

扩散时间对 BNi5 钎料和 DD407 镍基合金界面组织的影响

谢吉林¹, 黄永德¹, 陈玉华^{1,2}, 张体明¹, 王善林¹, 郝坤¹, 张成聪³

(1. 南昌航空大学 江西省航空构件成形与连接重点实验室, 江西 南昌 330063)

(2. 重庆科技学院 冶金与材料工程学院, 重庆 401331)

(3. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: 通过使用 BNi5 合金钎料对 DD407 镍基单晶合金的模拟缺陷进行了焊接修复。采用光学显微镜 (OM)、扫描电子显微镜 (SEM) 和微区 XRD 系统研究了修复区界面的微观组织、析出相、元素分布。结果表明: 采用膏状 BNi5 合金能够对 DD407 镍基单晶的模拟缺陷进行局部修复。在修复区与母材之间会形成反应界面层, 在反应层存在由于元素扩散引起的元素梯度分布, 且会析出白色的 $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 颗粒, 随着保温时间延长, 颗粒数量越多。随着保温时间的增加, 修复区的界面宽度逐渐增加。当保温时间为 120 min 时, 界面宽度最大, 约为 224 μm , 完全采用 BNi5 合金作为修复填充金属是导致界面宽度随保温时间增加而增加的主要原因。但采用膏状 BNi5 合金作为填充材料对模拟缺陷进行修复无法完全复原试样的原始尺寸, 还需要深入研究填充合金的成分和类型; 同时, 还需要进一步延长扩散时间, 进而获得均匀的组织, 为镍基单晶合金的瞬时过渡液相扩散焊 (TLP) 修复奠定基础。

关键词: 镍基单晶合金; 钎焊修复; 扩散时间; 界面组织

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4348-06

镍基单晶高温合金具有优异的高温综合性能, 被广泛应用于航空发动机和地面燃气轮机涡轮叶片的制造^[1,2]。涡轮叶片在服役过程中同时受到热冲击、离心力以及交变疲劳载荷等的综合作用, 容易产生表面腐蚀、叶尖掉块等损伤^[3,4]。为了降低运行成本, 对损伤叶片进行焊接修复, 延长其服役寿命是常用的技术手段。然而, 镍基单晶高温合金的焊接性较差, 采用传统熔化焊接方法修复时, 在焊接区极易产生焊接裂纹, 难以获得质量优异、结构完整的修复接头^[5,6]。研究人员采用真空等离子喷涂技术对 CMSX-4 单晶合金进行了表面缺陷修复, 获得了质量较好的修复组织。但真空等离子喷涂设备昂贵, 同时还需要后续热等静压处理, 以消除喷涂修复层孔隙, 极大地提高了修复成本、增加了修复工序^[7]。

瞬时过渡液相扩散焊(TLP)对单晶合金的连接显示出明显的优势和可行性。TLP 连接原理是采用以 B、Si 和 P 作为降熔元素(MPD)的合金材料, 在一定的温度下保温, 使得低熔点合金元素扩散到基体中, 进而使液态的合金发生等温凝固, 形成焊缝^[8]。采用 TLP

连接技术能够获得无裂纹的镍基单晶焊接接头, 且焊接接头的综合性能优异。李晓红等人分别对镍基单晶高温合金 DD3 和 DD6 进行了 TLP 扩散焊研究^[9-11]。试验结果表明, DD3 合金接头的高温持久性能基本达到母材性能指标的 80%, 而 DD6 合金接头甚至能达到母材的 90%。

采用 TLP 连接工艺对合金进行连接时, 主要存在 3 个关键过程, 第一是中间层合金熔化、第二是中间层合金发生等温凝固、最后是接头的组织均匀化^[12]。其中中间层合金材料的等温凝固过程和焊接接头均匀化过程是获得高质量接头的关键工艺, 在上述 2 个工艺过程中, 保温时间对其影响尤为显著^[13]。Pouranvari 等^[14]研究发现, 采用 TLP 连接时, 存在一个时间临界点, 保温时间超过该时间点就能够焊缝无共晶组织残余的优质焊接接头。Maleki 等^[15]指出, 发生完全等温凝固所需要的时间与焊接间隙有正向相关性关系, 焊接间隙越大、等温凝固耗时越长。在采用 TLP 进行焊接修复时, 修复缺陷大小不一致, 这会导致发生完全等温凝固的时间不一致, 进而影响到采用 TLP 焊接修

