



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203487 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201380016952.6

(72)发明人 P.斯杰丁

(22)申请日 2013.03.27

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104203487 A

代理人 徐晶 林森

(43)申请公布日 2014.12.10

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12161742.7 2012.03.28 EP

B23K 35/00(2006.01)

B23K 35/02(2006.01)

B23K 35/365(2006.01)

C22C 19/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.09.26

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/056544 2013.03.27

WO 2008/060225 A1, 2008.05.22,

CN 101588890 A, 2009.11.25,

US 2003/0200835 A1, 2003.10.30,

CN 102120281 A, 2011.07.13,

EP 1982781 A1, 2008.10.22,

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2013/144216 EN 2013.10.03

审查员 李倩叶

(73)专利权人 阿尔法拉瓦尔股份有限公司

地址 瑞典隆德

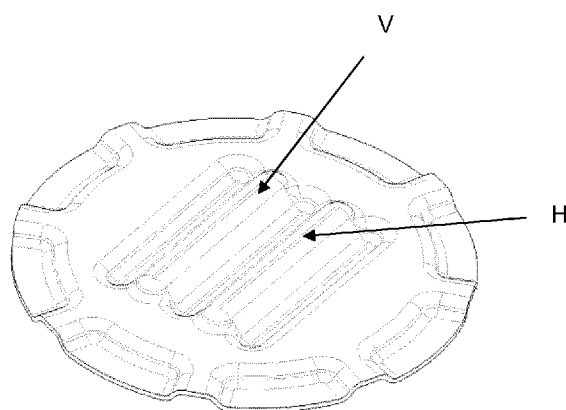
权利要求书2页 说明书29页 附图3页

(54)发明名称

新涂布概念

(57)摘要

本发明涉及包含至少一种硼源和至少一种硅源的共混物的组合物,且所述组合物还包含选自具有耐磨性的粒子、具有表面增强性质的粒子、具有催化性质的粒子或其组合的粒子,其中所述共混物包含以在约3:100-约100:3范围内的硼与硅的重量比的硼和硅,其中硅和硼在所述共混物中以至少25重量%存在,且其中除了不可避免的污染氧之外,所述至少一种硼源和所述至少一种硅源不含氧,且其中所述共混物为粒子的机械共混物且所述粒子具有小于250 μ m的平均粒度。本发明还涉及提供涂布的产品的方法和通过所述方法获得的涂布的产品。



1. 组合物,其包含选自具有耐磨性的粒子、具有表面增强性质的粒子、具有催化性质的粒子或其组合的粒子和包含至少一种硼源粒子的粉末和至少一种硅源粒子的粉末的机械共混物,粉末中的各粒子由硅源制成或由硼源制成且其中所述粒子具有小于250 μm 的平均粒度,且其中:

- 所述机械共混物包含以在3:100-100:3范围内的硼与硅的重量比的硼和硅;
- 硅和硼在所述机械共混物中以至少25重量%存在;
- 除了不可避免量的污染氧之外,所述至少一种硼源和所述至少一种硅源不含氧,且其中所述不可避免量的污染氧小于10重量%;

其中所述组合物还包含母体材料的粉末,其中所述母体材料以基于硅、硼和母体材料的总重量计算小于75重量%的量存在。

2. 权利要求1的组合物,其中所述机械共混物包含硅源,所述硅源选自元素硅、含硅的合金或含硅的化合物中的一种或多种。

3. 权利要求1的组合物,其中所述机械共混物包含硼源,所述硼源选自元素硼、含硼的合金或含硼的化合物中的一种或多种。

4. 权利要求1-3中任一项的组合物,其中所述机械共混物包含所述硼源和所述硅源,所述硼源选自元素硼、碳化硼、硼化镍,且所述硅源选自元素硅、碳化硅、硅化铁。

5. 权利要求1-3中任一项的组合物,其中所述具有耐磨性的粒子为选自基于氧化物、氮化物、碳化物、硼化物或其混合物的粒子的硬粒子。

6. 权利要求1-3中任一项的组合物,其中所述具有耐磨性的粒子选自碳化钨、氮化硼、氮化钛、金刚石、金属复合物、硼化铬中的一种或多种。

7. 权利要求1-3中任一项的组合物,其中所述组合物还包含硬焊合金。

8. 权利要求1-3中任一项的组合物,其中所述组合物还包含选自水、油、凝胶、漆和聚合物的至少一种粘合剂。

9. 权利要求8的组合物,其中所述聚合物选自聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯和蜡。

10. 权利要求8的组合物,其中所述机械共混物分散在所述粘合剂中。

11. 一种涂布的产品,其包括母体材料的基材和权利要求1-10中任一项的组合物,所述母体材料具有高于1100 $^{\circ}\text{C}$ 的固相线温度,其中所述产品的至少一部分具有所述组合物的涂布层。

12. 权利要求11的产品,其中所述母体材料选自铁基合金、镍基合金、铬基合金、钴基合金和铜基合金。

13. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含15-22重量%铬、8-22重量%镍、0-3重量%锰、0-1.5重量%硅、0-8重量%钼和余量的铁。

14. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含大于50重量% Fe、小于13重量% Cr、小于1重量% Mo、小于1重量% Ni和小于3重量% Mn。

15. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含大于10重量% Cr和大于60重量% Ni。

16. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含大于15重量% Cr、大于10重量% Mo和大于50重量% Ni。

17. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含大于10重量% Fe、0.1-30重量% Mo、0.1-30重量% Ni和大于50重量% Co。

18. 权利要求11或12的产品,其中所述母体材料包含大于80重量% Ni。

19. 权利要求11或12的产品,其中所述基材为螺旋管或板。

20. 涂布的产品,其通过将权利要求11-18中任一项的产品加热到硬焊温度并获得具有耐磨性的涂布的产品、具有表面增强性质的涂布的产品、具有催化性质的涂布的产品或其组合来获得。

21. 提供涂布的产品的方法,其包括以下步骤:

- 将权利要求1至10中任一项的组合物施用在至少一个基材上;
- 在炉子中在真空中、在惰性气体中或在还原气氛中将所述施用的至少一个基材加热到低于1250℃的硬焊温度;和
- 冷却所述加热的施用的至少一个基材并获得涂布的产品。

22. 权利要求21的方法,其中所述至少一种硅源与所述至少一种硼源相同。

23. 权利要求21的方法,其中所述硼源和所述硅源为硼化硅。

24. 权利要求21-23中任一项的方法,其中来自所述施用步骤的施用的基材为权利要求11-19中任一项的产品。

25. 权利要求21-23中任一项的方法,其中获得涂布的换热器板、反应器的涂布部件、分离器的涂布部件、滗析器的涂布部件、泵的涂布部件、阀门的涂布部件。

26. 权利要求1-10中任一项的组合物用于提供涂布的产品用途。

27. 权利要求1-10中任一项的组合物用于涂布换热器的部件、涂布分离器的部件、涂布滗析器的部件、涂布泵的部件或涂布阀门的部件用途。

新涂布概念

[0001] 本发明涉及新涂布概念、涂料组合物、提供涂布的产品的方法和用途。

[0002] 背景

[0003] 现今存在将具有高熔融温度的合金连接在一起的不同连接方法。对于高温,指的是高于900℃的熔融温度。一种常用方法是焊接(welding)。焊接是指其中在有或没有另外材料的情况下将基底材料熔融,即经由熔融和再凝固产生铸造产品的方法。另一连接方法是硬焊(brazing)。在硬焊过程期间,将硬焊填料加到基底材料中,且硬焊填料在该过程期间在高于450℃的温度下熔融,即,在低于欲连接的基底材料的液相线温度的温度下形成液体界面。在硬焊时,液体界面应当良好润湿并流动。软焊(soldering)是两种或更多种金属物品通过填料金属(即软焊剂)熔融并流动到接缝中而连接在一起的方法,该软焊剂具有比工件低的熔点。在硬焊中,填料金属在比软焊剂高的温度下熔融,而工件金属不会熔融。在软焊和硬焊之间的差别是基于填料合金的熔融温度。通常将450℃的温度用作在软焊和硬焊之间的试剂界点(delineating point)。

[0004] 在硬焊时,施用硬焊填料以与在欲连接的基底材料之间的间隙或空隙接触。在加热过程期间,硬焊填料熔融并填充欲连接的间隙。在硬焊过程中,有三个主要阶段,其中第一阶段被称作物理阶段。物理阶段包括硬焊填料的润湿和流动。第二阶段通常在给定的连接温度下发生。在该阶段期间,存在固-液相互作用,其伴随着明显的质量传递。在该阶段,马上连接液态填料金属的基底材料体积溶解或与该填料金属反应。同时,来自液相的少量元素渗透到固态基底材料中。组分在连接区域中的该重新分配引起填料金属组成的改变,且有时引起填料金属凝固的发生。与第二阶段重叠的最后阶段的特征在于形成最终接缝微观结构并在接缝的凝固和冷却期间发展。

[0005] 与焊接和硬焊密切相关的方法有扩散硬焊(DFB),也称作瞬时液相连接(Transient Liquid-phase bonding,TLP),或活化扩散连接(Activated Diffusion Bonding,ADB)。有时提到扩散连接,但扩散连接是指扩散硬焊或扩散焊接,且现在将扩散连接视为非标准术语。

[0006] 扩散硬焊(DFB)、瞬时液相连接(TLP)或活化扩散连接(ADB)是通过将金属加热到合适硬焊温度来接合或连接金属的方法,在该硬焊温度下,预置的填料金属将熔融或通过毛细管引力流动或液相将在相互接触的两个表面之间原位形成。在两种情况下,填料金属都扩散到基底材料中,直至接缝的物理和机械性质变得与基底金属的那些性质几乎相同。DFB、TLP或ADB的两个关键方面在于:

[0007] - 液体必须在接缝区域中形成且变得具有活性;和

[0008] - 必须发生填料金属元素向基底材料的深入扩散。

[0009] 获得与在使用DFB、TLP或ADB时获得的接缝接近或相同的接缝、但具有硬焊的优势,例如具有硬焊较大间隙的可能性等的方法是通过使用WO 2002/38327、WO 2008/060225和WO 2008/060226中公开的硬焊技术和硬焊填料。通过使用硬焊填料,即硬焊合金,其具有接近基底材料的组成,但具有加入的熔点抑制剂,例如硅和/或硼和/或磷。通过这样做,在硬焊之后,硬焊接缝将具有接近基底材料的组成,因为硬焊填料具有与基底材料类似的组

成,硬焊填料由于基底材料的溶解而与基底材料共混且熔点抑制剂扩散到基底材料中。

[0010] 对于选择某一连接方法,存在许多理由,诸如成本、生产率、安全性、速度和所连接产品的性质。密切有关的E-模量将减小在对具有较高E-模量的材料加载荷时该材料中的高应力的危险。当热膨胀系数类似时,结果将减小热诱发的应力。当电化学电位类似时,结果将减小腐蚀的危险。

[0011] 在连接基底金属时,填料即合金的使用是一项复杂的工艺。该填料必须以可在加热之前施用到基底金属的形式。通常填料为通过雾化合适地生成的粒子,但填料也可以通过“熔融纺丝”,即迅速凝固(RS)生成的箔片的形式。关于RS,仅有有限的组合物可以通过RS生成。可制造成粒子即粉末的组合物数目更大,且粉末的常规制造是通过雾化进行。当填料以粉末形式时,它们常与粘合剂组合以形成糊浆,该糊浆可以任何合适的方式施用到基底金属。制造箔片或制造合金粉末是复杂的工艺且因此成本高。当使用粉末时,粉末以如上所述的糊浆形式合适地施用,这将为该工艺增加一个额外步骤,因为必须将糊浆与粘合剂及其他组分共混,这对糊浆的性质有益。对于两种工艺,进行了大量的研究以在熔融和连接之前得到填料的恰当形式、性质、形状和组成。

