

# 含稀土元素镍基高温合金熔体与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚 界面反应研究

唐 钱<sup>1,2</sup>, 刘纪德<sup>1</sup>, 张 辉<sup>2</sup>, 李金国<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为了阐明零件制备过程中含稀土元素Y和La的镍基高温合金熔体与陶瓷坩埚之间反应机理, 在1550 °C下采用原位座滴法研究了含Y和La的高温合金熔体与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚之间的界面反应。结果表明, 含稀土元素的高温合金熔体与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚发生界面反应后, 合金表面质量较好, 基本无反应产物的粘附。当合金中只含Y时, Y元素与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生成中间产物 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 随后继续反应生成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 少量的Hf元素与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生成 $\text{HfO}_2$ 。当合金中只含La时, La元素与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生成 $\text{LaAlO}_3$ , La元素抑制了Hf元素参与界面反应, 基本无 $\text{HfO}_2$ 生成。当合金中同时含有Y和La时, 由于Y元素活性更高, Y优先与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 反应生成 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , 抑制了La元素与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应, 有效地减少La元素的烧损。

**关键词:** 稀土元素Y; 稀土元素La; 高温合金熔体;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚; 界面反应

中图分类号: TG21<sup>+</sup>4; TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)05-1317-11

## 1 引言

单晶高温合金由于具有良好的高温强度、良好的组织稳定性和使用可靠性、抗氧化和抗热腐蚀性能、优异的蠕变性能与疲劳抗力, 已经成为航空发动机和工业燃气机涡轮叶片的首选材料<sup>[1-3]</sup>。随着航空航天领域的快速发展, 对高温合金材料的要求也越来越苛刻, 使高温合金零件的制备工艺和质量控制更加严格<sup>[4-6]</sup>。在合金熔模铸造过程中, 若合金中含有如La<sup>[7-8]</sup>、Y<sup>[8-9]</sup>、Al<sup>[10-11]</sup>、Hf<sup>[12-14]</sup>和Cr<sup>[15]</sup>等高活性的元素, 则合金熔体容易与氧化物陶瓷坩埚发生界面反应<sup>[16]</sup>, 产生含活性元素的氧化物夹杂, 导致铸件冶金质量恶化, 且有可能导致稀土元素烧损和合金成分达不到所设计的要求, 显著影响了稀土元素对合金性能的改善作用<sup>[17-19]</sup>。

在如何选用坩埚材料方面, 武兴军等<sup>[20]</sup>研究了针对定向凝固技术, 如何选择合金使用的适合坩埚材料, 以及高温熔炼用坩埚种类及其特点。陶瓷作为坩埚材料无论在实验室还是在工业生产中都应用得非常广泛, 考虑到成本问题和耐火材料要能够与镍基高温合金相匹配等因素, 陶瓷坩埚、型壳及型芯材料的制备主要以 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等氧化物为常用组元。

对于镍基高温合金来说, Y和La等稀土是一类特殊的合金元素, 能对熔炼或铸造过程中的合金熔体起到净

化作用, 一定程度上改善合金组织、提高其高温力学性能<sup>[21-23]</sup>。目前已有针对含稀土高温合金熔体与陶瓷辅材界面反应的相关研究。Zi等<sup>[8]</sup>研究发现含0.017wt% Y的合金熔体与 $\text{SiO}_2$ 基陶瓷型芯发生界面反应生成含Y的 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 相, 且随着Y含量的提高, 界面润湿角急剧下降, 界面反应程度增加。当Y含量0.1wt%时, 合金熔体与陶瓷界面处发现 $\text{YAlO}_3$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 等复合氧化物的生成。

刘吕果<sup>[24]</sup>研究了DZ22B高温合金熔体与 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{ZrO}_2$ 等陶瓷坩埚的界面反应。通过对铸件表面粘砂现象的分析, 结果表明在相同条件下, 与 $\text{SiO}_2$ 陶瓷坩埚发生界面反应后合金表面存在厚度约为4  $\mu\text{m}$ 的连续反应层; 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{ZrO}_2$ 陶瓷坩埚发生界面反应后, 合金表面存在少量的粘砂物为反应产物 $\text{HfO}_2$ 和陶瓷坩埚材料。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 的化学稳定性显著高于 $\text{SiO}_2$ 。

综上所述,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚具有良好的化学稳定性, 且由于高温合金熔体中同样含有一定的Al元素, 可避免Al元素的反应损耗。目前, 关于含稀土元素高温合金熔体与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷坩埚的界面反应的研究仍然较少。因此本实验旨在研究含稀土Y和La元素的高温合金在熔炼过程中与氧化铝陶瓷坩埚的界面反应, 并讨论相关的反应机制。

