



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113798731 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 20

(21) 申请号 202111072531.8

(22) 申请日 2021.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113798731 A

(43) 申请公布日 2021.12.17

(73) 专利权人 上海大学
地址 200444 上海市宝山区上大路99号

(72) 发明人 李谦 张乾 罗群

(74) 专利代理机构 上海上大专利事务所(普通合伙) 31205
专利代理师 顾勇华

(51) Int. Cl.
B23K 35/32 (2006.01)
B23K 35/40 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108340093 A, 2018.07.31

CN 110666395 A, 2020.01.10

审查员 路远

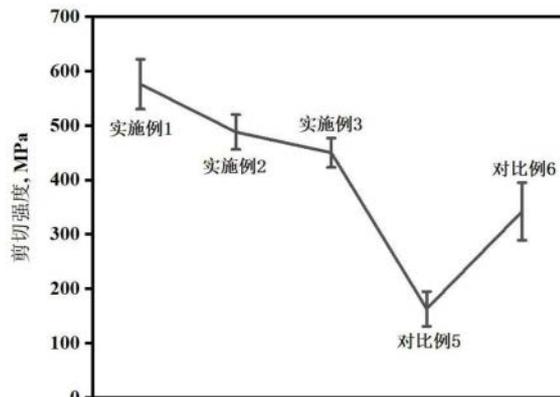
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金、其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金、其制备方法和应用。其各原料质量百分比为:Zr含量为30-70%,Cu含量为3-14%,Ni含量为13-35%,余量为Ti。钎料熔点为761-821°C,低于SP700钛合金的β转变温度79-139°C,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金在钎焊反应过程中,与SP700钛合金结合形成钎焊反应层所包含物相为:长径比为3.1,质量分数为17-47%的NiTiZr相;长径比为1.9,质量分数为35-59%的Cu(Ti,Zr)₂相;质量分数不大于35%的Bcc相及质量分数不大于13%的NiZr₂相;不含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)相。采用非晶甩带法将钎料制备成厚度为0.01-0.1毫米的非晶钎焊箔带,与SP700钛合金搭接后于850-890°C下钎焊并保温60min得到钎焊接头。本发明钎焊接头的平均焊缝厚度为50-100微米,最高室温剪切强度为450-576MPa,符合SP700钛合金钎焊使用要求。



1. 一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的钎焊接头,其特征在于,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数为:Zr含量为60%,Cu含量为10%,Ni含量为14%,余量为Ti;所得非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金为箔带状,厚度为0.1毫米;利用所述SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金作为钎料,对母材SP700钛合金进行焊接,得到钎焊接头,所述钎焊接头的制备方法包括如下步骤:

(1) 钎焊材料准备和预处理:

将所述非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金置于50°C的丙酮中进行超声清洗20min;同时,将钎焊母材的表面进行打磨、抛光及丙酮中超声清洗;

(2) 钎焊处理过程:

将非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材用夹具搭接在一起,使非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材表面贴合;随后,采用真空度低于 5×10^{-3} Pa,升温速率为10°C/min,钎焊温度为890°C,钎焊保温时间为60min的条件进行钎焊,钎焊完毕后随炉冷却即可得到钎焊接头;钎焊层厚度为66微米,剪切强度为576MPa;所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金在钎焊处理过程中,与SP700钛合金结合形成的钎焊反应层所包含的物相为NiTiZr相、 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相,不含脆性相 $(\text{Cu}, \text{Ni})(\text{Ti}, \text{Zr})$ 相。

2. 根据权利要求1所述SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的钎焊接头,其特征在于:其中的所述NiTiZr相的长径比为3.1,NiTiZr相的质量分数为47%; $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相的长径比为1.9, $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相的质量分数为53%。

3. 一种权利要求1所述的钎焊接头中的SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

按照所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数:Zr含量为60%,Cu含量为10%,Ni含量为14%,余量为Ti;称量纯Ti、纯Zr、纯Cu、纯Ni作为原材料;其中,纯Cu的添加量为Cu含量的质量分数的105%;然后,将原料进行真空熔炼得到Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭;再将Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭制备成Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带;

所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数采用如下方法,进行Ti-Zr-Cu-Ni合金钎料的设计得到:

利用计算机系统,采用CALPHAD方法,进行Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的相图计算,根据Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库,经过熔点等值线图筛分,确定符合熔点值要求的Zr含量;再经过凝固路径计算凝固过程中的物相种类及相分数,并根据计算结果获得物相中不包含脆性相 $(\text{Cu}, \text{Ni})(\text{Ti}, \text{Zr})$ 的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的成分比例。

4. 根据权利要求3所述的钎焊接头中的SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,其特征在于:Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库的建立方法为:采用CALPHAD方法,通过实验获得Ti-Cu-Zr、Ti-Ni-Zr和Ti-Cu-Ni三元相图,由三元体系外推计算得到Ti-Zr-Cu-Ni四元体系富钛角相关系,得出Ti-Zr-Cu-Ni体系钎料的熔点、 β 转变温度、相含量的热力学信息,得到成分-熔点-相组成-相含量之间的关系。

5. 根据权利要求3所述的钎焊接头中的SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,其特征在于,真空熔炼的方法为:

采用真空电弧熔炼炉,抽真空达到低于 5×10^{-3} Pa值的真空度后,充入氩气,然后采用电弧加热的方式反复熔炼5次,使合金成分均匀,然后随炉冷却,得到Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金

锭。

6. 根据权利要求3所述的钎焊接头中的SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,其特征在于,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带的制备方法为:

将Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭破碎后,采用感应加热的方式加热Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金,然后采用非晶甩带法在铜轮转速为2500 r/s、喷射压为0.05 MPa的条件下进行喷铸,得到连续的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带。

7. 一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的应用,其特征在于:采用SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金作为钎料,对母材SP700钛合金进行焊接,得到权利要求1所述的钎焊接头,包括如下步骤:

(1) 钎焊材料准备和预处理:

将所述非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金置于50°C的丙酮中进行超声清洗20min;同时,将钎焊母材的表面进行打磨、抛光及丙酮中超声清洗;

(2) 钎焊处理过程:

将非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材用夹具搭接在一起,使非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材表面贴合;随后,采用真空度低于 5×10^{-3} Pa,升温速率为10°C/min,钎焊温度为890°C,钎焊保温时间60min的条件进行钎焊,钎焊完毕后随炉冷却即可得到钎焊接头;钎焊层厚度为66微米,剪切强度为576MPa。

一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种SP700钛合金用Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金和钎焊方法,属于钛合金冶炼领域。

背景技术

[0002] 钎焊母材SP700钛合金是应用于航空航天领域的重要合金,近年SP700钛合金以其900°C下展现出的超塑性而得到广泛关注。但由于该种钛合金本身造价昂贵,限制了其进一步的推广及应用,因此生产复合材料,焊接钛合金和其他材料形成复合结构,是充分发挥其优良性能、推广其应用的有效途径。SP700钛合金是在航空钛合金—Ti-6Al-4V(TC4)合金成分的基础上,添加了 β 相稳定化元素Mo和Fe,使合金成为一个富含 β 相的($\alpha+\beta$)型钛合金。在添加了这两种元素之后,SP700钛合金 β 相转变温度为900°C。而目前的钛基钎料钎焊温度在900-940°C之间,导致基体密排六方结构的 α 相转变为体心立方结构的 β 相,降低接头处的剪切性能。因此,针对SP700钛合金的钎焊特点,设计一种新型钎料成分是迫在眉睫的。

