

K644 钴基合金钎焊接头组织与性能

刘保侠

(国家管网集团北方管道有限责任公司压缩机组维检修中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 采用 Co-Cr-Ni-W-Al-Ti 系钎料对 K644 钴基高温合金进行了真空钎焊工艺研究, 通过扫描电镜及能谱分析对不同保温时间下获得的钎焊接头的微观组织及物相组成进行了观察与分析, 测试了接头的高温持久寿命。结果表明, 在 1 220 ℃ 下, 钴基钎料可实现 K644 合金的良好连接, 钎缝主要由灰色的 Ni-Co 固溶体、浅灰色的 CrB 型骨架状硼化物相、白色的 (Cr,Co,W)₃B₂ 型骨架状硼化物相, 白色的富 Ti, Ta 和 W 的不规则状和弥散分布颗粒状的 MC 型碳化物相组成。随着保温时间的延长, 钎缝变宽, 化合物相的总量减少, 骨架变细, 化合物相的成分趋于一致。固溶体初晶内和化合物相骨架间的 γ' 相含量明显升高, 尺寸轻微增大, 形状与分布更加均匀。接头的高温持久寿命轻微减少后持续增加, 在保温 120 min 条件下获得的接头性能最佳, 平均持久寿命达到 487 h 21 min。

关键词: 钴基高温合金; 钎焊; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG454 文献标识码: A doi: [10.12073/j.hj.20230302003](https://doi.org/10.12073/j.hj.20230302003)

Microstructure and properties of brazed joints of K644 cobalt-based alloy

Liu Baoxia

(Compressor Unit Maintenance and Overhaul Center, North Pipeline Co., LTD., National Pipe Network Group,
Langfang 065000, Hebei, China)

Abstract: Vacuum brazing technology of K644 cobalt-based superalloy was studied with Co-Cr-Ni-W-Al-Ti brazing filler metal. Microstructure and phase composition of brazed joints obtained at different holding times were observed and analyzed by scanning electron microscopy and energy spectrum analysis, and rupture life of brazed joints at high temperature was tested. The results showed that K644 alloy could be well joined with cobalt-base brazing filler metal at 1 220 ℃. Brazing seam was mainly composed of gray Ni-Co solid solution, light gray CrB type skeleton boride phase, white (Cr,Co,W)₃B₂ type skeleton boride phase, white Ti, Ta and W rich irregular and dispersed granular MC type carbide phase. With the extension of holding time, brazing seam became wider, the total amount of compound phase decreased, skeleton became thinner, and composition of compound phase tended to be consistent. The content of γ' phase in the primary crystal of solid solution and between skeleton of compound phase increased obviously, size increased slightly, and shape and distribution became more uniform. Rupture life of brazed joints at high temperature decreased slightly and then increased continuously. The best performance of brazed joints was obtained under the condition of holding time for 120 min, and the average rupture life of brazed joints reached 487 h 21 min.

Key words: cobalt-based superalloy, brazing, microstructure, mechanical properties

0 前言

K644 钴基铸造高温合金具有较高的高温强度、良好的抗蠕变性能和优异的抗热疲劳、耐热腐蚀性能, 被广泛用于制作工作温度 900 ℃ 以下的燃气轮

机导向叶片^[1]。作为承受温度最高的发动机部件, 导向叶片在使用过程中长期受到热冲击、燃气腐蚀及振动载荷的作用, 易出现烧蚀及裂纹等缺陷, 这严重影响了发动机的使用寿命^[2]。真空钎焊具有操作简单, 形状和尺寸适应性好, 可实现批量修复等优点^[3-5],

其通过在真空环境中对装填钎料的叶片进行加热,利用真空环境的去膜等作用,使钎料润湿铺展,最终形成致密的焊缝^[6],已被应用于单晶、定向、等轴晶高压涡轮导向叶片的连接及修复^[7-10]。该研究采用Co-Cr-Ni-W-Al-Ti系钎料对K644合金进行了钎焊试验,对钎焊接头的显微组织进行了观察与分析,并研究了保温时间对钎焊接头组织及性能的影响,为实现K644合金的优质连接及燃机导向叶片钎焊修复提供数据参考和试验基础。

1 试验材料、方法与设备

试验材料为K644钴基铸造高温合金,其主要成

表1 K644合金化学成分(质量分数,%)

