

团 体 标 准

T/HNNMIA 9—2018

钛基钎料

Titanium base brazing filler metals

2018-XX-XX 发布

2018-XX-XX 实施

河南省有色金属行业协会发布

目 次

前 言	II
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 型号	3
3.1 型号编制方法	3
3.2 型号示例	4
4 技术要求	4
4.1 产品形态	4
4.2 化学成分	4
4.3 尺寸公差	4
4.4 外观质量	5
5 试验方法	5
5.1 钎料取样方法	5
5.2 钎料化学成分分析	5
5.3 钎料熔化温度测定	5
5.4 粉状钎料粒度测定	5
6 检验规则	5
6.1 炉号划分	5
6.2 验收	5
6.3 复验	6
7 包装、标记和质量证明	6
7.1 包装	6
7.2 标志	6
7.3 质量证明	6
附录 A （规范性附录） 钛量的测定-氧化还原滴定法	7
附录 B （规范性附录） 锆量的测定-苦杏仁酸重量法	9

前 言

本标准按照GB/T1.1-2009给出的规则起草。

本标准中附录A、附录B为规范性附录。

本标准由河南省有色金属行业协会提出并归口。

本标准起草单位：郑州机械研究所有限公司、哈尔滨工业大学、河南科技大学、河南黄河旋风股份有限公司、富耐克超硬材料股份有限公司、河南四方达超硬材料股份有限公司。

本标准主要起草人：龙伟民、裴贲崧、马佳、宋克兴、何鹏、方海江、丁天然、王裕昌、范林、程亚芳、纠永涛、路全彬。

本标准为2018年XX月XX日首次发布。

钛基钎料

1 范围

本标准规定了钛基钎料的型号、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、质量证明等要求。本标准适用于硬钎焊方法所使用的钛基钎料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 5314 粉末冶金用粉末取样方法
- GB/T 31981 钛及钛合金化学成分分析取制样方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和测定
- GB/T 1480 金属粉末粒度组成的测定 干筛分法
- GB/T 8180 钛及钛合金加工产品的包装标志运输及贮存
- GB/T 10046 银钎料
- GB/T 5121 铜及铜合金化学分析方法
- GB/T 4698 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 12806 实验室用玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12808 实验室用玻璃仪器 单标线吸量管
- GB/T 12810 实验室用玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法
- YS/T 533 自熔合粉末固-液相线温度区间的测定方法

3 型号

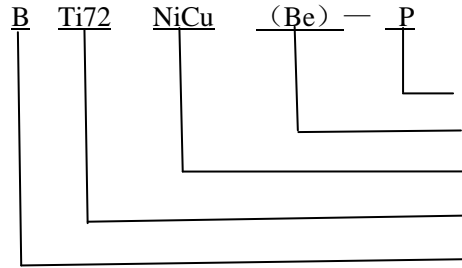
3.1 型号编制方法

钛基钎料型号分类参照银钎料国标 GB/T 10046 由三部分组成：

- a) 第一部分用“B”表示硬钎料；
- b) 第二部分由主要合金组分的化学元素符号组成。其中，第一个化学元素符号 Ti 表示钎料的基本组分，Ti 元素后标出其质量分数中间值按 GB/T 8170 规定修约后的整数；
- c) 其他元素符号按其质量分数顺序排列，当几种元素具有相同的质量分数时，按其原子序数顺序排列；
- d) 公称质量分数小于 1% 的元素在型号中不必标出，如某元素是钎料的关键组分一定要标出时，应将其化学元素符号用括号括起来予以标出；
- e) 第三部分通过符号对钛基钎料形态进行标识，其中符号“P”表示粉状，符号“R”表示带状。
- f) 其中第二部分与第三部分应由“—”隔开。