[0012] 发明

[0013] 本发明的一个目的在于减少在涂布母体材料的基材时的工艺步骤。另一目的在于简化母体材料的涂布且因此降低成本。

[0014] 如果可能的话,在选择硬焊填料涂布材料时,接近母体材料的组成是有益的,因为母体材料是出于产物用途而选择的。如果有可能且成本没有限制的话,最好对于各种母体材料研发一种硬焊填料涂料。因此,本发明的另一目的在于减小所需要的硬焊填料涂料的数目。

[0015] 因此,本发明通过具有新颖性和创造性的涂布概念提供对于这些技术问题和目的的解决方案。第一方面涉及包含至少一种硼源和至少一种硅源的机械共混物的涂料组合物,且所述涂料组合物还包含诸如具有耐磨性的粒子、或具有表面增强性质的粒子、或具有催化性质的粒子或其组合的粒子,其中所述共混物包含以在约3:100-约100:3范围内的硼与硅的重量比的硼和硅,其中硅和硼在所述共混物中以至少25重量%存在,且其中除了不可避免量的污染氧之外,所述至少一种硼源和所述至少一种硅源不含氧,且其中所述共混物为粒子的机械共混物且所述粒子具有小于250 μ m的平均粒度。

[0016] 涂料组合物在本发明的意义上是指适合涂布基材的材料。所述涂料组合物为涂布的基材增加性质。性质的实例有耐磨性、表面增强性质、催化性质或其组合。性质的增加通过包含粒子和至少一种硼源与至少一种硅源的机械共混物的组合物实现。

[0017] 粉末的机械共混物是指两种或更多种组分的机械混合。粉末的机械共混物为来自不同来源的粒子,每种粒子为硼源或硅源。

[0018] 具有增加基材表面的性质的粒子的粒子例如为具有耐磨性的粒子、或具有表面增强性质的粒子、或具有催化性质的粒子或其组合。

[0019] 本发明的涂料组合物的优势在于其提供获得涂布的基材的可能性。在所述基材上获得的涂布材料为与所述基材的材料类似的材料,不同之处在于涂布的层含有另外量的共混物和涂布粒子的元素。通过允许形成涂布的材料,其中所述涂布的材料部分地来源于所述基材的母体材料,可至少降低腐蚀危险。

[0020] 基材是指可获得产品的部件,所述部件可例如但不限于厚部件,诸如分离器或分离器;或薄部件,诸如板或螺旋管。所述基材可为将要涂布的任何部件。基材也可作为工件。所述基材由母体材料即欲涂布的材料制成。所述母体材料是指母体材料或母体合金,所述母体材料或母体合金适合涂布。母体材料的实例可在表1中见到,本发明不限于在表1中的实例。

[0021] 母体材料为金属或合金。合金定义为两种或更多种元素的紧密缔合物或化合物,该合金具有显著程度的全部或大多数通常描述为金属的那些特性。合金是化合物,而不是纯粹的混合物。金属是具有金属性质的元素。

[0022] 硼被归为非金属且不是金属。硅为四价非金属且不是金属。硅和硼在它们与金属元素一起处于化合物中时可为合金。

[0023] 化合物为两种或更多种元素的组合。玻璃、钢铁、氧化铁为其中每个原子都被所有的邻近原子吸引以产生均匀或非常接近均匀的固体的化合物,所述物体明显不是纯粹的机械混合物,诸如硅酸盐、聚合物的具有变化或不确定组成的化学化合物为化学组合的,但是组成变化的化合物。

[0024] 在不受任何具体理论限制的情况下,本发明人相信硼的存在提供了润湿性且提供了熔点的降低,且硅提供熔点的降低。

[0025] 硼源是指元素硼(B)、含硼的合金或化合物。

[0026] 硅源是指元素硅(Si)、含硅的合金或化合物。

[0027] 污染氧是指不可避免量的氧,其例如包含在工业级等的硅源或硼源中,且该量在所述硼源中可高达5重量%氧且在所述硅源中可高达5重量%。所述污染氧可高达10重量%。

[0028] 根据一个实施例,所述硅源选自元素硅、含硅的合金或含硅的化合物中的一种或多种。

[0029] 根据另一实施例,所述硼源可选自元素硼、含硼的合金或含硼的化合物中的一种或多种。

[0030] 根据另一实施例,所述硼源选自元素硼、碳化硼、硼化镍、硼化硅且所述硅源选自元素硅、碳化硅、硼化硅和硅化铁。

[0031] 根据另一实施例,所述至少一种硼源可选自元素硼、 B_4C 、 B_4Si 、 B_3Si 、 NiB 和 FeB ,且所述至少一种硅源可选自元素硅、 $FeSi$ 、 SiC 和 B_4Si 、 B_3Si 。

[0032] 根据另一实施例,所述粒子具有小于 $250\mu m$ 的粒度。根据另一实施例,所述粒度小于 $160\mu m$ 。根据另一实施例,所述粒度小于 $100\mu m$ 。根据另一实施例,所述粒度小于 $50\mu m$ 。

[0033] 根据另一实施例,硅和硼在所述共混物中以至少25重量%存在,优选硅和硼在所述共混物中以至少35重量%存在,更优选硅和硼在所述共混物中以至少40重量%存在,最优选硅和硼在所述共混物中以至少45重量%存在。

[0034] 根据另一实施例,硅和硼在所述共混物中以至少50重量%存在,优选硅和硼在所述共混物中以至少60重量%存在,更优选硅和硼在所述共混物中以至少70重量%存在,最优选硅和硼在所述共混物中以至少80重量%存在。

[0035] 在所述共混物中的硅和硼的量取决于硅和硼的纯度,而且取决于在所述共混物中包含的硅源或硼源的类型。例如,如果所述硅源为 $Fe-Si$,则 Fe 较重且硅和硼的量将较低。在下表中,有几个实例。

[0036] 表1

共混物	B 或 Si	B ₄ C, Fe-B, Fe-Si, Ni-B	Si	B	总重 量	B + Si 的重 量	B + Si 的量 [wt%]
[0037] Si/B ₄ C	10.0	2.6		2.0	12.6	12.0	95.2
Si/Fe-B	10.1	12.5		2.0	22.6	12.1	53.5
B/Fe-Si	2.0	30.2	10.1		32.6	12.1	37.6
Si/Ni-B	10.1	13.0		2.0	23.1	12.1	52.4

[0038] 根据另一实施例,所述共混物具有在约5:100-约2:1范围内的硼与硅的重量比。

[0039] 根据另一实施例,所述共混物具有在约5:100-约2:1范围内的硼与硅的重量比。

[0040] 根据另一实施例,所述共混物具有在约1:10-约7:10范围内的硼与硅的重量比。

[0041] 根据另一实施例,所述共混物具有在约15:100-约4:10范围内的硼与硅的重量比。

[0042] 根据一个实施例,所述具有耐磨性的粒子为选自基于氧化物、氮化物、碳化物、硼化物或其混合物的粒子的硬粒子。

[0043] 根据另一实施例,所述具有表面增强性质的粒子例如为沸石。

[0044] 根据另一实施例,所述具有催化性质的粒子例如为氧化钛、氧化镁、氧化锌等。

[0045] 根据另一实施例,所述具有耐磨性的粒子为碳化钨、(立方)氮化硼、氮化钛、金刚石、金属复合物、硼化铬中的一种或多种。所述粒子用例如镍的金属预敷镀。

[0046] 根据另一实施例,所述涂料组合物还包含母体材料的粉末,其中所述母体材料以基于硅、硼和母体材料的总重量计算小于75重量%的量存在。

[0047] 根据另一实施例,所述涂料组合物还包含硬焊合金。

[0048] 根据另一实施例,所述涂料组合物还包含选自溶剂、水、油、凝胶、漆(lacquer)、清漆(vernish)、聚合物、蜡或其组合的至少一种粘合剂。

[0049] 例如,所述粘合剂可选自聚酯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类聚合物、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、蜡。

[0050] 根据另一实施例,所述粘合剂可为聚酯、蜡或其组合。

[0051] 根据另一实施例,所述涂料组合物为漆料(paint),或所述涂料组合物为糊浆,或所述涂料组合物为分散体。

[0052] 根据另一实施例,所述粘合剂为凝胶,且所述涂料组合物为糊浆。

[0053] 在所述涂料组合物为糊浆时的一个优势在于所述糊浆可容易地施用到所述基材上的所选区域上。

[0054] 根据另一实施例,所述粘合剂为漆或清漆,且所述涂料组合物为漆料。

[0055] 涂料组合物为漆料的一个优势在于所述漆料可容易地分布在所述基材的表面上并附着在所述表面上,且因此可在例如运输、压制、切割等期间处理。

[0056] 根据另一实施例,所述粘合剂选自聚酯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类聚合物、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、蜡或其组合,且所述涂料组合物为漆料或所述涂料组合物为糊浆。

[0057] 根据另一实施例,所述粘合剂选自聚酯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类聚合物、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、蜡或其组合,且所述涂料组合物为漆料。

[0058] 根据另一实施例,所述粘合剂选自聚酯、聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸类聚合物、(甲基)丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、蜡或其组合,且所述涂料组合物为糊浆。

[0059] 根据另一实施例,所述共混物分散在所述粘合剂中。

[0060] 根据另一实施例,所述涂料组合物为分散体。

[0061] 在所述涂料组合物为分散体时的一个优势在于所述粘合剂可在所述分散体施用后在所述基材的表面上之后容易地蒸发掉。另一优势在于较少的另外碳结合到所述涂层中。

[0062] 本发明的第二方面涉及包括母体材料的基材的产品,所述母体材料具有高于1100℃的固相线温度,且所述产品还包含根据第一方面的实施例的涂料组合物,所述产品的至少一部分具有所述涂料组合物的表面层。不同母体材料的实例列在表2中,本发明的母体材料不限于所列的材料。

[0063] 表2

[0064]

母体材料	近似的固相线温度 [°C]	近似的液相线温度 [°C]
Nickel 200/201	1435	1445
Nicrofer 5923hMo	1310	1360
Hastelloy ® C-2000 ® Alloy	1328	1358
Hastelloy B3	1370	1418
Alloy C22	1357	1399
Inconel 625	1290	1350
Alloy C276	1325	1370
Nicrofer 3033	1330	1370
Nicrofer 3127HMo	1350	1370
AL6XN	1320	1400
254SMO	1325	1400
Monel 400	1299	1348
软钢	1505	1535
316 型不锈钢	1390	1440
304 型不锈钢	1399	1421

[0065] 视根据本发明使用的母体材料而定,存在具有不同固相线温度的不同的优选母体材料,所述固相线温度为材料在其下凝固的温度点。所述母体材料的固相线温度可高于1100℃。

[0066] 根据另一实施例,所述母体材料具有高于1220℃的固相线温度。根据另一实施例,所述母体材料具有高于1250℃的固相线温度。根据另一实施例,所述母体材料具有高于1300℃的固相线温度。

[0067] 根据一个实施例,所述母体材料选自铁基合金、镍基合金、铬基合金、钴基合金和

铜基合金。

[0068] 根据另一实施例,所述母体材料包含约15-约22重量%铬、约8-约22重量%镍、约0-约3重量%锰、约0-约1.5重量%硅、约0-约8重量%钼和余量的铁。