[0003] 钛合金钎料成分主要分为钎料基体元素和添加元素两部分。不同的基体元素会造成钎焊温度以及钎焊保温时间等钎焊条件的改变;而不同的添加元素会在钎焊接头处生成不同的金属间化合物,对接头处的剪切性能造成影响。在目前的钎料的钎焊温度范围来看,期望的温度范围(800-900°C)内只有Ag基以及Ti-Zr基这两种钎料符合要求。现有文献1为宁兴龙等人公开了《钎焊钛及钛合金用的新型非晶态焊料》,采用Ag基以及Ti-Zr基钎料钎焊SP700钛合金。但由于Ag基钎料与母材成分差距较大,在钎焊界面的延展性差,未能与母材完全润湿,导致钎焊接头强度远低于钎焊母材的强度;而Ti、Zr元素在钎焊温度范围内为完全固溶,且与钎焊母材成分较为接近,可以得到剪切强度达到280MPa的钎焊接头。基于以上原因,目前最具有应用价值的钎焊连接方法是选择采用Ti-Zr基钎料进行SP700钛合金进行钎焊连接。

[0004] 采用Ti-Zr基钎料进行SP700钛合金进行钎焊连接时,在添加元素的选择中,由于考虑到合理性和连接效率,与母材元素相同的Al、V等元素吸引了相当多的关注。现有文献2为Ganjeh等人公开了《Increasing Ti-6Al-4V brazed joint strength equal to the base metal by Ti and Zr amorphous filler alloys》,采用Ti-42Al-24V钎料与Ti-6Al-4V钛合金形成焊接结构件。但从钎焊结果上看,由于在两种钎焊界面处形成了 Al_3Ti_2 等Al-Ti中间脆性相,因此在剪切过程中形成了断裂路径,导致钎焊接头剪切强度仅能达到196MPa。

[0005] 为了避免Al-Ti中间脆性相的形成,可以采用添加Cu和Ni元素的方法,有效降低Al-Ti中间相的生成;并且,添加Cu和Ni元素还能够实现在钎焊过程中保持钎焊反应区的层状结构在低温下最小、延缓晶粒生长、阻止在钎焊完成后的凝固过程中由于晶粒长大而生成粗大的魏氏组织的技术效果。此外,现有文献3,《Infrared vacuum brazing of Ti-6Al-4V and Nb using the Ti-15Cu-15Ni foil》Liaw等人通过红外钎焊的方法,采用Ti-15Cu-15Ni钎料合金对Ti-6Al-4V和Nb进行钎焊连接,在970°C红外钎焊3600s时,实现了钎

焊样品中几乎不存在Cu、Ni与Ti元素之间生成的中间合金相。但是,根据其剪切试验结果,裂纹均沿Nb基体传播,并具有典型的韧性凹痕破裂外观,Ti-6Al-4V侧剪切强度仅能达到230MPa。

[0006] 通过对上述现有技术分析可知,目前仍存在的技术问题有以下几点:

[0007] 1. 现有设计的Ti-Zr-Cu-Ni钎料钎焊温度较高,仅能满足Ti-6Al-4V的钎焊连接,而无法适用于 β 转变温度为900°C的SP700钛合金。具体体现在,现有文献4为专利申请号为201611094879.6的中国专利,公开一种钎料合金:Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Fe钎料,其熔点值为858-899°C,钎焊温度在900-950°C之间,钎焊接头剪切强度可以提高到347MPa;现有文献5为专利申请号为201911003215.8的中国专利,公开了一种钎料合金,熔点值为850-880°C,针对钛合金的钎焊温度为880-920°C。如果使用这些钎料在900°C或更高的温度下钎焊SP700钛合金时,会导致钎焊母材发生相转变,而将其钎焊温度降低到900°C以下时,又会导致钎料在钎焊过程中不能完全熔化,凝固过程中形成大块脆性相,降低钎焊接头的剪切强度。

[0008] 2. 现有技术引入了Cu和Ni元素后,钎接头处会发生相转变生成(Cu,Ni)(Ti,Zr)脆性相。具体体现在,现有文献6公开了Chang等人的《Infrared brazing Ti-6Al-4V and SP700 alloys using the Ti-20Zr-20Cu-20Ni braze alloy》,公开了一种Ti-20Zr-20Cu-20Ni钎料合金,并对钛合金进行钎焊实验。当钎接头处出现(Cu,Ni)(Ti,Zr)相时,在钎接头界面处会形成薄壁结构,该结构会由于钎焊温度不够而产生解理断裂,导致剪切强度只有391MPa。

[0009] 综上所述,针对SP700钛合金的钎焊过程,现有Ti-Zr-Cu-Ni体系钎料需要解决的问题如下:

[0010] 1、现有钎料熔点的钎焊温度均高于SP700钛合金的钎焊要求温度,钎料熔点有待进一步降低,最优钎料熔点应低于800°C;

[0011] 2、钎焊过程中需要避开脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr),以避免在钎接头界面处形成薄壁结构,降低接头性能;

[0012] 3、钎焊过程中包括钎焊温度及钎焊保温时间的工艺参数与钎料成分并不匹配,因此钎接头的强度无法达到400MPa以上,也无法得到钎焊层厚度在100微米以下的钎接头;

[0013] 4、成本过高,有碍于产品的实际应用。

[0014] 因此,根据钎焊熔点值及脆性相两方面的共同要求,开发一种熔点值位于761-821°C、钎焊温度位于850-890°C,避开脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr),钎接头强度可以达到400MPa以上,钎焊层厚度在100微米以下的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金具有显著的应用价值和经济价值,成为急需解决的技术问题。

发明内容

[0015] 为了解决现有技术问题,本发明的目的在于克服已有技术存在的不足,本发明提供一种Ti-Zr-Cu-Ni钎料成分及钎焊方法。该钎料适用于SP700钛合金的钎焊,且钎料具有低于800°C的熔化温度、钎焊过程中避开有害相(Cu,Ni)(Ti,Zr)相的优良性能。

[0016] 为了实现上述发明目的,本发明采用如下构思:

[0017] 利用计算机系统,采用CALPHAD方法,采用实验测试结合相图分析的方法,获取目标Ti-Zr-Cu-Ni钎料成分。根据钎焊熔点值及脆性相两方面的共同要求,开发一种熔点值位于761-821°C、钎焊温度位于850-890°C,避开脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr),钎焊接头强度可以达到400MPa以上。

[0018] 根据上述发明构思,本发明采用如下技术方案:

[0019] 一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数为:Zr含量为30-70%,Cu含量为3-14%,Ni含量为13-35%,余量为Ti;所得非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金为箔带状,厚度为0.01-0.1毫米;所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金在钎焊反应过程中,与SP700钛合金结合形成的钎焊反应层所包含的物相为NiTiZr相、Cu(Ti,Zr)₂相、Bcc相和NiZr₂相,不含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)相。

