



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246642 B

(45)授权公告日 2020.05.26

(21)申请号 201480013693.6

约瑟夫·利宝地 保罗·罗登

(22)申请日 2014.10.21

(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

(65)同一申请的已公布的文献号

有限责任公司 11204

申请公布号 CN 105246642 A

代理人 王达佐 安佳宁

(43)申请公布日 2016.01.13

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B23K 35/30(2006.01)

14/263,120 2014.04.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2015.09.10

CN 103635284 A,2014.03.12,

(86)PCT国际申请的申请数据

US 4363659 A,1982.12.14,

PCT/CA2014/000752 2014.10.21

GB 2039950 B,1983.06.15,

(87)PCT国际申请的公布数据

US 3798075 A,1974.03.19,

W02015/164939 EN 2015.11.05

CN 101121977 A,2008.02.13,

(73)专利权人 利宝地工程有限公司

CN 101376971 A,2009.03.04,

地址 加拿大安大略省

CN 103540928 A,2014.01.29,

FR 2935396 B1,2010.09.24,

(72)发明人 亚历山大·B·恭查洛夫

审查员 付秋姣

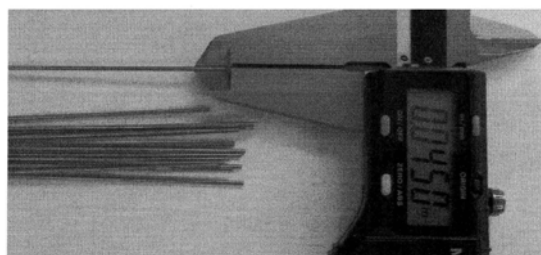
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

延性的含硼镍基焊接材料

(57)摘要

延性的含硼镍基焊接材料,其包含0.4-0.6wt.%B范围内的硼、痕量至0.04wt.%C的碳、17-23wt.%Cr、0.35-10wt.%Mo、0.1-4.15wt.%Nb及余量的镍或铁和杂质,其用于制造用于由镍基、钴基和铁基合金制成的各种制品的修复的焊接和钎焊用的焊丝、焊粉和焊箔。



1. 延性的含硼镍基焊接材料,其包含重量百分比表示的以下元素:

- a) 硼:0.4-0.6wt. %
- b) 碳:痕量至0.04wt. %
- c) 铬:20-23wt. %
- d) 钼:8-10wt. %
- e) 铌:3.15-4.14wt. %
- f) 锰:痕量至1.5wt. %,以及
- g) 镍及杂质:余量,

其中所述焊接材料适于连接和修复合金,其具有等于或超过基线标准Inconel 625的应力断裂特性。

2. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其还包含重量百分比表示的以下元素:

- a) 铁:痕量至5wt. %;以及
- b) 选自钛、钽、钨和硅的微合金元素,前提是所述微合金元素和锰的合计的量不超过1.5wt. %。

3. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其是用于焊接的丝。

4. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其是用于焊接的粉末。

5. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其是用于钎焊和扩散接合的箔。

6. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于多晶镍基、多晶钴基和多晶铁基合金的焊接。

7. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于定向凝固的镍基、定向凝固的钴基和定向凝固的铁基合金的焊接。

8. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于单晶镍基、单晶钴基和单晶铁基材料的焊接。

9. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于复合材料的TIG焊接。

10. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于通过焊接产生的制品的修复。

11. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其是用于钎焊的丝。

12. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其是用于钎焊的粉末。

13. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于多晶镍基、多晶钴基和多晶铁基合金的钎焊。

14. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于定向凝固的镍基、定向凝固的钴基和定向凝固的铁基合金的钎焊。

15. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于单晶镍基、单晶钴基和单晶铁基材料的钎焊。

16. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于复合材料的TIG钎焊。

17. 如权利要求1所述的延性的含硼镍基焊接材料,其用于通过钎焊产生的制品的修复。

延性的含硼镍基焊接材料

[0001] 本申请要求于2014年4月28日由Alexander B.Goncharov、Joseph Livurdi和Paul Lowden正式提交的发明名称为“用于焊接超级合金的焊接材料”的第14/263,120号美国专利申请的优先权。