C	Cr	Ni	W	B	Fe	Si	Mn	Co
0.2~0.3	28.5~30.5	9.5~11.5	6.5~7.5	0.005~0.015	≤2.0	≤1.0	≤1.0	余量

表面,使用丙酮清洗待焊表面后将2块试板对接放置,中间采用0.1 mm厚的纯镍箔作为间隙片对试板接头间隙进行控制,使用储能点焊机将试板点焊固定后,在接头处装填膏状钎料。装配完毕后,将试板放置于HHVB669S型真空钎焊炉中进行真空钎焊,以10℃/min的升温速率升至1220℃,保温时间分别为15 min,30 min,60 min和120 min,保温结束后随炉冷却至200℃以下出炉,炉内真空度全程优于 5×10^{-2} Pa。钎焊结束后,将试板加工成图1所示试样进行高温持久性能测试,试验标准为HB 5150—1996《金属高温拉伸持久试验方法》。钎焊接头经线切割、抛磨和腐蚀后采用扫描电镜和能谱分析仪进行微观组织观察与物相成分分析。

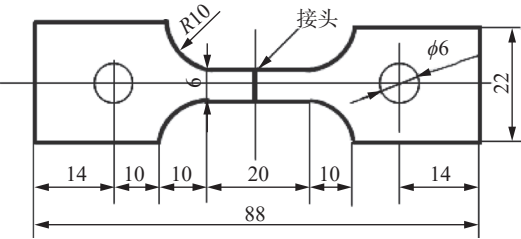


图1 接头持久寿命试样

2 结果与分析

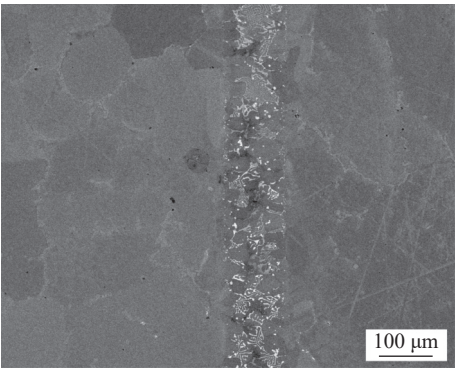
2.1 钎焊接头显微组织

在1220℃保温15 min条件下获得的钎焊接头的显微组织如图2所示,通过对其背散射形貌进行观

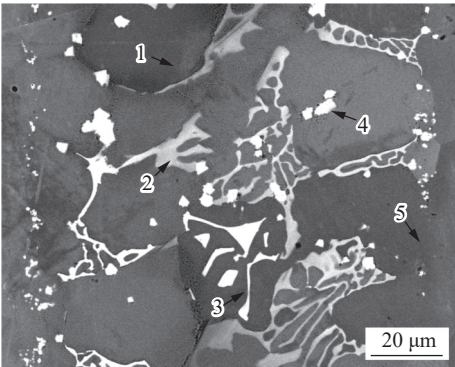
分见表1。该合金以碳化物为主要强化相,其铸态微观组织为 γ 固溶体基体上分布着骨架状和块状的 $M_{23}C_6$, M_3C_2 , M_7C_3 等碳化物相,其中初生碳化物相 M_3C_2 和 M_7C_3 在高温下不稳定,会转变为细小的颗粒状 $M_{23}C_6$ 相,同时有微量的 M_6C 碳化物析出,而 $M_{23}C_6$ 相会与 γ 基体形成共晶结构,在高温下较为稳定,会对基体产生沉淀强化作用^[11]。采用的钎料为Co-Cr-Ni-W-Al-Ti系钎料,该钎料添加有Al, Ti, W, Mo和Ta等强化元素,仅以B元素为降熔元素,不含Si元素,熔化温度为1148~1180℃。

采用线切割在母材上切取45 mm×25 mm×3 mm的试板,对试板进行机械打磨直至露出清洁的待焊

察可以发现,Co-Cr-Ni-W-Al-Ti系钎料实现了K644合金的良好连接。钎缝为典型的共晶组织形貌,主要由灰色的固溶体、浅灰色及白色的粗大骨架状化合物相、白色的不规则状化合物相和钎缝与母材界面