[0020] 优选地,所述SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金中的NiTiZr相的长径比为3.1,NiTiZr相的质量分数为17-47%;Cu(Ti,Zr)₂相的长径比为1.9,Cu(Ti,Zr)₂相的质量分数为35-59%;Bcc相质量分数不大于35%,NiZr₂相的质量分数为不大于13%。

[0021] 优选地,非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的熔点为761-821°C,低于SP700钛合金的β转变温度79-139°C,非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金以液相与母材SP700钛合金接触,增大钎焊表面积;采用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金作为钎料,对母材SP700钛合金进行焊接,得到钎焊接头强度不低于400MPa。

[0022] 一种本发明SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 按照所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数:Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数为:Zr含量为30-70%,Cu含量为3-14%,Ni含量为13-35%,余量为Ti;称量纯Ti、纯Zr、纯Cu、纯Ni作为原材料;其中,纯Cu的添加量为Cu含量的质量分数的105%;然后,将原料进行真空熔炼得到Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭;再将Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭制备成Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带。

[0024] 优选地,所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的质量分数采用如下方法,进行Ti-Zr-Cu-Ni合金钎料的设计得到:

[0025] 利用计算机系统,采用CALPHAD方法,进行Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的相图计算,根据Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库,经过熔点等值线图筛分,确定符合熔点值要求的Zr含量;再经过凝固路径计算凝固过程中的物相种类及相分数,并根据计算结果获得物相中不包含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的成分比例。

[0026] 优选地,通过Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库计算得到不同Zr元素添加量下的Ti-Zr-Cu-Ni合金的凝固路径,统计不同钎料凝固过程中物相种类及相分数,并根据计算结果判断物相中是否含有脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr);若析出相中含有脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr),则调整合金成分中元素的含量比例,返回并重新计算;若析出相中不含有脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr),记录具体钎料合金成分,并进行制备及钎焊实验进行验证。

[0027] 优选地,Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库的建立方法为:采用CALPHAD方法,通过实验获得Ti-Cu-Zr、Ti-Ni-Zr和Ti-Cu-Ni三元相图,由三元体系外推计算得到Ti-Zr-Cu-Ni四元体系富钛角相关系,得出Ti-Zr-Cu-Ni体系钎料的熔点、β转变温度、相含量的热力学信息,得到成分-熔点-相组成-相含量之间的关系。

[0028] 优选地,熔点等值线图筛分确定符合熔点值要求的Zr含量的方法为二次筛分法,其步骤为:

[0029] 首先通过Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库计算得到不同Zr元素添加量下的Ti-Zr-Cu-Ni合金液相投影图,并依据投影图计算对应的熔点等值线图;然后进行第一次筛分,具体方法为:

[0030] 以Zr元素添加量为10%的梯度,按照熔点值低于800°C的要求进行第一次筛分;之后进行第二次筛分,具体方法为:

[0031] 以Zr元素添加量为1%的梯度,按照熔点值低于800°C的要求进行第二次筛分。

[0032] 优选地,真空熔炼的方法为:

[0033] 采用真空电弧熔炼炉,抽真空达到不低于 5×10^{-3} Pa值的真空度后,充入氩气,然后采用电弧加热的方式反复熔炼3-5次,使合金成分均匀,然后随炉冷却,得到Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭。

[0034] 优选地,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带的制备方法为:

[0035] 将Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金锭破碎后,采用感应加热的方式加热Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金,然后采用非晶甩带法在铜轮转速为2000-2500r/s、喷射压为0.02-0.05MPa的条件下进行喷铸,得到连续的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带。

[0036] 一种SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的应用,采用本发明SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金作为钎料,对母材SP700钛合金进行焊接,包括如下步骤:

[0037] (1) 钎焊材料准备和预处理:

[0038] 将所述非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金置于不低于50°C的丙酮中进行超声清洗;同时,将钎焊母材的表面进行打磨、抛光及丙酮中超声清洗;

[0039] (2) 钎焊处理过程:

[0040] 将非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材用夹具搭接在一起,使非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与钎焊母材表面贴合;随后,以不高于 5×10^{-3} Pa值的真空度,升温速率为10-15°C/min,钎焊温度为850-890°C,钎焊保温时间不多于60min的条件进行钎焊,钎焊完毕后随炉冷却即可得到钎焊接头;所得钎焊接头的平均焊缝厚度为50-100微米,剪切强度为450-576MPa。

[0041] 优选地,在所述步骤(1)中,将SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带切取 10×1 mm的非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金样品,并将切取好的钎料合金样品置于50°C的丙酮中清洗20min;将钎焊母材切取2块50*10毫米的样品,进行表面打磨、抛光及丙酮中超声清洗工作。

[0042] 优选地,非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的熔点值为761-821°C,低于SP700钛合金的 β 转变温度79-139°C。在钎焊反应过程中,非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金与SP700钛合金结合形成的钎焊反应层所包含的物相为: NiTiZr 、 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 、Bcc以及 NiZr_2 相,避开了(Cu,Ni)(Ti,Zr)有害相,优于现有技术。

[0043] 本发明与现有技术相比较,具有如下显而易见的突出实质性特点和显著优点:

[0044] 1. 本发明SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金不含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)相,本发明采用非晶甩带法将该钎料制备成厚度为0.01-0.1毫米的非晶钎焊箔带,与SP700钛合金搭接后,于850-890°C下钎焊并保温60min得到钎焊接头;本发明钎焊接头的平均焊

缝厚度为50-100微米,最高室温剪切强度为450-576MPa,符合SP700钛合金钎焊使用要求;本发明利用计算机系统,采用CALPHAD方法,提高了设计开发非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的效率;

[0045] 2.本发明SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金熔点的钎焊温度低于SP700钛合金的钎焊要求温度,不会诱发钎焊母材发生相转变,不会形成大块脆性相,能保证钎焊接头具有更高的剪切强度,保证焊接的质量和接头性性能;

[0046] 3.钎焊过程中包括钎焊温度及钎焊保温时间的工艺参数与钎料成分并的匹配良好,钎焊接头的强度达到400MPa以上,能得到钎焊层厚度在100微米以下的钎焊接头,提高焊接工艺水平;

[0047] 4.本发明未采用贵重金属原料,成本低,有利于焊料产品的实际推广应用。

附图说明

[0048] 图1为本发明实施例1的钎料熔点及凝固路径计算结果。

[0049] 图2为本发明实施例2的钎料熔点及凝固路径计算结果。

[0050] 图3为本发明实施例3的钎料熔点及凝固路径计算结果。

[0051] 图4为本发明对比例5的钎料熔点及凝固路径计算结果。

[0052] 图5为本发明实施例1的钎焊接头剪切断面形貌SEM照片。

[0053] 图6为本发明实施例1-3钎料DSC测试结果。

[0054] 图7为本发明实施例1的钎焊接头形貌组织微观照片。

[0055] 图8为本发明实施例1-3、对比例5、对比例6钎焊接头剪切强度对比图。

[0056] 图9为本发明实施例1、对比例1-4钎焊保温时间与扩散层厚度的平方根拟合示意图。

[0057] 图10为本发明实施例1钎焊反应层物相组成SEM照片。

具体实施方式

[0058] 以下结合具体的实施例子对上述方案做进一步说明,本发明的优选实施例详述如下:

