

熔炼时间对稀土单晶合金坩埚界面反应的影响

王 洋^{1,2}, 余建波^{1,2}, 王昊轩^{1,2}, 任忠鸣^{1,2}

(1. 上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

(2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

摘 要: 为了实现稀土单晶高温合金中稀土含量的稳定控制, 明确稀土元素在熔炼过程中参与的坩埚界面反应机理, 研究了熔炼时间对含 Y 高温合金 CMSX-4 与 Al_2O_3 陶瓷坩埚在真空感应熔炼过程中的界面反应和稀土 Y 收得率的影响。结果表明: 随着熔炼时间的延长界面反应加剧, 熔炼过程中 Y 首先与 Al_2O_3 陶瓷基体发生反应生成 Y_2O_3 , 生成的 Y_2O_3 会继续与 Al_2O_3 发生反应生成 Y、Al 原子比不同的铝酸钇反应层, 最终坩埚表面形成的界面反应产物由外层的 YAlO_3 、内层的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3)$ 以及附着的高温合金组成。在高温合金中添加 500 $\mu\text{g/g}$ 稀土 Y, 熔炼 10~30 min 后合金中 Y 收得量分别为 41.023、4.566 和 5.368 $\mu\text{g/g}$ 。

关键词: 熔炼时间; 界面反应; Y 收得量; 热力学模型

中图分类号: TG29

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)02-0728-09

高温合金因其优异的高温强度, 抗氧化性以及耐腐蚀性广泛应用于飞机发动机、燃气轮机涡轮叶片^[1]。燃烧温度越高, 燃气涡轮的效率越高, 提高燃气中富氧含量是提高燃烧温度的最有效手段, 然而随着温度的提高, 要求叶片在高温下具有更好的抗氧化与抗剥落腐蚀能力^[2]。有研究表明在高温合金中添加稀土元素 (Y、La 和 Ce) 可以改善高温合金抗氧化性能^[3-6]。除此之外, 高温合金中添加稀土元素可以改善合金的纯净度, 净化晶界, 显著提升高温合金的性能^[7]。

元素 Y 被认为是具有较大应用前景的稀土元素之一, 在高温合金中加入适量 Y 不但能提高合金的力学性能, 还能提高合金的抗氧化性能。适量稀土 Y 可以使合金组织的致密性得到改善, 并且在促进合金选择性氧化膜形成的同时还提高了氧化膜与基体的结合力^[8-11]。但高温合金中稀土元素的含量需要控制在一个合理的范围内, 稀土元素过少对合金性能改善不明显, 稀土元素添加过多会对合金性能造成不利影响, 比如降低合金初熔点, 提高了热处理难度, 生成有害相等^[12-14]。

由于稀土自身的活性, 目前在高温合金添加稀土的过程中稀土损耗较多, 并且该过程中的损耗路径仍不清晰, 造成稀土的收得量具有不确定性, 这使得高温合金中稀土元素难以稳定可控添加。找出高温合金熔炼过程中稀土的损耗路径对于制备稳定的稀土高温合金是很有必要的^[15-16]。S. P. Leyland 研究表明, 添加稀土的损失与叶片的铸造条件有关, 包括铸造温度、

凝固时间、真空度、表面积体积比, 其中主要影响因素是铸件的截面厚度^[17]。稀土添加过程中的损耗与原料的纯净度、炉内气氛、坩埚反应、熔炼工艺、稀土蒸发损失等相关。在铸造过程中炉内含氧量较高时, 可以通过提高真空度降低氧含量来减少稀土氧化物的生成, 但单纯提高真空度可能会加速稀土自身的蒸发以及坩埚材料的分解从而加剧稀土元素与坩埚的反应^[18-22]。因此熔炼工艺和熔体、坩埚间的相互作用会对稀土损耗造成较大的影响, 相关作用机理还不成熟^[23-24], 仍需进一步探讨。本实验采用单因素法, 详细研究精炼时间对含 Y 稀土单晶合金 CMSX-4 在熔炼过程中与 Al_2O_3 坩埚的界面反应, 分析稀土单晶合金熔炼过程中的界面反应耗损机理。

1 实 验

实验采用 5 kg 真空感应熔炼炉, 熔炼坩埚为同批次全新的纯度为 99.5% 的氧化铝坩埚, 内径 95 mm, 外径 110 mm, 高度 120 mm; 熔炼用的单晶合金牌号为 CMSX-4, 合金成分如表 1 所示。为了避免合金成分对熔炼过程的影响, 本实验采用同一批次合格的母合金棒, 通过在坩埚底部用镍箔包裹稀土金属钇添加稀土元素, 可以有效避免因稀土元素顶部添加而漂浮导致的烧损。熔炼开始前, 将炉体真空度抽至 8×10^{-3} Pa, 随后逐步增大功率熔化合金, 待合金完全熔化后, 精炼保温一定时间 (10, 20, 30 min)

收稿日期: 2022-04-25

基金项目: 国家科技重大专项 (J2019-VI-0023-0140)

作者简介: 王 洋, 男, 1996 年生, 硕士, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444, E-mail: wychris@shu.edu.cn

表1 CMSX-4 高温合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of CMSX-4 superalloy (wt%)

Al	Cr	Co	Ta	Ti	Mo	W	Hf	Re	Ni
5.5	6.5	9.0	6.5	1.0	0.6	6.0	0.1	3.0	Bal.

