DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4010

痕量元素 Se 对 K4002 合金组织和性能的影响

刘东方[1],冯　微[1],马秀萍[1],张凤祥[1],李溪伦[2],孟　宇[1]

(1. 北京航空材料研究院股份有限公司 高温合金熔铸事业部，北京 100094; 2. 中国航发北京航空材料研究院 熔铸中心,北京 100094)

摘　要:K4002 合金是目前广泛使用的一种镍基铸造高温合金，其技术标准中对痕量元素 Se 含量未做控制要求。同时,已有研究表明 Se 对不同合金的影响规律不尽相同。为阐明元素 Se 对 K4002 合金组织和性能的影响,通过热力学软件计算了 K4002 合金的平衡析出相,并研究了痕量元素 Se 对 K4002 合金组织和性能的影响规律。结果表明,K4002 合金的主要平衡析出相为基体 γ 相、γ′相、M_3B_2 型硼化物、碳化物(MC 型、M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型)及少量的 Ni_5Hf 相。MC 型碳化物富集 Hf、Ta 元素,$M_{23}C_6$ 型碳化物富集 Cr 元素,M6C 型碳化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Ni 和 Cr 元素,M_3B_2 型硼化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Cr 元素。随 Se 含量的升高,K4002 合金的平均持久寿命呈现逐渐下降的趋势。这是由于晶界处偏聚的 Se 元素不断增多并逐渐形成低熔点相甚至是显微疏松,削弱了晶界的强度。应将 K4002 合金中的 Se 元素含量控制在 3×10^{-6} 以下

关键词:热力学计算;痕量元素;K4002 合金;Se 元素;组织和性能

中图分类号: TG111　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)07-0681-06

Effect of Trace Se on the Microstructure and Properties of K4002 Superalloys

LIU Dongfang[1], FENG Wei[1], MA Xiuping[1], ZHANG Fengxiang[1], LI Xilun[2], MENG Yu[1]

(1. Division of Superalloy Melting & Casting, Baimtec Material Co., Ltd., Beijing 100094, China; 2. Center of Melting & Casting, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100094, China)

Abstract: K4002 alloy is a widely used nickel-based superalloy, and the trace element Se content is not controlled by its technical standards. Moreover, existing studies have shown that the effects of Se on different alloys are not the same. To determine the influences of Se on the structures and properties of the K4002 superalloy, the equilibrium precipitated phases of the K4002 superalloy were calculated by thermodynamic software, and the effects of Se on the microstructure and properties of the K4002 alloy were studied. The results show that the main equilibrium precipitates of the K4002 alloy are the matrix γ phase, γ′ phase, M_3B_2 type borides, carbides (MC type, M_6C type and $M_{23}C_6$ type) and a small amount of the Ni_5Hf phase. MC-type carbides are enriched in Hf and Ta, $M_{23}C_6$-type carbides are enriched in Cr, M_6C-type carbides are mainly enriched in W and contain a certain amount of Ni and Cr, and M_3B_2-type carbides are mainly enriched in W and contain a certain amount of Cr. With increasing Se content, the average durability life of the K4002 alloy decreases gradually. This is due to the continuous increase in Se segregation at the grain boundaries and the gradual formation of low-melting point phases and even microscopic pores, which weakens the strength of the grain boundaries. The Se content in the K4002 alloy should be controlled below 3×10^{-6}.

Key words: thermodynamic calculations; trace elements; K4002 superalloy; Se element; structure and properties

高温合金因其优异的高温性能被广泛应用于航空发动机的热端部件[1-2]。高温合金中除固溶强化和沉淀强化元素外,还含有几十种微量及痕量元素[3-4]。这些元素在合金中的含量虽然很低，但是有时 10^{-6} 含量级就能明显影响合金的力学性能和组织[5-7]。Bieber 和 Decker[8]的早期研究发现,极少量的 Se 也

收稿日期:2024-01-10

基金项目:国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFB3708100)

作者简介:刘东方,1988 年生,硕士,工程师.主要从事高温合金熔炼方面的工作.Email: ldf2011ldf@163.com

通讯作者:马秀萍,1983 年生,硕士,高级工程师.主要从事高温合金熔炼方面的工作.Emai1: maxiuping19@163.com

引用格式:刘东方,冯微,马秀萍,张凤祥,李溪伦,孟宇.痕量元素 Se 对 K4002 合金组织和性能的影响[J].铸造技术,2024,45(7): 681-686.