[0069] 根据另一实施例,所述母体材料包含约80重量% Ni。

[0070] 根据另一实施例,所述母体材料包含大于50重量% Fe、小于13重量% Cr、小于1重量% Mo、小于1重量% Ni和小于3重量% Mn。

[0071] 根据另一实施例,所述母体材料包含大于10重量% Cr和大于60重量% Ni。

[0072] 根据另一实施例,所述母体材料包含大于15重量% Cr、大于10重量% Mo和大于50重量% Ni。

[0073] 根据另一实施例,所述母体材料包含大于10重量% Fe、0.1-30重量% Mo、0.1-30重量% Ni和大于50重量% Co。

[0074] 根据另一实施例,所述基材可为螺旋管、板、部件、薄板。

[0075] 第三方面涉及通过将根据第二方面的实施例的产品加热到硬焊温度获得的涂布的产品。

[0076] 根据一个实施例,所述涂布的产品为涂布的换热器板、涂布的反应器板、反应器的涂布部件、分离器的涂布部件、滗析器的涂布部件、泵的涂布部件、阀门的涂布部件。

[0077] 第四方面涉及提供母体材料的至少一个基材的涂布的产品的方法,其包括:

[0078] 步骤(i) 将至少一种硅源和至少一种硼源与选自具有耐磨性的粒子、具有表面增强性质的粒子、具有催化性质的粒子或其组合的粒子一起施用在至少一个基材上;

[0079] 步骤(ii) 在炉子中在真空中、在惰性气体中、在还原气氛中或其组合将所述施用的至少一个基材加热到低于1250℃的硬焊温度;和

[0080] 步骤(iii) 冷却所述加热的施用的至少一个基材并获得涂布的产品。

[0081] 根据一个实施例,所述方法可包括施用至少一种硅源和至少一种硼源的机械共混物。

[0082] 根据一个实施例,所述方法可包括,所述至少一种硅源与所述至少一种硼源相同,优选所述硼源和所述硅源为硼化硅。

[0083] 根据一个实施例,所述方法可包括,所述至少一种硅源可作为一层施用在所述基材上,且所述至少一种硼源可作为另一层施用在所述基材上。

[0084] 根据一个实施例,所述方法可包括,所述至少一种硼源可作为第一层施用所述基材上,且所述至少一种硅源可作为第二层施用在所述基材上的所述第一层之上。

[0085] 根据一个实施例,所述方法包括,在步骤(i)中,涂料组合物根据第一方面的实施例。

[0086] 根据另一实施例,所述方法包括,在步骤(i)中,所述获得的产品根据第二方面的实施例。

[0087] 根据另一实施例,所述方法包括,在步骤(iii)中,所述获得的产品根据第三方面。

[0088] 根据一个实施例,将所述获得的产品在低于1250℃的温度下加热。根据本发明的另一供选例,可将所述产品在低于1200℃的温度下加热。根据本发明的另一供选例,可将所述产品在高于1100℃的温度下加热。根据本发明的另一供选例,可将所述产品在约1100℃-约1250℃范围内加热。

[0089] 所述表面层可作为所述涂料组合物的粉末施用或通过诸如物理气相沉积 (PVD) 或化学气相沉积 (CVD) 的方法施用。物理气相沉积 (PVD) 为多种真空沉积, 且是一个统称, 用以描述通过冷凝蒸发形式的所要成膜材料到各种工件表面, 例如到半导体晶片上而沉积薄膜的多种方法中的任一种。所述施用方法包括纯粹的物理过程, 诸如高温真空蒸发及随后的冷凝, 或等离子体溅射轰击, 而不包括如在化学气相沉积中的在欲涂布的表面处的化学反应。化学气相沉积 (CVD) 是用以生成高纯度高性能固体材料的化学方法。该方法例如用于半导体工业中以生成薄膜。在典型的 CVD 方法中, 将晶片, 即基材, 暴露于一种或多种挥发性前体, 该挥发性前体在基材表面上反应和/或分解以生成所要的沉积物。常常还生成挥发性副产物, 该挥发性副产物通过使气体流经反应室而除去。

[0090] 所述方法还可包括, 所述获得的涂布产品选自换热器、板式反应器、反应器的部件、分离器的部件、滗析器的部件、泵的部件、阀门的部件等。

[0091] 第五方面涉及涂料组合物用于提供涂布的产品用途。

[0092] 第六方面涉及涂料组合物用于涂布换热器的部件或板、涂布板式反应器、涂布反应器的部件、涂布分离器的部件、涂布滗析器的部件、涂布的用途。

[0093] 其他实施概念和供选例由权利要求书限定。

[0094] 在下文中, 将通过使用图 1-6 解释本发明。这些图用于证明本发明, 而不是想要限制其范围。

[0095] 附图简述

[0096] 图 1 显示在实施例中使用的圆形压板。

[0097] 图 2 显示对图 1 的估计方法, 其基于硬焊试验样品的横截面。

[0098] 图 3 显示其中测量宽度作为施用量 ($\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的图形, 具有趋势线。

[0099] 图 4 显示其中基于测量宽度计算的硬焊接缝的填充面积作为施用量 ($\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的另一图形, 具有趋势线。

[0100] 图 5 显示其中拉伸试验样品 (其中接缝比板材料坚固或与板材料一样坚固) 的百分比作为共混物的施用量 ($\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的另一图形。

[0101] 图 6 显示在连接之后样品之一的图片。

[0102] 附图详述

[0103] 图 1 显示圆形压板, 其直径为 42mm 且厚度为 0.4mm, 用 316L 型不锈钢制成。该压板具有各自约 20mm 长的两个压梁 V 和 H。梁 V 或 v 代表左梁, 且梁 H 或 h 代表右梁, 且 v 和 h 在实施例 5 和 9 中使用。

[0104] 图 2 显示对图 1 的估计方法 (approximation 1), 其基于硬焊试验样品的横截面。在图 2 中的横截面显示在图 2 的顶部的压梁。在图 2 的底部为平坦、较早施用的板。在该梁与该平坦表面之间的毛细管中, 产生接缝。为了估计在该接缝中产生的硬焊合金的量, 进行以下近似和计算。据估计在该接缝的中心处的体积可以忽略。因此, 对于具有 1.21mm 或更小的宽度即宽度 B 的接缝, 所产生的硬焊合金的体积设定为零。在该梁的外侧, 即 $(X-B)/2$, 形成的硬焊合金已经聚积。因此, 以熔融形式的硬焊合金已经通过毛细管力主要从邻近区域运输到接缝区域, 形成三角形的硬焊合金体积。

[0105] 根据图 2, 可以通过估计在接缝的中心的各侧上形成两个三角形来计算面积。在该三角形中的角测量为约 28° 。总测量宽度称作 X 且中心宽度称作 B。这两个三角形的总面积

(A) 因此为 $A = 2 \times ((X-B)/2) \times ((X-B)/2) \times \tan(\alpha))/2$, 即, 对于图2, $A = 2 \times ((X-1.21)/2) \times ((X-1.21)/2) \times \tan(28))/2$ 。流到缝隙的硬焊合金的总产生体积将是该面积乘以这两个梁的长度。所形成的硬焊合金中的一些没有流向缝隙, 而是留在表面上。

[0106] 图3显示其中测量宽度作为施用量 ($\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的图形, 具有趋势线。角焊缝试验 (fillet test) 的结果示于实施例5的表8和表9中且示于图3中。图3的趋势线基于 $Y = K \times X + L$ 。测量宽度和估计面积的结果图示在图3的图形中。施用量 (参见表8和表9) 为 $0.06\text{g}/3500\text{mm}^2 - 0.96\text{g}/3500\text{mm}^2$, 其对应于约 $0.017\text{mg}/\text{mm}^2 - 0.274\text{mg}/\text{mm}^2$, 将与在实施例2中使用的约 $1.3 - 5.1\text{mg}$ 共混物/ mm^2 相比较。

[0107] 测量共混物的趋势线 $Y = K \times X + L$, Y 为接缝宽度, K 为线的斜率, X 为共混物的施用量且 L 为常数, 参见图3。因此, 硬焊接缝的宽度:

[0108] Y (对于A3.3的宽度) $= 1.554 + 9.922 \times (\text{共混物A3.3的施用量})$

[0109] Y (对于B2的宽度) $= 0.626 + 10.807 \times (\text{共混物B2的施用量})$

[0110] Y (对于C1的宽度) $= 0.537 + 8.342 \times (\text{共混物C1的施用量})$

[0111] Y (对于F0的宽度) $= 0.632 + 7.456 \times (\text{共混物F0的施用量})$ 。

[0112] 如从图3中观察到, 在共混物A3.3、B2、C1、D0.5、E0.3和F0当中共混物A3.3在接缝中给出作为共混物的施用量的函数的最高硬焊合金量。样品F0在低于 $0.20\text{g}/3500\text{mm}^2$ 时没有给出任何实质性接缝。

[0113] 图4显示其中基于测量宽度计算的硬焊接缝的填充面积作为施用量 ($\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的另一图形, 具有趋势线。测量共混物的趋势线 $Y = K \times X - L$, Y 为面积, K 为线的斜率 (inclination), X 为共混物的施用量且 L 为常数, 参见图4。

[0114] Y (对于A3.3的面积) $= 4.361 \times (\text{共混物A3.3的施用量}) - 0.161$

[0115] Y (对于B2的面积) $= 3.372 \times (\text{共混物B2的施用量}) - 0.318$

[0116] Y (对于C1的面积) $= 2.549 \times (\text{共混物C1的施用量}) - 0.321$

[0117] Y (对于F0的面积) $= 0.569 \times (\text{共混物F0的施用量}) - 0.093$ 。

[0118] 基于在图4中的图形, 例如对于 $0.18\text{g}/3500\text{mm}^2$ 的量, 排除样品F0 (由于“没有”硬焊接缝) 和样品D0.5 (由于数据太少), 对于所产生体积的粗略估计对于样品给出在两个梁之间的接缝中产生的硬焊合金的体积的值, 参见下文。

[0119] 体积 (A3.3) $= 0.63 \times \text{长度}40 (20 \times 2) = 25.2\text{mm}^3$

[0120] 体积 (B2) $= 0.30 \times \text{长度}40 (20 \times 2) = 12.0\text{mm}^3$

[0121] 体积 (C1) $= 0.12 \times \text{长度}40 (20 \times 2) = 4.8\text{mm}^3$

[0122] 体积 (E0.3) $= 0.10 \times \text{长度}40 (20 \times 2) = 4.0\text{mm}^3$ 。

[0123] 图5显示其中拉伸试验样品 (其中接缝比板材料坚固或与板材料一样坚固) 的成功率的% (百分比) 作为共混物的施用量 (即, $\text{g}/3500\text{mm}^2$) 的函数的另一图形。当板比接缝坚固时, 引起接缝破裂, 将结果设定为零。对于接缝比板材料坚固的样品, 结果的差别没有统计显著性。

[0124] 图6的图片中, 显示在连接之后的样品之一。该图片显示在这两试件之间存在形成的接缝。该连接的样品来自实施例10。

[0125] 通过以下实施例更详细地解释本发明且这些实施例是用于说明本发明, 而不是想

要限制本发明的范围。

实施例

[0126] 进行这些实施例中的试验以研究硅Si在施用在基底金属的试验样品的表面上时是否能够产生硬焊合金。并且,因为硼可降低硬焊合金的熔点,所以加入不同量的硼B。硼还可改变硬焊合金的润湿行为。还研究了所试验共混物的性质。在这些实施例中,重量%为重量百分比且原子%为原子百分比。