后停止加热, 合金放置于坩埚中随炉冷却, 冷却后得到高温合金铸锭。

熔炼结束后将随炉冷却的样品取出, 利用光学相机观察坩埚表面宏观形貌, 切取受侵蚀的坩埚用扫描电子显微镜 (FEI-Quanta 450) 观察微观形貌、侵蚀层厚度, 配合能谱仪 (EDS) 测定反应产物的成分组成和元素分布; 采用 X 射线衍射 (D8 Advance) 和 X 射线光电子能谱 ESCALAB250Xi 对界面反应产物的物相和界面产物的元素组成及化学态进行检测; 选取铸锭上部和下部分中心位置使用辉光放电质谱仪 (ELEMENT GD Plus) 进行稀土 Y 含量测定, 每个位置测量 3 次, 并将得到的数据取平均值后计算稀土收得量。在 3 个铸锭同样的位置取长度 20 mm、直径 4 mm 的圆棒, 使用氧氮氢分析仪 (LECO ONH836) 多次测量氧含量后并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 保温时间对界面反应的影响

图 1 是不同保温时间下和合金底部接触反应的坩埚宏观形貌图, 由图可知: 随着保温时间的增加, 坩埚底部逐步变得不平整, 反应程度显著加剧, 熔炼 10 min 时坩埚底部出现轻微的界面反应层, 但并未出现附着物 (图 1a); 熔炼至 20 min 时, 坩埚底部出现少量附着物 (图 1b), 延长至 30 min, 坩埚底部出现大量附着物, 且出现腐蚀坑。合金底部的宏观照片同样表明: 随着熔炼时间的延长, 合金底部粘附的界面反应物逐步增多、粘附层变厚、粘附面积增大。

采用 SEM 对坩埚底部的微观形貌进行观察 (图 2), 并采用 EDS 分析其不同位置的界面反应元素情况 (表 2), 结合分析可知: 图 2 中黑色 (点 1、3、6) 为 Al_2O_3 基体, 浅灰色部分 (点 2、4、7) 为含有 Al、Y、O 元素的界面反应层产物, 图中凸起的亮白色 (点 5、8) 的部分主要为产生的附着物, 其成分中含有大量高温合金基体元素成分。反应区域中检测到的 Si 元素来源于氧化铝坩埚烧结助剂, 从而导致坩埚表面检测出少量 Si 元素。

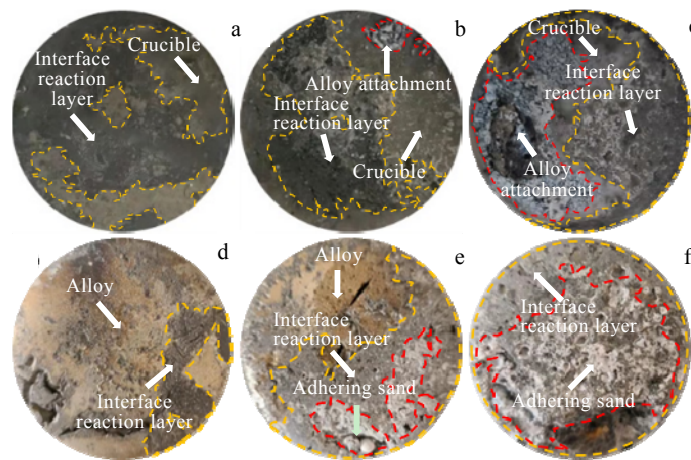


图1 不同保温时间下界面反应层坩埚底部与合金底部的宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphologies of crucible bottom (a-c) and alloy bottom (d-f) of interfacial reaction layer with different holding time: (a, d) 10 min, (b, e) 20 min, and (c, f) 30 min

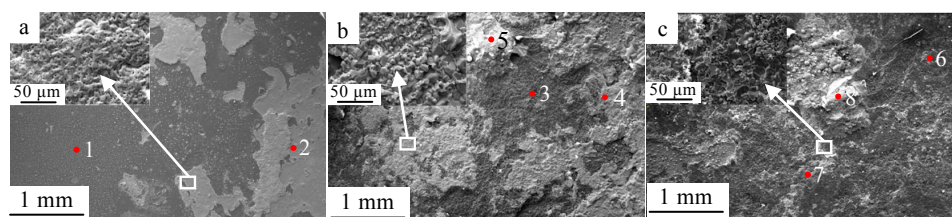


图2 不同保温时间时氧化铝坩埚底的微观形貌

Fig.2 Bottom morphologies of alumina crucible with holding time of 10 min (a), 20 min (b) and 30 min (c)

表 2 图 2 中不同反应位置的 EDS 分析

Table 2 EDS analysis of different reaction points in Fig.2 (at%)

Point	Al	O	Y	Ni	Cr	Si
1	36.45	63.55	-	-	-	-
2	22.69	60.52	16.68	-	-	-
3	46.88	53.12	-	-	-	-
4	29.04	54.45	13.68	-	-	2.84
5	24.55	-	-	49.93	6.69	3.49
6	44.65	55.35	-	-	-	-
7	25.63	60.29	11.11	-	-	2.45
8	12.30	-	-	58.72	6.43	8.37

图 3 给出了坩埚底部反应层横截面的微观形貌和选中区域元素的分布情况。由图可知：随着保温时间的延长，反应层厚度由最初的 $38\ \mu\text{m}$ 逐步增厚至 $104\ \mu\text{m}$ ，并未呈现出单一的线性关系；EDS 面扫结果表明，界面反应处存在大量的 Y 元素，而且其分布和界面反应厚度具有对应关系；当保温时间长达 $30\ \text{min}$ 时，反应层厚度急剧增长。图 3a、3b、3c 界面反应层位置线扫描结果表明：界面反应层主要由 Al、Y、O 元素组成，还存在微量的 Ni、Si 等元素；Y 元素在反应区域大量富集，形成了含有 Y 元素的界面反应层，而且随熔炼时间延长，界面反应层变厚（图 4）。