[0002] 名义上包含20-23wt.%Cr、8-10wt.%Mo、3.15-4.15wt.%Nb、最大值为0.1wt.%C和镍及余量的杂质的镍铬合金625也称为制造成AMS 5789的INCONEL®625 (IN625), 其在高至1800°F的温度下具有良好的抗氧化性, 在高至1598°F的温度下具有良好的机械性, 并且提供了良好的耐水溶液腐蚀性。因此, 数十年来, 该合金已经被广泛用于航空航天、化学以及发电工业

[0003] 而且, 由于独特的冶金性能, 按照AMS 5837以焊丝和焊条形式制造的Inconel 625已经通过钨极惰性气体保护焊 (GTAW)、激光、电子束和等离子焊接和熔覆用于涡轮发动机组件的修复。由于平衡的化学组成, 溶体硬化IN625合金具有高延性, 其中高至0.1wt.%的碳不影响其延性。因此, 该合金没有进一步进行费用高的纯化的冶金需要, 该纯化可能增加该广泛应用的焊丝的价格。因此, 市场上可获得的IN625焊丝中通常的碳含量从约0.06wt.%至约0.1wt.%变化。

[0004] IN625产生了良好的焊接, 但是根据Banerjee K., Richards N.L. 和Chaturvedi M.C. “Effect of Filler Alloys on Heat Affected Zone Cracking in Pre-weld Heat Treated IN-738LC Gas-Tungsten-Arc”, Metallurgical and Material Translation, 第36A卷, 2005年7月, pp.1881-1890所述, Inconel® 738、GTD 111、GTD 222、Inconel 713和一些其他具有高含量的 γ' 相(γ')的沉淀硬化超级合金的热影响区 (HAZ) 趋于微裂, 也称为微开裂。

[0005] 根据A.Gontcharov, J.Liburdi, P.Lowden等“Self Healing Fusion Welding Technology”, GT2014-26412, Proceedings of ASME Turbo Expo 2014: Turbine Technical Conference and Exposition, 2014年6月16至20日, Dusseldorf, Germany, 用硼改性Inconel 625降低了由GTD111和Inconel 738和GTD 111镍基超级合金上的激光熔覆产生的焊接的HAZ中的熔解温度和液化开裂。这些焊接处在1800°F的温度下只有19.7%的延伸率, 这实际上限制了拉拔工艺用于制造焊丝。

[0006] 因此, 需要对硼改性的Inconel 625焊接材料进行额外的改善, 以允许使用标准的拉拔工艺进行焊丝的制造, 且与Inconel 625的标准化学组成无显著偏差。所述焊丝能在沉淀硬化超级合金上产生无裂纹的焊接, 其钎焊接头及焊接接头的屈服强度及断裂应力特性超过标准Inconel 625合金的相关特性, 这同样是本构思的一个目标。

[0007] 发明概述

[0008] 我们已经发现, 为了达到使用标准的拉拔工艺及挤压工艺制造焊丝所需要的延性, 在含0.4-0.6wt.%的硼(B)、17-23wt.%的铬(Cr)、8-10wt.%的钼(Mo)、0.1-4.15wt.%的铌(Nb)的镍基合金中的碳含量不应超过约0.04wt.%, 以避免或最小化碳化物的形成。

[0009] 除以上所述之外, 本发明的焊接材料还产生了具有优异的屈服强度、延性和断裂应力特性的无裂纹焊接, 其超过了使用标准IN625焊丝所产生的焊接的机械性能。

[0010] 根据所述的优选实施方案,本发明的焊接材料可被制成焊丝和钎焊丝、焊粉和焊箔的形式。

[0011] 本发明的焊接材料可用于各种制品的连接和修复,包括由多晶的、定向凝固的以及单晶的镍基合金、钴基合金和铁基合金制造的涡轮发动机组件。

[0012] 由于该合金的高延性和降低的熔解温度,本发明的焊接材料可用于由大间隙钎焊、Liburdi粉末冶金技术产生的材料以及复合材料的TIG钎焊和连接。

附图说明

[0013] 图1是用于GTAW-MA焊接和TIG钎焊的切割成条状的焊丝的照片。

[0014] 图2是使用包含0.4wt.%B和0.02wt.%C的焊条在GTD 111母材上产生的被覆熔接的显微照片,其描绘了在底部的无裂纹HAZ和在顶部堆立的焊接,其中,1为焊缝金属,2为熔合线以及3为由GTD 111超级合金制造的母材。