LIU D F, FENG W, MA X P, ZHANG F X, LI X L, MENG Y. Effect of trace Se on the microstructure and properties of K4002 superalloys [J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 681-686.

会对材料的持久性能产生不利影响[8]。美国航空航天材料规范 AMS 2280[9]中规定镍基合金中 Se 元素的最大含量为 3×10^{-4}%；而通用电气公司规范略有不同，该规范涵盖锻造和铸造镍基合金和钴基合金，并且允许 Se 的最高含量为 10^{-3}%[10]。Kent[11]研究发现 1.8×10^{-3}%的 Se 会导致 IN718 合金在热轧过程中开裂。然而，Wood 和 Cook[12]发现微量添加高达 2×10^{-3}%的 Se 并不会对其合金的持久寿命产生不利影响。可见，同一痕量元素对不同合金的影响规律并不尽相同[13]。

K4002 合金是目前广泛使用的一种镍基沉淀硬化型等轴晶铸造高温合金，该合金的中温和高温性能水平属现有等轴晶铸造镍基高温合金的最高级别。K4002 合金的组织稳定性高，抗高温氧化和耐热腐蚀性能较好，适于制作 1 000 ℃以下工作的涡轮转子叶片和整铸涡轮盘。K4002 合金已用于制作航空发动机的高压涡轮工作叶片，相近 MAR-M002 合金已在英、美国家多种发动机上用作涡轮叶片和整铸涡轮[14]。但其技术标准中对 Se 元素含量未做控制要求，同时关于痕量元素 Se 含量对 K4002 合金组织和性能的影响研究鲜有报道。因此，有必要针对 Se 元素含量对 K4002 合金组织和性能的影响开展研究，为该合金的工程化应用提供理论指导。本文以 K4002 合金为实验对象，研究了其平衡态凝固组织及 Se 元素含量对其组织及性能的影响。

1 实验材料与方法

K4002 合金的化学成分技术要求见表 1。选取同一炉 K4002 母合金铸锭，在 ZG-25B 型真空感应炉添加不同梯度含量的 Se 元素并浇注成胡萝卜型毛坯性能试棒。金属 Se 的物理性能参数如表 2 所示。因 Se 元素的熔点、沸点较低，尤其在真空条件下，其饱和蒸气压较高，在 260 ℃时，其饱和蒸气压已达 7.13 Pa[15]。而高温合金真空感应熔炼过程中钢液温度普遍在 1 500 ℃以上，炉内残余压力在 5 Pa 以下，因而 Se 元素损耗较高，其理论实际含量与最终试样中分析含量有一定偏差。毛坯性能试棒中，Se 元素最终实际检测含量如表 3 所示。毛坯试棒经 870 ℃/16 h 保温及空冷热处理后，机加工成图 1 所示尺寸的试样进行 760 ℃/695 MPa 的持久性能测试。持久性能测试采用 RJ-30 型高温持久测试试验机，恒定载荷直至试样断裂。

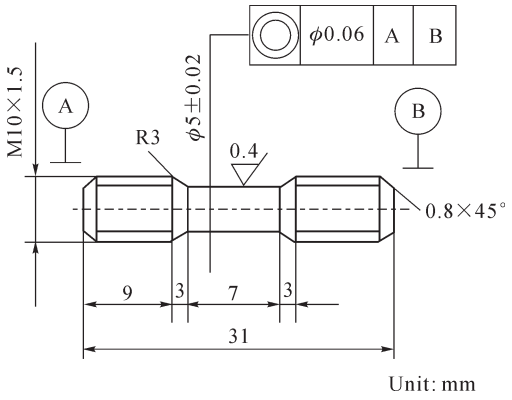

图 1 K4002 合金持久性能试棒尺寸
Fig.1 Dimensions of the K4002 alloy durability test bars

用线切割对持久性能断样进行纵剖，热镶后依次在砂纸和抛光机上进行磨抛，然后用成分为 HCl (20 mL)+$CuSO_4$(4 g)+H_2O(10 mL)的溶液进行化学浸蚀 9 s。观察合金显微组织时，先用普通光学显微镜(Axiovert 型)进行低倍观察，再在 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜上观察试样的高倍组织。