3.2 型号示例

以一种含钛71.0~73.0%，铜12.0~14.0%、镍13.0~15.0%、铍0.1~0.3%的粉状钛基钎料为例，完整标记如下。



4 技术要求

4.1 产品形态

钛基钎料产品形态包括粉状、带（箔）状，具体产品形态由供需双方协商确定。

4.2 化学成分

钎料化学成分应符合表1的规定。化学分析所得数值保留位数与表1中要求一致，数值修约规则按GB/T 8170的规定进行。

表1 钛基钎料

型 号	化学成分（质量分数）/%					熔化温度范围	
	Ti	Zr	Cu	Ni	Be	固相线，℃	液相线，℃
BTi48ZrBe	47.0~49.0	47.0~49.0	—	—	3.5~4.5	890	900
BTi25CuZr	24.0~26.0	24.0~26.0	49.0~51.0	—	—	780	815
BTi54NiCu	53.0~55.0	—	17.5~19.5	26.5~28.5	—	910	920
BTi65CuNi	64.0~66.0	—	20.0~22.0	13.0~15.0	—	907	927
BTi72NiCu	71.0~73.0	—	13.0~15.0	13.0~15.0	—	900	940
BTi73NiCu (Be)	71.8~73.8	—	12.0~14.0	13.0~15.0	0.1~0.3	940	960
BTi43ZrNiBe	42.0~44.0	42.0~44.0	—	11.0~13.0	1.5~2.5	795	816
BTi35ZrCuNi	34.0~36.0	34.0~36.0	14.0~16.0	14.0~16.0	—	770	820
BTi38ZrCuNi	36.5~38.5	36.5~38.5	14.0~16.0	9.0~11.0	—	805	815
BTi51ZrCuNi	50.0~52.0	26.0~28.0	14.0~16.0	6.0~8.0	—	829	858
BTi57CuNiZr	56.0~58.0	10.0~12.0	19.0~21.0	11.0~13.0	—	816	820
BTi53CuNiZrBe	51.5~53.5	11.0~13.0	21.0~23.0	11.0~13.0	1.0~2.0	748	857

注：表中所有钎料型号最大杂质含量（质量分数/%）：Al 0.05、Cd 0.01、Pb 0.025、S 0.02、Se 0.005。其他每个未定义元素的最大含量为0.050。

4.3 尺寸公差

4.3.1 粉状钎料为粒度小于200目（74 μ m），复检时筛上物应小于6%，其他规格可由供需双方协商确定。

4.3.2 箔带状钎料的规格及允许偏差见表2，其他规格由供需双方协商确定。

表2 带状钎料的公称宽度及公差

单位为毫米

公称厚度	宽度公差	
	公称宽度 \leq 20	公称宽度 $>$ 20
\leq 0.1	+0.2	+0.3
	0	0
$>$ 0.1	+0.3	+0.4
	0	0

4.4 外观质量

4.4.1 粉状钎料外观应呈金属光泽，不应有其他夹杂物和油污。

4.4.2 箔带状钎料表面应清洁、光亮、致密，表面不应附有影响钎焊的污染物。

5 试验方法

5.1 钎料取样方法

粉状钎料取样方法按照粉末冶金用粉末的取样方法GB/T 5314的规定进行，带状钎料取样方法按照钛及钛合金化学成分分析取制样方法GB/T 31981的规定进行。

5.2 钎料化学成分分析

钛基钎料中钛元素的化学分析方法应按附录A进行，锆元素的化学分析方法应按附录B进行，铜元素和镍元素分析方法应按银钎料GB/T 10046的检测方法进行，铍元素的分析方法应按铜及铜合金化学分析方法GB/T 5121的规定进行，其他元素的化学分析可采用任何适宜的化学分析方法。仲裁试验时，按供需双方确认的化学分析方法进行。

5.3 钎料熔化温度测定

钛基钎料固-液相线测定方法按照自熔合粉末固-液相线温度区间的测定方法YS/T 533的规定进行。

5.4 粉状钎料粒度测定

粉状钎料的粒度测定按GB/T 1480的规定进行。

6 检验规则

成品钎料由制造商质量检验部门按炉号检验。

6.1 炉号划分

钎料应按炉号提交验收。炉号是指同一炉熔炼中得到的材料。

6.2 验收

钎料制造商应书面提供钎料的化学成分、粒度、规格尺寸等主要性能参数，并声明“当按照本标准试验时，提供的钎料满足该标准要求”。

6.3 复验

任何一项检验不合格时，该项检验应加倍复验。对于钎料成分化学分析，仅复验那些不满足要求的元素。加倍复验结果应符合该项检验的规定。

如复验结果仍不合格，则该炉钎料不能作为符合本标准的成品交货。

7 包装、标记和质量证明

7.1 包装

7.1.1 粉状钎料应采用独立形式的内包装，以防止钎料的污染和损伤。

7.1.2 粉状钎料应采用隔绝空气接触的外包装，以防止钎料的氧化吸气。

7.1.3 带状钎料包装参照钛及钛合金加工产品的包装标志运输及贮存GB/T 8180的规定执行。

7.2 标志

每件钎料的最小单元包装上应清楚地标示以下信息：

- a) 标准号、产品型号；
- b) 制造商名称及商标；
- c) 钎料规格、净重；
- d) 炉（批）号、生产日期；
- e) 健康和安全警告（按照国家规范的要求）。