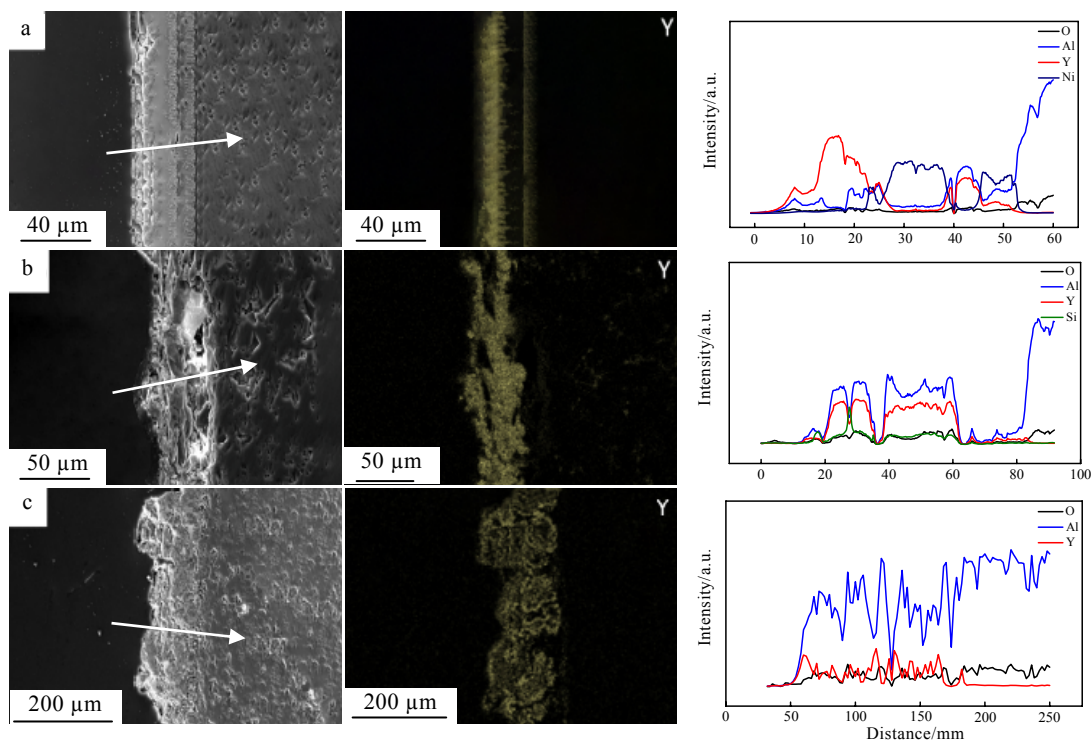


图 3 保温时间分别为 10、20、30 min 时氧化铝坩埚底部横截面界面反应层微观形貌、EDS Y 元素面扫以及反应层元素线扫
Fig.3 Microstructures, EDS element mapping of Y and line scanning of the reaction layer at the cross section of alumina crucible bottom with holding for 10 min (a), 20 min (b) and 30 min (c)

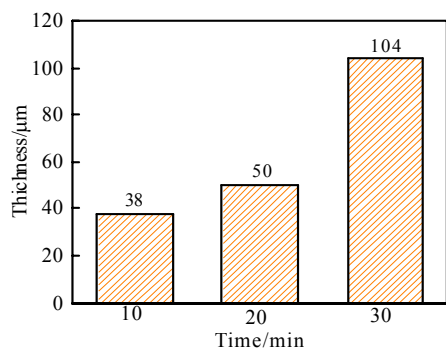


图 4 界面反应层厚度随时间变化关系

Fig.4 Relationship between the thickness of interfacial reaction layer and holding time

2.2 界面反应层分析

图 5 是坩埚表面典型位置的微观形貌，表 3 是图 5 中标注位置的 EDS 分析结果。由图 5a 可以看出除了裸露的坩埚基体外表面还存在少量灰色的反应层，并且反应层较为平整；随着保温时间的延长，界面反应变得严重，而且同时出现浅灰色和深灰色 2 种界面反应物，进一步分析表明：两者均为含 Y 的界面反应物，浅灰色反应层中 Y 含量较多 (Y:Al=1:1)，深灰色反应层的 Y 元素相对较少 (Y:Al=3:5)；保温时间延长至 $30\ \text{min}$ (图 5c)，坩埚表面产生了明显的界面反应层，反应层区域非常不平整，界面除了含有 Y 元素的反应层外，还附着大量由高温合金基体元素组成的物质。

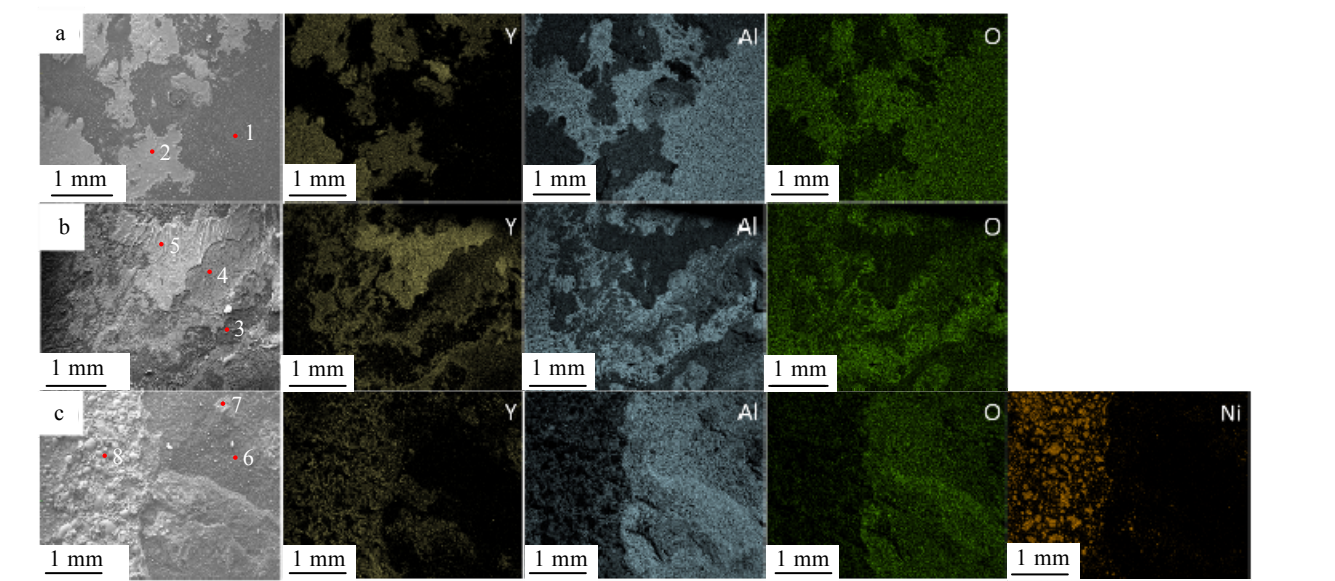


图 5 保温时间分别为 10、20、30 min 时氧化铝坩埚底部微观形貌与 EDS Y、Al、O 元素面扫描

Fig.5 Microstructures of alumina crucible bottom and EDS element mapping of Y, Al and O with holding time of 10 min (a), 20 min (b) and 30 min (c)