(a) 钎焊接头形貌



(b) 钎缝微观组织形貌

图2 1220℃/15 min钎焊接头背散射形貌

处弥散分布的白色颗粒状化合物相组成。这是由于选择的钎料与母材的成分近似,钎焊过程以元素的相互扩散和母材向钎料的熔解为主。在保温过程中,钎料中的降熔元素 B 在浓度梯度的作用下向母材中扩散,导致临近钎料的母材熔点降低,随着母材的不断熔解,钎料中的 B 元素占比不断减小,当 B 元素减小至一定比例后,钎料液相线的温度超过钎焊温度,钎料开始凝固,由于接近母材的钎料所含的 B 元素最少,所以,钎料首先沿母材表面形核,最终形成峰峦状的固溶体初晶,而过饱和的金属及非金属元素

如 Cr, W, B, C 等被排挤到钎缝中央及晶界上,形成了大量具有复杂形貌的化合物相。

采用能谱分析仪对上述钎焊接头进行了元素面分布分析,结果如图 3 所示,可以看出 Ti, Cr, Mo, Ta 和 W 元素呈明显的区域性分布,其中灰色固溶体的主要成分为 Co, Ni 和 Cr 元素,浅灰色骨架状化合物相的主要成分为 Cr 元素,白色骨架状化合物相的主要成分为 Mo 和 W 元素,白色不规则状和颗粒状化合物相的主要成分为 Ti, Ta 和 W 元素。

