

K18合金等温凝固扩散焊及 硼扩散行为的研究

丁立平 姚凤芝 郭育琴

(冶金部钢铁研究总院)

摘 要

本文对 K18合金等温凝固扩散焊接的工艺及元素的扩散行为进行了研究。采用等温凝固扩散焊工艺,解决了铸造高温合金熔化焊时产生热裂纹的问题。对元素的扩散现象,特别是硼的扩散现象进行了 X射线分析和金相检验,进一步证实了以 M_3B_2 型存在的硼化物促进了 σ 相的形成。影响 K18合金扩散过程的关键是控制硼的扩散。试验证明,只是在等温凝固扩散焊接过程的后期,硼的扩散才比较接近 Fick 定律。等温凝固扩散焊对不易熔焊的高温合金提供了可靠的焊接方法。它不但可焊同种材料,还可焊异种材料。

一、序 言

K18合金是一种不含钴的镍基铸造高温合金,具有良好的综合性能。它可以用作 600~950℃ 的燃气涡轮导向叶片、工作叶片和整铸涡轮,还可以用作增压涡轮及其它高温部件。由于这种材料的广泛使用,相应地提出了研究它的焊接性能的问题,以进一步扩大其使用范围。

H. Ikawa 对 Inconel 713C 的熔化焊做了大量的工作^[1~2],但仍然没有真正地解决问题。

美国联合飞机公司研究了镍基高温合金的扩散焊^[3],尤其是加中间层合金的,取得了较好的效果。但由于它要加比较高的压力,对形状比较复杂的部件来说,压力一是不好加上,二是不易加得均匀,所以在应用上仍有一定的局限性。

面对着加压的困难,英国罗·罗公司研究了在固相线附近不加压的接触连接方法^[4],但在接近固相线温度下焊接,会损伤母材性能,实际控温也比较困难,所以这一方法在实际应用上仍然是比较困难的。

1970年 GE 公司发表了活化扩散焊^[5],对扩散焊作了重大的改进,取钎焊及扩散焊的优点兼而有之,并使所加压力降到只有 0.7kgf/cm² 左右。

在此期间, PW 公司研究了 TLP 法^[6],并于 1972 年取得了专利^[7]。

日本在七十年代中期,由井川博首先开始了 TLP 法的研究^[8],之后东京工业大学的恩泽忠男与三菱金属中央研究所也开展了这方面的研究工作^[9]。

关于在 TLP 法中硼的扩散行为的研究,只有恩泽进行过纯理论的计算^[9]。

二、试验材料、设备、方法及工艺

1. 试验材料

表 1 为 K18 合金的成分。将此成分合金精铸成 $\phi 14\text{mm}$, 长 200mm 的圆棒, 作为力学检验、金相试样用料。

表 2 为中间层合金的成分。

表1 K18 合金化学成分 %

元 素	C	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	B	Zr	Ni
成 分	0.08~0.16	11.5~13.5	3.8~4.3	1.8~2.5	5.5~6.4	0.5~1.0	0.008~0.02	0.06~0.15	余

表2 试验用中间层合金成分 %

元 素 编 号	C	Cr	Mo	B	Ni
1	0.015	10~13	2~5	2~6	余
2	—	10~13	1~4	2~6	余
3	—	10~13		2~6	余

2. 试验设备及方法

试验是在自己设计的真空钎焊、扩散焊两用炉中进行的。该设备最高可以加热到 1600℃, 炉膛有效尺寸为 $\phi 300 \times 500\text{mm}$, 热态真空度为 $5 \times 10^{-5}\text{mmHg}$, 测温误差 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。

将中间层合金放到接头中, 加热到 1170℃ 左右, 这时中间层合金熔化, 并与母材发生强烈作用, 保持在这一温度下一定时间, 熔融金属将由液态转变成固态, 此即等温凝固, 在固态下继续扩散, 便得到均匀的接头。