表 3 图 5 中不同反应位置的 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis of different reaction points in Fig.5 (at%)

Point	Al	O	Y	Ni	Cr	Co	Si
1	36.40	63.60	-	-	-	-	-
2	22.49	55.82	17.14	1.94	-	-	-
3	59.71	35.67	1.91	-	-	-	2.71
4	22.99	63.28	9.85	-	-	-	3.76
5	23.59	56.67	19.74	-	-	-	-
6	33.83	65.68	0.48	-	-	-	-
7	34.26	62.78	3.57	-	-	-	-
8	11.98	13.58	-	47.47	7.04	7.98	8.34

图 6 是对不同保温时间下的坩埚界面反应物 XRD 分析，结果表明：坩埚界面反应层主要是由氧化铝基体和铝酸钇组成，并且随着保温时间的延长，形成的铝酸钇由开始时形成的 $YAlO_3$ 先是转变成 $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ ，后又转变成 $Y_3Al_5O_{12}$ ，这与表 3 中 EDS 检测出的反应层物质的 Y、Al 原子比相吻合。

为了进一步验证得到的坩埚底部界面反应层的物质组成，使用 XPS 对坩埚底部平整部分进行了全谱扫描和元素窄扫分析，元素窄扫分析选取了 Y、Al 和 O 3 种元素，采用 C 元素进行峰位校准，结果如图 7 所示。保温 10 min 时，坩埚底部表层物质主要由 Al_2O_3 基体和铝酸钇 $YAlO_3$ 组成，延长至 20 min 时，坩埚底部出现了 $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ 反应物，然而当保温时间延长至 30 min 时，坩埚底部又出现 $Y_3Al_5O_{12}$ 相，这与 XRD 检测结果相吻

合。表 4 给出了所涉及物相的结合能数值。

2.3 保温时间对稀土 Y 元素收得量影响

本实验在 5 kg 的母合金中添加 2.50 g 纯稀土 Y，其质量分数计算为 0.05%（500 $\mu\text{g/g}$ ）。熔炼不同时间后随炉冷却，取出铸锭后选取铸锭上部和下部中心 2 个位置进行了 Y 元素含量分析，结果如图 8a 所示。

由图可知：铸锭上下 2 个位置元素分布均匀，Y 含量变化不大；熔炼 10 min 时，稀土 Y 的平均剩余量为 41.023 $\mu\text{g/g}$ ，熔炼 20 min 后降低至 4.566 $\mu\text{g/g}$ ，延长至 30 min 其含量变化不大为 5.368 $\mu\text{g/g}$ 。熔炼 10~30 min 后，稀土收得率分别为 8.20%、0.91%和 1.07%。同时随着熔炼时间的延长，合金铸锭中的 O 含量先降低，而后呈现一定上升的趋势，与铸锭中 Y 含量存在着一定对应关系，在熔体中 Y 含量较多时，熔体中 O 含量相应较少。

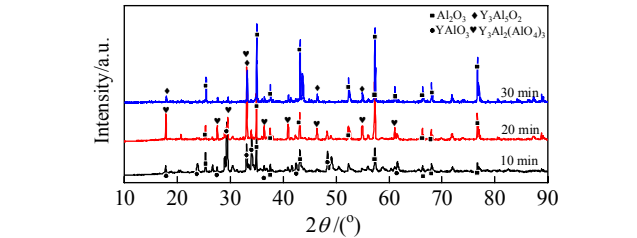


图 6 保温时间分别为 10、20、30 min 时氧化铝坩埚的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of alumina crucible with holding time of 10 min, 20 min and 30 min

