● 今日铸造 Today Foundry ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.12.021

合金元素对 K4169 高温合金析出相影响研究现状

周 丽[1],逯红果[1,2],马中钢[2],赵国才[2],李化坤[2],伊 洁[2],王 雷[2],刘成红[2],殷凤仕[3],李道乾[2]

(1.山东理工大学 化学化工学院,山东 淄博 255049;2.山东瑞泰新材料科技有限公司,山东 淄博 256100;3.山东理工大学 机械工程学院,山东 淄博 255049)

摘 要:综述分析了沉淀强化元素、固溶强化元素、微合金化元素及杂质元素对 K4169 高温合金中析出相的影响,特别是对 MX 型碳化物、Laves 相和 δ 相形状、大小和分布的影响,并总结了 K4169 合金的最新研究进展。

关键词:K4169 高温合金;合金元素;析出相

中图分类号:TG132.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)12-1186-05

Research Status of Effect of Alloying Elements on the Precipitation Phase of K4169 Superalloy

ZHOU Li[1], LU Hongguo[1,2], MA Zhonggang[2], ZHAO Guocai[2], LI Huakun[2], YI Jie[2], WANG Lei[2], LIU Chenghong[2], YIN Fengshi[3], LI Daoqian[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Shandong Ruitai New Material Technology Co Ltd, Zibo 256100, China; 3. School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: The effects of precipitation strengthening elements, solid solution strengthening elements, microalloying elements and impurity elements on the microstructure, especially on the morphology and distribution of MX-type carbide, Laves phase and δ phase in K4169 superalloy are reviewed in this paper. The current research results of the K4169 superalloy are also summarized.

Key words: K4169 superalloy; alloying elements; precipitates

K4169 合金是以体心四方 γ''和面心立方 γ'为沉淀强化相的铸造镍基高温合金，其成分与 IN718 合金类似,在 -253～700 ℃具有良好的综合性能[1,2],主要应用于 650 ℃以下航空发动机用叶轮、导向环、扩压器、机匣和其它结构件[3]。K4169 合金成分范围见表 1。K4169 合金是一种为数不多的高 Nb 铸造镍基高温合金,Nb 元素偏析会使合金中析出 Laves 相；同时，还存在不同形状和分布的块状 $M_{23}C_6$ 型和 MX 型碳化物[4,5]、硼化物和针状 δ 相,对合金力学性能影响较大[5-7]。近年来,随着航空航天工业的发展，对材料的使用性能提出更高的要求。由于 K4169 合金应用广泛,研究者对如何进一步改进 K4169 合金的性能作出了大量的研究,主要是通过调整合金的成分[7-35]和控制有害元素含量[36-47]的方式来改善合金性能,目前已取得较好的进展。本文作者通过对沉淀强化元素(铌、铝、钛)、固溶强化元素(碳、钴、钼、铬)以及微量元素(锆、铜、磷、硫、硅和硼)研究结果进行总结,为后续研究工作提供理论支持。

1 固溶强化元素

1.1 C 和 N 对合金组织和性能的影响

C 在 K4169 合金中主要起到固溶强化作用[1],并与 Ti、Nb 形成 MX 型碳化物，形状主要有颗粒状、长条状和汉字骨架状[4]。碳化物的形状和分布对合金性能的影响较大[1-4]。研究表明,当碳化物呈颗粒状分布在晶界时，颗粒状的碳化物会起到钉扎作用,阻碍晶粒长大,提高合金强度[5];长条状和汉字骨架状的碳化物有利于提高抗拉强度和屈服强度,但是,塑性和伸长率降低[6]。图 1 为不同 C 含量对 MC 碳化物形貌的影响。碳化物的形状随着 C 含量的变化而改变[7]。当碳含量由 0.05%逐渐升高至

收稿日期:2020-08-10

基金项目:国家重点研发计划(2018YFB1106600);山东省重点研发计划-重大科技创新工程(2019JZZY010332);淄博市“双十”项目(2019SS090001)