对所得到的接头进行高温强度、高温持久及硬度等力学性能测定, 用光学及电子显微镜观察了低倍及高倍的组织。

利用 α 粒子径迹显微照相法研究了硼在扩散处理前后在焊接接头中的分布情况。其方法是用丙酮将三酸纤维薄膜贴在试样表面, 经 140~150℃、10h 处理后, 入堆辐照, 其通量为 4×10^{14} 热中子/ cm^2 。之后取下薄膜在 NaOH 溶液中(加少量高铬酸钾)在 50℃ 下浸蚀, 经清洗、干燥、表面喷铬后, 即可用光学显微镜明场或暗场进行观察、照相。从而获得硼在接头区的面分布情况。通过选择适当的通量, 还进行了硼的定量测定。

使用电子探针对元素的分布情况进行了测定。并利用X射线分析确定了硼化物的组成。

3. 焊接工艺

本试验采用以下三种焊接工艺:

(1) 使用1号中间层合金, 在1180℃、30min下连接, 之后进行1180℃下的扩散处理, 时间分别为2h、4h、6h及8h。此外, 还有在1140℃、30min下连接, 在1140℃扩散9h的。

(2) 使用2号中间层合金, 在1170℃、15min下连接, 之后进行1150℃下的扩散处理, 时间分别为2、4、6及8h。

(3) 使用3号合金以作相应的比较。

三、试验结果

1. 力学性能

(1) 高温强度: 使用1号中间层合金, 在800℃时的焊接接头高温拉伸强度如表3。

表3 800℃时接头与母材高温拉伸强度

编 号	工 艺 规 范	σ_b kgf/mm ²	备 注
1	1140℃×30min +1180℃×2h +1140℃×9h	64.9, 86.6, 71.9, 76.7, 61.1	接头性能 (母材为同一炉号)
		72	
2	1140℃×30min +1180℃×4h +1140℃×9h	72.3, 77.9, 69.5	接头性能 (三组数据分别为三个炉号母材)
		73.2	
		75.4, 83.8, 71.3	
3	1180℃×4h +1140℃×9h	75.6, 81.2, 73.9	接头性能 (三组数据分别为三个炉号母材)
		77	
		70.7, 71.5, 66.4, 76.1	
4	1140℃×30min +1180℃×2h +1140℃×9h	71.2	母材性能
		67.5, 87.6, 82.0	
		79	
5	1140℃×30min +1180℃×2h +1140℃×9h	69.8, 58.9, 74.2	母材性能
		67.6	
		88.3, 88.3, 87.3	
6	1140℃×30min +1180℃×2h +1140℃×9h	87.9	母材性能
		88.3, 88.3, 87.3	
		87.9	

(2) 高温持久: 使用 1 号中间层合金, 在 800℃ 时焊接接头的高温持久寿命如表 4。

表4 800℃ 时的高温持久寿命

工 艺 规 范	温 度 ℃	应 力 kgf/mm ²	断 裂 时 间
1180℃×2h+1140℃×9h	800	35	106h 10min; 67h; 29h 30min; 7h 10min; 6h 15min
1180℃×4h+1140℃×9h	800	35	295h 50min; 278h 30min; 251h
1180℃×4h	800	30	1702h 15min; 1649h; 757h

2. 金相组织

(1) 焊后未经扩散处理的, 其组织与通常的钎焊组织有些相似, 图 1 (图版21) 为 1170℃、15min 焊后的组织 (使用柠檬酸电解腐蚀)。可以看到, 它不像一般的用 Ni-Cr-B 系钎料钎焊的组织中含有大量的脆性相, 它则很少或没有脆性相。但由于没有经过均匀扩散处理, 元素分布是不均匀的, 因而反映在显微硬度值上也有明显的差异。在 IIM T-3 型显微硬度计上, 在 0.05kgf 载荷下, 测得焊缝中间的显微硬度值 HV=381, 与母材交界处 HV=353, 近缝区 HV=330, 母材处 HV=210。

在 1150℃、4h 扩散处理后, 显微硬度渐趋均匀, 焊缝中间的显微硬度值 HV=340, 与母材交界处 HV=328, 近缝区 HV=320, 其组织如图 2 (图版21) 所示。