[0015] 图3是在应用于Inconel 738超级合金的表面的Mar M24-Amdry775大间隙钎焊材料上产生的被覆熔接的显微照片,其中1为焊缝金属,2为熔合线以及3为由WGB制造的母材。

[0016] 图4是在CMSX-4上的被覆熔接的显微照片,其描绘了无裂纹焊接且无任何证据表明单晶基材重结晶,其中,1为焊缝金属,2为熔合线以及3为由CMSX-4单晶合金制造的母材。

[0017] 标准首字母缩略词

[0018] AMS-航空航天材料规格(标准)

[0019] ASTM-美国材料与试验协会(标准)

[0020] AWS-美国焊接协会(标准)

[0021] HAZ-热影响区

[0022] NDT-无损检测

[0023] PWHT-焊后热处理

[0024] RA-拉伸试验中减少的样本面积

[0025] UTS-极限抗拉强度

[0026] IN625-Inconel 625镍基合金

[0027] GTAW-MA-钨极惰性气体保护焊-手动的

[0028] GTAW-ME-钨极惰性气体保护焊-机械的

[0029] LBW-激光焊接

[0030] EBW-电子束焊接

[0031] PAW-等离子弧焊接

[0032] TIG-钨极惰性气体

[0033] WGB-大间隙钎焊

[0034] LPMTM-Liburdi粉末冶金工艺和商标

[0035] HPT-高压涡轮

[0036] 术语的词汇表

[0037] Amdry 775-具有高铬含量的扩散钎焊合金,其具有强大的抗氧化性和耐腐蚀性,以及含硼作为熔化抑制剂,其提供了均匀的沉积物。

[0038] 硼化物-由两种元素组成的化合物,其中硼是更具有电负性的元素。硼与金属元素

和非金属元素形成硼化物。

[0039] CMSX-4材料-超高强度单晶合金

[0040] 稀释-由焊珠中的母材或先前的焊接金属的混合所引起的焊接材料的化学组成的变化,其是通过焊珠中的基体金属或先前的焊接金属的百分比而测量的。

[0041] 延性-金属和合金在不断裂的情况下被拉伸、伸展或成形的能力。

[0042] 开裂-破裂表面的仅具有轻微分离(张开位移)的小的裂纹状中断。所述的前缀大-或微-表示相对大小。

[0043] 钨极惰性气体保护焊(GTAW)-根据AWS定义,其是通过使用在钨电极(非消耗型)和也称作母材的工件之间的电弧加热金属而产生金属接合的电弧焊接工艺。从气体或气体混合物获得屏蔽。可以或可以不使用压力以及可以或可以不使用填充金属。

[0044] GTD 111-由通用电气公司开发的镍基超级合金。

[0045] INCONEL 738-真空浇注并沉淀硬化的镍基合金。

[0046] 激光焊接和熔覆(LBW)-根据AWS定义,其是使用通过分别冲击接缝或母材上的集中相干光束的应用而获得的热量产生金属的接合的焊接工艺。

[0047] 液化开裂-在液化材料的凝固过程中由边界成分的熔化引起的小裂纹。

[0048] LPM材料-包含基于黄铜的基质(braze based matrix)并以诸如Mar M247和Inconel 738等固相高温填充粉末形式呈现的材料。

[0049] MAR M-247-沉淀硬化的高 γ' 镍基超级合金。

[0050] Inconel 738-沉淀硬化的高 γ' 镍基超级合金。

[0051] 钨极惰性气体钎焊-由钨电极维持电弧并使用惰性气体防止空气接近的焊接方法。

[0052] 焊粉-在产生焊接接头或被覆熔接时添加的粉末形式的焊接材料。

[0053] 焊条-切割成标准长度的焊丝。

[0054] 焊丝-在产生焊接接头或被覆熔接时添加的线材形式的焊接材料。

[0055] 大间隙钎焊合金-含有在钎焊温度下熔化的组分和在相同温度下部分熔化或不熔化的组分的合金。该合金允许在构件之间产生“桥”。

[0056] 大间隙钎焊层-提供基材上的材料覆盖物

[0057] 发明详述

[0058] 本发明的合金可以以焊丝和焊粉的形式使用,也可以以通过浇铸、压延、热压成形和冷成形制造的各种制品并在修复期间通过替换损坏的部分而并入这些制品的形式使用。