[0127] 如果没有陈述其他情况,则对于所有试验,在将硅和硼的共混物的样品加到试验样品中之前,母体金属的试验样品都通过盘洗(dish washing)且用丙酮来清洁。

[0128] 实施例1:制备欲试验的硅和硼的共混物

[0129] C1号试验样品通过在来自Busch & Holm的Varimixer BEAR中共混118.0g结晶硅粉(粒径325目,99.5%(基于金属),7440-21-3,来自Alfa Aesar-Johnsson Matthey Company)与13.06g结晶硼粉(粒径325目,98%,7440-42-8,来自Alfa Aesar-Johnsson Matthey Company)和77.0g Nicrobraz S-30粘合剂(来自Wall Colmonoy)以生成208g糊浆来制备,参见样品C1。所有试验样品都遵循与试验样品C1相同的程序生成。共混物汇总于表3中。

[0130] 表3

样品编号	硼 [g]	硅 [g]	S-30 粘合剂 [g]	总重量 [g]
F0	0.00	124.7	73.3	198
E0.3	4.30	123.9	72.1	200
D0.5	6.41	121.2	75.0	203
C1	13.06	118.0	77.0	208
B2	24.88	104.5	72.81	202
A3.3	11.46	22.9	19.3	54.0

[0132] 样品G15、H100、I66和J以与样品F0、E0.3、D0.5、C1、B2和A3.3相同的方式制备,例外之处在于使用另一粘合剂,该粘合剂为来自Wall Colmonoy的Nicrobraz S-20。试验样品汇总于表4中。

[0133] 表4

样品编号	硼 [g]	硅 [g]	S-20 粘合剂 [g]	总重量 [g]
G15	0.37	2.24	3.1	5.7
H100	4.19	0	5.3	9.5
I66	1.80	2.70	5.5	10.0
J	2.03	2.02	5.0	9.0

[0135] 还对样品进行计算以显示比率、重量%和原子%,这些示于表5中。

[0136] 表5

[0137]

共混物 样品 编号	比率 [wt/wt]		量 [重量%]		量 [原子%]	
	硼	硅	硼	硅	硼	硅
F0	0	100	0	100	0	100
E0.3	3	100	3	97	8	92
D0.5	5	100	5	95	12	88
C1	10	100	9	91	21	79
B2	19	100	16	84	33	67
A3.3	33	100	25	75	46	54
G15	17	100	14	86	30	70
H100	100	0	100	0	100	0
I66	66	100	40	60	63	37
J	100	100	50	50	72	28

[0138] 测量在S-20和S-30粘合剂中的粘合剂(聚合物和溶剂)含量

[0139] 还试验了在凝胶内“干”材料的含量。将S-20和S-30的样品称重且此后将其放置在处于98℃的烘箱中历时18小时。在将样品从烘箱中取出之后,将它们再次称重。结果可在表6中见到。

[0140] 表6

[0141]

样品	之前 [g]	之后 [g]	聚合物分数 [wt%]
S-20	199.64	2.88	1.44
S-30	108.38	2.68	2.47

[0142] 实施例2:硬焊试验

[0143] 当试验现有技术的硬焊填料的流动和润湿特性时,所施用的硬焊填料的重量为2.0g,其对应于0.2g硅。因为待试验硅和硼的共混物,所以在试验组合物中使用类似量的硅和硼。该硬焊填料含有10重量%硅,因此在试验样品上使用0.2g硅和硼的共混物。试验样品为具有83mm的直径和0.8mm的厚度的圆形试件且这些试件用316L型不锈钢制成。因为“所形成的硬焊合金”必须首先由母体金属和Si及B产生,因此并未预期0.2g共混物(Si和B)将对应于2g硬焊合金。因此,还试验了更高的量,即0.4g。针对流动能力测试了“所形成的硬焊合金”的行为,如果“所形成的硬焊合金”不会流动,则硅和硼将仅扩散到基底金属中,或者甚至未使基底金属熔融?将所有样品在真空炉中在1210℃下硬焊1小时。使用双重试验。意味着,两种重量0.2g和0.4g、双份试验样品及六种不同的共混物,即F0、E0.3、D0.5、C1、B2和A3.3,加起来是 $2 \times 2 \times 6 = 24$ 个样品。将共混物施用在具有约10-14mm的直径的圆形区域上,即78-154mm²的表面或约1.3-5.1mg共混物/mm²。

[0144] 结果:

[0145] 明显观察到,基底金属的试件已经熔融且产生某一类型的熔体。还观察到,熔体在一些方面表现为具有流动性的硬焊合金。在没有测量润湿的尺寸的情况下,很明显在共混

物中的增加分数的硼产生更好的润湿。然而,还看出,对于大多数样品,覆盖区域的全部厚度已经熔融,从而在试件的中间产生孔。对于“0.2g样品”,12个试件中的5个试件具有孔,且对于“0.4g试件”,12个试件中的10个试件具有孔。

[0146] 因此一个结论是不可能自硬焊填料糊浆等改变和用“比较等效量”的硅和硼的共混物施用点或线,因为如果试验样品较薄,在这种情况下,0.8mm,则硅和硼的共混物将在基底金属中熔融出孔。如果使用较厚的试验样品,则看来没有孔,但在基底金属中可能产生“凹槽”。这可通过将作为例如粉末的母体金属加到硅和硼的共混物中来预防或改善。如果仅施用硅,即样品F0,结果看来比其中施用硅和硼两者的其他样品具有较小的流动和润湿性质。

[0147] 实施例3:新施用程序

[0148] 在该实施例中,准备试板以同时用于所有角焊缝试验、腐蚀试验和拉伸试验。根据实施例2得出结论,在薄壁板上以点或线施用硅和硼的共混物会是危险的。因此,研究新试验样品,即新试验板对于角焊缝试验 (fillet test)、腐蚀试验和拉伸试验施用不同的Si和B的共混物。

[0149] 因此,这些新试验样品为用316L型不锈钢制成的板。板的尺寸为宽100mm、长180-200mm且厚度为0.4mm。所有板在施用Si和B的共混物之前都通过盘洗并用丙酮来清洁。测量重量。在各板上,掩蔽在一个短侧上的35mm区段。

[0150] 所使用的不同共混物为A3.3、B2、C1、D0.5、E0.3、F0、G15、H100和I66,全部具有所加入的粘合剂S-30。将板用共混物在未掩蔽的表面区域上“涂漆”,该表面区域具有100mm x 35mm的尺寸。在室温下干燥大于12小时之后,除去掩蔽带并测量各板的板重量。在下表7中提供的重量为在 $100\text{mm} \times 35\text{mm} = 3500\text{mm}^2 = 35\text{cm}^2$ 的面积上共混物的总量的重量。

[0151] 表7

样品编号	比率 B:Si [wt/wt]	共混物+干燥的 粘合剂的重量 [g]	没有粘合剂的共混 物 Si + B 的重量 [g]	共混物的重量 /面积 [mg/cm ²]
A3.3	33 : 100	0.0983	0.0959	2.74
B2	19 : 100	0.0989	0.0965	2.76
C1	10 : 100	0.1309	0.1277	3.65
D0.5	5 : 100	0.1196	0.1166	3.33
E0.3	3 : 100	0.0995	0.0970	2.77
H100	100 : 0	0.1100	0.1073	3.07
I66	66 : 100	0.0900	0.0878	2.51

[0153] 实施例4:样品的腐蚀-弯曲试验

[0154] 将来自实施例3的试验板切割成35mm宽的条带,在各条带上产生35mm x 35mm的施用表面区域。将圆形压板放置到这些条带的表面区域上。该圆形压板示于图1中。该压板具有直径42mm且厚度0.4mm的尺寸且由316L型不锈钢制成。将试验样品在1210℃下硬焊1小时。将准备用于腐蚀试验的试样用共混物样品A3.3、B2、C1、D0.5、E0.3、H100、I66和J施用,参见表5。

[0155] 试样根据腐蚀试验方法ASTM A262“检测在奥氏体不锈钢中对颗粒间攻击的敏感度的标准操作规程(Standard Practices for Detecting Susceptibility to inter-granular Attack in Austenitic Stainless Steels)”试验。从该试验方法中选择“操作规程E-铜-硫酸铜-硫酸,用于检测对在奥氏体不锈钢中的颗粒间攻击的敏感度的试验(Practice E-Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid. Test for Detecting Susceptibility to Inter-granular Attack in Austenitic Stainless Steel)”。选择该腐蚀试验的原因在于怀疑硼可能与钢铁中的铬主要在晶界中反应,产生硼化铬,这增加颗粒间腐蚀攻击的危险。将试样放置在沸腾的16%硫酸以及硫酸铜中20小时,这在该标准中称为“操作规程”且此后根据在该标准中的第30章进行弯曲试验。

[0156] 腐蚀试验的结果和试验样品的截取

[0157] 根据在第30.1章中的腐蚀试验方法将试件弯曲试验。在弯曲表面的视觉研究中样品中没有一个给出颗粒间攻击的迹象。在ASTM研究之后,将弯曲的试样切割、打磨并抛光且将横截面在光学显微镜下且以EDS,即能量散射光谱学研究。结果汇总于表8中。

[0158] 表8

样品编号	在根据 ASTM 试验弯曲时 对表面腐蚀裂纹的视觉研究	横截的腐蚀试验样品和弯曲试验的试验样品的冶金 实验结果。 SEM-EDS 结果
A3.3	没有裂纹	没有腐蚀 最大约 8 μ m 的表面层具有少许裂纹。具有裂纹的相 具有高 Cr 和 B 含量。最可能归因于 Cr-B 析出物。
B2	没有裂纹	没有腐蚀 最大约 8 μ m 的表面层具有少许裂纹。具有裂纹的相 具有高 Cr 和 B 含量。最可能是硼化铬相。
C1	没有裂纹	没有腐蚀或裂纹
D0.5	没有裂纹	没有腐蚀或裂纹
E0.3	没有裂纹	没有腐蚀 最大约 60 μ m 的表面层具有少许裂纹。具有裂纹的 相具有通常小于 5 重量%的高 Si 含量。
H100	没有裂纹	腐蚀的表面和接头
I66	没有裂纹	没有腐蚀 最大约 12 μ m 的表面层具有少许裂纹。具有裂纹的 相具有高 Cr 和 B 含量。最可能是硼化铬相。
J	没有裂纹	没有腐蚀 最大约 20 μ m 的表面层具有少许裂纹。具有裂纹的 相具有高 Cr 和 B 含量。最可能是硼化铬相。

[0159] 评述:

[0161] 显然,当加入大量的硼时,对于样品H100、J、I66,在表面上形成脆性层。该层可能归因于随硼的量而增加的高浓度的硼化铬析出物。在H100样品中没有见到脆性层,最可能归因于在表面上的腐蚀。因为硼化铬的量随着硼的量增加而增加,还必须考虑到腐蚀性质可能减小。这将解释样品H100为何会在腐蚀试验中受到攻击。硼的“负面”作用可通过使用较厚的基材和/或较久的扩散时间来减小。因此可以通过使硼扩散到母体金属中而“稀释”硼。对于较小量的硼,样品A3.3和B2,形成较薄的脆性表面层。可以看出,对于少量的硼,样