在 1150℃、8h 扩散处理后, 显微硬度基本均匀, 焊缝中间的显微硬度值 HV=316, 与母材交界处 HV=297, 近缝区 HV=317, 其组织如图 3 (图版21) 所示。

(2) 用光学显微镜及电镜对接头金相组织作了进一步的观察。试样在 1150℃、30min 规范下焊接, 后经 1180℃、2h 扩散处理, 在 200 倍下接头区的金相组织如图 4 (图版21) 所示。对中间焊缝部分进一步作 1000 倍下的高倍观察 (图 5) (图版21), 可以看到, 整个焊缝为一个晶粒所横跨, 晶界有链状析出物, 晶界析出物比较细小, 晶内的 γ' 相细小且分布均匀, 这在 4000 倍下的电镜观察中, 可以看得更清楚 (图 6) (图版21)。

1180℃、4h 处理后, 焊缝内的 γ' 相及晶界的析出物略有长大。在 1180℃、6h 及 8h 处理后, 焊缝内的 γ' 相及晶界析出物都有长大, 其情况如图 7、8、9 (图版22) 所示。

(3) 在含硼量比较高的近缝区, 发现有 σ 相产生 (图 10、11) (图版22、23)。通过相分析验证了这一观察结果。通过控制中间层合金的含硼量使近缝区的含硼量降低时 (在 0.3~0.5% 以下), σ 相则很少见到, 甚至完全没有。

3. 元素的扩散行为

(1) 用 α 粒子径迹照相法对硼的扩散行为进行的研究表明, 硼由焊缝中心向母材两侧的扩散速度是很快的。由 α 粒子径迹照相法的照片上可以测定硼浓度的变化: 经 1170 和 1180℃、15min 扩散处理, 焊缝中心面的硼约为原始浓度的 20~30% (图 12) (图版23); 只是在 1180℃、4h 扩散处理后, 焊缝中心面的硼才可能有大幅度的下降, 但仍有原

始浓度的百分之几(图13)(图版24)。在1180℃、8h或10h处理后、硼的分布则比较均匀(图14)(图版24),焊缝中心面的硼为原始浓度的1%以下。

温度对硼的扩散影响十分强烈,而对时间参数就不如温度参数那么敏感。图15(图版25)列出了在1150℃及1180℃不同时间的硼扩散情况对照图。可以看到,1180℃的扩散效果比1150℃的扩散效果要好得多,而时间的因素远不如温度因素那么敏感。

控制中间层合金的厚度对最后的扩散结果也十分重要,当中间层合金厚度为30μm时,1180℃、2h的扩散效果比中间层合金厚度为60μm时,1180℃、6h的扩散效果要好得多,见图16、17、18(图版25、26)。

硼由焊缝中心向母材两侧急剧扩散,且晶间扩散比晶内扩散要快得多(图13),X射线分析证明,所形成的硼化物为 M_3B_2 型,但也有的硼进入碳化物而置换部分碳原子(图14b)。

(2) 用JXA-50A型电子探针测定了接头中各元素在扩散前后的分布情况。由图19可以看到,在经过1150℃、30min处理后,焊缝中硼的含量较高,而钛的含量则较低;经过1180℃、8h处理后,接头中硼、钛的含量都比较均匀,这在图20中可以看得很清楚。

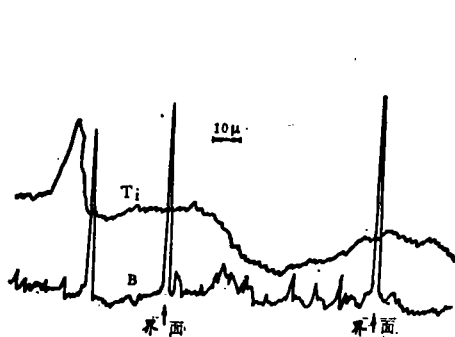


图19 经1150℃、30min处理后接头中钛、硼的分布情况(电子探针测定)