[0059] 实施例1:

[0060] 一种化学元素组成和质量百分比为,Zr含量为60%,Cu含量为10%,Ni含量为14%,余量为Ti的非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 步骤1,利用计算机系统,采用CALPHAD方法,进行Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的相图计算,步骤如下:

[0062] 首先,通过实验测得Ti-Zr-Cu-Ni体系物相的热力学参数作为计算基础,再根据各相的晶体结构建立相应的热力学模型;

[0063] 然后,利用计算机系统,采用CALPHAD方法,依据热力学原理和相平衡定律,以及相图计算软件建立Ti-Cu-Zr、Ti-Ni-Zr、Ti-Cu-Ni和Cu-Ni-Zr四个三元体系的热力学数据;通过低元体系建立高元体系,得到四元体系的Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库;

[0064] 再根据Ti-Zr-Cu-Ni合金相图数据库,经过熔点等值线图筛分确定符合熔点值要求的Zr含量为60%;再经过凝固路径计算凝固过程中的物相种类及相分数,计算结果如图1

中所示,并根据计算结果获得物相中不包含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的元素组成和质量百分比为Zr含量为60%,Cu含量为10%,Ni含量为14%,余量为Ti;

[0065] 步骤2,Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的制备:

[0066] 以纯Ti、纯Zr、纯Cu、纯Ni为原材料,按照步骤1所得Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金的成分比例进行称量,其中,纯Cu的添加量为Cu含量的质量分数的105%;将称量的原料放入真空电弧熔炼炉中,炉内真空度达到 5×10^{-3} Pa以下时,充入氩气;采用电弧加热的方式反复熔炼5遍以确保合金成分均匀,然后随炉冷却,取出钎料合金锭;将得到的钎料合金锭破碎后,采用感应加热的方式加热Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金;

[0067] 然后待合金完全熔化并在液面出现波动后,采用非晶甩带法在铜轮转速为2500r/s,喷射压为0.05MPa的条件下,利用气压差把熔融态合金喷射到高速旋转的铜轮上得到连续的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金箔带,厚度为0.1毫米。

[0068] 采用本实施例制备的Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金,进行的钎焊方法为:

[0069] 首先,将非晶钎料箔切取10*1毫米的样品,并将切取好的样品置于50°C的丙酮中清洗20min;同时,将钎焊母材切取2块50*10毫米的样品,进行表面打磨、抛光及丙酮中超声清洗工作;

[0070] 将非晶样品和钎焊母材用夹具搭接在一起,令钎料样品与钎焊母材表面贴合;随后,以真空度低于 5×10^{-3} Pa,升温速率为10°C/min将试样在钎焊反应炉中加热至熔化;待钎料完全熔化后,按照钎焊温度890°C,钎焊保温时间60min,钎焊后随炉冷却的条件进行钎焊,即可得到钎焊接头。

[0071] 实验测试分析:

[0072] 为了测试钎料的实际熔点值,将设计钎料进行DSC测试,测试结果如图6中所示。与计算结果相比,钎料实际熔点为775°C,选择在890°C进行钎焊实验可以使钎料完全熔化。对所得钎焊接头的剪切性能进行评估,其钎焊接头室温剪切强度平均值为576MPa,断口形貌如图5所示。为了观察钎焊接头的显微组织及物相组成,采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头组织形貌,其主要物相组成为:NiTiZr及Cu(Ti,Zr)₂相,所包含物相为长径比为3.1,质量百分比为47%的NiTiZr,长径比为1.9,质量百分比为53%的Cu(Ti,Zr)₂,钎焊反应层物相组成如图10中所示。钎料凝固过程中生成了细小的针状魏氏组织,钎焊层厚度达到66微米,接头形貌如图7所示。

[0073] 本实施例制备的Ti-Zr-Cu-Ni钎料箔带表面光亮,边缘齐整,韧性好,钎料的熔化温度为775°C。采用本实施例制备的钎料在钎焊温度890°C,保温60min的条件下对SP700钛合金进行真空钎焊连接,其钎焊接头室温剪切强度平均值为576MPa。

[0074] 在钎焊过程中,钎焊保温时间的变化会影响元素扩散的程度,主要体现在扩散速率的变化方面。而由于无法直接测量元素的扩散速率,因此采用表征扩散层厚度的方法进行分析。其中扩散层厚度与钎焊保温时间的关系采用动力学模型进行计算,选择的模型为固相反应动力学模型。根据该模型,在扩散控制的界面固液相反应条件下,在30-180min内,反应层厚度(x)的平方与钎焊保温时间(t)成正比关系。因此,以下提供对比例1、2、3、4,不同保温时间对钎焊层厚度的影响对比实验,以探求不同保温时间下对应的钎焊反应层厚度:

[0075] 对比例1

[0076] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于:

[0077] 钎焊保温时间为30min,钎料合金成分与实施例1相同。

[0078] 实验测试分析

[0079] 为了获得对比例1的钎焊层厚度,采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头,其物相组成主要为钎料中未完全熔化的(Ti,Zr)相,钎料与母材界面位置未反应完全,凝固过程中未形成中间组织。对比例1的钎焊层厚度为167微米。其钎焊接头室温剪切强度平均值为261MPa。

[0080] 对比例2

[0081] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于:

[0082] 钎焊保温时间为120min,钎料合金成分与实施例1相同。

[0083] 实验测试分析

[0084] 为了获得对比例2的钎焊层厚度,采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头,其物相组成主要为NiTiZr及Cu(Ti,Zr)₂相,凝固组织为针状魏氏组织。对比例2的钎焊层厚度为357微米。其钎焊接头室温剪切强度平均值为191MPa。

[0085] 对比例3

[0086] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于:

[0087] 钎焊保温时间为150min,钎料合金成分与实施例1相同。

[0088] 实验测试分析

[0089] 为了获得对比例3的钎焊层厚度,采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头,其物相组成主要为Cu(Ti,Zr)₂相,凝固组织为魏氏组织。对比例3的钎焊层厚度为667微米。其钎焊接头室温剪切强度平均值为147MPa。

[0090] 对比例4

[0091] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于:

[0092] 钎焊保温时间为180min,钎料合金成分与实施例1相同。

[0093] 实验测试分析

[0094] 为了获得对比例4的钎焊层厚度,采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头,其物相组成主要为Cu(Ti,Zr)₂相,凝固组织为粗大的网篮组织。对比例4的钎焊层厚度为714微米。其钎焊接头室温剪切强度平均值为144MPa。