品E0.3,形成相当厚的脆性表面层,其高硅含量通常大于5重量%硅。该层具有与对于A3.3、B2、H100、I66和J的脆性表面不同的特性。硅的“负面”作用可通过使用较厚的基底金属和/或较久的扩散时间而减小。随后可以“稀释”基底金属中的硅。

[0162] 实施例5:样品的角焊缝试验

[0163] 将来自实施例3的试验板切割成35mm宽的条带,在各条带上产生35mm x 35mm的施用表面区域。将圆形压板放置到这些条带的表面区域上。圆形压板示于图1中。该压板具有直径42mm和厚度0.4mm的尺寸且由316L型不锈钢制成。该压板具有各自约20mm长的两个压梁。将样品在约1200℃下硬焊约1小时。

[0164] 来自该角焊缝试验的结果显示了在接缝区域中所见的硬焊合金的宽度,该接缝区域在平坦表面区域和与图1中见到的试验样品中的压梁的触点之间产生。在加热之前将共混物施用到平坦表面区域上。参见图2,通过将角焊缝横截面区域近似成在接缝中心的各侧上形成的两个三角形来估计硬焊合金的量。在中间部分,没有或仅有非常少量的另外形成的“硬焊合金”。这两个三角形的面积可通过测量高度(h)和基底(b)来计算。因为存在两个三角形,所以这两个三角形的总面积总计为(h) x (b)。该计算的问题在于高度难以测量。因此,我们使用以下方程式来计算这两个三角形面积:

[0165]
$$A = ((X-B)/2) \times ((X-B)/2) \times \tan \alpha$$

[0166] A为这两个三角形的总面积,X为所形成接缝的总宽度,B为所形成接缝的部分,其中在接缝中心所形成硬焊合金的体积可以忽略。因此,各三角形的底为(X-B)/2。高通过测量角度 α 来计算,该角度 α 为在压梁和底板的切线之间的角度。

[0167] 为了计算已经流到缝隙的所形成硬焊合金的总产生体积的体积,将这两个梁的长度,即各个梁为20mm,乘以A。

[0168] 两个三角形的面积为在硬焊之后在表9和表10中的估计面积。该体积为在一个梁上所形成的硬焊合金的体积。来自角焊缝试验的结果示于表9和表10中且示于图3中。在表9中和在表10中,v和h代表v = 左梁且h = 右梁。

[0169] 表9

[0170]

样品编号	施用的粘合剂 Si + B [g]	宽度 [mm]	在硬焊之后的 估计面积 [mm ²]	体积 [mm ³]
A3.3x-1v	0.06	2.69	0.29	5.8
A3.3x-1h	0.06	2.58	0.25	5.0
A3.3-1v	0.10	2.23	0.14	2.8
A3.3-1h	0.10	2.31	0.16	3.2
A3.3-2v	0.14	3.38	0.63	12.6
A3.3-2h	0.14	3.19	0.52	10.4
A3.3-3v	0.09	1.92	0.07	1.4

A3.3-3h	0.09	1.85	0.05	1.0
B2X-1v	0.18	2.12	0.11	2.2
B2X-1h	0.18	2.50	0.22	4.4
B2X-2v	0.15	2.31	0.16	3.2
B2X-2h	0.15	2.31	0.16	3.2
B2-1v	0.10	1.96	0.07	1.4
B2-1h	0.10	1.92	0.07	1.4
B2-2v	0.24	3.23	0.54	10.8
B2-2h	0.24	3.23	0.54	10.8
B2-3v	0.16	2.77	0.32	6.4
B2-3h	0.16	2.69	0.29	5.8
B4v	0.11	1.35	0.00	0
B4h	0.11	1.35	0.00	0

[0171] 角焊缝试验结果,样品A3.3-B2/B4

[0172] 表10

[0173]

样品编号	施用的粘合剂 Si + B [g]	宽度 [mm]	在硬焊之后的 估计面积 [mm ²]	体积 [mm ³]
C1X-1v	0.22	2.50	0.22	4.4
C1X-1h	0.22	2.69	0.29	5.8
C1X-2v	0.33	3.08	0.46	9.2
C1X-2h	0.33	3.27	0.56	11.2
C1-1v	0.13	1.46	0.01	0.2
C1-1h	0.13	1.46	0.01	0.2
C1-2v	0.15	1.96	0.07	1.4
C1-2h	0.15	2.08	0.10	2.0
C1-3v	0.14	1.54	0.01	0.2
C1-3h	0.14	1.62	0.02	0.4
D0.5-1v	0.19	2.54	0.23	4.6
D0.5-1h	0.19	2.50	0.22	4.4
D0.5-2v	0.12	1.08	0.00	0
D0.5-2h	0.12	1.08	0.00	0
D0.5-3v	0.14	2.04	0.09	1.8
D0.5-3h	0.14	2.04	0.09	1.8

E0.3-1v	0.13	1.15	0.00	0
E0.3-1h	0.13	1.15	0.00	0
E0.3-2v	0.21	2.31	0.16	3.2
E0.3-2h	0.21	2.31	0.16	3.2
E0.3-3v	0.10	1.35	0.00	0
E0.3-3h	0.10	1.35	0.00	0
F0-1h	0.45	2.69	0.29	5.8
F0-2v	0.25	1.08	0.00	0
F0-2h	0.25	1.35	0.00	0
F0-3v	0.96	2.96	0.41	8.2
F0-3h	0.96	3.08	0.46	9.2

[0174] 角焊缝试验结果,样品C1-F0

[0175] 所测量的宽度和估计面积的结果提供在表9和表10中并图示在图3的图形中。施用量,参见表9和10,自0.06g/3500mm²至0.96g/3500mm²变化。这对应于约0.017mg/m²-0.274mg/m²,将与在实施例2中使用的约1.3-5.1mg共混物/mm²相当。

[0176] 计算共混物的趋势线 $Y = K \times X + L$ 。Y为接缝宽度[mm],K为线的斜率,X为共混物的施用量[g]且L为常数,参见图3。因此,硬焊接缝的宽度:

[0177] Y (对于A3.3的宽度) = 1.554 + 9.922 x (共混物A3.3的施用量)

[0178] Y (对于B2的宽度) = 0.626 + 10.807 x (共混物B2的施用量)

[0179] Y (对于C1的宽度) = 0.537 + 8.342 x (共混物C1的施用量)

[0180] Y (对于F0的宽度) = 0.632 + 7.456 x (共混物F0的施用量)。

[0181] 如从该图形中观察到,在共混物A3.3、B2、C1、D0.5、E0.3和F0当中共混物A3.3在接缝中给出作为共混物的施用量的函数的最高硬焊合金量。样品F0在低于0.20g/3500mm²时没有给出任何实质性接缝。

[0182] 测量共混物的趋势线 $Y = K \times X - L$,Y为面积[mm²],K为线的斜率,X为共混物的施用量[g]且L为常数,参见图4。

[0183] Y (对于A3.3的面积) = 4.361 x (共混物A3.3的施用量) - 0.161

[0184] Y (对于B2的面积) = 3.372 x (共混物B2的施用量) - 0.318

[0185] Y (对于C1的面积) = 2.549 x (共混物C1的施用量) - 0.321

[0186] Y (对于F0的面积) = 0.569 x (共混物F0的施用量) - 0.093。

[0187] 基于在图4中的图形,例如对于0.18g/3500mm²的量,排除样品F0(由于“没有”硬焊接缝)和样品D0.5(由于数据太少),对于所产生体积的粗略估计对于样品给出在两个梁之间的接缝中产生的硬焊合金体积的值,看见下文。

[0188] 体积(A3.3) = 0.63 x 长度40 (20 x 2) = 25.2mm³

[0189] 体积(B2) = 0.30 x 长度40 (20 x 2) = 12.0mm³

[0190] 体积(C1) = 0.12 x 长度40 (20 x 2) = 4.8mm³

[0191] 体积(E0.3) = 0.10 x 长度40 (20 x 2) = 4.0mm³。

[0192] 并且,对具有较高分数硼的共混物进行试验,例如G15、H100、I66和J。关于所产生

的硬焊合金体积,所有这些共混物都非常类似于共混物A3.3和B2。然而,硬焊样品的冶金横截面显示硼化物的量较大。对于样品H100,即纯硼,在较早地施用该共混物的表面上还见到脆性高铬相。硬相最可能是硼化铬,其减小在周围材料中的铬含量,由此减小耐腐蚀性。这在希望良好的耐腐蚀性时可能是一个问题,但对于无腐蚀环境,则不是问题。硼的作用可通过改变热处理和/或通过使用可“吸引”更大量的硼的较厚的基底金属来减小。对于较厚材料即 $\geq 1\text{mm}$ 的材料,在该表面中“吸引”硼的该作用也将不太严重,因为比起 $< 1\text{mm}$ 或 $< 0.5\text{mm}$ 的薄材料,表面体积相对于母体金属体积的比例小得多。如果希望良好的耐磨性,则硼化铬会是一个优点。冶金研究还显示,对于样品F0,即纯硅,发现含有硅相的厚脆性层。对于所研究样品中的一些区域,该层具有大于板厚度的50%的厚度。在接缝中还发现了类似的相。在该相中发现裂缝,长度大于板厚度的30%。所述裂缝将减小连接产物的机械性能且可为腐蚀和/或疲劳裂缝的引发点。该相的平均测量硬度超过400HV (Vickers)。与硼化物相相比较,该脆性相可能硬得多,而难以通过施用较厚的基底金属或改变热处理来减小。而对于较厚的基底金属,该作用可能不太严重。

[0193] 实施例6 硬焊接缝的拉伸试验

[0194] 将原始施用的试验板切割成条带。板的尺寸为宽约100mm、长180-200mm且厚度为0.4mm。各条带的施用面积为 $10\text{mm} \times 35\text{mm} = 350\text{mm}^2$ 。将4mm的316L型不锈钢的较厚部件放置在该施用区域上,覆盖35mm总施用表面中的30mm。该较厚部件放置在条带的末端,留下5mm的施用表面未被厚板覆盖。通过这样做,如果接缝比板坚固,则通过拉伸试验将检测到由于所施用的共混物引起的板材料强度的减小。该厚板比10mm切片还宽。将所有试验样品在约1200℃下硬焊约1小时。

[0195] 在硬焊之后,进行90°剥离试验且将试验样品的厚部分水平地安装在拉伸试验机中的底部。将硬焊条带向垂直方向稳固地弯曲90°,且将条带安装到拉伸试验机的顶部。安装试验样品的厚部分,以使得其可在水平方向上移动。随后装载样品且使硬焊接缝破裂或使条带损坏/开裂。

[0196] 结果

[0197] 结果表示为对于各种条件下未失败接缝的(%)分数。如果板比接缝坚固,则试验失败,这引起接缝破裂。如果接缝比板坚固(未失败情况),则板在接缝之前出现裂缝/损坏。结果汇总于表11中和图5的图形中。

[0198] 表11

[0199]

Si + B 的 共混物 [g]	A3.3-1 成功率 [%]	B2-1 成功率 [%]	C1-1 成功率 [%]	D0.5-1 成功率 [%]
0.0600	100			
0.0910	100			
0.0989		83		
0.1092		100		
0.1196				0
0.1309			50	
0.1399	100			
0.1402			50	
0.1428				0
0.1500		100		
0.1548			67	
0.1558		100		
0.1800		100		
0.1850				50
0.2200			100	
0.2417		100		
0.3000	100			
0.3300			100	