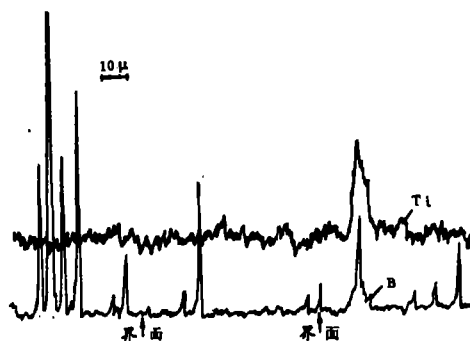


图20 经1180℃、8h处理后接头中钛、硼的分布情况(电子探针测定)

4. 高温蠕变金相的研究

试验是在HM-3型高温蠕变金相试验装置上进行的,目的是研究在高温、应力作用下接头组织的稳定性,试样的几何形状如图21。

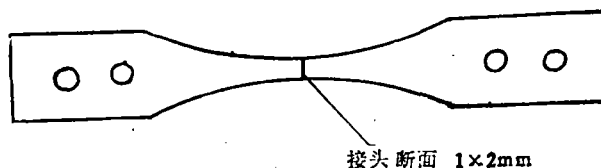


图21 试样几何形状

试样在 10^{-5} mmHg的真空度下加热到 950°C 同时加载,使接头区的应力为 20kgf/mm^2 ,直接在高温观察镜下观察,保温一小时,这时可以看到母材内有针状析出相,母材晶界粗化,并伴有析出相(图22)(图版26),而焊缝内则组织稳定,没有什么变化(图23、24)(图版26),说明了焊缝组织的良好稳定性及良好的高温性能。

四、讨 论

1. K18 合金采用熔化焊,对热裂纹十分敏感;而用等温凝固扩散焊接法可以焊得性能良好的接头。这种类型接头的高温拉伸强度,一是绝对值高,二是稳定性好。通常,接头高温强度都在母材的90%以上。持久性能 800°C 、 35kgf/mm^2 时的断裂寿命为200多小时; 800°C 、 30kgf/mm^2 时的断裂寿命则达700多小时。

等温凝固扩散焊接之所以能得到良好的接头性能,首先决定于这一方法的物理化学过程。

等温凝固扩散焊接过程的机理如图25所示:第一步(a)中间层合金熔化(C_i 为中间层合金成分)。第二步(b)母材溶解、扩散到焊缝内,焊缝展宽,焊缝内的成分由 C_i 变为 C_1 ,等温凝固开始。第三步(c)在温度 T_B 下进行扩散,接缝处金属发生连续凝固,具有 C_1 成分的液体量逐渐减少,焊缝复又变窄。第四步(d)在温度 T_B 下凝固完成。第五步(e)在相应温度下,经均匀化处理,使接头组织均匀化。

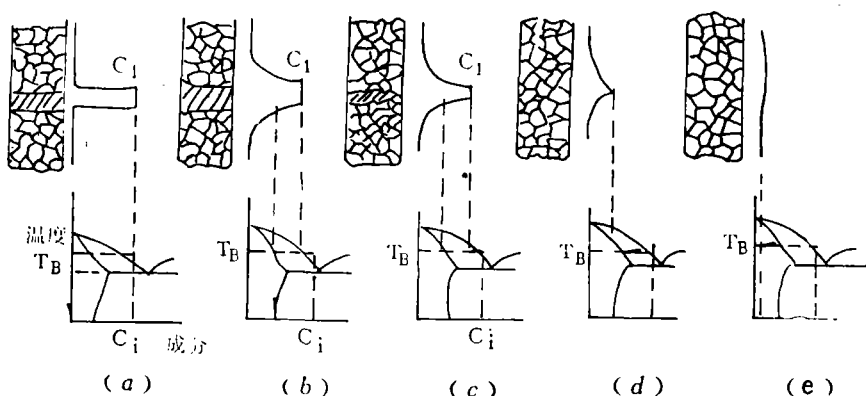


图25 等温凝固扩散焊接过程原理图

其次,用这一方法所获得的接头,其物理均匀性与化学均匀性比起钎焊接头来大为改善。这从本文一系列的试验结果中可以看得很清楚。

组织均匀化了的焊缝,在焊缝里只有一个晶粒横跨于整个焊缝,晶内很少或几乎没有什么脆性相析出,高倍下可以看到,晶内分布有均匀而细小的 γ' 相(图5、6),晶界分布有链状化合物,经电子探针测定,它不是碳化物,而是 γ' 类型的金属间化合物。因此,只要在一个适当的工艺制度下,不使焊缝晶内的 γ' 相及晶界的链状化合物过分长