[0059] 焊丝和焊粉形式的焊接材料是本发明合金的主要应用,因此,将在下文更详细地讨论。

[0060] 关于制造焊丝,直径为0.5-3英寸的铸锭(也称为坯料)采用标准感应、电弧熔化和再熔化技术和设备在真空或氩气中生产出。然后将坯料通过使用预热进行拉延或挤压而减少至所需直径、随后通过标准的表面精加工。因此,初始铸造材料的高延性对于最小化用于通过挤压和拉延成功制造焊丝的工艺温度是必要的。

[0061] 在最终加工期间,使线材经过标准的严密清洗程序,这确保采用该线材制造的焊丝和焊接不受污染。

[0062] 在清洗后,将该线材切割成用于制造手动GTAW-MA用焊条所需要的长度,或将该线

材对接焊接在一起并绕在卷轴上以用于自动GTAW-ME、LBM、EBM以及PAW焊接。

[0063] 通过标准气体喷雾工艺制造用于激光和等离子熔覆及焊接的直径为45-75 μm 的焊粉。在该过程中,熔化的合金通过惰性气体喷流被雾化成细金属滴,在它们落入雾化塔期间被冷却。通过气体雾化获得的金属粉具有完美的球形和高洁净度水平。

[0064] 在焊接期间,将焊粉和焊丝注入焊接熔池中,由于凝固,它们与母材融合,产生具有与焊接材料的化学组成相近的化学组成的焊接金属。为降低过热并防止HAZ开裂,使用最小稀释进行焊接和熔覆。熔覆的最佳结果是用5-15%的稀释来实现。

[0065] 如本发明范围内所发现的,特定范围内的硼产生了两个有益效果,实现本发明的目的。首先,硼与特定含量的碳的组合提高了本发明的合金在1600°F-1800°F的温度范围内的延性,这允许采用标准的拉拔工艺和挤压工艺制造焊丝。

[0066] 第二,在0.4wt.%至0.6wt.%范围内的硼降低了焊接材料的熔化温度和HAZ的过热,从而使在GTD 111超级合金的HAZ中的母材的液化开裂最小化或排除该液化开裂,如图1所示。

[0067] 除上所述之外,由于形成立方形硼化物,硼增加了焊接的强度,参看表2和表3。

[0068] 如图3所示,本发明的焊接材料的高延性和降低的熔解温度允许在钎焊接头和WGB材料上进行双面点焊(direct welding)和TIG钎焊。以及如图4所示,采用本发明的焊接材料的焊接和熔覆排除了开裂以及单晶材料的重结晶。

[0069] 在GTD 111合金和WGB钎焊材料上产生的焊丝和焊接的实例

[0070] 将具有表1所示的优选化学组成的本发明合金被指定为合金1和合金2以及具有增加的碳含量的合金3,其在氩气中通过等离子电弧熔炼而产生并为条棒形式,根据ASTM E-8,E-21在1200°F和1800°F下进行拉伸试验,以及根据ASTM E-139在1700°F的温度下进行应力断裂试验。如下表2和表3所示,本发明的合金显示了优异的延性,这允许采用标准的拉拔工艺和挤压工艺制造焊丝。由合金1制造的直径为0.045英寸的焊丝的实例显示于图1中。

[0071] 除了优异的延性外,由于形成在延性镍基基质中均匀沉淀的细的立方形硼化物,本发明的合金的屈服强度和应力断裂特性显著地超过标准IN625合金的特性。

[0072] 采用等离子电弧再熔炼由合金1制造的条棒和在相同制造条件下制造的线材的机械性能与标准的AMS 5666和AMS 5402 INCONEL®625合金在锻造和铸造条件下的机械性能的各自比较提供于表3和表4中。如该数据所示,本发明的合金在室温下显示了优异的机械性能,其可用于制造包括涡轮发动机组件在内的各种制品。

[0073] 通过采用由合金1制造的焊条进行熔覆和焊接,采用GTAW-MA焊接进行可焊性试验。在沉淀硬化的等轴的并定向凝固的GTD 111沉淀硬化型超级合金、熔敷至Inconel 738基材表面的由Mar M247填充粉末和Amdry 775钎焊材料组成的WGB层和单晶CMSX-4材料上进行熔覆。