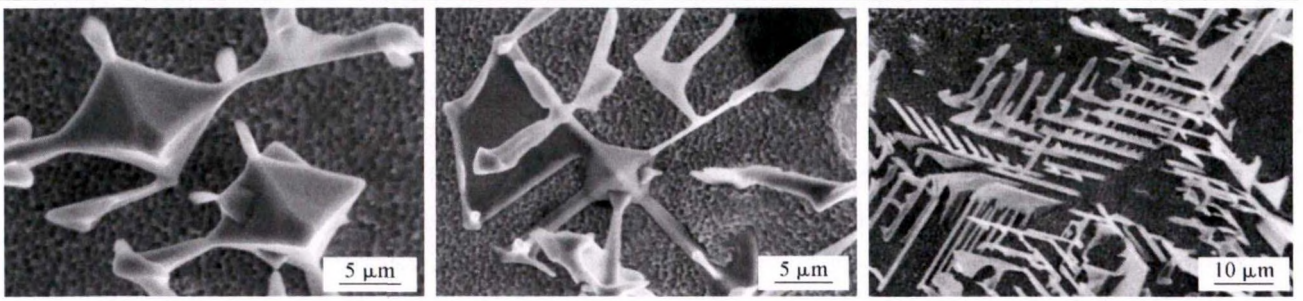
作者简介:周 丽(1967-),女,山东淄博人,硕士,高级实验师.研究方向:金属材料中的析出相.电话:15169226899,E-mail:zhouli@sdut.edu.cn.

通讯作者:殷凤仕(1967-),山东日照人,教授,博士生导师.研究方向:高性能高温金属材料的组织和性能.电话:13605331243,E-mail:fsyin@sdut.edu.cn

表1 K4169合金元素范围 w(%)

Tab.1 The chemical composition of K4169 alloy

C	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	Nb	B
0.02~0.08	18.00~21.00	51.00~55.00	2.85~3.30	0.40~0.70	0.75~1.15	4.80~5.50	≤0.006
Co	Cu	Si	P	S	O	N	Fe
≤1.00	≤0.20	≤0.35	≤0.015	≤0.001	≤0.002	≤0.002	余量



(a)0.05%C　(b)0.10%C　(c)0.15%C

图 1 碳含量对 MC 碳化物形貌的影响

Fig.1 Effect of carbon content on MC-type carbide morphology

0.18%时，合金中 MX 型碳化物形状由“颗粒状”变成“汉字状”[7]。

N 在 K4169 合金中属于有害元素，其主要来源于原材料中的金属铬、返回料表面氮化物 [8-10]。在 K4169 合金含有 Ti 和 Nb 元素，氮元素主要以氮化钛、氮化铌形式存在。研究表明：合金凝固过程中，大尺寸氮化物能够阻塞枝晶间通道，降低合金液的流动性和补缩性，形成显微疏松[9,10]。针对 K4169 合金，氮化物不仅对显微疏松的形成有影响，还对析出相产生影响。图 2 为氮含量对针状 δ 相的影响。可以看出，在 K4169 高温合金中，当氮含量由 0.02% 增加到 2.00%时，针状 δ 相减少，室温拉伸强度显著提高[11]。但是，拉伸过程中，裂纹源易在氮化物附近形成，降低伸长率和断面收缩率。同时，N 对合金的凝固行为、凝固组织产生不利影响[12,13]。故 K4169 合金中氮的含量应控制在极低范围内。

1.2 Mo 和 Co 对合金性能影响

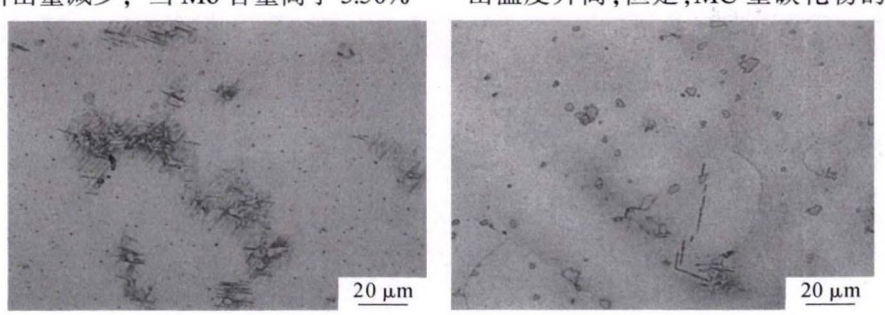
Mo 在 K4169 合金主要起固溶强化作用，对合金中 Laves 相和 δ 相数量和形状也存在影响[13,14]。研究表明：随着 Mo 含量的提高，枝晶间块状 Laves 相析出量增加，δ 相析出量减少；当 Mo 含量高于 5.50% 时，晶界上不再析出 δ 相[14]。同时，Mo 具有细化晶粒、增大基体晶格畸变和提高 Laves 相初始熔化温度的作用[13,15]。