收稿日期: 2020-05-23

基金项目: 江西省优势科技创新团队重点项目 (20181BCB19002); 上海航天科技创新基金 (SAST2018-058)

作者简介: 谢吉林, 男, 1990 年生, 博士, 讲师, 南昌航空大学江西省航空构件成形与连接重点实验室, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-83863028, E-mail: xiejilin1990@126.com

复时保温扩散时间的选择。从本质上来说，中间层合金的等温凝固是通过液相中间层钎料与固态母材之间的快速元素交换扩散而实现的。元素在相互扩散的过程中必然会在母材与钎料中间形成一个扩散界面层，该界面层的演变过程即为等温凝固过程进行的关键。因此，系统研究在修复焊接接头中，不同保温时间对液态钎料与固态母材之间的界面层微观组织结构的影响规律具有重要的意义。

基于此，作者提出采用 BNi5 合金作为填充材料，对 DD407 镍基单晶合金进行缺陷修复；探索不同扩散的保温时间对修复区界面微观组织结构的影响规律，为采用 TLP 修复镍基单晶合金的缺陷提供数据支撑，进一步为镍基单晶合金的修复应用提供理论依据。

1 实验

试验以取向为[001]的镍基单晶 DD407 为研究对象，其成分如表 1 所示。用线切割将母材 DD407 镍基单晶棒切割为 $\Phi 14\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的圆柱形试样，经砂纸

打磨切割面后采用电蚀加工制备直径为 8 mm，深度为 1 mm 的圆槽型模拟缺陷，如图 1 所示。采用超声波在无水乙醇中对试样进行清洗以去除试样中的油污等杂质，清洗时间为 20 min。采用 BNi5 合金，成分如表 2 所示，作为填充材料对模拟缺陷进行修复。

修复焊接前将商用膏状 BNi5 合金填满模拟缺陷圆槽，使其与母材上表面齐平。焊接修复试验采用 VBF-446 型真空扩散炉进行，焊接修复工艺参数为：保温温度 1180 $^{\circ}\text{C}$ ，真空度 $1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ ，升温速率 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。保温时间分别为 5，30，60，90 和 120 min，保温结束后炉冷至室温。焊接修复温度-保温时间曲线如图 2 所示，其中 I、II 和 III 分别表示升温、保温和降温阶段。红虚线表示所有钎料 BNi5 的熔点温度，蓝虚线表示保温温度。

修复后沿试样中心线将试样纵向切割，切割面经过机械打磨和抛光后，采用硫酸铜腐蚀剂 (20 g $\text{CuSO}_4 + 80\text{ mL HCl} + 100\text{ mL H}_2\text{O}$) 对试样进行腐蚀。使用 XJP-2C 型倒置光学金相显微镜对试样截面进行宏

表 1 DD407 合金的化学成分
Table 1 Chemical composition of DD407 superalloy (wt%)

Cr	Al	Mo	Ti	Co	W	Ta	C	Si	Fe	Zr	Ni
7.88	5.94	2.24	2.00	5.5	5.03	3.63	0.002	0.034	0.025	0.021	Bal.

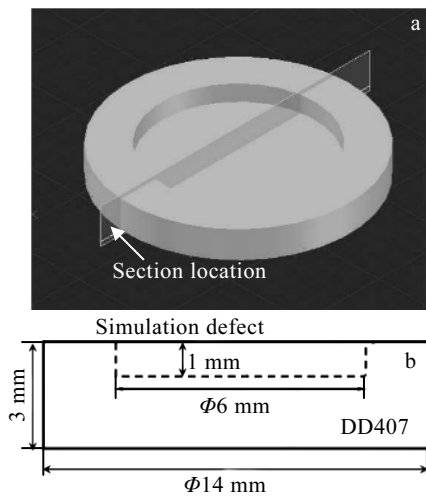


图 1 模拟缺陷示意图及试样尺寸

Fig.1 Schematic illustration of simulation defect and size of the sample

表 2 BNi5 合金化学成分
Table 2 Chemical composition of BNi5 (wt%)

Cr	Co	B	Si	C	Ni
19	0.1	0.03	10.1	0.06	Bal.