收稿日期: 2024-05-26

基金项目: 国家科技重大项目(J2019-VI-0023-0139, J2019-VII-0004-0144)

作者简介: 唐 钱, 男, 1995年生, 硕士, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971787, E-mail: 278618923@qq.com

## 2 实验

本实验采用的合金是一种含 Re 元素的第 2 代镍基单晶高温合金。在合金中分别加入 Y 和 La 元素,合金成分如表 1 所示。将合金切割成 4 mm×4 mm×4 mm 的立方体,实验前用砂纸打磨抛光以去除合金表面的线切割痕迹。

本实验所用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板成分为 99wt% 氧化铝,尺寸大小为 φ30 mm×3 mm 的圆片状陶瓷坩埚试样。使用 LSM700 型激光共焦扫描显微镜测量陶瓷基板的表面线粗糙度(R<sub>a</sub>)。

在界面反应实验前用无水乙醇清洗合金和陶瓷基板。采用原位座滴法在真空感应定向凝固炉中进行合金熔体与陶瓷材料的界面反应实验。将炉内真空抽至低于 0.01 Pa 后升温至 1550 °C,保温 30 min 并冷却至室温后将合金与陶瓷基板从炉中取出。实验完成后采用 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析反应产物的

物相,采用配有能谱仪(EDS)的 Apreo 2C 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察合金与陶瓷基体接触面的形貌并分析反应产物的成分。由于 XRD 对于微量物质的检测灵敏度较差,故采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对反应产物的元素状态及物相进一步分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 陶瓷表面微观形貌

在界面反应实验前,对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板的表面形貌和表面粗糙度分析。结果如图 1 所示,陶瓷颗粒都烧结在一起,但坩埚基板中仍存在一些微裂纹和孔洞。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的表面线粗糙度 R<sub>a</sub> 为 1.523 μm。

采用 XRD 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板进行物相分析,分析结果如图 2 所示。由 XRD 分析结果可知基板的成分为单组分的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

表 1 实验合金的成分

Table 1 Composition of experimental alloys (wt%)

Alloy	Cr	Co	Mo	Ta	W	Al	C	B	Re	Hf	Y	La	Ni
Y-containing	7.0	7.5	1.5	6.5	5.0	6.3	0.05	0.004	3.0	0.15	0.014	-	Bal.
La-containing	7.0	7.5	1.5	6.5	5.0	6.3	0.05	0.004	3.0	0.15	-	0.013	Bal.
Y- and La-containing	7.0	7.5	1.5	6.5	5.0	6.3	0.05	0.004	3.0	0.15	0.012	0.0063	Bal.

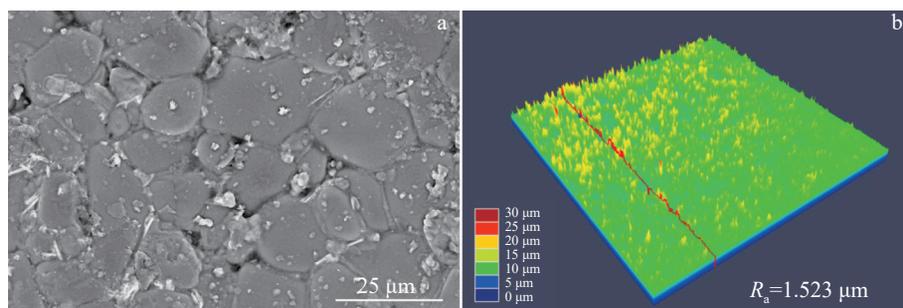


图 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板的表面形貌

Fig.1 Surface morphology (a) and surface line roughness (b) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible substrate

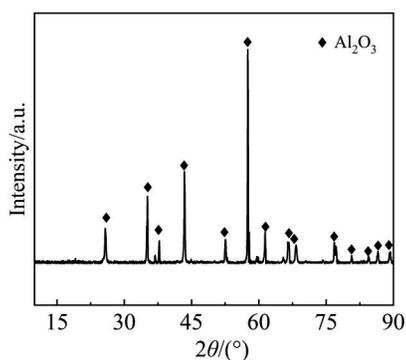


图 2 界面反应前 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible substrate before interface reactions

### 3.2 界面反应

#### 3.2.1 含 Y 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的界面反应

采用 SEM 对 1550 °C 下含 Y 合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板反应后合金底部的微观形貌进行观察分析,结果如图 3 所示。由图可见,合金底部较为平坦,含有一定不规则的孔洞,表面粘结少量的颗粒状反应产物。根据 EDS 元素面分布分析,反应产物区域主要富含 O、Al 和 Y 元素。采用 EDS 对合金底部的反应产物进行成分分析,结果如表 2 所示,点 1 区域富含 Ni 和 Al 元素,为合金基体部分。点 2 区域的条块状产物,主要含 O、Al 元素以及少量的 Y 元素,为陶瓷坩埚基板脱落的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒。点 3 和点 4 区域的颗粒状反应产物,富含 O、Al 和 Y 元素,Al 与 Y 的原子比为 5:3。