采用热力学计算软件 Thermo-Calc 与相应的 Ni 基数据库进行热力学模拟计算，将 K4002 合金的典型成分和温度参数作为软件的输入条件，通过利用系统中各相的热力学特征函数关系，建立热力学

表 1 K4002 合金化学成分
Tab.1 Chemical composition of the K4002 alloy

(mass fraction/%)

Element	C	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Ta	Hf	B	Zr	Ni
content	0.13~0.17	9.0~11.0	8.0~10.0	9.0~11.0	≤0.50	5.25~5.75	1.25~1.75	2.25~2.75	1.30~1.7	0.01~0.02	0.03~0.08	Bal.

Element	Mg	Fe	Si	P	Cu	V	S	Mn	Pb	Bi	Ag
content	≤0.003 0	≤0.5	≤0.20	≤0.010	≤0.10	≤0.10	≤0.010	≤0.20	≤0.000 5	≤0.000 05	≤0.000 5

表 2 金属 Se 物理性能参数
Tab.2 Physical properties of metal Se

Melting point /℃	Boiling point /℃	Saturation vapour pressure	
		Temperature /℃	Saturation vapour pressure/Pa
221	684.9	260	7.13
		350	1.60×10^2
		450	2.06×10^3

表 3 K4002 合金试样中 Se 元素最终梯度
Tab.3 Final gradient of Se in the K4002 superalloy

Specimen	Design content of Se/$\times10^{-4}$%	Actual content of Se/$\times10^{-4}$%
1#	0.5	0.5
2#	2	1.8
3#	3	2.8
4#	4	4.4
5#	5	5.0
6#	8	8.2

模型，将相图和各种热力学数据联系起来，计算出系统中所有的热力学信息，得到可能析出的平衡相[16-18]。

2　实验结果与讨论

2.1　K4002 合金凝固过程及组织

图 2 为 Thermo-Calc 软件对 K4002 合金稳态的相平衡计算结果。其中，图 2a 为 K4002 合金随温度变化的相组成计算结果。图 2b 为图 2a 中900~1 300 ℃温度范围的局部放大图。结果表明，平衡凝固条件下，K4002 合金在 1 358 ℃左右开始从液相中析出奥氏体 γ 相和 MC 型初生碳化物；随着凝固温度下降至 1 266 ℃时，开始从残余液相中析出 M_3B_2 型硼化物，此时液体残余量为 0.7%；当温度降至 1 265 ℃时液体已完全凝固完成。凝固结束后，继续降温至 1 209 ℃时，γ 相开始向 γ′相转变，随后 γ 相含量不断降低、γ′相含量不断升高，至 900 ℃时 γ′相质量占比约 60%左右。1 003 ℃时，MC 型碳化物开始向 M_6C 型碳化物转变，至 967 ℃时 M_6C 型和 MC 型碳化物开始向 $M_{23}C_6$ 型碳化物转变。综上可知，K4002 合金在平衡态下的相析出顺序为：L→L+MC →L+MC+γ →L+MC+γ+M_3B_2 →MC+M_3B_2+γ →MC+M_3B_2+γ+γ′→MC+M_3B_2+γ+γ′+M_6C→MC+M_3B_2+γ+γ′+M_6C +$M_{23}C$。K4002 合金的主要平衡析出相为基体 γ 相、γ′相、M_3B_2 型硼化物及碳化物(MC 型、少量的 M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型)。

图 3a~d 分别为 3 种类型碳化物及硼化物中的主要元素分布情况。该图显示：MC 型碳化物富集 Hf、Ta 元素，同时含有少量的 W、Ti 元素；$M_{23}C_6$ 型碳化物富集 Cr 元素，同时含有少量的 Ni、Co、W 元