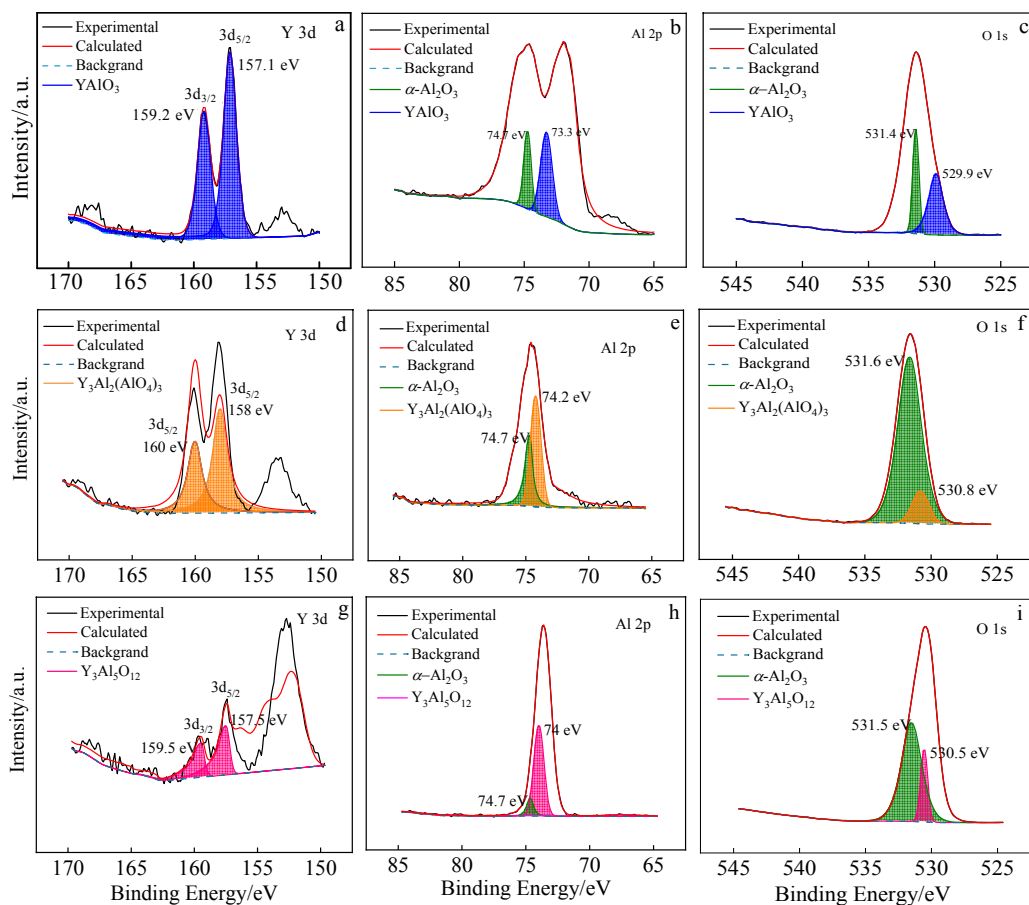


图 7 保温时间分别为 10、20、30 min 时氧化铝坩埚底部 Y、Al、O 元素的 XPS 元素窄扫结果

Fig.7 XPS narrow sweep results of Y, Al and O elements at the bottom of alumina crucible when holding time is 10 min (a-c), 20 min (d-f), 30 min (g-i)

表 4 参考文献中所涉及相的结合能数值

Table 4 Values of binding energies of the phases mentioned in references

Element	Phase	Binding energy/eV	Literature data
Y	YAlO ₃	Y 3d _{5/2} /Y 3d _{3/2}	157.2/159.2 ^[25]
	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	Y 3d _{5/2} /Y 3d _{3/2}	157.9/159.9 ^[26]
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Y 3d _{5/2} /Y 3d _{3/2}	157.5/159.5 ^[27]
	Y ₂ O ₃	Y 3d _{5/2} /Y 3d _{3/2}	156.7/158.5 ^[28]
Al	YAlO ₃	Al 2p	73.24 ^[25]
	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	Al 2p	74.2 ^[26]
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Al 2p	74.13 ^[27]
	α -Al ₂ O ₃	Al 2p	74.7 ^[28]
O	YAlO ₃	O 1s	529.91 ^[25]
	Y ₃ Al ₂ (AlO ₄) ₃	O 1s	531.0 ^[26]
	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	O 1s	530.36 ^[27]
	Y ₂ O ₃	O 1s	530.2 ^[28]
	α -Al ₂ O ₃	O 1s	531.6 ^[28]

2.4 界面反应机理分析

结合实验和分析检测结果可以推测, 含 Y 单晶合金熔体与 Al₂O₃ 坩埚之间的界面反应层形成过程如图 9 所示。开始熔炼时, 在熔体与坩埚界面处的元素 Y 与 Al₂O₃ 陶瓷基体反应生成 Y₂O₃; 随着接触反应时间的增加, 生成的 Y₂O₃ 继续和 Al₂O₃ 反应生成 YAlO₃; 继续延长反应时间, 会在氧化铝基体表面形成 2 层界面反应产物, 分别是外层的 YAlO₃ 层和内层的 Y₃Al₅O₁₂(Y₃Al₂(AlO₄)₃) 层。

为了进一步证明上述界面反应的可能性, 采用热力学模型进行计算。使用氧化铝坩埚熔炼高温合金并添加活性元素的时候, 除了合金液与坩埚之间发生的机械作用外, 两者之间可能会发生化学作用。合金液中的活性元素与氧化铝坩埚之间可能会发生复杂的化学反应, 其中最先发生的反应可能是活性元素与坩埚材料之间的置换反应, 其生成的产物在后续过程中可能会进一步发

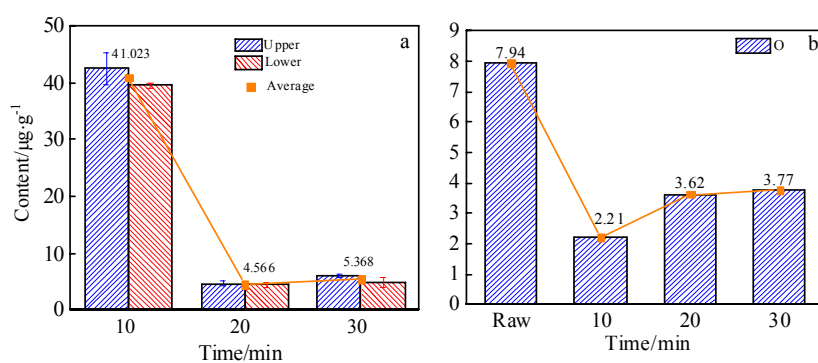


图 8 保温时间分别为 10、20、30 min 时得到的高温合金铸锭中 Y 元素与 O 元素含量

Fig.8 Trace element content in the superalloy ingot obtained when the holding time is 10, 20 and 30 min: (a) Y content at the upper and lower positions of the ingot and (b) O content