为了进一步分析化合物相的成分,采用能谱分析

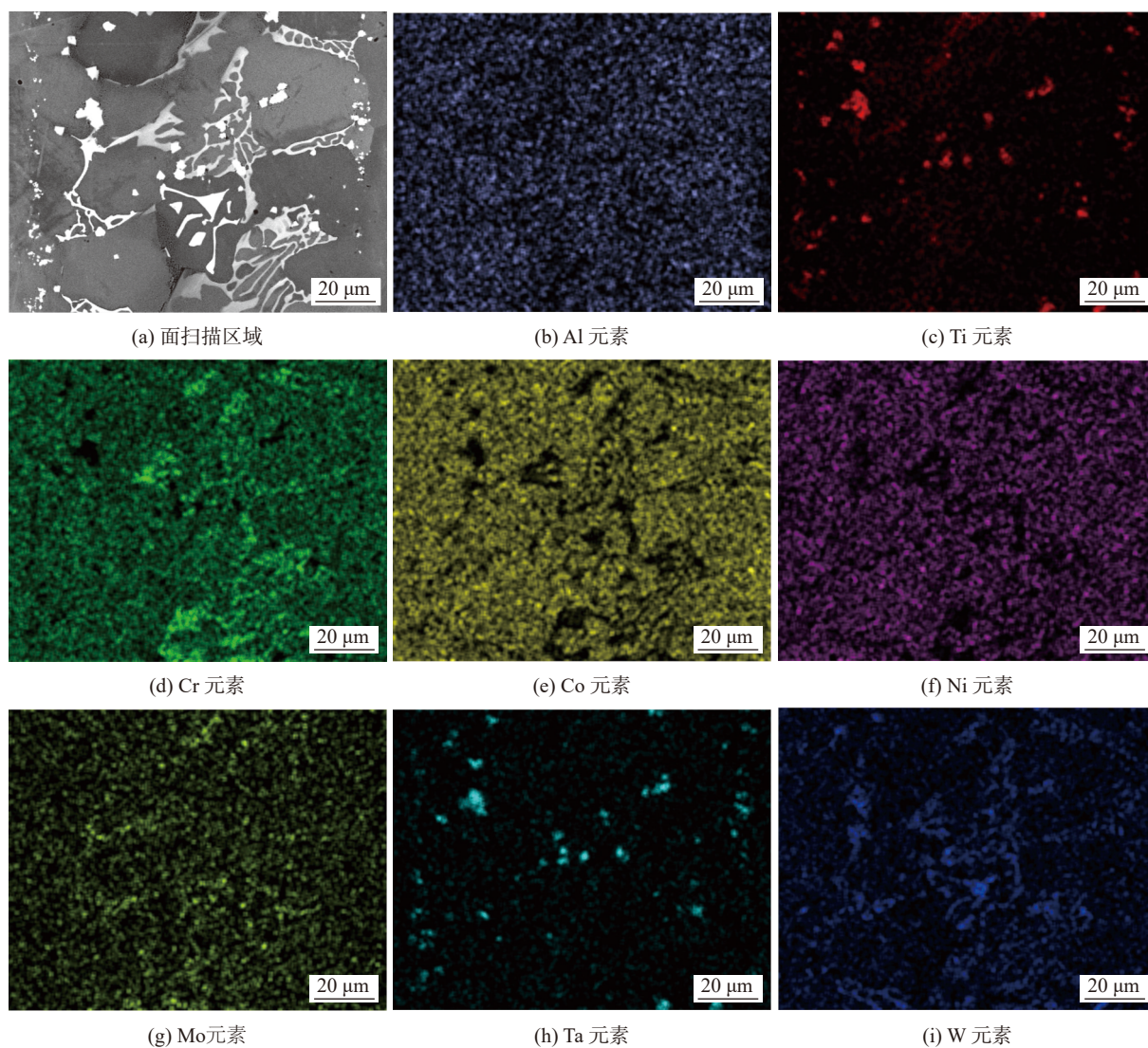


图 3 钎焊接头元素面分布

仪对图 2(b) 所示的化合物相进行了分析,结果见表 2。可以看出,灰色固溶体 1 的主要元素为 Co, Ni 和 Cr 元素,由于 Co 和 Ni 元素可以无限固溶,因此应为富

Cr 的 Ni-Co 固溶体;浅灰色骨架状化合物相 2 含有较多的 Cr 元素,应为富 Cr 的硼化物相,结合之前的研究^[12],推测其为 CrB 相;白色骨架状化合物相 3 的 Cr

表2 1 220 ℃/15 min 钎焊接头组织化学成分（原子分数，%）

编号	区域	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	可能相
1	灰色固溶体	4.19	3.23	24.18	46.89	18.10	0.81	0.74	1.86	Ni-Co 固溶体
2	浅灰色骨架相	0.11	2.90	77.51	6.55	1.07	4.80	0.03	7.03	CrB
3	白色骨架相	1.00	3.36	56.65	13.67	4.40	5.38	0.34	15.20	(Cr,Co,W) ₃ B ₂
4	白色不规则相	1.20	39.43	11.14	20.50	7.78	0.83	12.53	6.59	富含 Ti, Ta, W 的 MC 型碳化物
5	白色弥散分布相	2.40	26.07	17.11	32.81	12.69	0.76	5.57	2.57	富含 Ti, Ta, W 的 MC 型碳化物

元素含量同样较高,且含有较多的 Co 和 W 元素,应为富 Cr 的 (Cr,Co,W)₃B₂ 相^[13],由于其 Co, W 元素的比例增加,所以呈白色;白色不规则状化合物相 4 的主要元素为 Ti, Ta 和 W 元素,应该是 Ti, Ta, W 元素和母材中的 C 元素反应生成的 MC 型碳化物相^[14-15],钎缝与母材界面处弥散分布的白色颗粒状化合物相 5 的元素含量与白色不规则状化合物相 4 类似,应同样为富含 Ti, Ta 和 W 元素的 MC 型碳化物相,但是由于 Ta 和 W 元素的扩散能力较弱,因此,其 Ta, W 元素比例较低。

2.2 不同钎焊保温时间下的接头组织演变

在 1 220 ℃ 保温 30 min, 60 min 和 120 min 条件下获得的钎焊接头的显微组织如图 4 所示。可以看出

不同保温时间下钎缝的组织与形貌特征相似,均由固溶体初晶、骨架状化合物相和不规则状化合物相组成。当保温时间较短时,钎缝中化合物相的比例较高,且骨架状化合物相的尺寸粗大;随着保温时间的延长,元素的熔解与扩散能力增强,钎缝变宽,化合物相的总量减少,骨架变细。当保温时间达到 120 min 时,钎缝两侧部分区域的固溶体初晶生长至相互连接,接头处出现了明显的元素扩散区,此外,钎缝中的浅灰色骨架状化合物相基本消失。对保温 120 min(图 4(f))时白色骨架状化合物相的成分进行了分析,发现其组成元素主要为 Cr, Co 和 W 元素,应为富 Cr 的 (Cr,Co,W)₃B₂ 相(见表 3)。但与保温 15 min 时的化合物相相比,其元素含量出现了明显的变化,其中