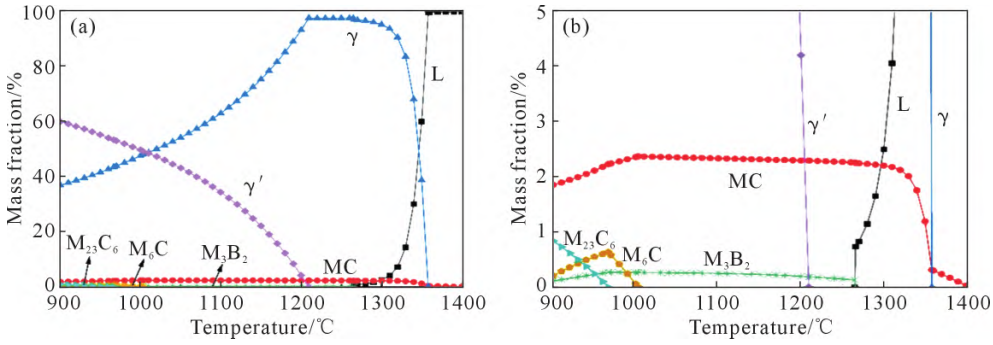

图 2　K4002 合金稳态的相平衡计算结果：(a) K4002 合金随温度变化的相组成；(b) 图(a)中的局部放大图

Fig.2　Phase equilibrium calculation results for the K4002 alloy at steady state: (a) phase composition of the K4002 alloy as a function of temperature; (b) partial enlargement of (a)

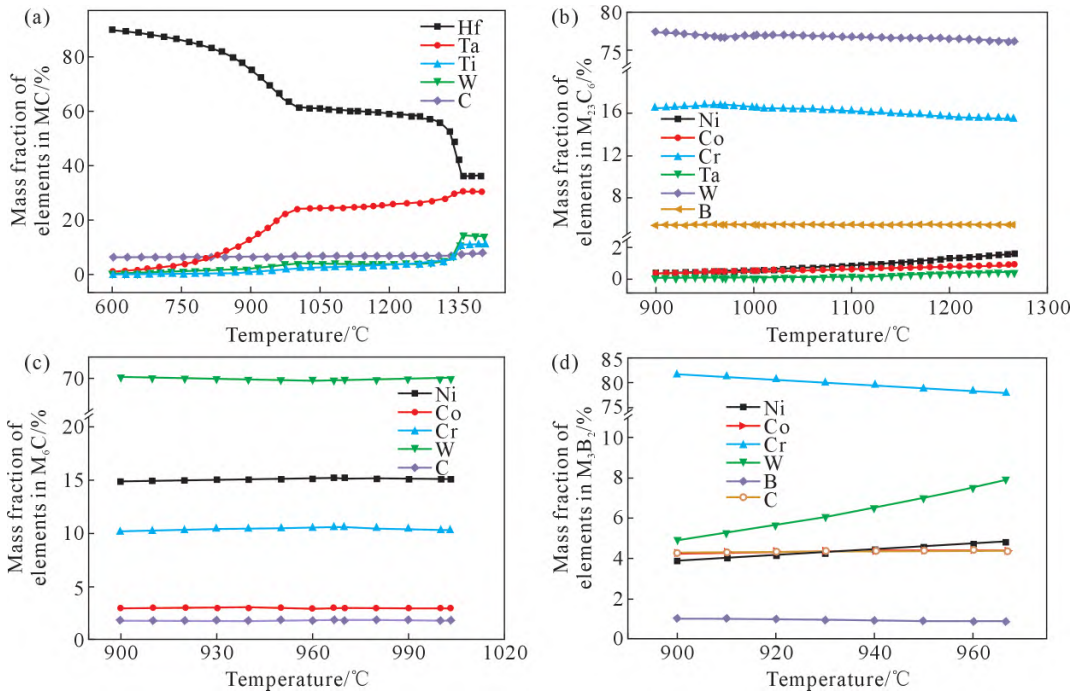

图 3　不同类型碳化物及硼化物中的主要元素分布情况：(a) MC 型碳化物；(b) $M_{23}C_6$ 型碳化物；(c) M_6C 型碳化物；(d) M_3B_2 型硼化物

Fig.3　Distribution of main element in carbides and borides: (a) MC-type carbides; (b) $M_{23}C_6$-type carbides; (c) M_6C-type carbides; (d) M_3B_2-type borides

素和极少量的 B 元素；M_6C 型碳化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Ni、Cr 元素和少量的 Co 元素；M_3B_2 型硼化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Cr 元素和少量的 Ni、Co、Ta 元素。