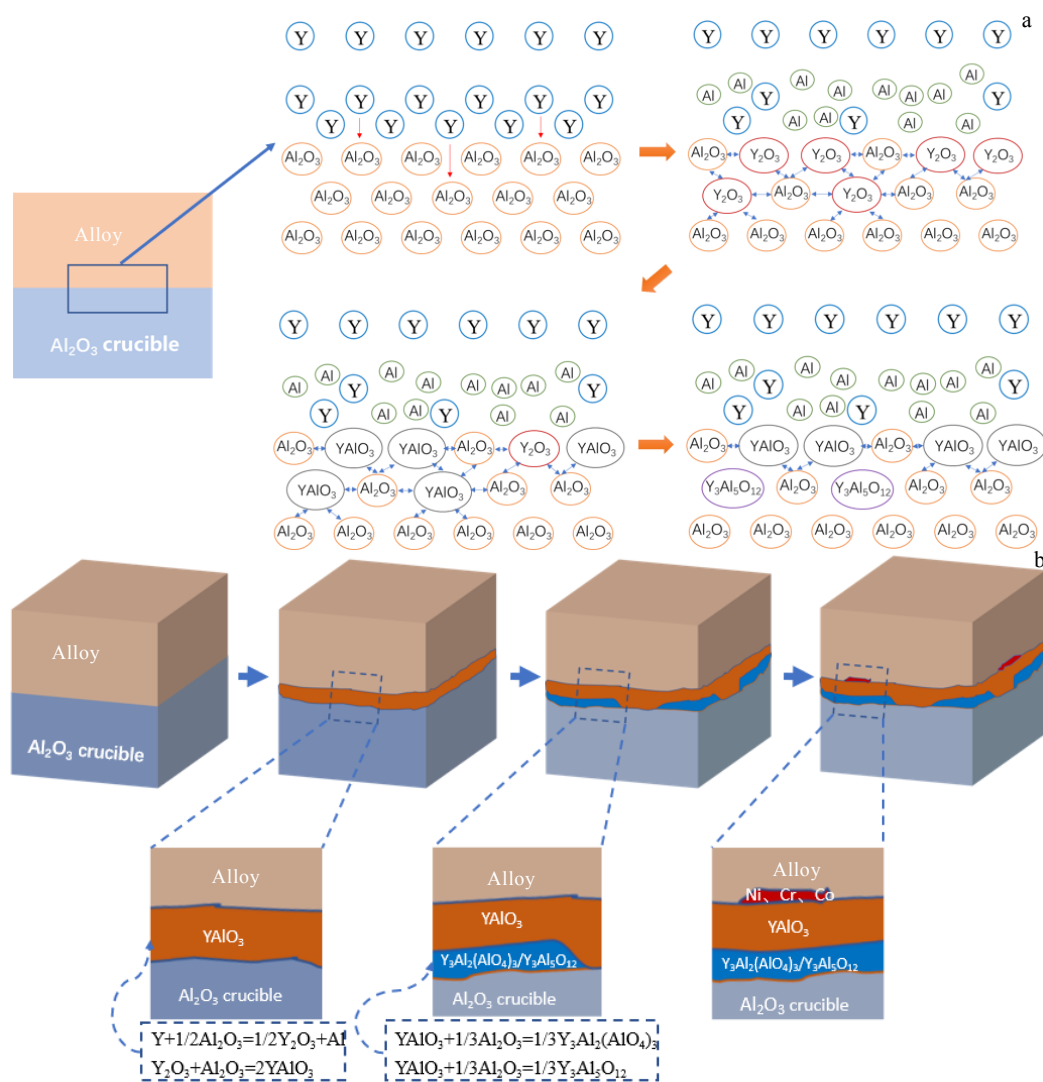
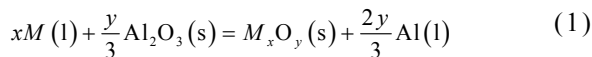


图 9 界面反应层形成过程及界面反应层变化示意图

Fig.9 Schematic diagram of the formation process (a) and the change of the interface reaction layer (b)

生反应, 活性元素与氧化铝基体的置换反应可以概括为下面的方程式:



考虑到合金液中元素浓度和活度的影响, 上述反应的吉布斯自由能与温度的关系式可以由下式给出:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln J_a \quad (2)$$

J_a 是反应过程的活度商, 对于纯固体参与的反应, 它们不列入活度商的表达式中, 所以(2)式反应过程中的活度商 J_a 可以表达成:

$$J_a = a_{Al}^{2y/3} / a_M^x \quad (3)$$

式中 α 代表各元素在合金液中的活度, $\Delta_r G_m^\theta$ 可以由下式计算得到:

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r G_m^\theta(M_xO_y) + \frac{2y}{3} \Delta_r G_m^\theta(Al) - x \Delta_r G_m^\theta(M) - \frac{y}{3} \Delta_r G_m^\theta(Al_2O_3) \quad (4)$$

其中活度 $a_M = \gamma_M X_M$, 将式(2)整理后最终得到:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \left[\frac{2y}{3} \ln(\gamma_{Al} X_{Al}) - x \ln(\gamma_M X_M) \right] \quad (5)$$

其中 γ_{Al} 、 γ_M 是元素 Al 和元素 M 的活度系数, X_{Al} 、 X_M 表示元素 Al 和其他金属元素 M 的摩尔分数。对于合金体系中元素活度的计算可结合活度计算模型得到。高温合金中元素较多, 各元素之间相互影响, 准确计算合金熔体中元素活度很难实现。为了近似得到高温合金熔体中元素的活度, 将合金熔体看成二元合金, 待计算活度的元素看作溶质元素, 基体元素 Ni 看作溶剂元素^[29], 由熔体组成元素的性质计算合金元素活度需要结合熔体的生成热。计算合金熔体的生成热时, 广泛采用 Miedema 的合金生成热模型^[30]。其基本原理是利用熔体组成元素的基本性质, 对于大部分二元合金熔体生成热的计算结果与实测结果吻合较好^[31]。对于二元合金熔体, 设 i 代表溶质, j 代表溶剂, 组分活度系数可由以下公式计算得到:

$$\ln \gamma_{M_i} = \alpha_{ij} f_{ij} \frac{\left[1 + u_i (\varphi_i - \varphi_j) \right] x_j}{x_j R T V_j^{2/3}} \quad (6)$$