Co 在 K4169 合金中主要起到固溶强化作用。但是，在 K4169 合金中，Co 能提高 Nb、Mo、Ti 在 Laves 相中的质量分数，促使 Nb 元素在 Laves 相富集，进一步促进 Laves 相的形成，导致枝晶干贫 Nb 元素，不利于提高合金的性能[16,17]。

2 沉淀强化元素

2.1 Nb 对合金性能影响

Nb 在 K4169 合金中，主要参与形成 Ni_3Nb 相、MC- 型碳化物和 Laves 相；热处理后，形成 γ''相和 δ 相[18-22]。研究表明：Nb 元素除了影响组织偏析外，还对合金的凝固温度有影响。随着 K4169 合金中 Nb 含量增加，合金的初熔点和终熔点均降低，凝固区间扩大，进一步加剧凝固过程中元素偏析[18,19]。但是，凝固区间的扩大，对合金中平衡析出相的种类影响不大，仅对析出温度和析出量产生影响[20]；具体表现为：随着 Nb 含量的增加，Laves 相析出量增多且析出温度升高；但是，MC 型碳化物的析出温度降低，起



(a)0.02%N　(b)2%N

图 2 氮含量对 δ 相影响

Fig.2 The effect of nitrogen content on δ phase

到抑制 MC 型碳化物析出的作用[21,22]。

2.2 Al 和 Ti 对合金性能影响

Al 在 K4169 合金中主要起到减轻组织偏析、促进二次枝晶生长、影响凝固区间和形成 γ'(Ni_3Al)相等作用[23-26]。研究表明[23,24]：在 K4169 高温合金中，Al 含量由 0.45%升至 1.45%时，二次枝晶臂变得发达，Nb、Mo、Ti 和 Fe 元素偏析程度减轻，并增加合金 γ''和 γ'相析出总量，提高 γ''相稳定性。但是，随着 Al 含量升高，析出相数量和形状发生变化；当 Al 含量为 0.45%时，晶界主要析出针状 δ 相；当 Al 含量为 1.25%时，晶界析出块状 Laves 相和少量 M_7C_3 相及 σ 相；当 Al 含量为 1.45%时，析出相类型未发生改变，但是数量增多。对于合金的性能而言，大量块状 Laves 相的析出恶化了合金的拉伸塑性，但颗粒状或少量针状 δ 相能够提高合金的塑形[25]。同时，Al 含量不仅影响析出相类型，还影响合金凝固区间及固液相线。研究表明：当 Al 含量由 7.5%提高到8.5%时，合金的液相线温度由 1 370 ℃降低到 1 360 ℃，固相线温度由 1 300 ℃降低到 1 280 ℃[26]。

Ti 与 Al 共同作用，较单独添加 Ti 与 Al 具有较好的强化效应。研究表明[27-29]：提高 Al+Ti 含量和 Al/Ti 质量比，能够增强 γ'析出，并且改变晶界内析出相种类和形状，有利于提高合金的持久性能。图 3 为不同铝、钛含量的 K4169 合金中析出相 SEM 照片。从图 3 看出，提高 Al/Ti 质量比能够改变析出相形貌和分布[27]：低 Al/Ti 比情况下(图 a 与图b)，热处理态组织形貌差别不大；高 Al/Ti 比(图 c)情况下，δ 相形貌发生明显变化，呈颗粒状分布于晶界。

3 微量元素

3.1 B 和 Zr 对合金组织和性能的影响

B 和 Zr 在 K4169 合金中主要存在于晶界，具有改善晶界形态、抑制碳化物析出、改变晶界能，减少合金缩松和提高持久性能及蠕变性能等作用[30-35]。

B 在 K4169 合金中要求≤0.006%。已知，B 在 K4169 合金中固溶度为 60 mg/kg，当 B 含量超过其固溶度时，形成低熔点硼化物，影响钢液的流动性，易形成缩松，降低合金力学性能[30]。朱耀宵等人[31]研究表明：高硼(0.1%，质量分数)合金凝固过程中，会在已凝固的固体周围形成一层高硼低熔点的液体金属，类似蜘蛛网似的补缩通道，起到补缩钢液的作用，减少缩松；而低硼(0.01%，质量分数)与无硼合金凝固过程中，枝晶干之间会形成孤立的液体池，最终形成缩松。对于低硼合金，随着合金中 B 含量的增加，晶界处易于析出层状硼化物[32]，并对合金相变温度、偏析行为、碳化物形状存在影响[33,34]。图 4 为不同 B 含量对碳化物形貌的影响[34]，随着 B 含量的增加，碳化物由长条状向块状发生转变[34]。