上述模拟结果与文献报道[19]基本吻合。此外，K4002 铸态凝固组织中还含有少量的 Ni_5Hf 相[18]，它是镍基合金加 Hf 后出现的一种新相，它是面心立方的金属间化合物，一般呈峰窝状[20]，出现在枝晶和共晶边上的后凝固区，与 M_3B_2 型硼化物共存。K4002 合金中，碳化物主要呈块状，这是由于合金中含有 Hf 元素，改变了 MC 碳化物的形态。事实上，MC 型碳化物呈现两种成分，一种是富 Hf 的 MC(2) 型碳化物。另一种是部分溶进 Hf 的富 Ta 的 MC(1) 型碳化物。经 870 ℃/16 h 保温及空冷热处理后，除了极少量 MC 分解为 $M_{23}C_6$ 和 M_6C 外，其他无明显变化，其热处理后的典型组织如图 4 所示。

2.2 Se 含量对 K4002 合金组织性能的影响

图 5 为 760 ℃/695 MPa 条件下不同 Se 含量的 K4002 合金的持久性能测试结果。随 Se 含量的升高，合金的平均持久寿命呈现逐渐下降的趋势。特别是当 Se 含量大于 3×10^{-4}%时，K4002 合金的持久寿命出现明显的下降，Se 含量为 4.4×10^{-4}%时持久寿命均值为 106.4 h，Se 含量为 8.2×10^{-4}%时持久寿命均值仅为 53.7 h。

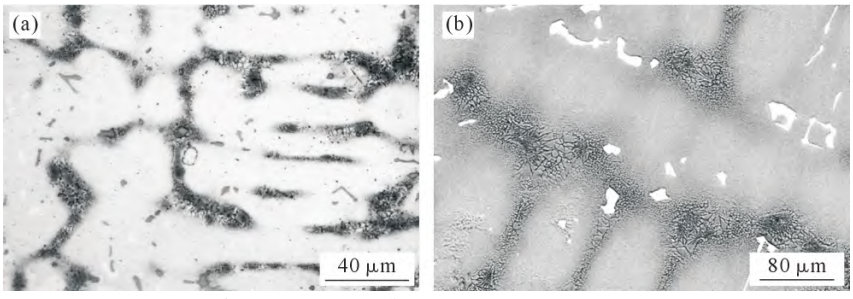

图 4 K4002 合金热处理后的典型组织：(a) OM 照片；(b) BSE 照片
Fig.4 Typical microstructure of the K4002 alloy after heat treatment: (a) OM image; (b) BSE image

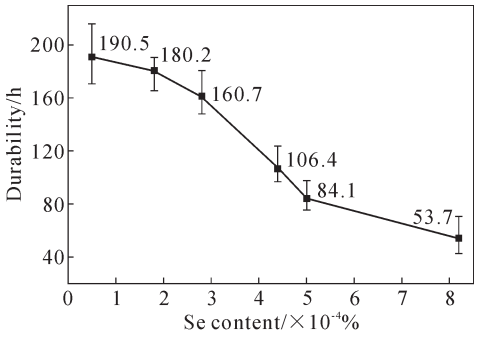

图 5 不同 Se 含量的 K4002 合金的持久性能测试结果
Fig.5 Durability test results of K4002 alloys with different Se contents

图 6 为 1#、4# 和 6# 断裂试样的显微组织。该图显示不同 Se 含量下，K4002 合金的相种类无明显差异。Se 含量为 0.5×10^{-6} 时，为典型的正常组织；当 Se 含量为 4.4×10^{-6} 时，开始出现少量的显微疏松；当 Se 含量为 8.2×10^{-4}%时，在枝晶间及共晶区域出现了一定程度的显微疏松。这是由于 Se 元素属于晶界偏聚元素[21-23]，晶界处的 Se 含量远高于基体中的 Se 含量。随着 Se 加入量的不断升高，晶界处偏聚的 Se 元素不断增多并逐渐形成低熔点相甚至是显微疏松。根据 Ni-Se 二元合金相图[24](图 7)，推测其为 α-Ni_3Se_2 金属间化合物，该化合物熔点仅 590 ℃。低熔点相及显微疏松削弱了晶界的强度，从而导致持久寿命降低[25-28]。

3 结论

(1)K4002 合金的主要平衡析出相为基体 γ 相、γ' 相、M_3B_2 型硼化物、碳化物(MC 型、少量 M_6C 型和 $M_{23}C_6$ 型)及少量的 Ni_5Hf 相。