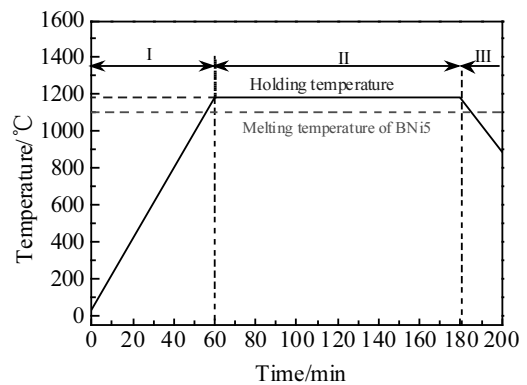


图 2 焊接修复温度-保温时间曲线

Fig.2 Schematic illustration of heat treatment cycle

观组织观察并测量不同保温时间下修复区与母材的界面宽度。在整个界面测量界面宽度时，每隔 0.5 mm 测量一次，取其平均值作为最终宽度。采用 Quanta2000 型扫描电镜 (SEM) 对试样截面的微观组织进行高倍观察，并利用其配备的能谱分析仪 (EDS) 测定界面附近区域元素分布，采用微区 XRD 对修复区物相进行表征。

2 结果及分析

2.1 修复区组织

图 3 为保温 90 min 的典型焊接修复试样的横截面宏观形貌。从图中可知，修复区域整体呈现碗状。采用 BNi5 合金能够对模拟缺陷进行修复，但是恰好与凹槽平齐的膏状合金的实际含量较少，熔化后无法完全填满模拟缺陷。靠近两侧母材的区域，由于界面吸附作用而维持与原母材表面齐平，而中间区域由于合金较少而导致该区域呈现下凹状态。母材与钎料接触界面处存在亮色长带状固溶体层。进一步观察还可以发现，在修复区与母材之间的界面处还存在一层明显的条带区域。分析认为，由于填充的 BNi5 合金与 DD407 合金存在较大的元素差异，使得在焊接保温过程中两者发生了元素互扩散，形成了反应层。

为进一步对修复区的界面组织进行研究，对不同保温温度下该区域进行了放大分析。图 4 为分别保温 5, 30, 60, 90 以及 120 min 时间下修复区界面的微观组织。从图中可以看出，不同保温时间下，界面都可以分为 3 层：BNi5 侧非等温凝固区、界面等温凝固区和 DD407 侧母材区。非等温凝固区主要是 BNi5 合金熔化后在冷却过程中凝固形成的，界面等温凝固区主要是在保温过程中 BNi5 合金中的元素扩散到母材中使得该区域熔点升高而凝固形成的。进一步分析可以看到，在等温凝固区靠近母材一侧中存在颗粒状的沉淀相。

且随着保温时间增加，析出颗粒状沉淀相的区域宽度逐渐增大。

2.2 修复区元素分布与相析出

为了进一步分析修复区的相析出及界面元素分布情况，采用 XRD 以及 SEM/EDS 对修复接头进行了分析。图 5 所示为保温时间 5 min 时的修复接头 XRD 试验结果，蓝色虚线区域代表微区 XRD 测试的区域，从图 5 可知，在修复接头中主要的析出相有基体相 γ ，富 Si 的 Ni_3Si 相以及富 Si 和 Cr 的 $Cr_6Ni_{16}Si_7$ 相，同时 XRD 测试结果中还能够检测到 γ' 相的存在。

图 6 为保温不同时间的修复区界面 SEM 图。从图中可知，在 BNi5 合金侧出现了体积较大的块状沉淀相，主要是 BNi5 合金在凝固过程中形成的共晶相；在 DD407 合金侧能观察到细小的颗粒状、棒状的白色析出相。主要是 BNi5 合金中的元素扩散到 DD407 合金中引起的。文献表明，该区域能够形成多种不同种类的析出相，其中主要为硼化物^[16]和 TCP 相^[17,18]。本

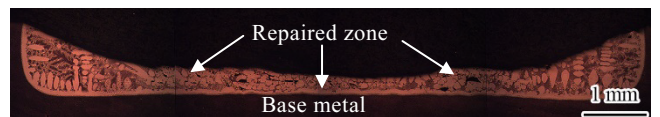


图 3 保温 90 min 的典型试样宏观形貌
Fig.3 Typical macroscopic morphology of the repaired specimen with the holding time of 90 min