[0074] 基于GTD 111、WGB和CMSX-4合金的历史上不良的可焊性和在多种涡轮发动机组件的制造和修复中的广泛的工业应用,选择这些材料以证明本发明的焊接材料的优异特性。例如,GTD 111对在HAZ中的微裂隙高度敏感。数十年来,GTD 111一直用于制造工业燃气涡轮发动机的高压涡轮叶片(HPT)。单晶CMSX-4材料已用于制造航空涡轮发动机的HPT叶片。其易于重结晶和开裂。WGB材料已经广泛用于涡轮发动机组件的修复。由于低延性,这类材料易于应力-应变开裂。

[0075] 通过分别在WGB和GTD 111、CMSX-4样品上进行单道和多道熔覆来进行焊接试验，旨在室温下采用GTAW-MA焊接工艺产生4英寸长，0.15英寸至0.3英寸宽以及0.080英寸至0.35英寸高的堆焊。在PWHT条件下在GTD 111、WGB和CMSX-4材料上的被覆熔接的典型显微照片分别如图2、3和4所示。

[0076] 通过实验选择焊接工艺参数，旨在产生稀释度为10-15%的被覆熔接：

[0077] (60-70) A的焊接电流

[0078] (13-14) V的电弧电压

[0079] (1.0-1.2) 英寸/分钟的焊接速度。

[0080] 在焊接之前，使由GTD 111合金制造的样品在2192°F的温度下进行预焊接退火热处理两个(2)小时，随后氩气淬火。在由WGB和CMSX-4材料制造的样品上进行焊接，无需预焊接热处理。

[0081] 在焊接之后，使由GTD 111和WGB材料产生的样品进行PWHT，其包括在2192°F的温度下退火两个(2)小时，随后在2048°F的温度下老化两个(2)小时并在1553°F下老化二十四(24)小时。使CMSX-4样本在2048°F下应力消除一(1)个小时。

[0082] 用于焊接镍基超级合金的焊接材料的可接受的组成包括如下组成：其具有足够的延性以被拉拔成线并产生在1800°F的温度下屈服强度和应力断裂特性超过IN625的特性的无裂纹焊接。

[0083] 如表2所示，合金3中的增加的碳含量在1200-1800°F的温度范围内大于两倍地降低了伸长率并且使得其不能被拉拔成焊丝。

[0084] 具有对应于合金1和合金2的化学组成的本发明的合金显示了优异的延性，这允许采用标准的拉拔工艺和挤压工艺制造焊丝。而且，如表3所示，在1200°F和1800°F下，合金1具有与标准INCONEL®625合金相比更优异的应力-断裂特性，并且分别如图2、3和4所示，合金1在GTD 111、WGB和单晶CMSX-4材料上产生无裂纹焊接。同样，如表4所示，本发明的合金在室温下具有优异的拉伸特性和延性，可以考虑将其用于涡轮发动机组件及其他制品的制造。

[0085] 表1与标准IN625合金相比本发明的焊接材料的化学组成(Wt.%)

焊接金属	Ni	Cr	Mo	Nb	B	C	W	Ti	Si	Mn	Fe
合金 1	余量	20	8	3.15	0.4	0.02	-	-	-	-	-
		23	10	4.14							
合金 2	余量	20	8	3.15	0.6	0.04	-	-	-	-	-
		23	10	4.14							
合金 3	余量	20	8	3.15	0.6	0.1	-	-	-	-	-
		23	10	4.14							
IN625	余量	20	8	3.15	-	0.1	-	-	-	-	-
		23	10	4.14				0.4	0.5	0.5	5.0

[0087] 表2在电弧再熔炼条件下本发明的合金的高温拉伸特性

	焊接金属	测试温度, °F	0.2%偏量 屈服强度, KSI	伸长率, %	减少率, %
[0088]	合金 1	1200	57.6	20	20.2
	合金 1	1800	14.7	51.1	51.0
	合金 2	1200	62.5	15.6	19.7
	合金 2	1800	17.6	51.8	51.9
[0089]	合金 3	1200	65.6	5.8	6.5
	合金 3	1800	24.5	22.5	23.4