[0095] 根据固相反应动力学模型,结合菲克第一定律以及实验结果,在扩散控制的界面固液相反应条件下,可以拟合出反应层的厚度x与钎焊保温时间t的1/2次方成正比关系,拟合示意图如图9中所示,拟合结果为:

$$[0096] \quad x = 120t^{1/2} - 884.7$$

[0097] 与实施例1相比,对比例1的钎焊层厚度升高到167微米,但钎焊接头的剪切强度下降至261MPa;这主要是由于对比例1的保温时间短,钎焊反应层元素扩散不完全,钎焊接头处会出现明显的分层现象,导致钎料未能与母材完全结合;而随着钎焊保温时间由60min延

长至180min,对比例2、对比例3、对比例4的钎焊反应层厚度呈现逐步上升的趋势,其钎焊反应层物相逐渐变为 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相,钎焊反应层由细小的针状魏氏组织变为粗大的网篮组织,钎焊接头的剪切强度逐渐下降至144MPa。

[0098] 因此设定优选的钎焊反应层厚度范围为:1/2钎料厚度<钎焊反应层厚度<钎料厚度,即50微米<钎焊反应层厚度<100微米。在此区间内,钎料元素可以充分扩散至钎焊母材中,也能降低钎焊反应层中间物相的生成,减少对钎焊接头组织造成的负面影响。

[0099] 根据实施例1、对比例1、对比例2、对比例3及对比例4可以得到以下结论:

[0100] 在扩散控制的界面固液相反应条件下:

[0101] 1、降低钎焊保温时间会使钎焊界面反应不完全,钎料与母材间无法生成中间组织;

[0102] 2、延长钎焊保温时间可以有效增加钎焊层厚度,增加钎料元素扩散程度;

[0103] 3、延长钎焊保温时间增加 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相含量,改变钎焊接头组织形貌。

[0104] 为了证明Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金不同元素含量的影响,提供实施例2、实施例3、对比例5及对比例6的情况。

[0105] 实施例2:

[0106] 本实施例与实施例1基本相同,特别之处在于:

[0107] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于,其化学元素组成和质量百分比为:

[0108] Zr含量为70%,Cu含量为3%,Ni含量为16%,余量为Ti。其钎焊温度设定为850°C,所包含的物相质量百分比为:NiTiZr相含量为41%, $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相含量为59%,计算结果如图2中所示。

[0109] 实验测试分析:

[0110] 为了测试钎料的实际熔点值,将设计钎料进行DSC测试,测试结果如图6中所示。与计算结果相比,钎料实际熔点为761°C,因此选择在850°C进行钎焊实验可以使钎料完全熔化。其主要物相组成为:NiTiZr及 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相,钎料凝固过程中生成了细小的针状魏氏组织。对所得钎焊接头的剪切性能进行评估,其钎焊接头室温剪切强度平均值为488MPa。

[0111] 实施例3:

[0112] 本实施例与上述实施例基本相同,特别之处在于:

[0113] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于,其化学元素组成和质量百分比为:

[0114] Zr含量为30%,Cu含量4%,Ni含量为35%,余量为Ti。所包含物相质量百分比为:Bcc相含量为35%, NiZr_2 相含量为13%,NiTiZr相含量为17%, $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相含量为35%,计算结果如图3中所示。

[0115] 实验测试分析:

[0116] 为了测试钎料的实际熔点值,将设计钎料进行DSC测试,测试结果如图6中所示。与计算结果相比,钎料实际熔点为821°C,选择在890°C进行钎焊实验可以使钎料完全熔化。采用扫描电子显微镜分析本实施例得到的钎焊接头组织形貌,其主要物相组成为:Bcc相、NiTiZr及 $\text{Cu}(\text{Ti}, \text{Zr})_2$ 相,钎料凝固过程中生成了针状魏氏组织。对所得钎焊接头的剪切性能进行评估,其钎焊接头室温剪切强度平均值为450MPa。

[0117] 对比例5:

[0118] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与实施例1相同,不同之处在于:其化学元素组成和质量百分比为Zr含量为40%,Cu含量为4%,Ni含量为29%,余量为Ti,计算结果如图4中所示。

[0119] 实验测试分析

[0120] 为了测试钎料的实际熔点值,将设计钎料进行DSC测试,与计算结果相比,钎料实际熔点为958°C,因此选择在890°C进行钎焊实验并不能使钎料完全熔化。其物相主要组成为钎料中未完全熔化的(Ti,Zr)相,钎料与母材并没有发生界面反应,凝固过程中未形成中间组织。对所得钎焊接头的剪切性能进行评估,其钎焊接头室温剪切强度平均值为163MPa。

[0121] 对比例6:

[0122] 一种SP700钛合金用的Ti-Zr-Cu-Ni非晶钎料合金,未特别说明的步骤与对比例5相同,不同之处在于:由于选择在890°C进行钎焊实验并不能使钎料完全熔化,因此选择在970°C进行钎焊实验。其主要物相组成为:(Cu,Ni)(Ti,Zr)相,钎料凝固过程中生成了魏氏组织。对所得钎焊接头的剪切性能进行评估,其钎焊接头室温剪切强度平均值为342MPa。

[0123] 对比分析实施例1-3、对比例5、对比例6所得数据,如图8所示,可以得到以下结论:

[0124] (1)随着钎焊保温时间的增加,钎焊接头反应层厚度呈现先降低,后上升的变化趋势,其中在保温60min时,钎焊反应层厚度达到极小值66微米;钎焊接头处组织呈现先细化,后粗化的变化趋势,其中在保温60min时,接头处组织为细小的针状魏氏组织。

[0125] (2)随着钎料中Zr元素的增加,钎料熔点呈现逐渐降低的变化趋势,其中在Zr含量达到60%-70%时,钎料熔点可以达到800°C以下,在Zr含量达到30%-50%时,钎料熔点可以达到850°C以下。

[0126] (3)当钎料的化学元素组成和质量百分比为,Zr含量为60%,Cu含量为10%,Ni含量为14%,余量为Ti时,钎料的实际熔点为775°C,选择在890°C进行钎焊实验并保温60min后,其钎焊接头处主要物相组成为:NiTiZr及Cu(Ti,Zr)₂相,其钎焊接头室温剪切强度平均值可以达到576MPa。

[0127] 综上所述,上述实施例SP700钛合金用非晶Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金和、其制备方法和应用。其各原料质量百分比为,Zr含量为30-60%,Cu含量为3-14%,Ni含量为14-35%,余量为Ti。所述钎料的熔点值为761-821°C,低于SP700钛合金的β转变温度79-139°C,所述Ti-Zr-Cu-Ni钎料合金在钎焊反应过程中,与SP700钛合金结合形成的钎焊反应层所包含的物相为,长径比为3.1,质量分数为17-47%的NiTiZr相;长径比为1.9,质量分数为35-59%的Cu(Ti,Zr)₂相;质量分数为不大于35%的Bcc相以及质量分数为不大于13%的NiZr₂相;不含脆性相(Cu,Ni)(Ti,Zr)相。采用非晶甩带法将该钎料制备成厚度为0.01-0.1毫米的非晶钎焊箔带,与SP700钛合金搭接后于850-890°C下钎焊并保温60min得到钎焊接头。本发明上述实施例钎焊接头的平均焊缝厚度为50-100微米,最高室温剪切强度为450-576MPa,符合SP700钛合金钎焊使用要求。