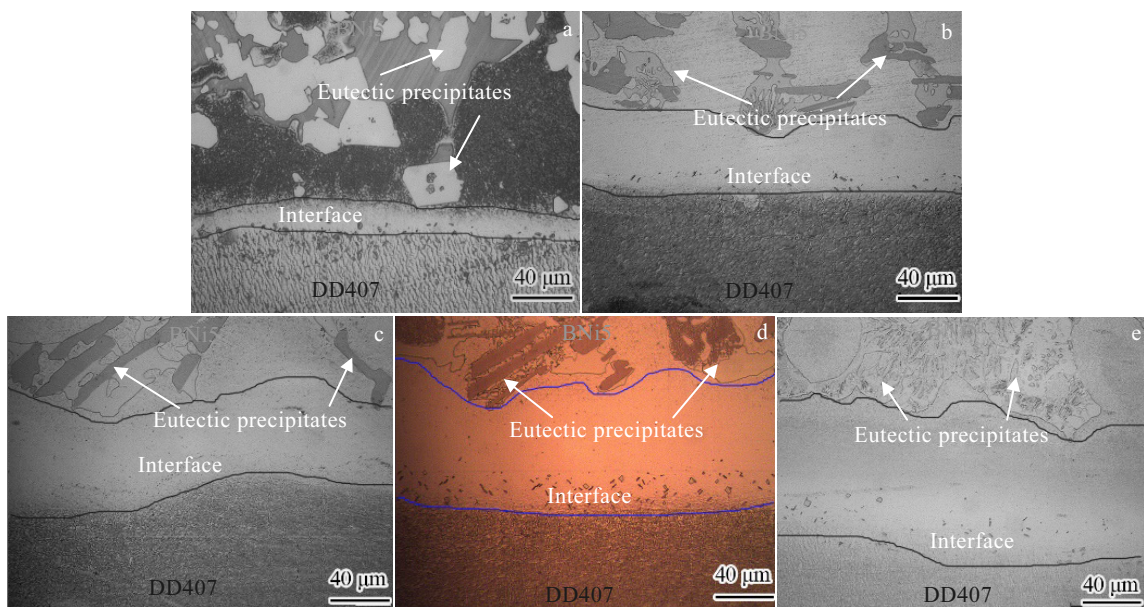


图 4 不同保温时间下修复区和母材界面的微观形貌
Fig.4 Typical optical micrographs of the interface of repaired zone and base material with various holding time: (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 90 min, and (e) 120 min

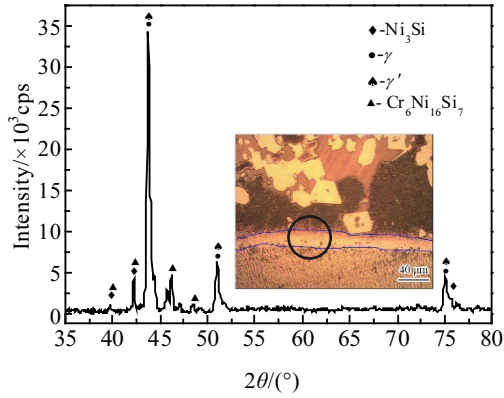


图 5 保温 5 min 时修复区界面微区 XRD 图谱

Fig.5 Micro-XRD pattern of the repaired zone interface with the holding time of 5 min

研究采用 BNi5 合金 B 含量较少，是一种以 Si 为降熔元素的合金，可以认为该相为 TCP 相。随着保温时间从 5 min 增加到 90 min，BNi5 合金侧的块状沉淀相逐渐减少，而 DD407 侧的细小颗粒沉淀相逐渐增多。

为进一步分析界面区附近元素分布与 TCP 相的元素组成。选取保温 90 min 的试样，对界面区进行放大分析，结果分别如图 7 和表 3 所示。从图 7b 的 EDS 元素线扫描分析可知，在界面区各元素都存在渐变的现象，其中 Ti、Co 和 Al 元素从 BNi5 合金侧向 DD407 合金侧逐渐增加，而 Ni、Cr、Si 元素则逐渐降低。BNi5 合金和 DD407 合金原始成分差异是导致界面区元素分布出现变化的主要原因，同时在修复保温过程中，元素的相互扩散也是形成元素梯度分布的原因之一。