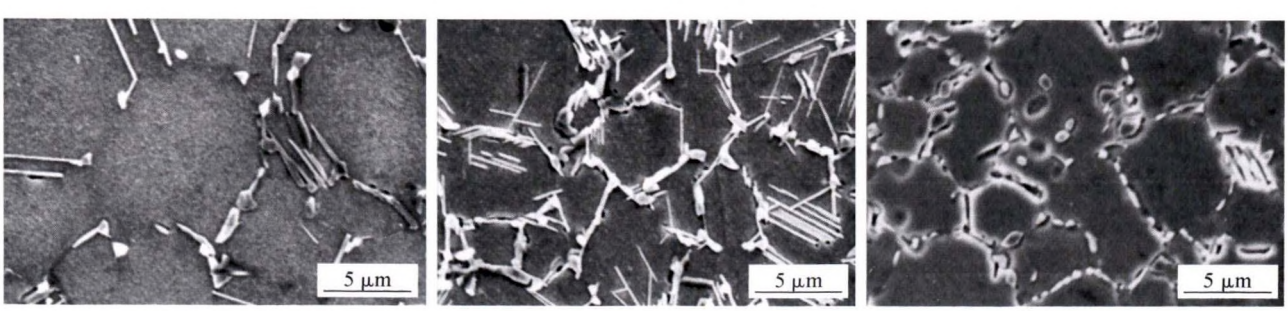
Zr 具有强烈的晶界偏析倾向。研究表明[35]：Zr 在 K4169 合金能促进 Nb、Mo、Ti 等元素的偏析，使晶界析出的 Laves 相和碳化物数量增多；随着 Zr 含量的增加，错配度大的 Zr 原子将错配度小的 Nb、Mo 等原子从晶界驱逐到 MC 碳化物，促使晶界碳化物析出量增多。

3.2 P 和 S 对合金组织和性能的影响

P 在高温合金中具有双重作用。P 偏聚于晶界增加晶界结合力，提高晶界强度[36]；同时，适量 P 含量可以提高合金的持久性能和蠕变性能[37-40]。但 P 增加合金凝固偏析和有害相析出。对于 K4169 合金而言，P 含量控制得愈低愈好。

郭建亭等人[39]研究了 P 含量 K4169 合金组织和力学性能的影响。结果发现，当 P 的质量分数不超过 0.008%时，对室温瞬时拉伸性能影响不大；当 P 的质量分数大于 0.008%时，明显降低了合金的强度与塑性，严重恶化持久寿命与持久塑性。

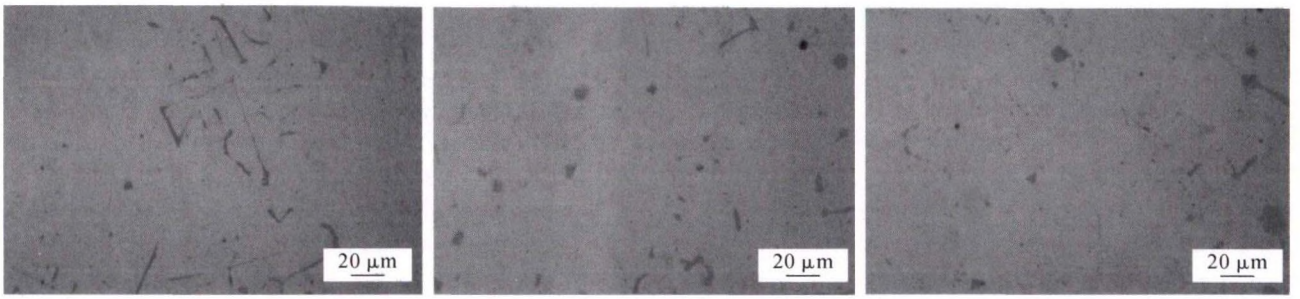
S 在 K4169 合金中偏析于相界或晶界，弱化相界或晶界，降低合金的韧性；同时，硫促进有害 Y 相的形成[41,42]。S 在 K4169 合金凝固过程中，易于偏析到枝晶间，促进 Nb、Ti、Mo 等元素偏析和 Laves 相