[0128] 上面对本发明实施例结合附图进行了说明,但本发明不限于上述实施例,还可以根据本发明的发明创造的目的做出多种变化,凡依据本发明技术方案的精神实质和原理下做的改变、修饰、替代、组合或简化,均应为等效的置换方式,只要符合本发明的发明目的,只要不背离本发明SP700钛合金用Ti-Zr-Cu-Ni钎料和钎焊方法的技术原理和发明构思,都

属于本发明的保护范围。

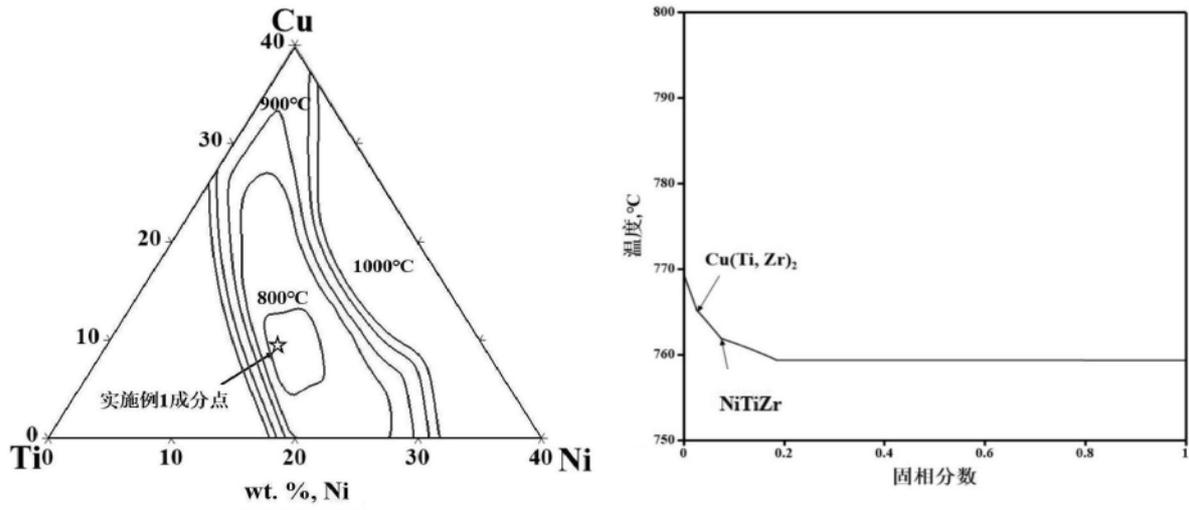


图1

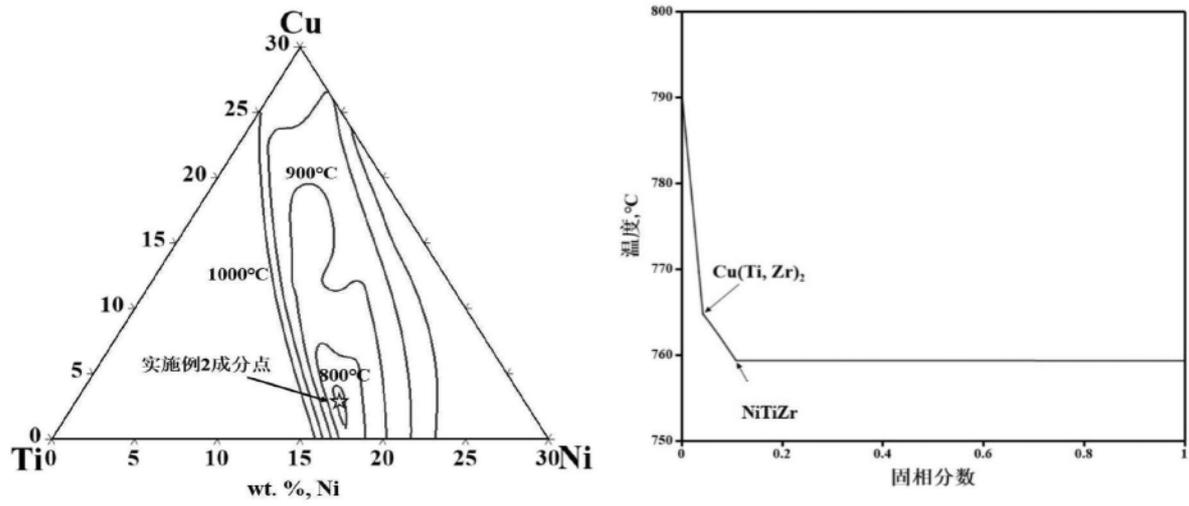


图2

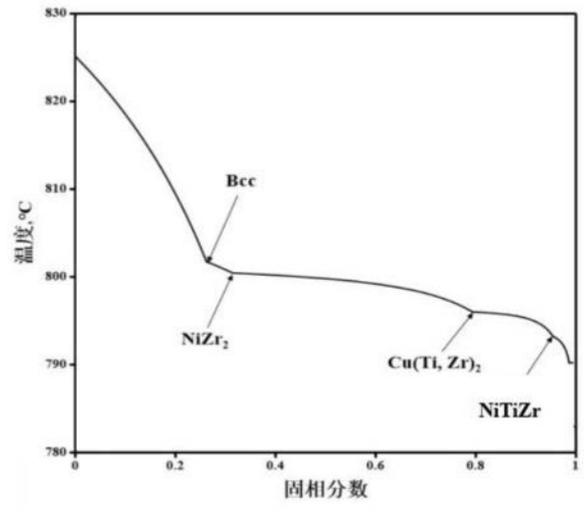
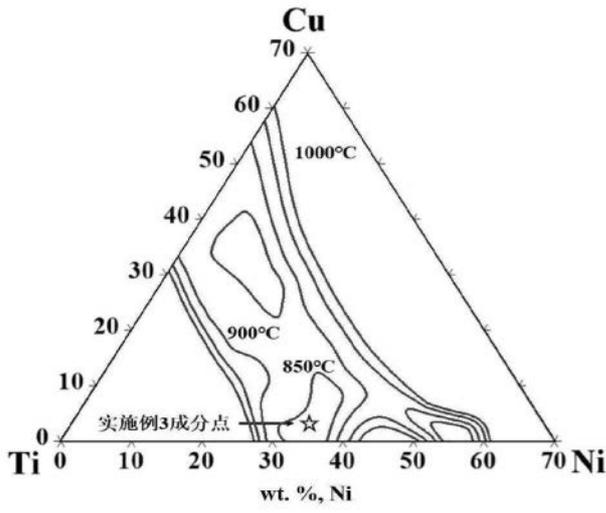