表 3 是图 7 中界面区的各点的 EDS 分析结果。以 Si 元素作为对比，从表 1、表 2 和表 3 的各元素含量

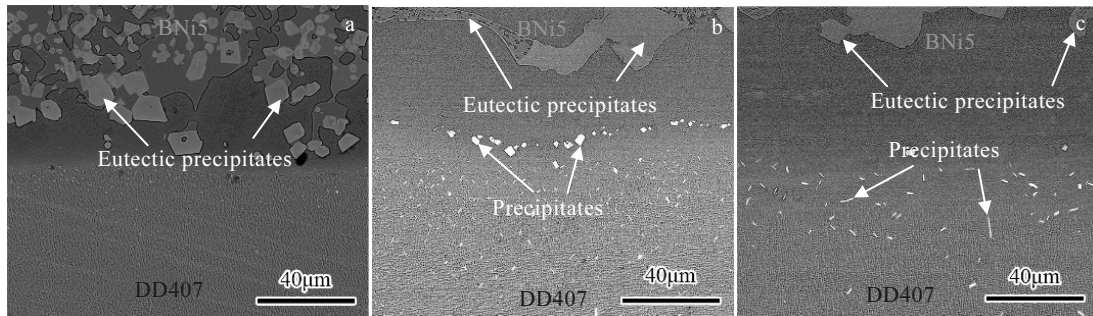


图 6 不同保温时间的修复区界面 SEM 图

Fig.6 SEM images of repaired zone interface with various holding time: (a) 5 min, (b) 60 min, and (c) 90 min

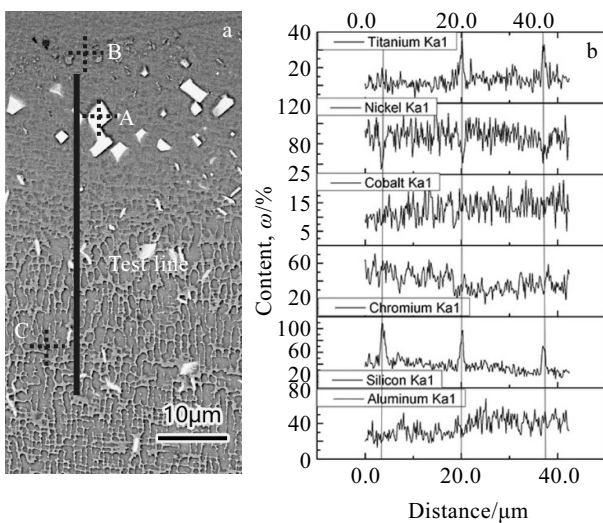


图 7 保温 90 min 界面区 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.7 SEM image (a) and EDS element line scanning (b) of the joint interface with the holding time of 90 min

表 3 图 7a 中各点的 EDS 分析结果

Table 3 EDS results for the areas marked in Fig.7a (ω%)

Point	Ni	Si	Ti	Cr	W	Mo	Ta	Al	Co
A	24.8	7.5	1.1	12.8	35.8	16.2	-	-	1.8
B	61.7	10.3	4.0	17.4	-	-	-	4.2	2.4
C	65.8	1.9	1.4	10.3	6.2	2.8	1.9	4.2	5.5

可知，Si 元素的含量从 B 点到 C 点明显减小，B 点的含量与 BNi5 合金中的含量接近，而 C 点的含量则明显高于 DD407 母材中的含量。表明，在焊接修复的保温过程中，Si 元素从 BNi5 合金中扩散到了 DD407 合金母材中。同时，A 点显示的是界面区白色颗粒析出相的元素组成，从表中可知，白色颗粒主要富含 Ni、Si、Cr 和 W，结合 XRD 结果，可以推测该白色颗粒为 Cr₆Ni₁₆Si₇。

2.3 保温时间对修复区界面宽度的影响

DD407 合金修复区界面的宽度随着保温时间的变化如图 8 所示，从图 8 中可知，在保温时间由 5 min 增

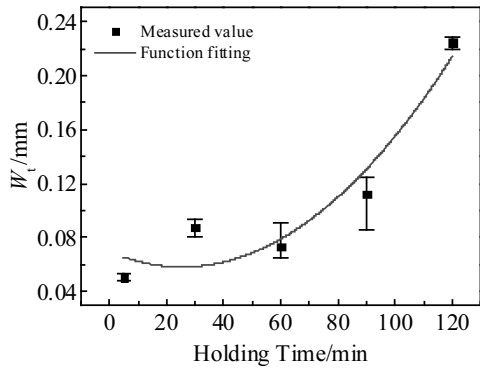


图 8 不同保温时间下修复区界面宽度

Fig.8 Width (W_t) of interface between the repaired zone and the base material with various holding time