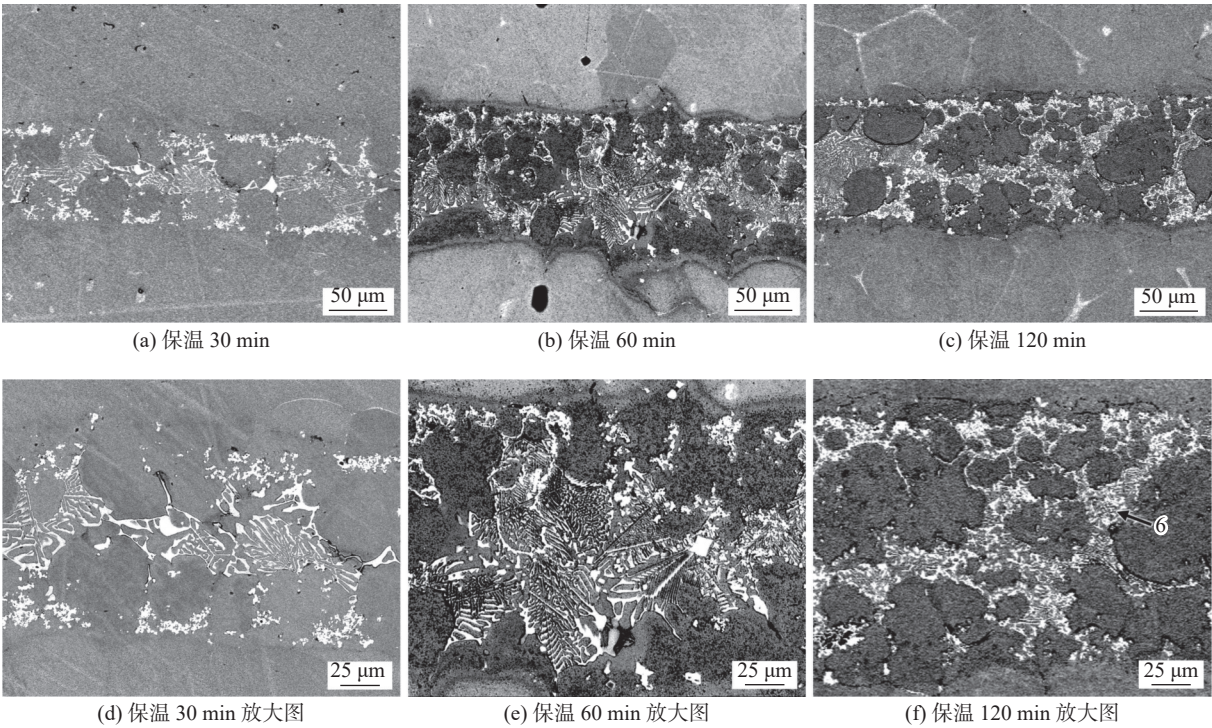


图 4 1 220 ℃ 下不同保温时间的钎缝组织

表3 1 220 °C/120 min 钎焊接头组织化学成分 (原子分数, %)

编号	区域	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Mo	Ta	W	可能相
6	白色骨架相	1.39	1.43	62.58	18.06	4.37	2.70	0.50	8.97	(Cr,Co,W) ₃ B ₂

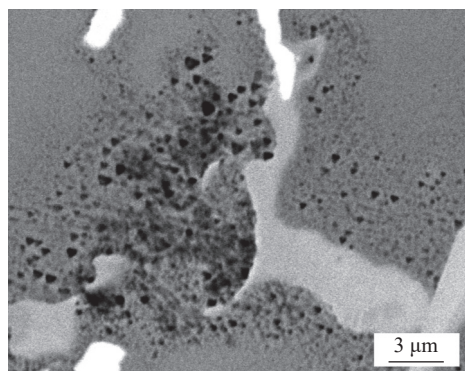
Cr, W 元素的含量介于浅灰色骨架状化合物相 2 和白色骨架状化合物相 3 之间, Co 元素的含量出现了升高。这主要是因为保温时间较短时, Cr, W 等元素来不及扩散即在冷却过程中析出, 导致钎缝内形成了成分相差较大的 2 种化合物相; 随着保温时间的增加, 液相中的 Cr, W 等元素发生了充分的均匀化扩散, 各区域化合物相的成分趋于一致, 且降熔元素 B 的持续扩散使得 Co 元素含量较高的母材大量熔解并参与到均匀化扩散中, 钎缝内各区域的骨架状化合物相最终转变为成分基本一致的 (Cr,Co,W)₃B₂ 相。