7.3 质量证明

钎料制造商对每炉钎料出具化学成分、尺寸、外观等质量证明。当用户提出要求时，制造商应提供检验结果的副本。

附录 A
(规范性附录)
钛量的测定-氧化还原滴定法

A.1 范围

本方法适用于钛基钎料中钛含量的测定。测定的范围（质量分数）：2.00%~80.00%。

A.2 方法提要

钛基钎料溶解于盐酸中，在过氧化氢氧化作用下形成沉淀，过滤，灼烧成二氧化钛，经焦硫酸钾熔融后，以硫酸浸出后，加盐酸溶解成盐类，加入碳酸氢钠和铝片让钛还原，加入氢氟酸后用硫酸高铁铵滴定溶液至中性，硫酸高铁铵滴定溶液相当于二氧化钛的质量浓度，通过换算计算出试验料中的钛含量。

A.3 试剂

A.3.1 盐酸： ρ 1.19g/mL。

A.3.2 盐酸：（1+1）。

A.3.3 盐酸：（5+95）。

A.3.4 硫酸：（1+1）。

A.3.5 氢氟酸： ρ 1.19g/mL。

A.3.6 焦硫酸钾。

A.3.7 硫氰酸铵：400g/L。

A.3.8 过氧化氢： ρ 1.10g/mL。

A.3.9 硫酸高铁铵标准溶液：0.05mol/L。称取 24g 硫酸高铁铵于烧杯中，加 50mL 水，慢慢加入 50mL 硫酸（A.3.4）加热溶解，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.3.10 铝片：纯度>99%。

A.3.11 碳酸氢钠。

A.3.12 中性红指示剂：8g/L。

A.4 装置

带保护盖的锥形瓶。

A.5 分析步骤

A.5.1 试料

称取 0.5000g 试样，精确到 1mg。

A.5.2 测定

A.5.2.1 将试样（A.5.1）置于 500mL 烧杯中，加入 20mL 盐酸（A.3.2），低温加热至完全溶解。

A.5.2.2 在溶液中滴加过氧化氢（A.3.11）3~5 滴，加热至沸腾，搅拌到有沉淀析出，放在热水浴（80~90℃）中保温 0.5h。

A.5.2.3 沉淀静置 24h，用慢速滤纸过滤，用盐酸（A.3.3）洗涤沉淀 8~10 次。将沉淀连同滤纸放入恒重的陶瓷坩埚中，烘干，灰化，放入约 200℃高温炉中，加热至 1000℃灼烧 2h。

A.5.2.4 于陶瓷坩埚中加入 4g 焦硫酸钾（A.3.6），放入高温炉内，于 700℃加热至得到清亮的熔融物。取出冷却，放入 300mL 烧杯中，加 50mL 水，加热浸取熔块。

A.5.2.5 将溶液移入 100mL 容量瓶中，冷却后加 10mL 硫酸（A.3.4），加热蒸发至冒硫酸烟，冷却后加盐酸（A.3.2）100mL，加热溶解，冷却将溶液移至 150mL 带保护盖锥形中，加水至刻度。

A.5.2.6 加入碳酸氢钠 2g（A.3.11）和铝片 2g（A.3.10），随即用保护塞盖紧锥形瓶，待铝片完全溶解后，煮沸 2~3min，迅速冷却至室温。

A.5.2.7 打开保护盖加入 10mL 氢氟酸（A.3.5），5 滴中性红指示剂（A.3.12），立即用硫酸高铁铵标准溶液滴定至蓝紫色终点，记录滴定消耗滴定液 V_1 。

A.5.2.8 随同试样做空白试验，记录空白样消耗滴定液 V_2 。

A.6 分析结果的表述

钛含量以（Ti）计，数值以%表示，根据（A.1）计算：

$$\omega(\text{Ti}) = \frac{c \times (V_1 - V_2) \times 0.5993}{m \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

V_1 —测定时加入硫酸高铁铵的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 —空白样测定时加入硫酸高铁铵的体积，单位为（mL）；

c —硫酸高铁铵标准溶液浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m —试样的质量，单位为克（g）；