加至 120 min 的过程中,修复区的界面宽度 W_t 从 50 μm 增加至 224 μm , 增加趋势整体呈非线性。Gale^[18]研究发现,在采用 BNi5 合金 TLP 连接 DD407 合金时,在保温温度下只需几分钟就可以使母材液化最大深度达到最大值。Zhang^[19]等建立了定量分析母材液化深度的数学模型,分析认为:随着保温时间的增加,母材溶解厚度增加。在刚开始保温时,母材溶解厚度随保温时间的延长而显著增加;当保温时间增加到一定值时再延长保温时间,母材溶解厚度的增加已不明显。

作者认为,形成这种差异的主要原因是 TLP 修复时, BNi5 合金的添加量要明显大于 TLP 焊接时的添加量。在大多数 TLP 连接中,采用相对较厚的中间层来填充较宽的接头间隙时,完成等温凝固和固态均匀化所需的时间非常长。因此,传统的 TLP 中间层厚度很少大于 50 μm ^[18],一般在微米数量级内^[20]。

图 9 为保温过程中 BNi5 合金与 DD407 母材界面反应的示意图(其中, $x=0$: 固液界面初始位置; C_s : 液相 Si 溶质浓度; C_0 : 母材中 MPD 溶质浓度; C_1 : 母材液化最低溶质浓度)。在保温过程中, BNi5 合金液化后很快形成元素均匀的液体,此时 BNi5 合金中降熔元素 Si 的浓度为 C_s , 随着保温时间延长,降熔元素不断扩散进入母材,母材溶解、液化,母材表面降熔元素溶度此时为 C_1 ; 当液态 BNi5 合金中降熔元素 Si 的浓度降至液相线浓度以下时,固液界面处固相内降熔元素浓度达到最大,液相达到最大宽度,母材停止溶解,开始进入等温凝固过程,焊缝发生等温凝固^[21]。当进行 TLP 焊接时, BNi5 合金的量较少,其中所含的降熔元素 Si 的量也少,降熔元素扩散进入 DD407 母材所需时间较短;当进行 TLP 修复时, BNi5 合金的用量较多,其中所含有的降熔元素 Si 的总量也多,中间层液相中降熔

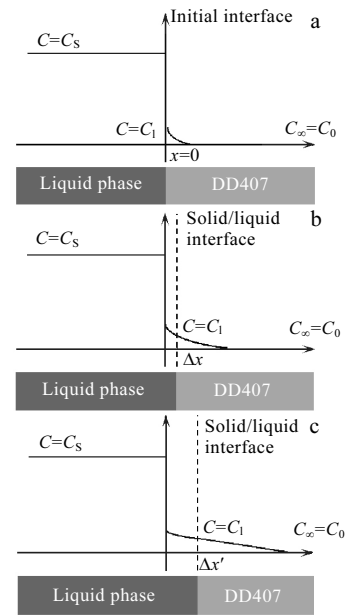


图 9 TLP 焊接修复过程固液界面反应示意图

Fig.9 Schematic diagram of solid-liquid interfacial reaction during TLP welding repair process: (a) melting of BNi5 alloy, (b) dissolution of DD407 base metal, and (c) start of isothermal solidification

元素 Si 的浓度在较长一段时间内保持为 C_s 。Si 元素扩散进入 DD407 母材引起等温凝固的时间较长。因此随着保温时间的增加,降熔元素不断扩散进入母材,造成母材进一步液化,能够获得较宽的界面反应层。

采用 TLP 连接技术能够对镍基单晶高温合金 DD407 进行焊接修复。通过延长焊接修复保温时间能够获得界面区宽度较大、组织更均匀的模拟缺陷修复接头。但是,只采用 BNi5 合金作为填充材料对模拟缺陷进行填充修复无法完全地复原试样的原始尺寸,下一步需要深入研究填充合金的成分和类型,为镍基单晶合金的 TLP 修复奠定基础。

3 结 论

1) 采用膏状 BNi5 合金能够对 DD407 镍基单晶的模拟缺陷进行局部修复,但是, BNi5 合金的添加量对修复区的形貌尺寸具有重要影响。

2) 在修复区与母材之间会形成反应界面层,在界面反应层存在由于元素扩散引起的元素梯度分布,且在反应层中析出了白色的 $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ 颗粒。随着保温时间延长,颗粒数量越多。