[0090] 表3具有优选化学组成的等离子电弧熔炼的合金1和基线标准IN625合金的应力断裂特性

	材料	测试温度, °F	应力, KSI	断裂时间, 小时
[0091]	合金 1	1200	67.0	47.7
	合金 1	1800	8.0	7.1
	合金 1	1800	7.0	12.2
	Inconel 625	1200	50.5	10
	Inconel 625	1800	8.0	1.2

[0092] 表4在室温下由具有优选化学组成的本发明的合金1和标准Inconel625合金制造的焊丝的机械特性

	材料	UTS, KSI	屈服强度, KSI	伸长率, %
[0093]	合金 1 焊丝	156	75.5	35
	根据 AMS5666 的 IN625	120	60	30
	根据 AMS5402 的 IN625	76	40	16

[0094] 表5在1800°F下采用由合金1和IN625基线合金制造的焊丝产生的焊点的拉伸特性

	材料	0.2%偏量 屈服强度, KSI	UTS, KSI	伸长率, %	RA, %
[0095]	合金 1 被覆熔接	14.6	25.4	51.8	52.4
	IN625 被覆熔接	11.9	22.5	43.5	42.3

[0096] 表6采用由合金1和IN625基线合金制造的焊丝所产生的焊接金属的应力-断裂特性和拉伸特性

金属	测试温度, °F	应力, KSI	断裂时间, 小时
合金 1 被覆熔接	1800	8.0	24.0
IN625 被覆熔接	1800	8.0	1.7

[0098] 如表5和表6所示,在1800°F的温度下,使用由合金1制造的焊丝采用GTAW-MA在GTD 111基材上产生的被覆熔接的机械特性超过了使用标准IN625焊丝所产生的焊接的特性。因此,包含约0.4wt.%至0.6wt.%B和痕量至最大值为0.04wt.%C的本发明的焊接材料具有优异的延性,并在GTD 111超级合金、WGB和CMSX-4单晶材料上产生了在高温下机械特性超过标准IN625基线合金的特性的无裂纹焊接,并允许采用标准的低成本和高生产力的拉拔工艺和挤压工艺制造本发明的焊丝。标准IN625合金不含硼,然而由于该合金的碳含量其确实包含一定量的碳化物。在该合金中要求小于0.04wt.%C的低碳含量以排除碳化物的形成。通常在 INCONEL®625中所含有的0.06wt.%至约0.1wt.%的高碳含量促进碳化物的形成,这降低了延性并且影响了本发明的材料经受冷加工、拉丝和成形的能力。如以上表1和表2中的合金3所证实的,这已被实验所证实。