(a)0.52% Al,0.93% Ti　(b)1.00% Al,1.37% Ti　(c)1.44% Al,0.98% Ti

图 3 不同铝、钛含量的 K4169 合金中析出相 SEM 照片

Fig.3 The SEM images of the precipitates in K4169 superalloy with different aluminum and titanium contents



(a)0.000 7%B　　(b)0.015%B　　(c)0.033%B

图 4 不同 B 含量对碳化物形貌的影响

Fig.4 Morphology of the carbides in K4169 superalloy with various B contents

析出，降低合金的组织均匀性和力学性能[41,43]。

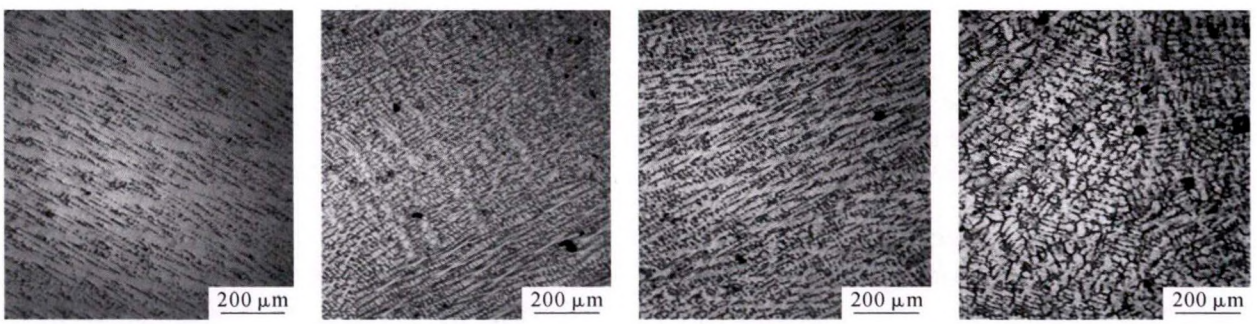
3.3 Cu 和 Si 对合金组织和性能的影响

Cu 在 K4169 合金中主要富集于枝晶臂上，促进 Nb、Mo、Fe 等元素的偏析。同时，降低 Laves 相初熔温度与合金的熔点，使晶界析出 Laves 相和碳化物数量增多[44]。

从图 5 可以看出，不同 Cu 含量的合金铸态组织均呈枝晶状；且随着 Cu 含量的增加，γ 枝晶臂粗化，枝晶间析出相明显增多，二次枝晶臂也有所长大。

Si 在 K4169 合金中是有害元素，主要偏析于枝晶间及晶界，改变界面组成和结构，促进有害相的析出，影响材料的性能[45]；同时，微量 Si 能改善合金的铸造性能、可焊性、耐磨性、抗氧化和抗腐蚀性[46]。

K4169 合金中，随着 Si 含量的提高，Laves 相数量增多且形状发生改变。当 K4169 合金中 Si 含量为 0.03%~0.23%(质量分数) 时，Laves 相呈网状析出；当 Si 含量为 0.42%~0.65%时，Laves 相呈块状析出[45-48]。同时，Si 促进 Nb 元素的偏析富集，促进块状和颗粒状 NbC 析出，影响合金的持久性能和伸长率[47]。



(a)0%Cu　　(b)0.1%Cu　　(c)0.3%Cu　　(d)0.5%Cu

图 5 不同 Cu 含量 K4169 合金的铸态组织

Fig.5 As cast microstructure of K4169 alloy with different Cu contents

4 结束语

目前，K4169 合金主要用于生产航空发动机机匣。由于机匣结构的复杂性，对 K4169 合金的力学性能要求较严格。K4169 合金中元素含量对析出相的类型和分布影响较大，进而影响合金的力学性能。通过分析 K4169 合金中主要元素 C、Nb、Al 和 Ti 以及杂质元素 O、N、P 和 S 等对 MX 型碳化物、Laves 相和 δ 相大小、形状和分布的影响，可为后续优化 K4169 合金成分配比、提高合金性能方面提供支持和帮助。

参考文献：

[1] 余乾. 微量元素 C 和 Mg 对一种镍基高温合金组织和力学性能的影响[J]. 航空材料学报，2006，26(4): 11-13.