对不同保温时间下钎缝内的 γ' 相进行了观察, 结果如图 4(f) 和图 5 所示。可以发现, 保温 15 min 时, 接头仅化合物相附近的固溶体初晶内存在少量 γ' 相, 其尺寸与分布较不均匀; 当保温时间延长至 120 min 时, 固溶体初晶内和化合物相骨架间的 γ' 相含量出现了明显的升高, γ' 相的尺寸轻微增大, 且形状与分布

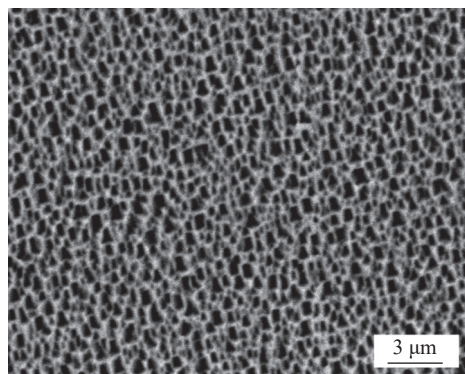
更加均匀。这主要是由于 γ' 相的含量和形态与 γ' 形成因子 $\Sigma(\text{Al}+\text{Ti}+\text{Nb}+\text{Ta}+\text{V}+\text{Zr}+\text{Hf}+1/2\text{W})\%$ (原子分数) 相关; 当保温时间较短时, 钎料中的 Al, Ti 等元素来不及扩散, 仅在化合物相附近的固溶体初晶内形成了少量 γ' 相; 随着保温时间的延长, 元素的扩散能力增强, 固溶体初晶内和化合物相骨架间的 Al, Ti 等元素的含量不断增加, γ' 相的形成因子增大, 且随着扩散时间的增加, Al, Ti 等元素的浓度梯度减小, 所以, 在保温 120 min 下, 接头固溶体初晶内和化合物相骨架间的 γ' 相含量明显升高, 形状与尺寸变得更加均匀。

2.3 钎焊保温时间对接头性能的影响

对不同保温时间下的钎焊试样及随炉母材试样进行了高温持久性能测试, 试验温度为 815 °C, 钎焊试样的初始应力为 60 MPa, 持久寿命每增加 100 h, 试验应力增加 15 MPa, 直至试样断裂, 母材试样的试验应力为 150 MPa, 持久寿命超过 100 h 后加力拉断, 每种参数均选取了 3 个钎焊试样和 3 个母材试样进行试验, 试验结果如图 6 所示。所有钎焊试样均断裂在钎缝位置, 所以钎缝仍为接头的薄弱区域。可以看出, 当保温时间为 15 min 时, 试样的平均高温持久寿命为 116 h 56 min; 随着保温时间的增加, 试样的高温持久寿命先轻微降低至 101 h 1 min 然后持续增加; 当保温时间增加至 120 min 时, 试样的高温持久寿命达到了该试验的最佳值, 平均值为 487 h 21 min, 相当于母材 (815 °C/150 MPa/100 h) 的 78.74%。而母材试样的平均高温持久寿命在保温时间达到 60 min 时, 出