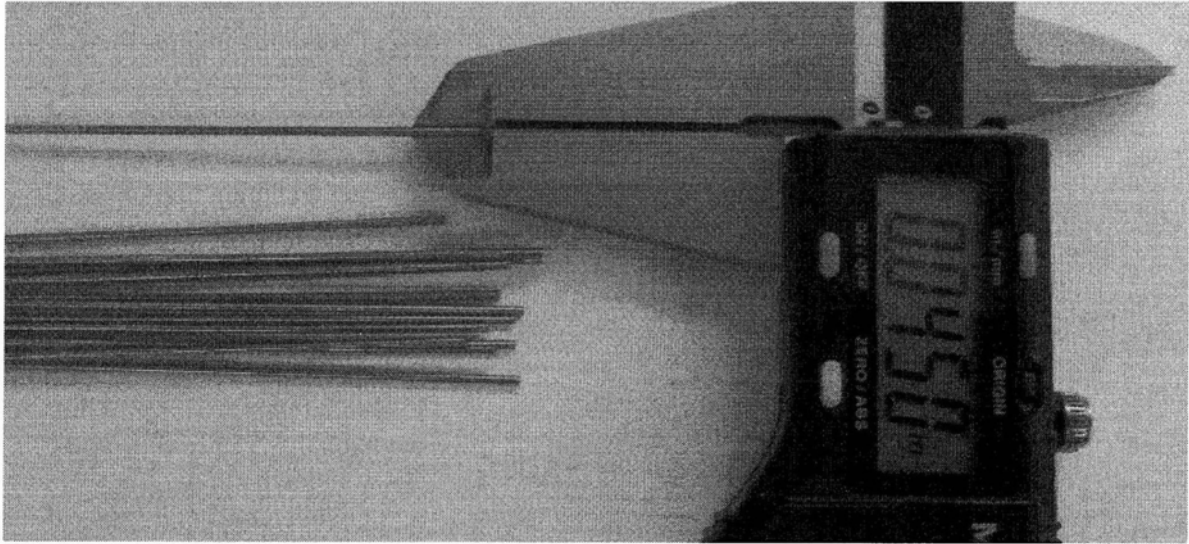


图1

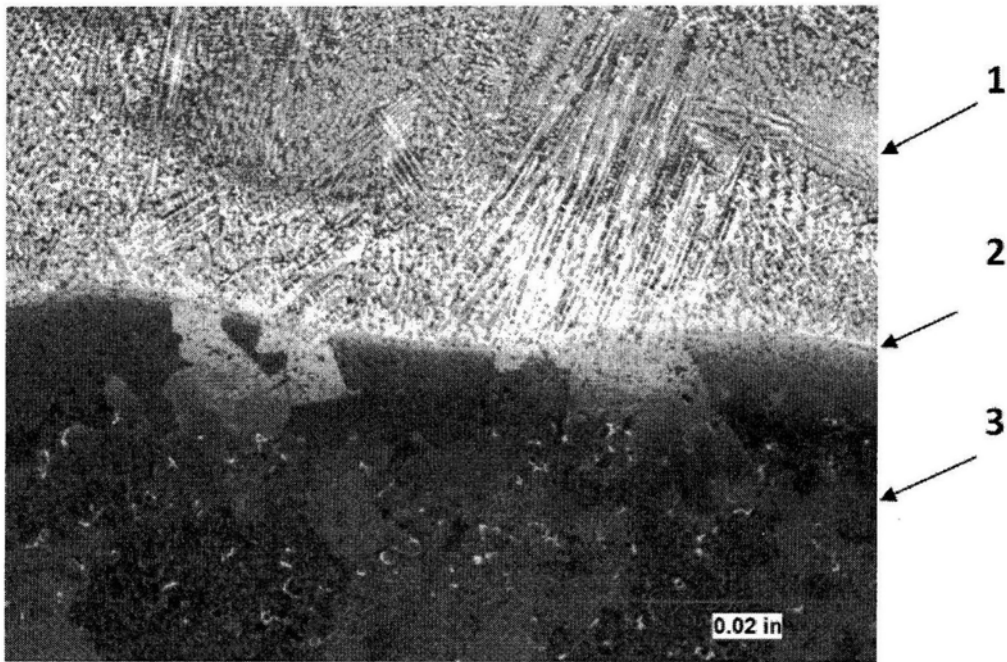


图2