[0200] 实施例7

[0201] 为了确立施用量与焊穿板的孔的危险之间的关系,如在实施例2中所述,进行新试验。对于所有试验,使用共混物B2,参见表6。向共混物B2中加入粘合剂S-30。试件为圆形316型不锈钢,厚度为0.8mm且直径为83mm。对于所有试件,在试件的中心施用共混物。施用面积为 28mm^2 ,即具有6mm的直径的圆形斑。在施用前后称量所有试验样品,且结果汇总于表12中。此后,将试验样品置于室温下历时12小时。将样品再次称重。

[0202] 将试验样品全部置于炉子中并在 1210°C 下硬焊约1小时。在硬焊期间,仅使各样品的外缘与紧固材料接触,在硬焊期间保持板中心底部表面不与任何材料接触。保持板中心底部表面不接触的原因在于如果中心材料通过紧固材料从下面支撑,则可防止崩塌或焊穿。

[0203] 0.8mm样品的施用量和焊穿结果汇总于表12中。

[0204] 表12

[0205]

样品 编号	Si + B 的 共混物和 另外湿粘合 剂 S-30 [g]	Si + B 的 共混物和 另外湿粘合 剂 S-30 [mg/mm ²]	Si + B 的 共混物和 另外干湿粘 合剂 S-30 [mg/mm ²]	没有粘合剂 的 Si + B 的共混物 的计算量 [mg/mm ²]	焊穿 [1]或[0]
1	0.020	0.714	0.464	0.453	0
2	0.010	0.357	0.232	0.226	0
3	0.040	1.429	0.928	0.905	0
4	0.030	1.0714	0.696	0.679	0
5	0.050	1.786	1.161	1.132	0
6	0.060	2.143	1.393	1.359	0
7	0.070	2.500	1.625	1.585	0
8	0.080	2.857	1.857	1.811	0
9	0.090	3.214	2.089	2.037	0
10	0.100	3.571	2.321	2.264	0
11	0.110	3.928	2.554	2.491	1
12	0.120	4.285	2.786	2.717	1
13	0.130	4.642	3.018	2.943	1
14	0.150	5.357	3.482	3.396	1
15	0.170	6.071	3.946	3.849	1
16	0.190	6.786	4.411	4.302	1
17	0.210	7.500	4.875	4.755	1
18	0.230	8.214	5.339	5.207	1
19	0.280	10.000	6.500	6.339	1
20	0.290	10.357	6.732	6.566	1

[0206] 试验显示样品11被焊穿。样品10具有2.264mg/mm²的共混物的施用量且样品11具有2.491mg/mm²的共混物的施用量。对于具有小于1mm的厚度的连接板,用约2.830mg/mm²-约3.114mg/mm²范围内的量,存在焊穿板的危险,在该范围的中间的量为2.972mg/mm²。因此,对于具有小于1mm的厚度的板,为了避免焊穿板,小于2.9mg/mm²的量将是合适的。结果还显示2.491mg/mm²将焊穿厚度小于0.8mm且具有用共混物施用的6mm直径的圆形斑的板。与具有较大施用面积的样品相比,具有较小施用面积的样品可能具有更多的施用共混物/面积。

[0207] 实施例8

[0208] 在实施例8中,在两个换热器压板之间的硬焊接缝通过三种不同的方式制得。换热器板的厚度为0.4mm。

[0209] 在第一试验样品和第二试验样品中,使用具有接近316型不锈钢的组成的铁基硬焊填料,参见W0 2002/38327。该硬焊填料具有约10重量%的硅浓度、约0.5重量%的硼浓度和约10.5重量%的减少量的Fe。在第一试验样品中,将硬焊填料以线施用,且在第二试验样品

中,将硬焊填料均匀地施用在表面上。在两种情况下,填料都在压制之后施用。

[0210] 硬焊后试验样品1显示以线施用的硬焊填料逼近硬焊接缝。一些硬焊填料不流向硬焊接缝,且因此局部地增加在施用线处的厚度。对于试验样品2,硬焊填料流向硬焊接缝,然而,在硬焊填料上的一些保留在表面上且增加厚度。在两种试验样品1和2中,硬焊填料的加入量对应于约15重量%板材料。

[0211] 在试验样品3中,使用A3.3共混物,参见表7。在压制之前,将共混物均匀地施用在板上。该共混物以将产生具有与试验样品1和2类似的尺寸的硬焊接缝的量施用。

[0212] 试验样品3施用有A3.3的均匀层。该量对应于约1.5:100的共混物:板材料重量比。在硬焊时,硬焊合金主要由母体材料形成。该硬焊合金流向硬焊接缝。因此,板的厚度减小,因为母体材料溶解并逼近硬焊接缝。

[0213] 实施例9 用不同Si-源和B-源的试验

[0214] 进行实施例9中的试验以研究供选的硼-源和硅-源。将共混物B2,参见表7,选为该试验的参考物。试验供选来源的产生接缝的能力。对于各实验,对供选的硼源或供选的硅源进行试验。当使用供选的来源时,假设第二元素影响为零,这意味着仅“测量”供选组分中的硼或硅的重量,参见表13。对于参考共混物B2,在硅和硼之间的重量比为10:2。将各共混物与S-30粘合剂一起混合且将共混物根据实施例1施用在钢板上。所有样品都在真空炉中在1210℃下硬焊1小时。

[0215] 表13

样品	供选来源	Si-源的 加入量 [g]	B-源的 加入量 [g]	Si的 相应量 [g]	B的 相应量 [g]
Si - B	Si - B	10.0	2.0	10.0	2.0
Si - B ₄ C	B ₄ C	10.0	2.6	10.0	2.0
Si - FeB	FeB	10.1	12.5	10.1	2.0
FeSi - B	FeSi	30.2	2.0	10.1	2.0
Si - NiB	NiB	10.1	13.0	10.1	2.0

[0217] 测量共混物B2的趋势线 $Y = K \times X + L$, Y为接缝宽度[mm], K为B2的趋势线的斜率, X为共混物的施用量[g]且L为未施用共混物B2时的常数,参见图3。因此,硬焊接缝的宽度 $Y = 0.626 + 10.807 \times (\text{共混物的施用量})$ 。

[0218] 在表14中,如在实施例5中, v和h代表l = 左梁且r = 右梁。

[0219] 表14

[0220]

样品	施用量 [g]	接头计算 宽度 Y [mm ²]	接头测量 宽度 [mm ²]
Si - B ₄ C - l	0.22	3.0	2.69
Si - B ₄ C - r	0.22	3.0	2.88
Si - FeB - l	0.26	3.4	1.73
Si - FeB - r	0.26	3.4	1.73
FeSi - B - l	0.29	3.8	2.1
FeSi - B - r	0.29	3.8	2.1
Si - NiB - l	0.39	4.8	2.69
Si - NiB - r	0.39	4.8	2.88

[0221] 在表13中的结果显示可以使用B₄C、NiB和FeB作为硼的供选来源。在使用NiB时，硬焊合金的产生量小于使用纯硼的情况，然而，如果希望Ni合金化作用，则可使用NiB。

[0222] 实施例10 基底金属的试验

[0223] 在实施例10中，对大量不同的基底金属进行试验。除了软钢和Ni-Cu合金外的所有试验都根据试验Y进行试验。

[0224] 对于试验Y，将具有约0.8mm的厚度的两个圆形压制试件放置在彼此上面。各样品具有压制的圆梁。将梁的顶面相对于彼此放置，在试件之间产生圆形缝隙。对于各样品，具有粘合剂S-20的B2共混物用漆刷施用。没有测量加入量的重量，因为该试验的目的在于研究是否可以产生硬焊填料，而不是试验不同的量如何影响结果。在连接之后样品之一的图片提供在图6中。

[0225] 以同样的方式将共混物施用到软钢样品和Ni-Cu样品。对于软钢，如在实施例5中“角焊缝试验”进行试验。该Ni-Cu试验用两个平坦的试件进行。将除Ni-Cu以外的所有样品在炉子中在约1200℃，即1210℃下在真空炉中“硬焊”1小时。将Ni-Cu样品在约1130℃下在相同的真空炉中硬焊约1小时。对于所有进行的试验，在“硬焊”之后，在试件之间形成接缝。对于所有试验样品，还观察到主要由母体金属组成的所产生的“硬焊合金”流到接缝。结果示于表15中。

[0226] 表15

[0227]

母体材料 样品 编号	Cr [重量 %]	Fe [重量 %]	Mo [重量 %]	Ni [重量 %]	Cu [重量 %]	Mn [重量 %]	在硬焊 之后 产生 接头?	在硬焊 之后, 硬焊 合金 流动?
1	-	0.3	-	99	-	0.2	是	是
2	21	0.6	16	62	0.4	-	是	是
3	22	0.7	16	59	1.6	-	是	是
4	0.6	1.9	29	68	0.2	-	是	是
5	21	4.4	13	58	-	-	是	是
6	19	5.0	9.0	63	0.4	-	是	是
7	15	5.5	17	60	-	0.3	是	是
8	1.1	5.6	28	63	0.6	0.4	是	是
9	19	6.2	2.6	70	1.7	0.4	是	是
10	33	32	1.7	33	0.4	0.6	是	是
11	27	33	6.5	32	1.1	1.4	是	是
12	27	36	3.4	32	1.0	1.4	是	是
13	24	44	7.2	23	0.3	1.5	是	是
14	20	48	4.3	25	1.1	1.2	是	是
15	19	50	6.3	25	0.2	-	是	是
16	20	54	6.5	19	0.6	0.4	是	是
17	29	64	2.4	3.5	-	-	是	是
18	28	66	2.2	3.5	-	-	是	是
19	0.3	1.1	-	66	31	1.6	是	是
20	0.17	99.5	-	-	-	0.3	是	是

[0228] 表15中的结果显示对于各个样品1-20,在共混物和基底金属之间形成硬焊合金。结果还显示对于各试验样品产生了接缝。

[0229] 实施例1-10的结果显示需要硼来产生实质量的硬焊合金,其可填充接缝以及在接缝中产生强度。实施例还显示微观结构需要硼,因为在没有硼的样品上形成厚的脆性层。

[0230] 实施例11 预硬焊试验

[0231] 在实施例11中对四种不同的母体材料进行试验。试件使用的共混物为共混物A3.3,参见先前的实施例。所有共混物使用Si和B作为熔点抑制源,将其分散在得自Akzo Nobel的漆中来制得(如果没有陈述另外情况的话)。试件的母体材料有:

[0232] 1. 316型不锈钢,厚度0.4mm

[0233] 2. 200型Ni,厚度0.45mm

[0234] 3. Monel 400,厚度1.0mm

[0235] 4. Hastelloy C2000,厚度0.5mm。

[0236] 对于316型材料,大试件,即尺寸323mm x 123mm,用共混物施用,其中在各大试件上施用基于在没有任何粘合剂的共混物(即,漆)中的硅和硼计算的2g总重量。硅和硼的计

算量对应于约 $0.05\text{mg}/\text{mm}^2$ 。试件用共混物A3.3涂布,使用在该共混物中的元素Si和元素B。在共混物A3.3中硅和硼的比率可在表4中见到。将各个涂布的试件在空气中在低于 400°C 下干燥并固化。在用316的试验中,除了带式炉(belt furnace)试验,使用大试件。对于带式炉试验,调整试件到炉子的最大宽度。对于其他材料,使用2-6种不同尺寸的试件,但全部以 $0.05\text{mg}/\text{mm}^2$ 的硅和硼施用。

[0237] 将试件根据以下预硬焊循环来预硬焊:

