3和图4中看到,Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料钎焊TC4合金界面两侧边缘有明显的灰色脆性层带(虚线位置),而实施例1中的钎料钎焊的TC4合金界面无明显的脆性层带,钎料呈针状,在钎缝两侧的基体中相互穿插,与钛合金母材间扩散充分,钎缝组织分布较为均匀。

[0060] 实验例2接头EDS分析

[0061] 对实验例1中的Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料进行EDS能谱分析,结果如图5和表1所示。

[0062] 表1图4中A点和B点的EDS分析结果

Site	Atomic Conc. (各元素原子质量百分含量)						
	Ti	Zr	Cu	Ni	Nb	Sn	In
A	37.14	36.68	11.43	9.96	2.26	1.20	1.33
B	50.41	43.12	2.03	0.87	0.86	1.30	1.41

[0064] 由图5和表1可知,A点灰黑色相中Cu、Ni元素含量高,与Ti形成多种脆性化合物,如TiCu、Ti₂Cu、Ti₃Ni₂等,而B点白色相为Ti基固溶体。

[0065] 实验例3接头力学性能测试

[0066] 本实验例对比实施例1中的钎料和Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料真空钎焊TC4合金接头的力学性能,其中接头的剪切强度测试按照GB/T 11363-2008进行,冲击韧度测试按照GB/T 229-1994进行,测试结果见下表2。

[0067] 表2不同钎料钎焊TC4合金接头的力学性能

	冲击韧度 $a_{kv}/(J/cm^2)$		抗剪强度 τ_b/MPa	
	测试值	平均值	测试值	平均值
Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni 常规钎料	17.1, 20.2	18.65	298.5, 290.1, 298, 305.6	298.5
实施例 1 中的钎料	30.2, 35.20	32.70	285.0, 290.1, 330.1, 297.2	300.6
实施例 2 中的钎料	33.5, 31.5	32.50	304.4, 300.1, 320.5, 300.2	306.3
实施例 3 中的钎料	33.2, 31.48	32.34	300.0, 300.1, 330.5, 310.2	310.2
实施例 4 中的钎料	33.2, 31.40	32.30	320, 318, 322, 320	320.0
实施例 5 中的钎料	33.2, 31.30	32.25	330, 328, 326, 330	328.5

[0069] 由表2可看出,Ti-37.5Zr-15Cu-15Ni常规钎料钎焊的TC4合金接头的韧性差、强度稍低,而本发明实施例中钎料钎焊的TC4合金接头的冲击韧度值高、接头韧性好。