大,同时又控制焊缝在相应的宽度,焊缝内的晶粒不过分长大,这时的元素分布可以达到一定的均匀性,见图12~15及图19、20。反映在宏观结果上,显微硬度达到了一定的均匀性(图1~3)。最终显示在高温蠕变金相试验中,在温度与应力的联合作用下保持一定的时间,焊缝区组织十分稳定,这正是焊缝区成分与组织均匀性的集中体现。

2. 文献〔9〕基于Fick定律,导出了距焊缝中心不同距离上,硼元素浓度随扩散时间变化的计算公式:

$$C = \frac{C_0 h_0}{2\sqrt{\pi D t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

在焊缝中心面上,在某一温度下,硼元素的浓度随时间而变化,即当 $x=0$ 时:

$$C = \frac{C_0 h_0}{2\sqrt{\pi D t}}$$

式中 C_0 ——元素的原始浓度
 h_0 ——中间合金层的厚度
 D ——扩散系数
 t ——时间
 x ——离焊缝中心面的距离

用上述公式,作者计算了在焊缝中心面上,硼元素在不同扩散处理后元素的浓度随时间的变化情况,其结果如表5所示(按1170℃时扩散处理计算,中心面上的原始含硼量为3.5%)。

表5 理论计算结果

元 素	D_0 cm/s	Q kcal/mol	D cm/s	$\frac{C_0 h_0}{2\sqrt{\pi D}}$	C_0 %	20s	60s	C_p % 10min	1h	24h
B	2.3×10^{-3}	19.0	3.04×10^{-6}	0.283	3.5	0.06	0.04	0.01	0.004	0.001

本文的试验结果与文献〔9〕的理论计算有很大的出入:以1170℃、10min扩散处理为例,理论计算中心面上的硼含量为原始浓度的0.286%,与试验值几乎相差2个数量级。分析其原因,这是由于整个等温凝固扩散过程包含着一个相当复杂的过程,其中经历了液—液、液—固、固—固三个阶段的扩散过程,从升温到中间层合金的熔化温度,中间层合金即呈液态,此时整个这一薄层液体,硼浓度均匀一致,焊缝中心面上的硼向周围液体内的扩散是微乎其微的,因为这时没有浓度梯度。之后,液、固态金属将发生作用,其原理如前所述,这样的过程经过十几分钟左右,焊缝达到最大宽度,约为中间层合金厚度的1~1.5倍。在液态金属中,由于有大量的空位以及原子间呈长程无序状态,因此,由于液—固态的相互作用而加宽了的焊缝中,硼的浓度几乎是均匀一致的,这时焊缝中心面上的硼承受了一次大幅度的下降(降了50~60%)。硼浓度的变化速度完全决定于在高温下液相对固相(中间层合金两侧的母材)的相互溶解速度,正因为这一点,大大降低了在焊缝中心面上的硼在扩散初期的扩散速度。另一方面,在液态焊缝

中的硼,在液—固界面上,对固态金属(即母材金属)来说有一个很大的浓度梯度(因为母材中的原始硼含量为零),因而向固态金属的晶内、特别是晶界(硼是内吸附元素)很快地扩散,由此开始了液—固态间的扩散。这时焊缝中心面上硼的扩散速度完全决定于液—固界面上硼的扩散速度及当时焊缝的宽度,其扩散驱动力将随前者的增加而增加,随后者的变宽而减少。由于焊缝是具有一定宽度的,所以焊缝中心面上硼的扩散速度要比液—固界面上硼的扩散速度低很多。等温凝固一完成,就开始了固—固态间的扩散。