[2] 范强，刘海稳. 碳元素对 K536 合金拉伸和持久性能的影响[J]. 金属材料研究，2011，37(4):12-19

[3] 田宁，田素贵，于慧臣，等. 块状碳化物的形态演化及对镍基合金蠕变性能的影响 [J]. 中国有色金属学报，2019，29(7): 1427-1436.

[4] 梁思祖，廖景娱，谢常欢，等. 高温对 H21 合金中碳化物的影响[J]. 机械工程材料，2002，26(12):42-45.

[5] 张晓宇，王忠堂，程明，等. 高温合金 IN690 碳化物析出及对组织的影响[J]. 沈阳理工大学学报，2013，32(4):64-69.

[6] 杨金侠，魏 薇，刘路，等. 镍基高温合金中的初生碳化物及其强化作用[J]. 稀有金属材料与工程，2016，45(4):979-981.

[7] 刘从庆，赵文学，王帆，等. 碳含量对一种高温合金铸态组织的影响[J]. 铸造技术，2019，40(2):372-375.

[8] Holt R T, Wallace. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys[J]. International Metals Reviews, 1976(3): 1-24.

[9] 袁超，郭建亭，李谷松，等. 铸造高温合金中氮的影响机理与控制[J]. 中国有色金属学报，2011，21(4)：733-746.