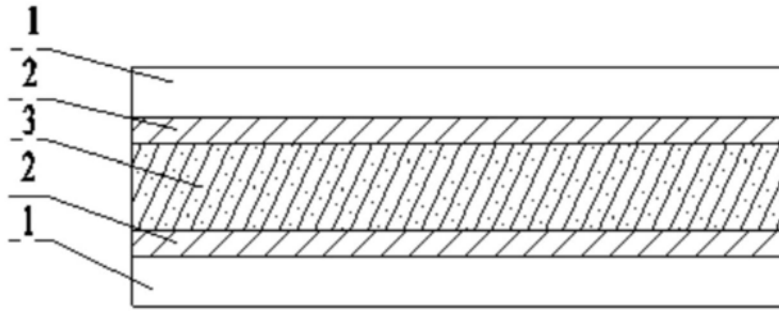


图1

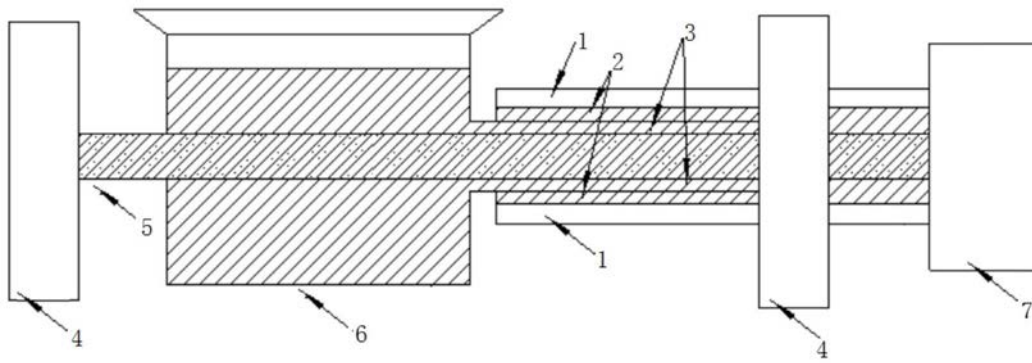


图2

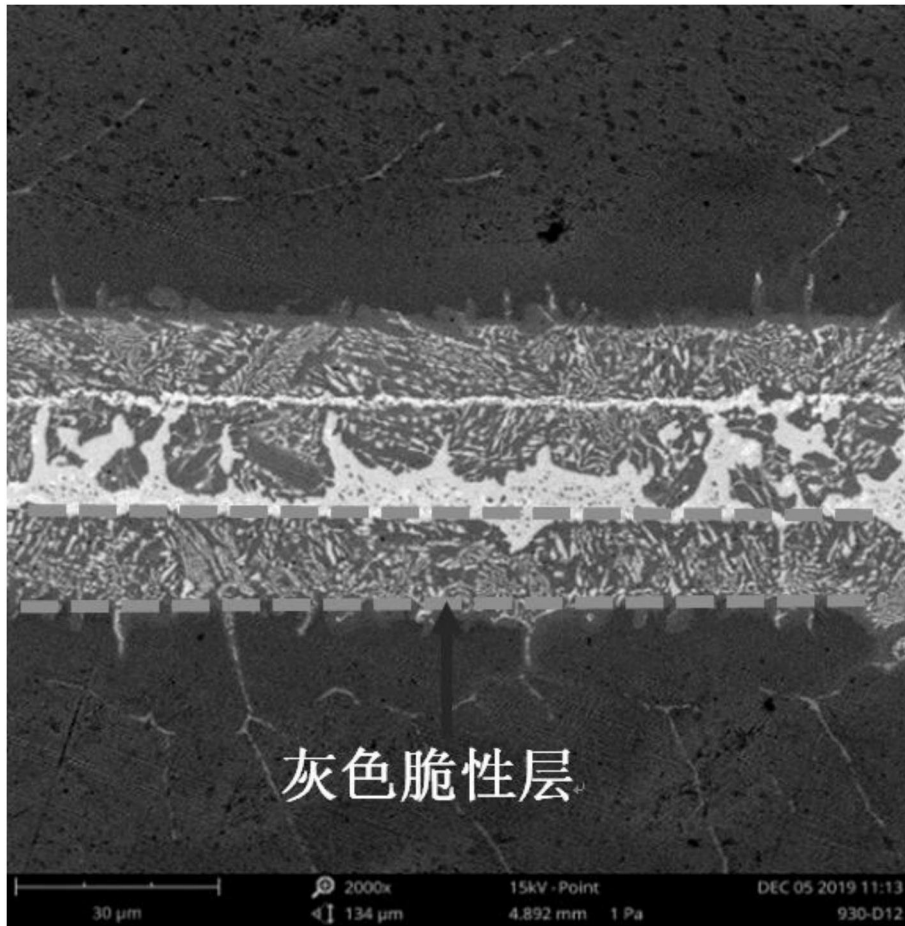