(2)MC 型碳化物富集 Hf、Ta 元素，$M_{23}C_6$ 型碳

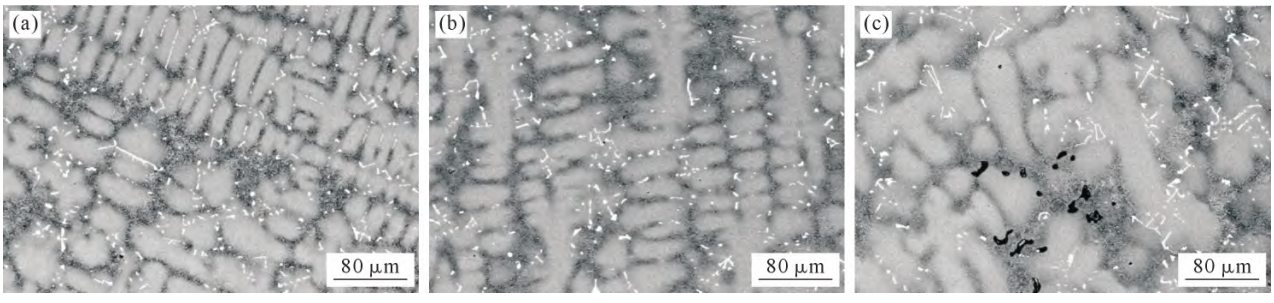

图 6 断裂试样的显微组织：(a) 1#; (b) 4#; (c) 6#
Fig.6 SEM images of fractured samples: (a) 1#; (b) 4#; (c) 6#

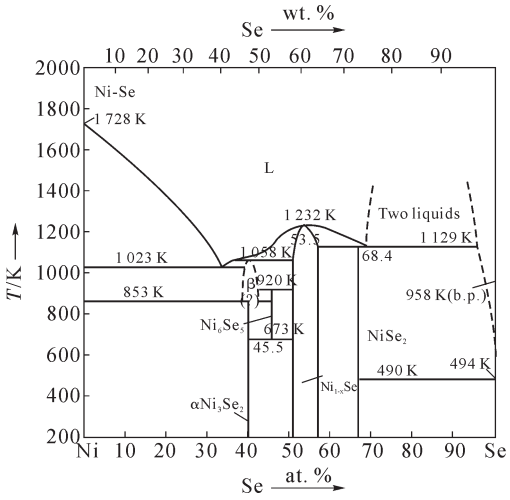

图 7 Ni-Se 二元合金相图[24]

Fig.7 Phase diagram of Ni-Se binary alloys[24]

化物富集 Cr 元素，M_6C 型碳化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Ni 和 Cr 元素，M_3B_2 型硼化物主要富集 W 元素同时含有一定量的 Cr 元素。

(3)随 Se 含量的升高，K4002 合金的平均持久寿命呈现逐渐下降的趋势。这是由于晶界处偏聚的 Se 元素不断增多并逐渐形成低熔点相甚至是显微疏松，削弱了晶界的强度。应将 K4002 合金中的 Se 元素含量控制在 3×10^{-6} 以下。

参考文献：

[1] 陈国良. 高温合金学[M]. 北京：冶金工业出版社，1988.
CHEN G L. Superalloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.

[2] REED R C. The superalloys: Fundamentals and applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

[3] BRIANT C L. Impurities in engineering materials - impact, reliability and control[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2000, 15(1): 155-156.

[4] MEETHAM G W. Trace elements in superalloys-an overview[J]. Metals Technology, 1984, 11(1): 414-418.

[5] 郭建亭. 高温合金材料学制备工艺(中册)[M]. 北京：科学出版社，2008.
GUO J T. Materials science and engineering for superalloys[M]. Beijing: Science Press, 2008.

[6] FORD D A. Importance of trace element control on mechanical and foundry properties of cast superalloys[J]. Metals Technology, 1984, 11(1): 438-445.

[7] TURNER F. Effect of trace elements on forgeability of superalloys [J]. Metals Technology, 1984, 11: 446-452.

[8] BIEBER C G, DECKER R F. Melting of malleable nickel and nickel alloys[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1961, 221: 629-636.

[9] AMS 2280. Trace element control-nickel alloy castings[S]. P.A. Warrendate: SAE International, 1992.

[10] HOLT R T, WALLACE W. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. International Metals Reviews, 1976, 21(1): 1-24.