0.5993—二氧化钛换算成钛的系数。

计算结果表示到小数点后两位，数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

A.7 允许差

实验室间分析结果的差值不大于 0.20%。

附录 B
(规范性附录)
锆量的测定-苦杏仁酸重量法

B.1 范围

本方法适用于钛基钎料中锆含量的测定。测定的范围（质量分数）：0.50%~50.00%。

B.2 方法提要

在盐酸介质中，锆与苦杏仁酸生成白色的苦杏仁酸锆沉淀，过滤，灼烧成二氧化锆，称重，经焦硫酸钾熔融后，以过氧化氢分光光度法测定其中夹杂的二氧化钛量，扣除此值后，计算出试验料中的锆含量。

B.3 试剂

B.3.1 盐酸： ρ 1.19g/mL。

B.3.2 盐酸：(2+98)。

B.3.3 盐酸：(5+95)。

B.3.4 硫酸：(1+1)。

B.3.5 硝酸： ρ 1.42g/mL。

B.3.6 焦硫酸钾。

B.3.7 苦杏仁酸溶液：150g/L（过滤后使用）。

B.3.8 过氧化氢： ρ 1.10g/mL。

B.3.9 二氧化钛标准溶液：1.00mg/mL。称取 0.5995g 钛基钎料，置于 250mL 烧杯中，加 40mL 硫酸(B.3.4)，加热溶解完全后，滴加硝酸(B.3.5)至溶液紫红色消失为止。继续加热至冒硫酸烟，冷却。移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.3.10 苦杏仁酸洗液：于 500mL 盐酸(B.3.2)中，加 50mL 苦杏仁酸溶液(B.3.7)。

B.4 装置

分光光度计。

B.5 分析步骤

B.5.1 试料

称取 1.0g 试样，精确到 1mg。

B.5.2 测定

B.5.2.1 将试样(B.5.1)置于 300mL 烧杯中，加入 30mL 盐酸(B.3.1)，低温加热溶解。溶解完全后加 50mL 水，用快速滤纸将溶液过滤至 500mL 烧杯中，用盐酸(B.3.3)洗涤烧杯及滤纸 8 次。

B.5.2.2 将滤液（总体积约 200mL）加热至沸腾，在搅拌下加 200mL 入苦杏仁酸溶液(B.3.7)，继续搅拌到有沉淀析出，放在热水浴（80~90℃）中保温 1h~2h。

B.5.2.3 沉淀静置 24h，用慢速滤纸过滤，用苦杏仁酸洗涤液(B.3.10)洗涤沉淀 8~10 次。将沉淀连

同滤纸放入恒重的陶瓷坩埚中，烘干，灰化，放入约 200℃高温炉中，加热至 1000℃灼烧 2h。去除陶瓷坩埚，稍冷后置于干燥器中，冷至室温，称量得 m_1 。

B. 5. 2. 4 于陶瓷坩埚中加入 4g 焦硫酸钾 (B.3.6)，放入高温炉内，于 700℃加热至得到清亮的熔融物。取出冷却，放入 300mL 烧杯中，加 50mL 水，加热浸取熔块。

B. 5. 2. 5 将溶液移入 100mL 容量瓶中，冷却后加 10mL 硫酸 (B.3.4)，2 滴过氧化氢 (B.3.8)，用水稀释至刻度，摇匀。移取部分溶液于 2cm 吸收池，以参比溶液 (B.5.2.6) 为参比，420nm 波长处测吸光度。从工作曲线上查得杂质二氧化钛的质量 m_2 。

B. 5. 2. 6 参比溶液：与工作曲线参比溶液相同。

B. 5. 3 二氧化钛工作曲线绘制

于数个 100mL 容量瓶中，分别加入 0,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00,5.00mL 二氧化钛标准溶液(B.3.9)。加入 10mL 硫酸 (B.3.4)，加水至约 50~60mL，加 2 滴过氧化氢 (B.3.8)，以水稀释至刻度，摇匀。以不添加二氧化钛标准溶液的一份为参比液，用 2cm 吸收池，于 420nm 波长处测量吸光度，绘制成工作曲线。

B. 6 分析结果的表述

锆含量以 (Zr) 计，数值以%表示，根据 (B.1) 计算：

$$\omega (\text{Zr}) = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.7403}{m} \times 100 \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

式中：

m_1 —二氧化锆和二氧化钛的质量，单位为克 (g)；

m_2 —二氧化钛的质量，单位为克 (g)；

0.7403—二氧化锆换算成锆的系数；

m —试样的质量，单位为克 (g)。

计算结果表示到小数点后两位，数值修约规则按 GB/T 8170 中的规定进行。

B. 7 允许差

实验室间分析结果的差值不大于 0.20%。