图3

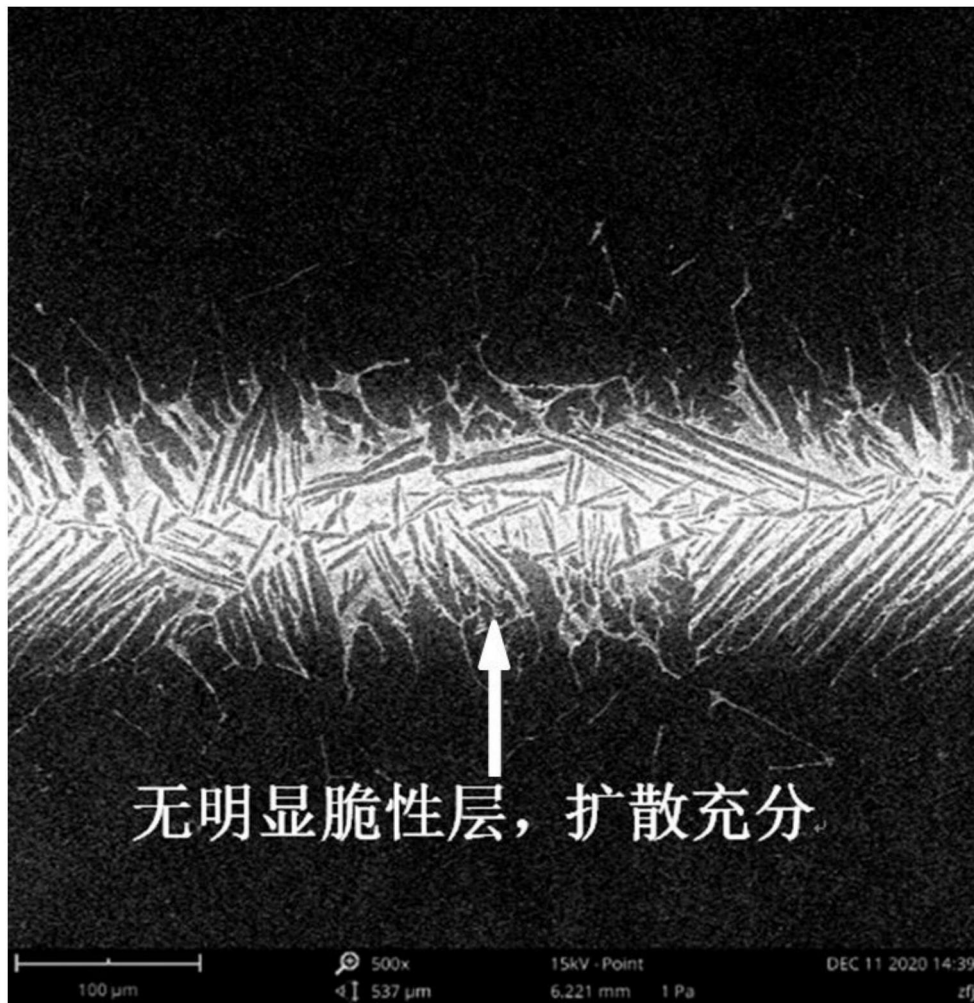


图4

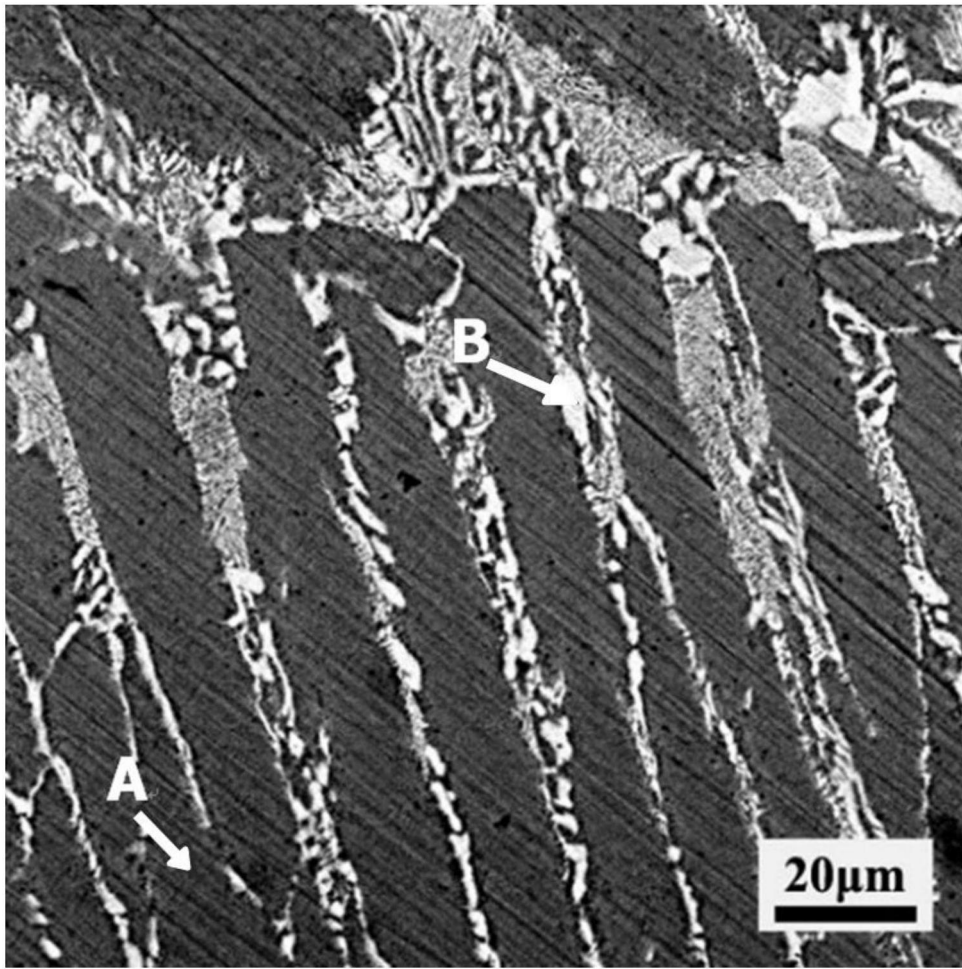


图5