图3

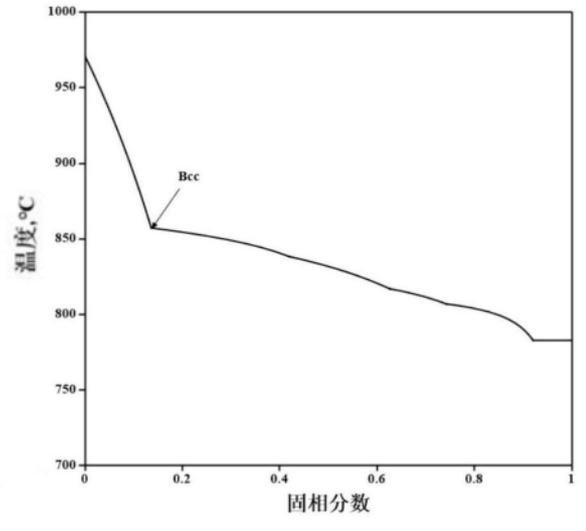
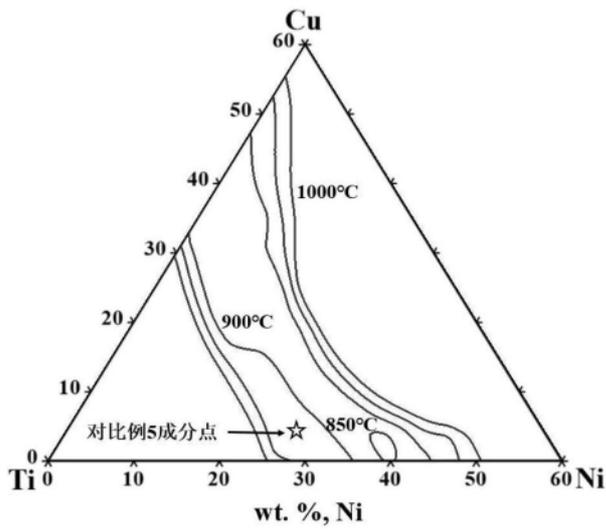