3) 随着保温时间的增加,修复区的界面宽度逐渐增加。当保温时间为 120 min 时,界面宽度最大,约为 224 μm ,采用 BNi5 合金作为修复填充金属是导致

界面宽度随保温时间增加而增加的主要原因。

参考文献 References

- [1] Hu Zhuangqi(胡壮麒), Liu Lirong(刘丽荣), Jin Tao(金涛) *et al. Aeroengine(航空发动机)*[J], 2005(3): 1
- [2] Wen Zhixun(温志勋), Gou Wenxuan(苟文选), Yue Zhufeng(岳珠峰). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(9): 1549
- [3] Jahangiri M R, Arabi H, Boutorabi S M A. *Materials Science and Technology*[J], 2012, 28(12): 1470
- [4] Vilar R, Almeida A. *Journal of Laser Applications*[J], 2015, 27(S1): 17 004
- [5] Sidhu R K, Ojo O A, Richards N L *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2009, 14(2): 125
- [6] Rottwinkel B, Nölke C, Kaierle S *et al. Lasers in Manufacturing and Materials Processing*[J], 2017, 4: 13
- [7] Kalfhaus T, Schneider M, Rutttert B *et al. Materials and Design*[J], 2019, 168: 107 656
- [8] Giamei A F, Salkeld R W, Hayes C W. NASA-CR-165400[R]. 1981
- [9] Li Xiaohong(李晓红), Mao Wei(毛唯), Zhong Qunpeng(钟群鹏) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2012, 33(7): 1
- [10] Li Xiaohong(李晓红), Xie Yonghui(谢永慧), Zhong Qunpeng(钟群鹏) *et al. Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2005(5): 3
- [11] Li Xiaohong(李晓红), Mao Wei(毛唯), Guo Wanlin(郭万林) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2005, 26(4): 51
- [12] Arhami F, Mirsalehi S E, Sadeghian A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2019, 265: 219
- [13] Shakerin S, Omidvar H, Mirsalehi S E. *Materials and Design* [J], 2016, 89: 611
- [14] Pouranvari M, Ekrami A, Kokabi A H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 469(1-2): 270
- [15] Maleki V, Omidvar H, Rahimpour M R. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(2): 437
- [16] Sheng N C, Liu J D, Jin T *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2015, 31(2): 129
- [17] Reed R C. *The Superalloys*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 35, 53
- [18] Gale W F, Butts D A. *Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2004, 9(4): 283
- [19] Zhang Xinping, Shi Yaowu. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(7): 1003
- [20] Cui Hongjun(崔红军), Cao Jian(曹建), Feng Jicai(冯吉才) *et al. Welding & Joining(焊接)*[J], 2008(9): 16
- [21] Murray D C, Corbin S F. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2017, 248: 92

Effect of Diffusion Time on the Interfacial Microstructures Between the BNi5 Braze and the Nickel-Based Single Crystal DD407 Alloy

Xie Jilin¹, Huang Yongde¹, Chen Yuhua^{1,2}, Zhang Timing¹, Wang Shanlin¹, Hao Kun¹, Zhang Chengcong³

(1. Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. School of Metallurgy and Materials Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China)

(3. Shanghai Aerospace Equipments Manufacture Company Limited, Shanghai 200245, China)

Abstract: The simulation defects in the nickel-based single crystal DD407 alloy were repaired by BNi5 braze. The microstructures, precipitates and element distribution of the repaired joint were observed and analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscopy (SEM) and micro XRD test techniques. The results show that simulation defects can be locally repaired by adopting paste BNi5 alloy. A reaction interface with elemental gradient and white $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ particles is formed between the repaired zone and the base metal. The amount of the $\text{Cr}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$ particles and the width of the interface increase with the increasing of the holding time. When the holding time is 120 min, the interfacial width reaches the maximum value which is approximately 224 μm . Only adopting the BNi5 alloy as the filler material is the main reason responsible for the interfacial width increasing with the holding time increasing. Further analysis of the content and the type of the filler material is needed to obtain completely repaired defects in shape and size. Moreover, further extending the diffusion time is also needed to achieve a uniform transient liquid phase welding (TLP) microstructure which is a foundation for TLP repair processing of nickel-based single crystal alloys.

Key words: Ni-based single crystal superalloy; brazing repair; diffusion time; interfacial microstructure

Corresponding author: Huang Yongde, Ph. D., Professor, Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: huangydhm@nchu.edu.cn