[10] 高杨，牛永吉，田建军，等. 铸造高温合金中氮的影响机理与控制研究[J]. 金属材料研究，2018，44(2):1-16.
[11] 王颜臣，李华兵. 氮化物含量对 K4169 合金组织与性能的影响[J]. 现代冶金，2018，46(4)，1-4.
[12] 滕雨均，欧美琼，邢炜伟，等. 氮对 K4169 合金微观组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2019，48(5):1506-1517.
[13] 韩大尉，孙文儒，于连旭，等. 钼对 IN718 合金凝固过程中铌元素的偏析和均匀化的影响[J]. 热处理，2018. 33(4):5-13.
[14] 韩大尉，孙文儒，于连旭，等. Mo 含量对 IN718 合金组织和力学性能的影响[J]. 航空材料学报，2018，38(4):64-74.
[15] 韩大尉，孙文儒，刘芳，等. Mo 对 IN718 合金长期时效组织及拉伸性能的影响[J]. 特钢技术，2018，24(2):4-11.
[16] 李爱兰，汤鑫，盖其东，等. 热处理工艺对 K4169 合金微观组织的影响[J]. 航空材料学报，2006，26(3):311 -312.
[17] 李亚敏，刘洪军，刘杰，等. Co 对 K4169 合金凝固组织及元素偏析的影响[J]. 沈阳工业大学学报，2018，32(4):385-390.
[18] 曹国鑫，张麦仓，董建新，等. Nb，含量对 GH4169 合金钢锭凝固及均匀化过程相演化规律的影响 [J]. 稀有金属材料与工程，2014，43(1):103-108.
[19] 张麦仓，郑磊，姚志浩，等. Nb 含量对 GH4169 合金钢锭偏析规律的影响[J]. 热加工工艺，2013，42(10):45-49.
[20] 李亚敏. Co、Zr、Cu 在 K4169 合金中作用的研究[D]. 兰州：兰州理工大学，2011.
[21] 缪竹骏. IN718 系列高温合金凝固偏析及均匀化处理工艺研究[D]. 上海交通大学，2001. 06.
[22] 董建新，张麦仓，曾燕屏，等. 含铌高温合金液相中铌偏聚行为[J]. 北京科技大学学报，2005，27(2)：197-201.
[23] 刘芳，孙文儒，杨树林，等. Al 对 IN718 合金拉伸性能及稳定性的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2008，35(6):1046-1050.
[24] 刘杰，李亚敏，刘洪军，等. Al 对 K4169 合金铸态组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺，2010，39(11) :37-40.
[25] 李相辉，张勇，谷怀鹏，等. K4169 合金热处理组织和性能研究[J]. 钢铁研究学报，2011，23 (2):427-430.
[26] 刘喜中，王晓峰. 铝对镍基高温合金凝固行为的影响[J]. 热加工工艺，2015，44 (23):107-108.
[27] 宫 磊，付书红，董建新. 新型 718 合金的元素强化作用及组织稳定性研究[J]. 稀有金属材料与工程，2017，36(12):2179-2182.
[28] 谢锡善，董建新，陈卫，等. γ″和 γ′复合析出强化新型镍基高温合金的研究[J]. 金属热处理学报，1997，18(3):37-47.
[29] 阳大云，张炫，金涛，等. 钴、钨和钛对镍基单晶高温合金持久性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2005，34(8):1295-1299.
[30] 周伟，刘林，介子奇，等. 硼对 K4169 高温合金流动性及缩松的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2014，42(12):3082-3088.
[31] 朱耀宵，张顺南，徐乐英，等. 中国金属学会高温合金中微量元素的控制及其作用鉴定会，金属学报[J]. 1985，21(1):1.
[32] WU B, LI L, WU J, et al. Effect of boron addition on the microstructure and stress-rupture properties of directionally solidified superalloys[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy Materials, 2014, 21(11): 1120-1126.
[33] Qin H U, Liu L, Zhao X B, et al. Effect of carbon and boron additions on segregation behavior of directionally solidified nickel-base superalloys with rhenium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11):3257-3264.
[34] 吴保平，吴剑涛，李俊涛，等. B 元素对 DZ424 定向凝固合金凝固特性及性能的影响[J]. 材料热处理学报，2018，39(9)：36-43.
[35] 李亚敏，陈毅，郝远，等. Zr 在 K4169 合金凝固过程中作用的研究[J]. 热加工工艺，2012，41 (11)：31-35.
[36] 张鹏，杨凯，朱强，等. 微量元素对镍基高温合金微观组织与力学性能的影响[J]. 精密成形工程，2018，10(2)：1-6.
[37] 李娜，郭守仁，卢德忠，等. 微量元素磷、硼对直接时效合金 IN718 持久蠕变性能的影响 [J]. 金属学报 2003，39 (12：) 1255-1258.
[38] 宋洪伟，郭守仁，卢德忠，等. 磷含量对 IN718 合金持久和蠕变性能的影响[J]. 中国有色金属学报，2000，10(3)：301-306.
[39] Guo J T, Zhou L Z. The effect of phosphorus, sulphur and silicon on segregation, solidification and mechanical properties of cast alloy 718[J]. Superalloys 1996, 1996:451-455.
[40] Qin H U, Liu L, Zhao X B, et al. Effect of carbon and boron additions on segregation behavior of directionally solidified nickel-base superalloys with rhenium [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013,23(11): 3257-3264.
[41] 杨松岚，王福会，朱圣龙，等. 硫偏聚对高温合金氧化性能影响的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术，2000，12(6)：350-353.
[42] 周兰章，郭建亭. 微量硫对 K4169 合金组织与性能的影响[J]. 金属学报，1995，31(6)：1-5.
[43] 谢可伟. 硫对 K4169 高温合金组织性能的影响及其去除的冶金机理[D]. 东北大学，2017.
[44] 李亚敏，胡伟，陈毅，等. Cu 对 K4169 合金凝固过程及凝固偏析的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2013，33(10)，895-899.
[45] 魏翔云，杨奇斌. Mn 和 Si 对一种 Fe-Ni 基高温合金持久缺口敏感性的影响[J]. 金属学报，1984，20：261-263.
[46] Douglass D L, Armijo J S. The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20 Cr [J]. Oxidat. Metals, 1970, 2: 207.
[47] 李小亮，陈波，邢炜伟，等. Si 对铸造高温合金 K4169 的凝固行为和力学性能的影响[J]. 材料研究学报 2018，32(12)：936-938.
[48] Wang A C, Li YY, Fan C G, et al. Effect of P and Si (Mn) on the solidification segregation in an iron-based superalloy [J]. Scripta Metall. Mater, 1994, 31: 1695.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章：1、铸铁件均衡凝固与有限补缩；2、铸铁件冒口补缩设计及应用；3、压边浇冒口系统；4、浇注系统大孔出流理论与设计；5、铸件均衡凝固工艺；6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7、浇注系统当冒口补缩设计方法；8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页，特快专递邮购价 280 元。

邮购咨询：李巧凤 029-83222071，技术咨询：13609155628