(a) 1 220 °C/15 min



(b) 1 220 °C/120 min

图5 钎缝固溶体组织形貌

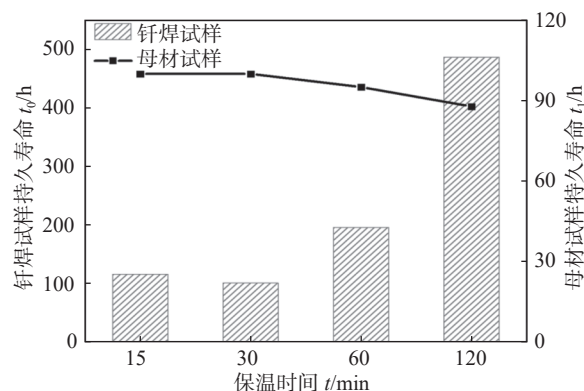


图6 不同保温时间下钎焊及母材试样的高温持久寿命

现了明显的降低;当保温时间增加至 120 min 时,母材的高温持久寿命进一步降低至 87 h 50 min,这表明钎焊热循环对母材的高温持久寿命产生了一定的不良影响,因此钎焊保温时间不宜进一步延长。钎缝内脆性化合物相的含量,尺寸及分布是影响接头力学性能的主要因素,脆性化合物相的含量越高,尺寸越大,分布越连续,则接头的性能越低。在高温持久过程中,由于化合物相的线膨胀系数与硬度等与基体相差较大,两者间的变形无法协调,因此在温度及应力的作用下,化合物相与基体界面处易成为裂纹的萌生与扩展区域,且钎缝中硼化物的初熔温度较低,容易出现热脆,这导致钎缝在高温下易成为接头的薄弱部位。当保温 15 min 时,由于保温时间较短,脆性化合物相形成元素 B 来不及扩散,在钎缝中心形成了大量富 Cr、Co 和 W 的粗大骨架状硼化物相,与块状或条状的化合物相相比,骨架状化合物相更易产生应力集中,促使共晶界面处微孔萌生,大量微孔聚集长大形成裂纹,将加速持久过程中的失效断裂。因此,保温 15 min 时,钎焊接头的高温持久寿命较低;当保温时间延长至 30 min 时,B 元素仅向母材中少量扩散,脆性化合物相的含量基本没有减少,且由于脆性化合物相合并长大,其分布变得连续,为裂纹的扩展提供了沿晶通道,反而导致接头的性能出现降低。随着保温时间的进一步增加,B 元素向母材中扩散的量逐渐增加,钎缝中化合物相的含量明显降低,组织均匀程度增加,且钎缝两侧部分区域的固溶体初晶生长至相互连接,形成“隔离岛”,阻碍了裂纹的扩展,因此接头的高温持久寿命不断提高。此外,随着保温时间的增加,Al、Ti、Co、Ni 等元素出现了不同程度的扩散,其中 Al 和 Ti 的扩散使得钎缝内形成了大量弥散分布的规则 γ' 相,对钎缝起到了高温强化作用^[16],而随着高 Co/Ni 比的基体中 Co 和 Ni 向钎缝中的扩散,钎缝内的 Co/Ni 比不断提高,不仅提高了接头的强度、塑性及抗氧化性,还降低了裂纹的生长速率^[17],进一步提高了接头的高温持久寿命。

3 结论

(1)采用 Co-Cr-Ni-W-Al-Ti 系钎料可实现 K644 合金的良好连接,1 220 °C/15 min 工艺条件下获得的钎缝主要由灰色的 Ni-Co 固溶体、浅灰色的 CrB 型骨架状硼化物相,白色的 $(\text{Cr,Co,W})_3\text{B}_2$ 型骨架状硼化物相,白色的富 Ti、Ta 和 W 的不规则状和弥散分布颗

粒状的 MC 型碳化物相组成。

(2)随着保温时间的增加,钎焊接头的元素扩散能力增强,钎缝变宽,化合物相的总量减少,骨架变细,各区域的组织成分趋于一致,浅灰色的 CrB 相与白色的 $(\text{Cr,Co,W})_3\text{B}_2$ 相转变为同一种化合物相,固溶体初晶内和化合物相骨架间的 γ' 相含量升高,形状与尺寸更加均匀。

(3)在 1 220 °C/120 min 钎焊工艺下获得的接头性能最佳,其 815 °C/60 MPa 初始应力条件下的持久寿命平均值达到了 487 h 21 min。

参考文献

- [1] Jahangiri M R, Fallah A A. Effects of welding defects on reducing lifetimes of first stage nozzles of a 123 MW gas turbine made of FSX-414 alloy[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1): 424 – 432.
- [2] 陶春虎,赵爱国,钟培道,等. 高压涡轮导向叶片裂纹分析[J]. *材料工程*, 1998(12): 35 – 38.
- [3] 毕平,方华. 真空钎焊焊接工艺评定因素的确定[J]. *热加工工艺*, 2011, 40(11): 132 – 135.
- [4] 尚泳来,任海水,熊华平,等. γ -TiAl 合金自身及其与高温合金的钎焊技术研究进展与趋势[J]. *焊接*, 2018: 12 – 20.
- [5] 孙元,刘纪德,侯星宇,等. DD5 单晶高温合金大间隙钎焊的组织演变与界面形成机制[J]. *金属学报*, 2016, 52(7): 875 – 882.
- [6] 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [7] 孙元,赵旭,苏瑾,等. 镍基单晶高温合金钎焊接头的微观组织与性能[J]. *焊接学报*, 2020, 41(7): 32 – 38.
- [8] Neumeier S, Dinkel M, Pyczak F, et al. Nanoindentation and XRD investigations of single crystalline Ni-Ge brazed nickel-base superalloys PWA 1483 and René N5[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(3): 815 – 822.
- [9] 淳道勇,王诗洋,孙元,等. DZ40M 钴基合金钎焊接头微观组织及性能研究[J]. *机械制造文摘——焊接分册*, 2018: 1 – 5.
- [10] 王浩,李天赐,张乐乐. 焊接技术在金属结构修复中的应用和发展现状[J]. *焊接*, 2017: 18 – 26, 68.
- [11] Bakhtiari R, Ekrami A. Transient liquid phase bonding of FSX-414 superalloy at the standard heat treatment condition[J]. *Materials Characterization*, 2012, 66: 38 – 45.
- [12] 赵海生,潘晖,张学军,等. DZ40M 合金钎焊接头组织与性能[J]. *焊接学报*, 2016, 37(7): 114 – 118.