[11] KENT W B. Trace-element effects in vacuum-melted superalloys [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1974, 11: 1038-1046.

[12] THOMAS G B, GIBBONS T B. Influence of trace elements on creep and stress-rupture properties of Nimonic 105[J]. Metals Technology, 1979, 6(1): 95-101.

[13] MCLEAN M, STRANG A. Effects of trace elements on mechanical properties of superalloys[J]. Metals Technology, 1984, 11(1): 453-463.

[14] 中国金属学会高温材料分会. 中国高温合金手册：下卷[M]. 北京：中国标准出版社，2012.
Academic committee of the superalloys, CSM. China superalloys handbook: Volume 2[M]. Beijing: Standards Press of China, 2012.

[15] 戴永年，杨斌. 有色金属真空冶金(第 2 版)[M]. 北京：冶金工业出版社，2009.
DAI Y N, YANG B. Vacuum metallurgy of non-ferrous metals (2nd Edition) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.

[16] 安宁，袁晓飞，牛永吉，田建军，李振瑞. Mar-M247 铸造高温合金平衡析出相热力学计算与分析[J]. 航空材料学报，2018, 38(6): 19-28.
AN N, YUAN X F, NIU Y J, TIAN J J, LI Z R. Thermodynamic calculation and analysis of equilibrium precipitated phases in Mar-M247 superalloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(6): 19-28.

[17] 孟凡国，孔胜国，李维，吴剑涛，李俊涛. K488 合金平衡相的热力学计算[J]. 航空材料学报，2018, 38(1): 40-46.
MENG F G, KONG S G, LI W, WU J T, LI J T. Thermodynamic calculation of equilibrium phases of K488 alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(1): 40-46.

[18] 杨敬明，于波，魏彦鹏，税国彦，娄延春. 相图计算在高温合金研究中的应用现状及发展趋势[J]. 铸造，2017, 66(5): 459-465, 472.
YANG J M, YU B, WEI Y P, SHUI G Y, LOU Y C. Applications status and development trends of calculation of phase diagram in study of superalloys[J]. Foundry, 2017, 66(5): 459-465, 472.

[19] 孙理，潘腊珍. K002 镍基铸造高温合金[R]. 北京：北京航空材料研究院，钢铁研究总院，上海钢铁研究所，1979.
SUN L, PAN L Z. Research report of K002 superalloy [R]. Bejing: Bejing institute of aeronautical materials, Central iron steel research institute, Shanghai iron steel research institute, 1979.

[20] 郑运荣，蔡玉林. 含铪铸造镍基高温合金的相变[J]. 航空材料，1979(3): 6-13.
ZHENG Y R, CAI Y L. Phase transformation of hafnium-bearing cast nickel-base superalloys[J]. Journal of Materials Engineering, 1979(3): 6-13.

[21] SHEKHAR R, ARUNACHALAM J, DAS N, MURTHY A M S. Chemical and structural characterisation of nickel based superalloys doped with minor and trace elements[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 435-436: 491-498.

[22] OSGERBY S, GIBBONS T B. The effect of trace elements on the creep behaviour of an Ni-Cr-base alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 1992, 157(1): 63-71.

[23] SINHA O P, CHATTERJEE M, SARMA V V R S, JHA S N. Ef-

fect of residual elements on high performance nickel base superalloys for gas turbines and strategies for manufacture [J]. Bulletin of Materials Science, 2005, 28: 379-382.

[24] PREDEL F. Phase equilibria, crystallographic and thermodynamic data of binary alloys[M]. Heidelberg: Springer, 2016.

[25] THOMAS G B, GIBBONS T B. Creep and fracture of a cast Ni-Cr-base alloy containing trace elements [J]. Materials Science and Engineering, 1984, 67(1): 13-23.

[26] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报 , 2011, 21(3): 465-475.
GUO J T. Effect of several minor elements on superalloys and their mechanism [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 465-475.

[27] GEROGE E P, KENEDY R L, POPE D P. Review of trace element effects on high-temperature fracture of Fe- and Ni-base alloys [J]. Physica Status Solidi(a), 1999, 167: 313-333.

[28] 黄乾尧 , 李汉康 , 陈国良 , 等. 高温合金[M]. 北京 ; 冶金工业出版社 , 2000.
HUANG Q Y, LI H K, CHEN G L, et al . Superalloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000.