图4

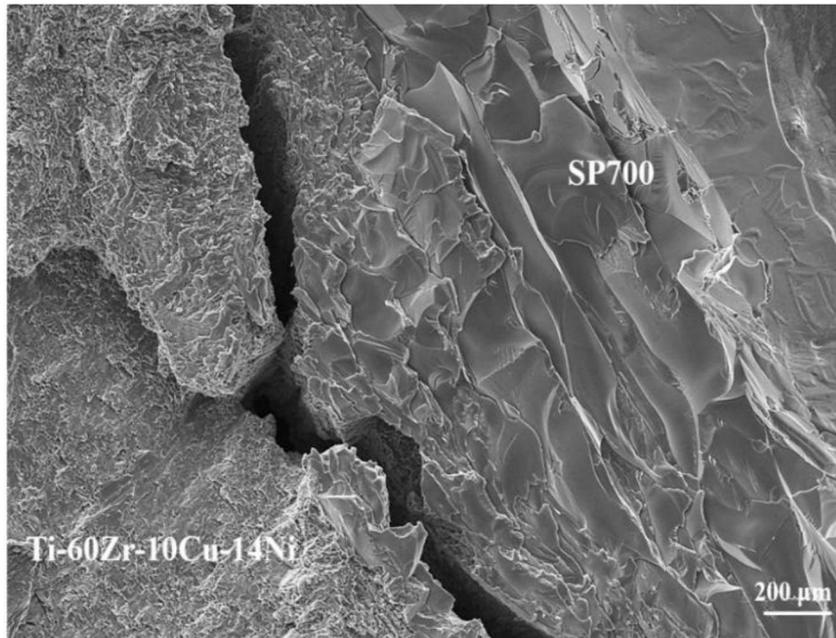


图5

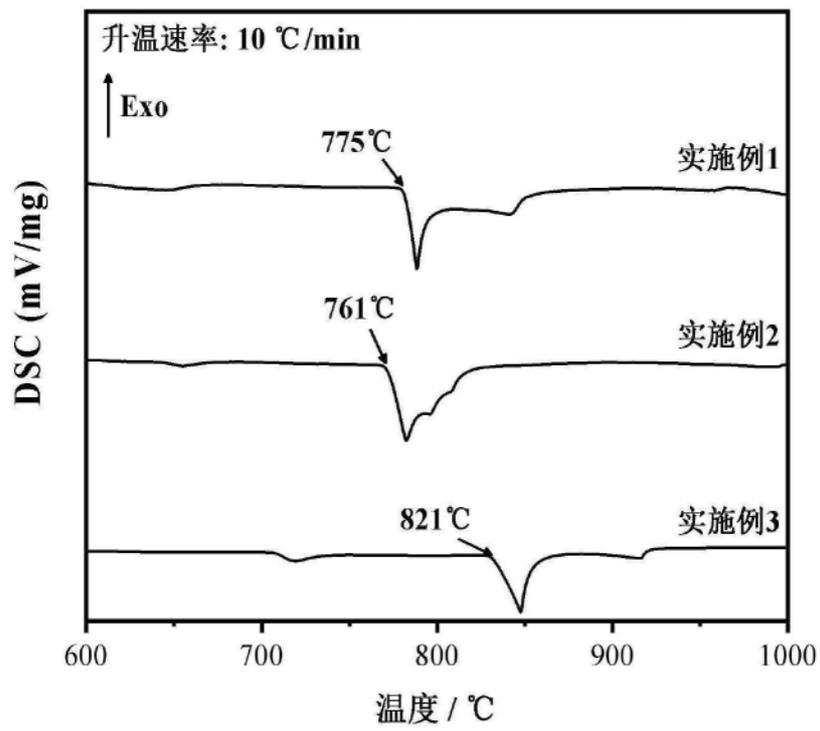


图6

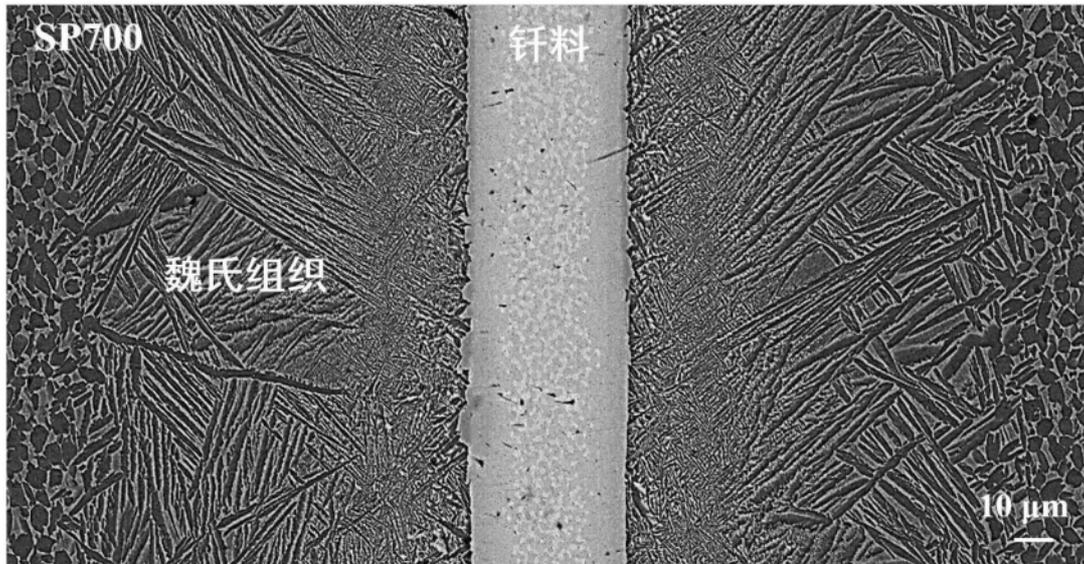


图7

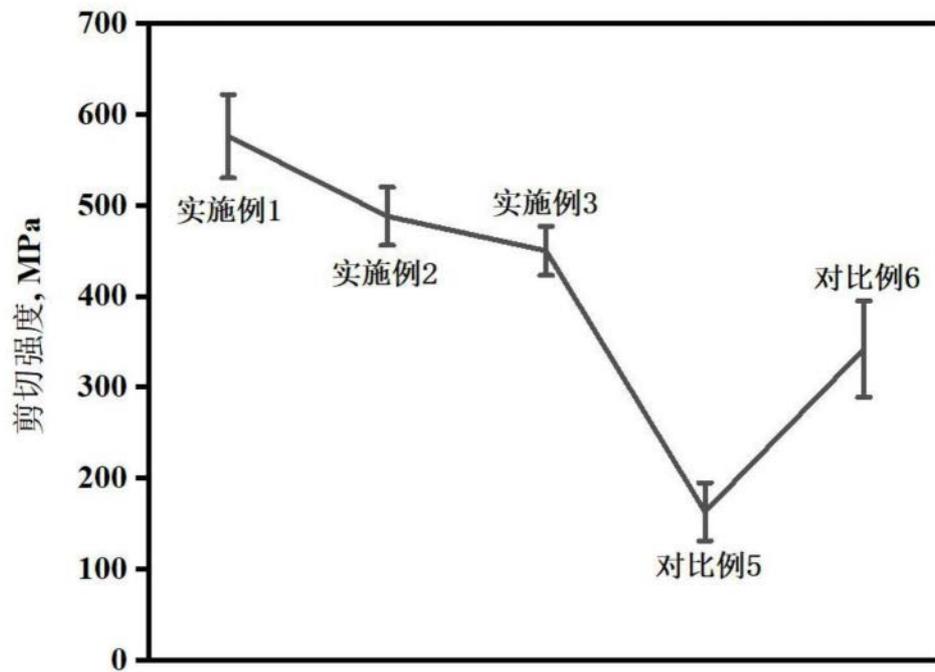


图8

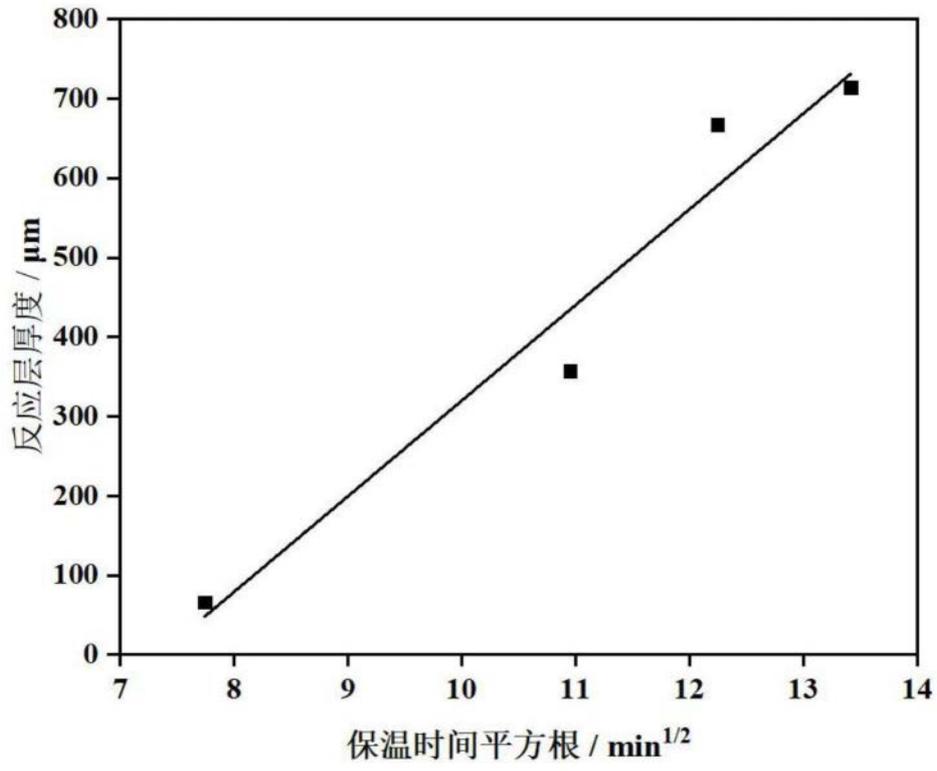


图9

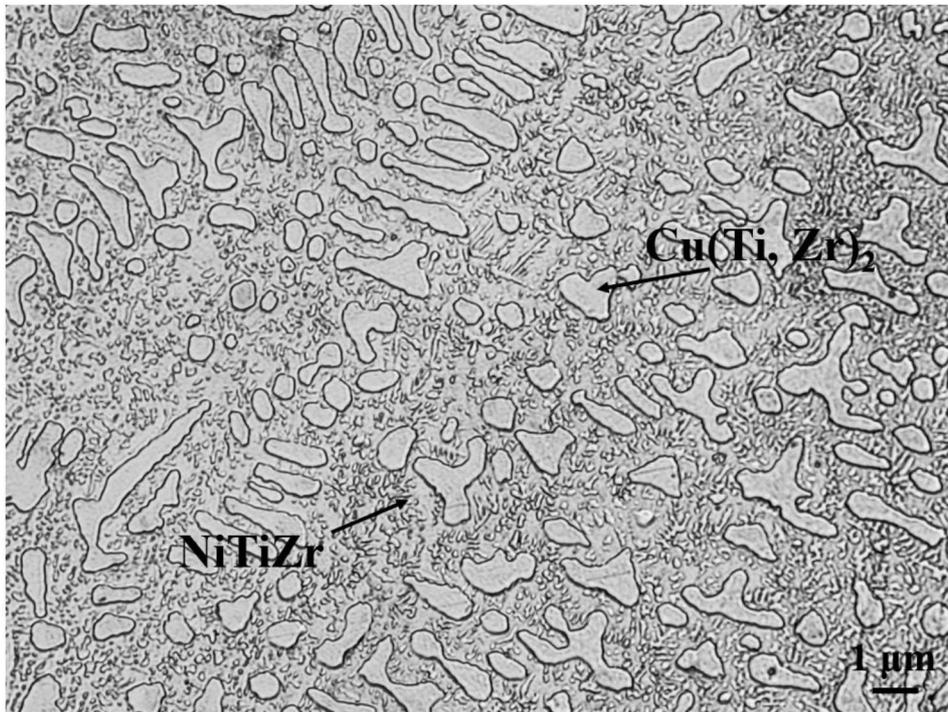


图10