其中,

$$\alpha_{ij} = 1 - 0.1T \left(\frac{1}{T_{m_i}} + \frac{1}{T_{m_j}} \right) \quad (7)$$

$$f_{ij} = 2 P V_i^{2/3} V_j^{2/3} \frac{q/p \left[\left(n_{ws}^{1/3} \right)_i - \left(n_{ws}^{1/3} \right)_j \right]^2}{\left(n_{ws}^{1/3} \right)_i^{-1} + \left(n_{ws}^{1/3} \right)_j^{-1}} -$$

$$2 P V_i^{2/3} V_j^{2/3} \frac{(\varphi_j - \varphi_i)^2 + \alpha (r/p)_i (r/p)_j}{\left(n_{ws}^{1/3} \right)_i^{-1} + \left(n_{ws}^{1/3} \right)_j^{-1}} \quad (8)$$

式中: γ_{M_i} 为组元的活度系数; T 为绝对温度; R 为气体常数; T_{m_i} 、 T_{m_j} 分别为 i 和 j 的熔点; x_i 、 x_j 分别为元素 i 和 j 的摩尔分数; V_i 、 V_j 分别为 i 和 j 的摩尔体积; $(n_{ws})_i$ 、 $(n_{ws})_j$ 分别为 i 和 j 的电子密度; φ_i 、 φ_j 分别为 i 和 j 的电负性; P 、 q 、 μ_i 、 μ_j 、 r/p 为常数, 具体数值见表 5。对于液态合金 $\alpha=0.73$, 固态合金 $\alpha=1$ 。

CMSX-4 高温合金熔体中不同元素的活度可由上式近似求出, 合金熔体中各元素活度系数如表 6 所示。将计算得到的高温合金熔体中元素的活度和元素自身浓度代入到方程(5)中可得到合金熔体中各元素与 Al_2O_3 反应的吉布斯自由能与温度的关系, 反应吉布斯自由能随温度变化如图 10 所示。由热力学计算结果可知在此条件下, 合金熔体中能与 Al_2O_3 陶瓷坩埚发生置换反应的只有 Y 和 Hf 元素, 分别生成 Y_2O_3 和 HfO_2 。但随着温度升高, Hf 与 Al_2O_3 反应的吉布斯自由能逐渐大于零。1550 °C 时一些反应的吉布斯自由能结果如表 7 所示, 此时 Hf 与 Al_2O_3 反应的吉布斯自由能大于零, 并且 Y 与生成的 HfO_2 反应的吉布斯自由能数值最小, 反应最容易发生, 所以反应产物 HfO_2 很难在界面反应层中存在, 这与检测的结果并未在反应层中观察到 HfO_2 相一致。而 Y 和 Al_2O_3 反应的吉布斯自由能在给定的温度范围内一直小于零, 反应容易进行并生成 Y_2O_3 。产物 Y_2O_3 在后续过程中继续与 Al_2O_3 陶瓷基体发生反应生成铝酸钇等反应层产物。

表 5 Miedema 模型中 Ni、Y、Al、Ti、Ta、Cr 等元素的参数值

Table 5 Parameters of Ni, Y, Al, Ti, Ta, Cr and other elements in Miedema model^[32-35]

Element	φ/V	$n_{ws}^{1/3}/(d.u.)^{1/3}$	$V^{2/3}/cm^2$	μ	r/p
Ni	5.26	1.75	3.52	0.04	1
Y	3.20	1.21	7.3	0.04	0.7
Al	4.20	1.39	4.64	1.9	0.07
Ti	3.80	1.52	4.82	1	0.04
Ta	4.05	1.63	4.89	1	0.04
Cr	4.65	1.73	3.74	1	0.04
Co	5.10	1.75	3.55	1	0.04
Cr	4.65	1.73	3.74	1	0.04
Hf	3.60	1.45	5.65	1	0.04

表 6 1823 K 时高温合金熔体中一些元素的活度系数 α

Table 6 Activity coefficients α of some elements in superalloy melted at 1823 K

Al	Ti	Y	Ta	Co	Cr	Hf
0.9978	0.9930	0.9875	0.9874	0.9974	0.9953	0.9844

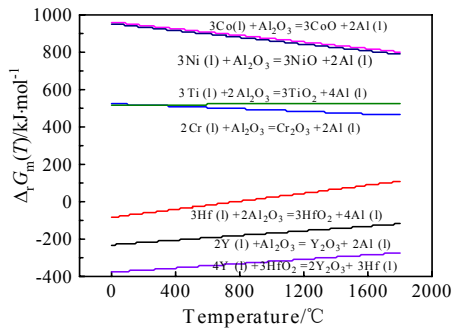


图 10 氧化物的吉布斯自由能 $\Delta_r G_m(T)$ 变化与温度的关系

Fig.10 Relationship of Gibbs free energy change of oxide $\Delta_r G_m(T)$ with the temperature

表 7 1550 °C 时反应产物生成能 $\Delta_r G(T)$

Table 7 Generate energy $\Delta_r G(T)$ of reaction product at 1550 °C

Reaction Equation	$\Delta G_r = \Delta G^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$2\text{Y}(\text{l}) + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}(\text{l})$	-265.904
$3/2\text{Hf}(\text{l}) + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3/2\text{HfO}_2 + 2\text{Al}(\text{l})$	126.546
$2\text{Y}(\text{l}) + 3/2\text{HfO}_2 = \text{Y}_2\text{O}_3 + 3/2\text{Hf}(\text{l})$	-573.104

3 结 论

1) 熔炼过程中, 含 Y 高温合金 CMSX-4 与氧化铝陶瓷坩埚产生界面反应层, 界面反应程度随着熔炼时间的增加而加剧, 反应 20 min 后开始出现合金附着物, 界面反应层厚度同样随着熔炼时间增加而增加。

2) 在高温合金熔体中添加 Y 元素后, Y 首先与 Al_2O_3 基体发生反应生成 Y_2O_3 , 随后 Y_2O_3 继续与 Al_2O_3 基体发生反应生成铝酸钇。随着熔炼时间的延长, 生成的铝酸钇中的 Y 和 Al 的原子比发生变化, 先是形成产物 YAlO_3 , 而后形成 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

3) Y 元素收得量随反应时间的增加呈减少趋势, 保温 10、20 和 30 min 时分别为 41.023、4.566 和 5.368 $\mu\text{g/g}$ 。