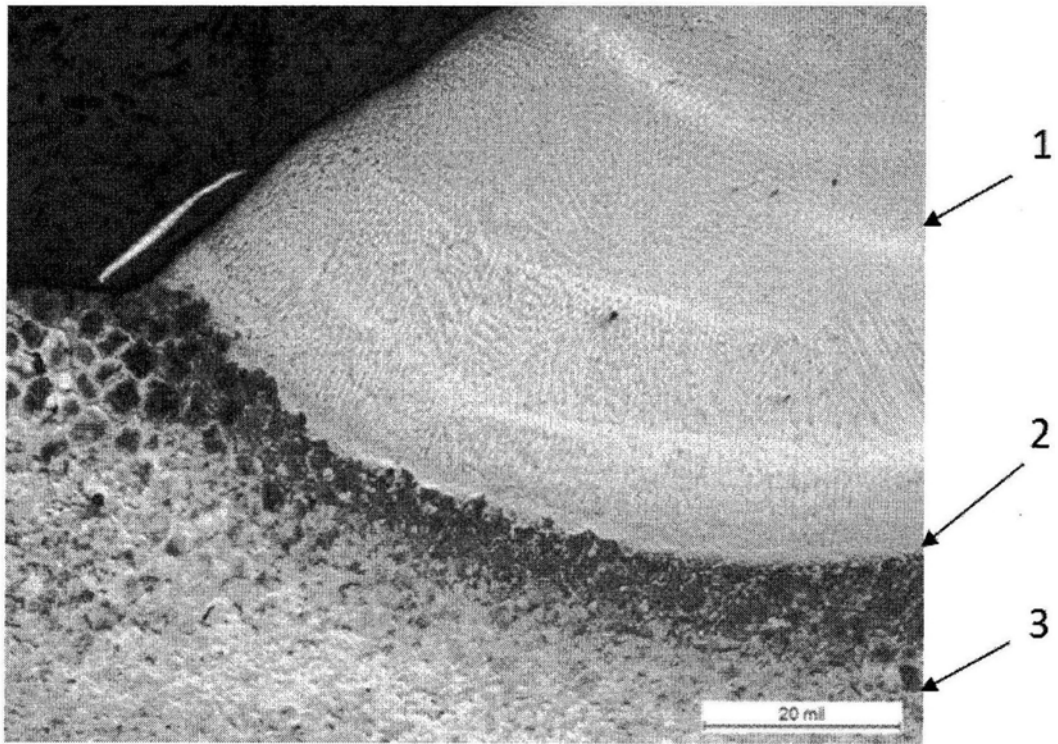


图3

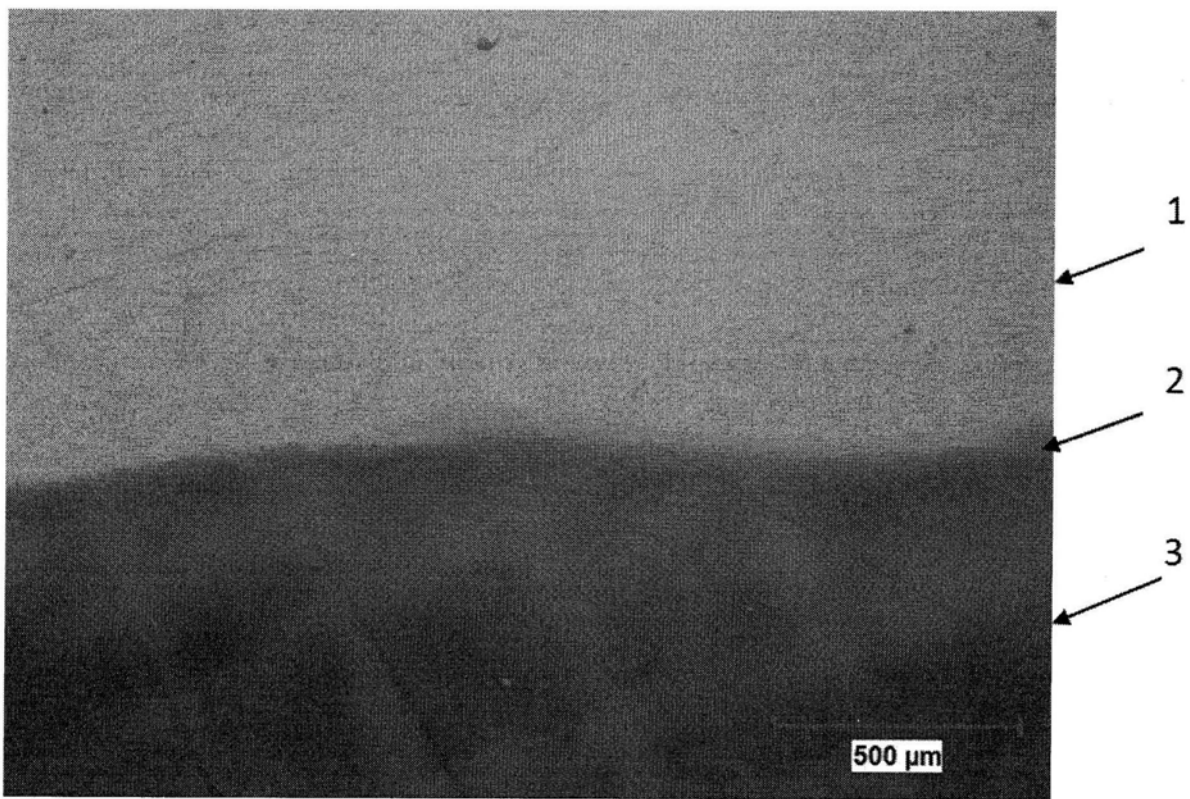


图4