[0238] VC1 (T) -真空循环,其中T为最大温度,在最大温度下的保留时间为1小时。

[0239] VC2 (T) -真空循环,其中T为最大温度,在最大温度下的保留时间为2小时。

[0240] BF (T, t) -在氢气氛中的带式炉循环,其中T为最大温度且t为在最大温度下的大致时间。

[0241] 进行的预硬焊循环有:

[0242] 200型Nickel、Monel 400和Hastelloy C2000试验,

[0243] 1) VC1 (1100°C) 循环

[0244] 316型不锈钢试验

[0245] 2) VC2 (1040°C) 循环

[0246] 3) VC2 (1060°C) 循环

[0247] 4) VC2 (1070°C) 循环

[0248] 5) VC2 (1080°C) 循环

[0249] 6) VC2 (1090°C) 循环

[0250] 7) VC2 (1100°C) 循环

[0251] 8) VC2 (1110°C) 循环

[0252] 9) VC2 (1120°C) 循环

[0253] 10) VC2 (1130°C) 循环

[0254] 11) VC2 (1140°C) 循环

[0255] 12) VC2 (1160°C) 循环

[0256] 13) VC2 (1180°C) 循环

[0257] 14) VC2 (1200°C) 循环

[0258] 15) BF (1100°C , 10分钟) 循环

[0259] 16) BF (1130°C , 10分钟) 循环。

[0260] 试件的横截面分析

[0261] 所有预处理的材料的横截面使用SEM-EDX (扫描电子显微镜-能量分散光谱学) 分析。在横截面中,分析所获得的硬焊合金层的组成。测量硅含量与距施用了共混物的板表面的深度的函数关系。该分析的结果汇总于表16中。

[0262] 表16

[0263]

试验编号	在距硬焊合金层的表面不同深度处的硅含量 [重量%]							
	15 μm	30 μm	45 μm	60 μm	75 μm	90 μm	105 μm	120 μm
1) Ni 200	3-4	3-4	3-4	3-4	3-4	2-3	2-3	2-3
1) Monel 400	1.5-5	1.5-5	1.5-5	1.5-5	1.5-5	<0.3	<0.3	<0.3
1) C2000	3-6	3-6	3-6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
2) 316	5-6	5-6	5-6	5-6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
3) 316	5-6	5-6	5-6	5-6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6
4) 316	6-7	6-7	6-7	6-7	6-7	<0.6	<0.6	<0.6
5) 316	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	<0.6	<0.6	<0.6
6) 316	5-6	5-6	5-6	5-6	5-6	<0.6	<0.6	<0.6
7) 316	4-6	4-6	4-6	4-6	4-6	<0.6	<0.6	<0.6
8) 316	5-7	5-7	5-7	5-7	5-7	<0.6	<0.6	<0.6
9) 316	4-7	4-7	4-7	4-7	4-7	4-7	4-7	<0.6
10) 316	4-8	4-8	4-8	4-8	4-8	<0.6	<0.6	<0.6
11) 316	3-8	3-8	3-8	3-8	3-8	<0.6	<0.6	<0.6
12) 316	4-7	4-7	4-7	4-7	4-7	<0.6	<0.6	<0.6
13) 316	3-7	3-7	3-7	3-7	3-7	<0.6	<0.6	<0.6
14) 316	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	<0.6	<0.6	<0.6
15) 316	4-9	4-9	4-9	4-9	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6

[0264] 来自这些试验的结果显示在母体材料上存在所形成的层。硅含量为近似范围,但在母体材料中的硅含量明显不同,即,小于0.6重量%。这些试验结果显示,温度对所形成的硬焊合金层具有影响,但结果更取决于母体材料的类型。

[0265] 预处理的316材料的磁性分析和形状分析

[0266] 分析两种预处理的材料,nr 7,VC (1100°C)和nr 15 BF (1100°C,10分钟)。两种预处理的样品显示表面层的磁性性质,这明显不同于母体材料,即无磁性的316型不锈钢。证实了磁性性质,因为可以用永久磁铁升起预处理的样品,但不能升起“未处理的样品”。并且,预处理样品的形状发生改变。在视觉检验预处理的板时,证实板是弯曲的,预处理的表面对于所产生的凸形表面向外。这还意味着,如果该材料不具有变形的可能性(关于该情况,薄板),或如果将该材料在两侧预处理,则在该表面中将存在压应力。压应力可例如增加压力疲劳性质。

[0267] 表面硬度试验

[0268] 测试所获得的硬焊合金表面层的硬度。试验的样品为200型Nickel、Monel 400、Hastelloy C2000、来自试验样品15 BF的316型不锈钢(1100°C,10分钟)和来自试验样品16 BF的316型不锈钢(1130°C,10分钟),这两种都施用由Si和B制成的A3.3和由Si和B₄C制成的A3.3。结果汇总于表17中。

[0269] 表17

[0270]

Monel 400, VCI(1100℃), 施用 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
660	29
660	47
310	62
278	105
258	203
224	217
210	262
Nickel 200, VCI(1100℃), 施用 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
401	14
396	29
258	47
221	83
234	126
Hastelloy 2000, VCI(1100℃), 施用 A3.3	

HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
441	15
404	25
288	50
267	77
255	92
241	119
244	161
SS 316 型 BF(1100°C, 10 分钟), 施用 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
374	26
298	33
330	44
277	77
274	108
SS 316 型 BF(1130°C, 10 分钟), 施用具有元素 B 的 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
787	14
277	29
228	48
201	96
178	151
231	218
SS 316 型 BF(1130°C, 10 分钟), 施用具有 B,C 的 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
909	17
589	48
261	53
253	77
227	134
213	168
SS 316 型 VC2(1100°C), 施用 A3.3	
HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
1049	22
509	32
326	52
265	69
229	105
207	168
SS 316 型 VC2(1200°C), 施用 A3.3	

[0271]

HV 0.05	距硬焊合金表面的深度 [μm]
532	18
261	38
243	61
224	80
222	128
229	169

[0272] 结果:

[0273] 硬度试验显示硬焊合金层的硬度比母体材料大。所有试验的母体材料在热预处理循环或硬焊循环之后具有小于约300 HV0.05的硬度。表面层和母体材料的硬度从母体材料原始表面到约200μm的深度测量。增加的硬度值与表面层硬焊合金中的较早测量Si增加相关。试验还显示,与接近母体材料之处相比,在表面处的硬度更高。

[0274] 实施例12 可硬焊性试验

[0275] 在该实施例中,对自实施例11获得的硬焊合金层(诸如2-14号样品)进行测试。额外测试了一个样品且其为17号样品,其中该材料是未用所施用的共混物处理的SS 316型。为了找到在具有硬焊合金层的基材和没有任何硬焊合金层的另一基材之间是否可以产生硬焊接缝而进行了试验。

[0276] 试件为316型SS板,且硬焊试验在常规硬焊循环中进行。试验通过放置预处理的试板来进行,硬焊合金层朝上。将没有任何硬焊合金的圆形压板(参见图1)放置在硬焊合金层上的预处理的试板上。将重物施用在圆形压板上以保持其与预处理的试板接触。随后将试板样品暴露于在真空中在1210℃下的VC1 (T)-循环。结果表示为硬焊区域的尺寸与预处理温度的函数关系。将样品横跨圆形压板切开且根据图2测量所获得的接缝的中心的宽度。在表18中,汇总了各试验样品的平均中心宽度。

[0277] 表18

[0278]

样品编号	预处理温度 [°C]	中心宽度 [mm]
1	1000	2.56
2	1040	2.45
3	1060	2.53
4	1070	2.53
5	1080	2.18
6	1090	2.14
7	1100	2.25
8	1110	1.99
9	1120	1.91
10	1130	2.25
11	1140	1.21
12	1160	1.87
13	1180	0.78
14	1200	0.00

[0279] 这些试验的结果显示预硬焊温度越高,硬焊接缝越小,即预硬焊样品的硬焊合金层损失了硬焊接缝所需的性质。小中心宽度是低硬焊性质的结果。因损失硬焊性质,预硬焊的样品在预硬焊步骤之后在不加入硬焊合金或不加入硼和硅的另外共混物的情况下无法用于硬焊。临界温度取决于母体材料。如果母体材料具有高熔点,则所获得的硬焊合金在较高的预硬焊温度下仍可具有硬焊性质。

[0280] 实施例13 拉伸试验

[0281] 在实施例13中对6种不同的母体材料进行试验。试验样品以不同的共混物施用,这些共混物有A3.3、B2和C1,所有这些使用Si和B作为熔点抑制剂源在得自Akzo Nobel的漆中制得(如果没有陈述其他情况的话)。用共混物施用母体材料的大试件,即尺寸323mm x 123mm。在大试件上施用基于在没有任何粘合剂的共混物(即在各大试件上的漆)中的硅和硼计算2g的总重量。硅和硼的计算量对应于约0.05mg/mm²。

[0282] 各样品由以下母体材料制成:

[0283] 1. 316型SS,厚度0.4mm

[0284] 2. 200型Ni,厚度0.45mm

[0285] 3. Monel 400,厚度1.0mm

[0286] 4. 254SMO型SS,厚度0.4mm

[0287] 5. 软钢 厚度0.4mm具有大于97重量%的铁含量

[0288] 6. Hastelloy C2000,厚度0.5mm。

[0289] 在该实施例中,根据实施例11试验硬焊合金层状材料的样品,样品1 (Hastelloy C2000)。

[0290] 在这些试验中,切割两个试件用作各拉伸试验样品。试件之一从与预处理试件(即硬焊合金层状件)具有相同母体材料的未处理板上切下,参见实施例11,或具有用分散在得自Akzo Nobel的漆中的共混物A3.3施用的表面。试件的尺寸为长41-45mm且宽11.3-

11.7mm。各试件使用压制工具在中间弯曲。压制工具的上部的形状为长约150mm厚3mm的板。该工具的下部用具有半径为1.9mm的“机械加工的凹槽”的厚板制成。在压制时,将试件施用在下部压制工具上,预处理表面朝下,此后在压制时这些板在长度的中间被压制/弯曲。有时,例如如果该材料具有大回弹或“太厚”,在压制之后手动进行额外弯曲。

[0291] 样品的紧固

[0292] 当放置到具有“不润湿”性质的1mm板(22 x 22mm)上时,具有预处理表面或施用表面的第一弯曲试件的处理过的表面朝上放置。随后将该板与第一弯曲试件一起安装到具有方形横截面的管的对角线上。该管的尺寸为内部17 x 17mm和外部20 x 20mm。该管的厚度为约1.4mm且高度为55mm。

[0293] 将第二弯曲未处理的试件放置成第二试件的弯曲部分放置在第一弯曲试件的弯曲部分上。将第二试件在与第一试件垂直的方向上放置在管中,在这两个试件之间产生小接触面积。随后将紧固的样品在VC1 (1210°C)循环中加热。

[0294] 拉伸试验

[0295] 将硬焊好的试验样品在硬焊之后安装在拉伸试验机“Instron Corporation Series IX Automated Materials Testing System”中。十字头速度为约1mm/min.。荷载以kN测量。预处理(PRE)样品和未预处理样品的拉伸试验结果汇总于表19中。

[0296] 表19

Hastelloy C 2000	
样品	在最大荷载下的平均荷载 [kN]
硬焊合金层状产品	1.144
A3.3 漆	1.330
B2 漆	1.214
C1 漆	1.325
200 型 Ni	
硬焊合金层状产品	0.359
A3.3 漆	0.360
Monel 400 (1140°C)	
硬焊合金层状产品	1.522
A3.3 漆	1.487
254SMO 型 SS	
硬焊合金层状产品	1.525
A3.3 漆	1.298
C1 漆	0.802
316 型 SS	
硬焊合金层状产品	1.166
BF(T, t)-循环(在氢气(大气压)下在 1100°C 的 温度下进行)	
A3.3 漆	1.693
B2 漆	1.602
C1 漆	1.565