(下转第 73 页)

- 2020.
- [10] 孙咸. GMAW 熔滴喷射过渡形态与保护气体的关系 [J]. 电焊机, 2018, 48(9): 8 – 15.
- [11] Kobelco. Advanced MAG and MIG welding wires: meeting car manufacturing requirements for fast and efficient welding [EB/OL]. <http://www.kobelco-welding.jp/education-center/technical-highlight/vol12.html>.
- [12] Assunção P D C, Ribeiro R A, Dos Santos E B F, et al. Comparing CW-GMAW in direct current electrode positive

(DCEP) and direct current electrode negative (DCEN)[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 104(5-8): 1 – 12.

第一作者: 孙咸, 教授; 主要从事焊接材料及金属焊接性方面的研究和教学工作; 已发表论文 200 余篇; sunxian99@163.com。

(编辑: 王龙权)

本文引用格式:

孙咸. 基于工程应用的 CW-GMAW 熔滴过渡形态表征[J]. 焊接, 2024(2): 63 – 73.

Sun Xian. Characterization of droplet transfer modes in CW-GMAW based on engineering application[J]. Welding & Joining, 2024(2): 63 – 73.

(上接第 56 页)

- [14] Chen Hu, Gong Jianming, Tu Shantung, et al. Diffusion-based analytical modeling of brazing stainless steel with BNi-2 [J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2008, 5(8): 1746 – 1752.

第一作者: 胡青春, 博士, 教授; 主要从事机械设计、制造及自动化等研究; huqc@scut.edu.cn。

(编辑: 王龙权)

本文引用格式:

胡青春, 滕智, 姜晓平, 等. 热流道板真空钎焊有限元模拟与分析[J]. 焊接, 2024(2): 51 – 56, 73.

Hu Qingchun, Teng Zhi, Jiang Xiaoping, et al. Finite element simulation and analysis of vacuum brazing of hot runner manifold block[J]. Welding & Joining, 2024(2): 51 – 56, 73.

(上接第 62 页)

- [13] 王浩, 吴欣, 程耀永, 等. K480 镍基高温合金钎焊接头组织与性能 [J]. 焊接, 2022: 37 – 42, 47.
- [14] Huang X, Miglietti W. Wide gap braze repair of gas turbine blades and vanes—a review[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2012, 134(1): 010801.
- [15] 赵海生, 潘晖, 孙计生, 等. K640 合金钎焊接头组织及工艺控制 [J]. 材料工程, 2008(9): 17 – 19, 24.
- [16] 梁海, 毛唯, 孙计生. K465 铸造高温合金高温钎焊接头的

显微组织 [J]. 材料工程, 2005(9): 7 – 10, 15.

- [17] 刘文慧, 郭绍庆, 叶雷, 等. 采用 BNi68CrWB 钎料钎焊 GH783 的接头组织与性能 [J]. 材料工程, 2010(6): 73 – 77, 83.

第一作者: 刘保侠, 高级工程师; 主要从事输油气管道管理、航改型燃气轮机维修、远程监测及故障诊断相关工作; liubx@pipechina.com.cn。

(编辑: 王龙权)

本文引用格式:

刘保侠. K644 钴基合金钎焊接头组织与性能[J]. 焊接, 2024(2): 57 – 62, 73.

Liu Baoxia. Microstructure and properties of brazed joints of K644 cobalt-based alloy[J]. Welding & Joining, 2024(2): 57 – 62, 73.