参考文献 References

[1] Zhuang Xinpeng, Tan Yi, Zhao Longhai et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 5422

[2] Wang Haitao, Tan Jiwen, Zhong Chu et al. *China Foundry*[J], 2012, 9(2): 6

[3] Cao Shuting, Yang Yaqian, Chen Bo et al. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 27(1): 11

[4] Wang Rongming(王荣明), Li Chunzi(李春志), Yan Minggao(颜鸣皋) et al. *Journal of Materials Engineering*[J], 2001, 4(7): 25

[5] Chen Yuhua(陈玉化), Xie Jilin(谢吉林), Huang Yongde(黄永德) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2015, 45(11): 80

[6] Zhong Gu(钟 鼓), Wu Zhibin(吴志斌), Wu Shusen(吴树森) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(11): 3004

[7] Wang Hui(王 慧), Cheng Fang(程 芳). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(3): 4

[8] Shi Zhenxue, Liu Shizhong, Han Mei et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2013, 31(8): 5

[9] Wen Fei, Yu Huijun, Chen Chuanzhong et al. *Surface and Interface Analysis*[J], 2015, 47(3): 362

[10] Weinbruch S, Anastassiadis A, Ortner H M et al. *Oxidation of Metals*[J], 1999, 51(1-2): 111

[11] Chen Yuyong(陈玉勇), Si Yufeng(司玉锋), Kong Fantao(孔凡涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 4

[12] Song Jinxia, Tang Dingzhong, Xiao Chenbo et al. *Rare Metals*[J], 2011, 30(1): 383

[13] Kozlov E, Tsedrik E, Popova N et al. *Advanced Materials in Technology & Construction*[J], 2016, 1698(1): 63

[14] Song Xiu, Wang Lei, Liu Yang. *Progress in Natural Science: Materials International*[J], 2011, 21(3): 227

[15] Matan N, Cox D C, Rae C M F et al. *Acta Materialia*[J], 1999, 47(7): 203

[16] Wang Jingxin(王敬欣), Zhang Xuanji(张璇玑). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2010, 34(1): 7

[17] Leyland S P, Edmonds I M, Irwin S et al. *Superalloys 2016: Proceedings of the 13th Intenational Symposium of Superalloys*(第 13 届国际高温合金研讨会)[C]. Hoboken: Wiley Online Library, 2016: 247

[18] Chen Xiaoyan(陈晓燕), Xiao Lv(肖 旅), Yu Jianbo(余建波) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 36(8): 18

[19] Jasinski W, Zawada P. *Key Engineering Materials*[J], 2014, 586(1): 141

[20] Yue X, He P, Feng J C et al. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(12): 1721

- [21] Li Jinpeng, Zhang Huarui, Gao Ming *et al.* *Vacuum*[J], 2020, 182(10): 1016
- [22] Zi Yun, Meng Jie, Zhang Chaowei *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789(15): 472
- [23] Li Zhixian(李志贤), Yang Wei(杨伟), Yu Huan(余欢). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2019, 39(9): 16
- [24] Long Xianyi(龙宪翼), Liu Liang(刘亮), Yu Huan(余欢) *et al.* *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2018, 8(5): 18
- [25] Talik E, Kruczek M, Zarek W *et al.* *Crystal Research and Technology*[J], 2007, 42(12): 1341
- [26] Deters H, Camargo A D, Santos C N *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 113(36): 16 216
- [27] Pawlak D A, Wozniak K, Frukacz Z *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1999, 103(9): 1454
- [28] Martell A E, Smith R M. *NIST Standard Reference Database 46*[J], 2003, 14(3): 434
- [29] Cheng Lin(程林), Luo Jianfeng(罗剑锋), Li Wei(李威) *et al.* *Ordnance Industry Automation*(兵工自动化)[J], 2019, 38(8): 4
- [30] Tanaka T, Gokcen N A, Morita Z I. *International Journal of Materials Research*[J], 1990, 81(1): 49
- [31] Weeber A W. *Journal of Physics F Metal Physics*[J], 1987, 17(4): 809
- [32] Yang Yaqian, Chen Bo, Zhang Mengshu *et al.* *Materials Science Forum*[J], 2018, 913(1): 126
- [33] Kong F T, Chen Y Y, Han J C. *Harbin Gongye Daxue Xuebao/Journal of Harbin Institute of Technology*[J], 2005, 37(1): 126
- [34] Xuan Weidong, Du Lufa, Zhang Xiaona *et al.* *Corrosion Science*[J], 2020, 177(1): 8969
- [35] Miedema A R. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1973, 32(1): 117

Effect of Melting Time on Crucible Interfacial Reaction of Rare Earth Single Crystal Alloy

Wang Yang^{1,2}, Yu Jianbo^{1,2}, Wang Haoxuan^{1,2}, Ren Zhongming^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: In order to realize the stable control of rare earth content in rare earth single crystal superalloy, clarify the crucible interface reaction mechanism that rare earth elements participate in the melting process, the effect of melting time on the interfacial reaction of Y-containing superalloy CMSX-4 and Al_2O_3 ceramic crucible during vacuum induction melting and the residual amount of rare earth Y were studied. The results show that with the extension of melting time, the degree of interfacial reaction intensifies. During the melting process, Y first reacts with the Al_2O_3 matrix to form Y_2O_3 , and the generated Y_2O_3 will continue to react with Al_2O_3 to form yttrium aluminate reaction layer with different atomic ratios of Y and Al. The final interface reaction product formed on the crucible surface is composed of YAlO_3 in the outer layer, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3)$ in the inner layer and the attached superalloy. Adding 500 $\mu\text{g/g}$ of rare earth Y to the superalloy, the residual amount of Y in the alloy after smelting for 10-30 min is 41.023, 4.566 and 5.368 $\mu\text{g/g}$, respectively.

Key words: melting time; interfacial reaction; residual amount of Y; thermodynamic model

Corresponding author: Yu Jianbo, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, P. R. China, E-mail: jbyu@shu.edu.cn