[0298] 表19显示,得自具有硬焊合金层的样品的硬焊接缝具有与来自具有施用在表面上

的分散在粘合剂中的硅和硼的共混物的样品的硬焊接缝相当的拉伸强度。因此,这些试验结果显示硬焊方法的选择可取决于除所制造的接缝的预期拉伸强度外的其他方面。

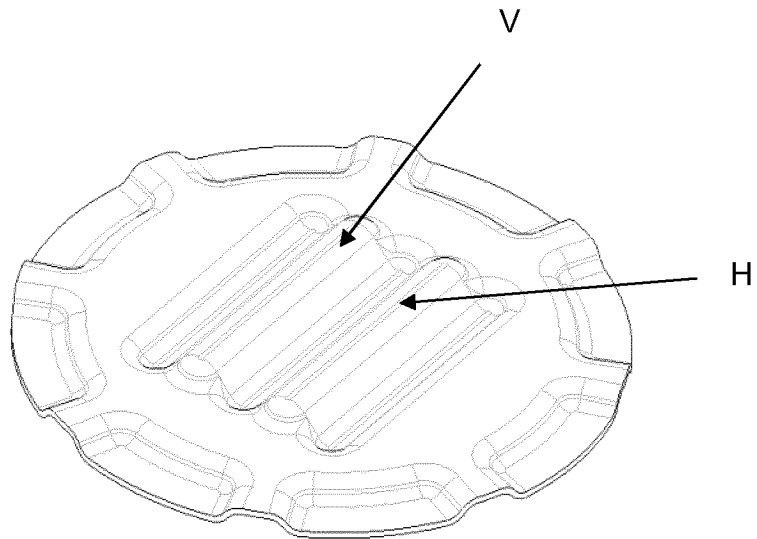


图 1

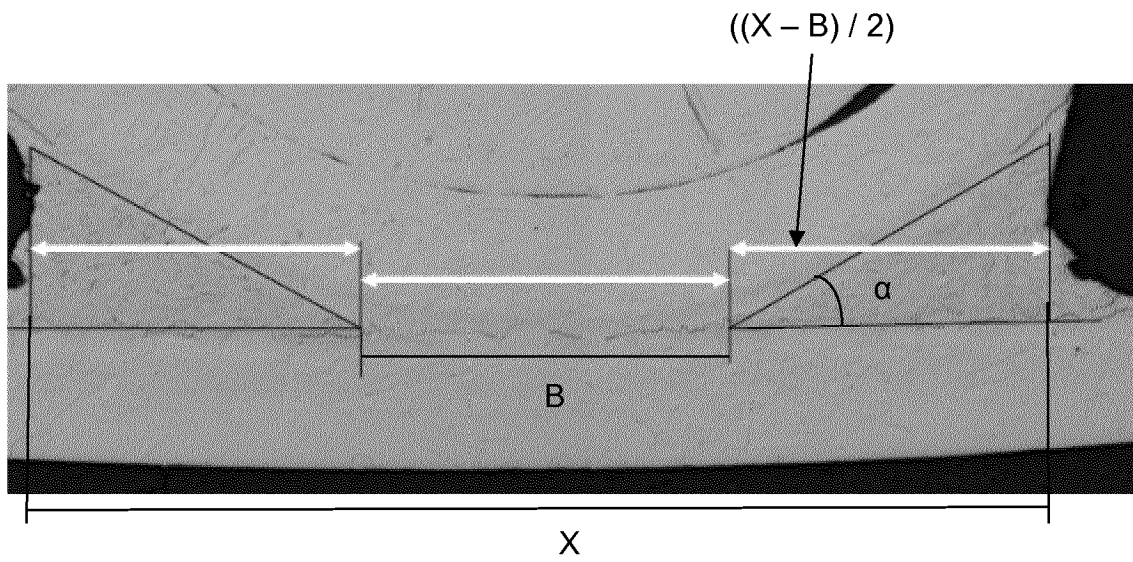


图 2

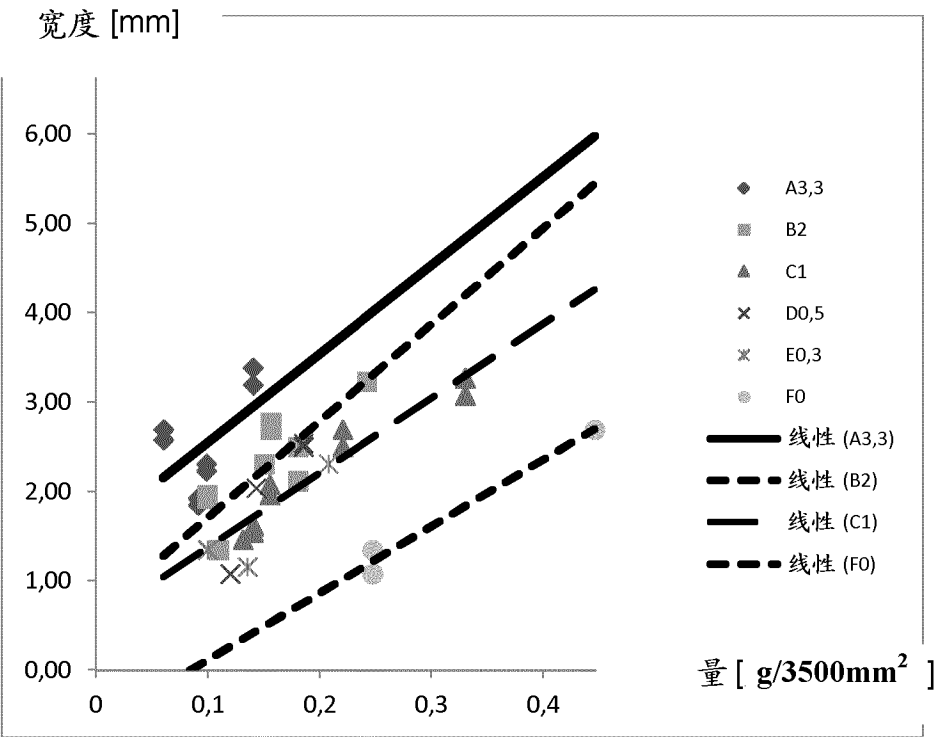


图 3

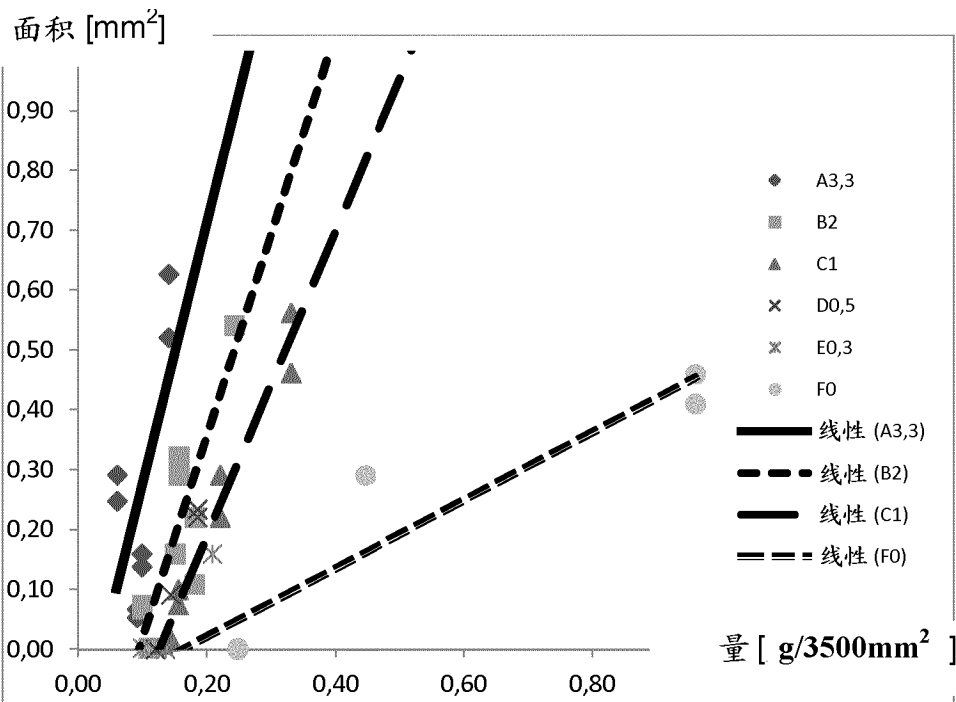


图 4

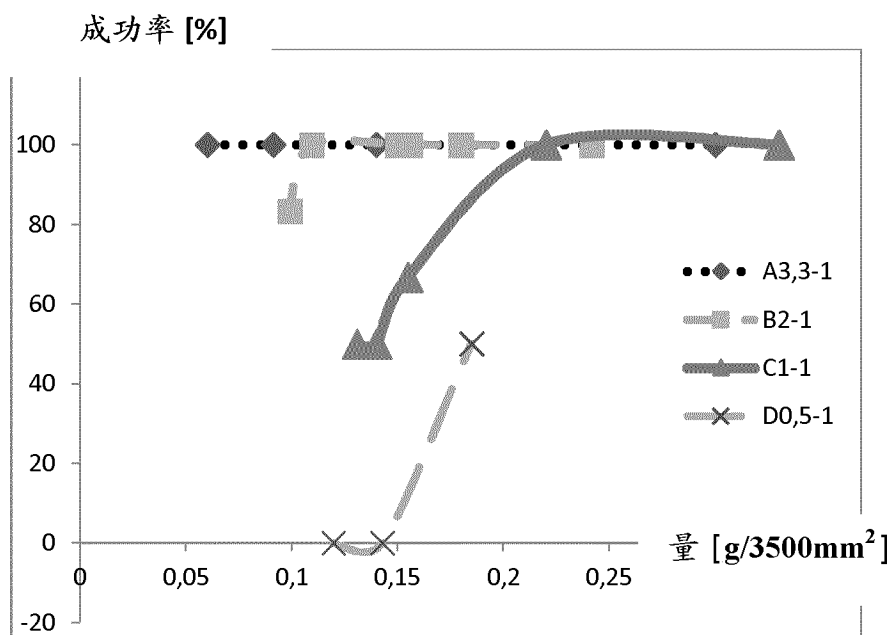


图 5

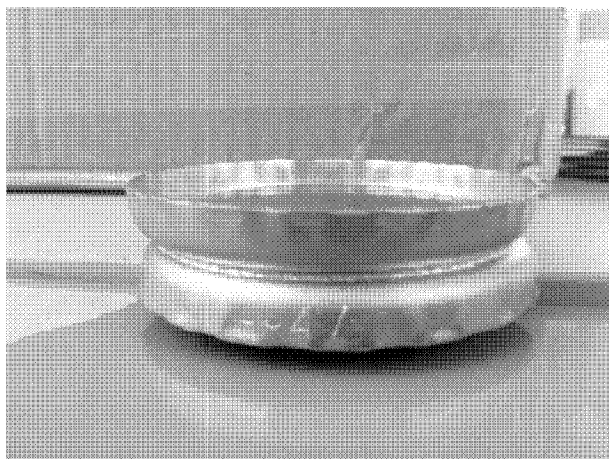


图 6