总的来看,等温凝固扩散焊开始时,并不完全服从Fick定律,只是到了固—固态扩散时才比较接近一些,即使是在比较接近于Fick定律的情况下,在计算时如果扩散系数确定不当,仍然会带来较大的误差(如在1170℃、1h扩散处理其试验值与计算值相差为一个数量级)。试验表明,温度由1150℃变到1180℃,扩散速度大大提高(图15),亦即此时扩散系数有一个较大的变化,所以在这样的温度敏感区,如果对扩散系数采取估算或从手册选取邻近温度的扩散系数,必然会对实际计算结果带来较大的误差。此外,实际材料总不是那么均匀的,尤其是铸造合金,硼常常积聚于发达的枝晶臂的间隙(图15),加上在晶内及晶间扩散的不同,这与计算时按均匀扩散来处理就有较大的出入,这些因素都影响到扩散系数值,最终导致理论计算值与试验测定值有较大的差异。

五、结 论

1. 利用等温凝固扩散焊接技术,焊接铸造K18合金,取得了成功,所得接头的成分、组织均匀,性能良好,高温拉伸性能在800℃时达到母材强度的90%以上,800℃、30kgf/mm²时的持久寿命为700h以上。试验表明,所设计的中间层合金成分完全满足要求。

2. 利用 α 粒子径迹照相法研究了经不同扩散处理后等温凝固扩散焊接头中硼的分布情况及其变化情况,试验结果与理论计算有很大的出入,问题是在扩散开始时,并不遵循fick定律,在后期的固—固扩散时期,在扩散系数的确定上,产生了较大的误差,同时分析了影响扩散系数的一些因素,提出应该用 α 粒子径迹照相法来研究硼的扩散行为。

3. 研究了接头区的金相组织、元素分布。焊缝组织细小而均匀,焊缝内分布有细小而均匀的 γ' 相;除了用 α 粒子径迹照相法研究了硼在接头内的分布情况及其扩散行为外,还用电子探针测定了钛、铝、钼等元素扩散处理前后的分布情况。结果表明,在相应的扩散规范下,可以使上述这些元素在接头区分布均匀;高温蠕变金相研究表明,焊缝区在高温及应力作用下,在一定时间内组织是稳定的。

(1981年9月20日收到)

参 考 文 献

- (1) Ikawa H., et al., Transactions of the Japan Welding Society, 2(1971), №2, P177~188.
- (2) Ikawa H., et al., Transactions of the Japan Welding Society, 5(1974), №1, P57~64.
- (3) U. S. Patent, 3530568 (1970).
- (4) U. S. Patent, 3552898 (1971).
- (5) Hoppin G. S., et al., Welding Journal, 49(1970), №11, P505-s~509-s.
- (6) Duvall D. S., et al., Welding Journal, (1974), №4, P203~214.
- (7) U. S. Patent, 3678570 (1972).
- (8) 井川博, Ni 基耐热合金並びに複合材料拡散接合(来華報告), (1976)。
- (9) 恩澤忠男等, 溶接学会誌, (1978), №3。

THE TRANSIENT-LIQUID-PHASE BONDING OF
SUPERALLOY K18 AND THE DIFFUSION
BEHAVIOR OF ELEMENT BORON

Ding Liping, Yao Fengzhi, Guo Yugin

(Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

Abstract

The technology of transient-liquid-phase (TLP) bonding of superalloy K18 and the behavior of its elements during the diffusion process had been studied. By applying this diffusion bonding technique (with isothermal solidification), the authors solved the problem of hot cracking in the fusion welding of cast Ni-base K18 high temperature alloy. The diffusion behavior of the elements, particularly boron, was carefully investigated. Autoradiographic and metallographic findings confirmed that boron in the form of M_3B_2 promoted the formation of σ -phase. The key to the successful bonding of K18 alloy was to control the diffusion of boron. Not until the later stage of the isothermal solidification diffusion bonding process did the diffusion of boron follow roughly Fick's law. TLP bonding helped a lot in joining difficult to weld high temperature alloys. It could be also considered as a potential means of making joints of dissimilar materials.