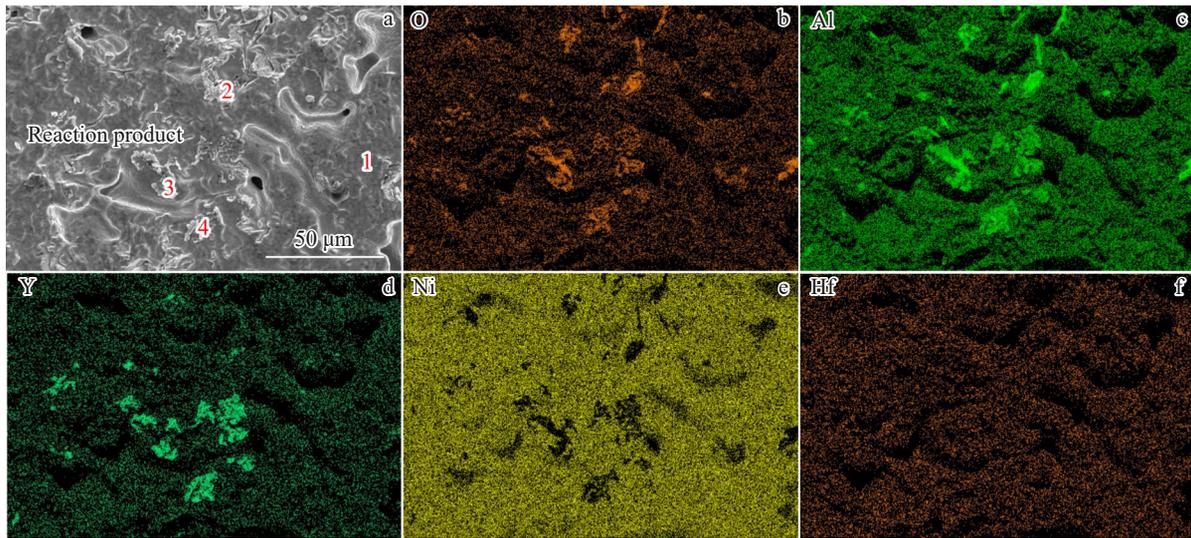


图3 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚界面反应后含 Y 合金底部的元素分布图

Fig.3 Microstructure (a) and element distribution maps (b–f) of the Y-containing alloy bottom after interface reactions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible

由于合金底部的反应产物较少,对陶瓷基板表面的反应区域进行进一步分析,结果如图4所示。由图4a可观察到陶瓷面粘附大量的反应产物;从图4b中可以观察到陶瓷表面含有白色、灰白色和深灰色3种反应产物。根据表2的EDS成分分析结果,点5灰白色颗粒状产物团聚区域主要由O、Al和Y3种元素组成,且Al和Y原子比为5:3;点6深灰色的条块状区域主要由O、Al以及少量的Y元素。点7区域的白色产物在另外两种产物交界混合处,其除O、Al和Y元素外还含有一定的Hf元素的存在,生成了含Hf元素的反应产物。

采用XRD对与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚反应后的含 Y 合金底部的物相进行分析,结果如图5所示,合金底部发现了  $\gamma/\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Al)、Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 以及合金底部粘附的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒。此外,还发现 HfO<sub>2</sub> 的生成。因此,陶瓷面上白色产物应为 HfO<sub>2</sub>, Y 与 Al 原子比 3:5 的灰白色颗粒状界面产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, 而深灰色的团块状产物应为少量 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

溶于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒中形成的混合物。

### 3.2.2 含 La 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的界面反应

采用 SEM 对 1550 °C 下含 La 高温合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板反应后合金底部的微观形貌及元素分布进行观察分析,结果如图6所示,可以看到合金底部较为平整,无明显反应产物的粘附。从图6b~6f中可以看出合金表面粘附的产物区域存在一定的O、Al和La元素。

采用 EDS 对合金底部的反应产物进行成分分析,结果如表3所示,点1处为O和Al元素富集区域,O和Al的原子比约为3:2,初步判断为从 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板中脱落的颗粒。点2处组织主要含O、Al以及少量的La元素,判断为合金熔体与陶瓷的反应产物。点3区域主要含Ni和Al元素,判断为合金基体。此外,合金底部基本没有发现Hf元素的明显聚集分布。

由于合金底部的反应产物较少,对与合金接触的陶瓷基板表面的反应区域进一步分析。结果如图7所示,

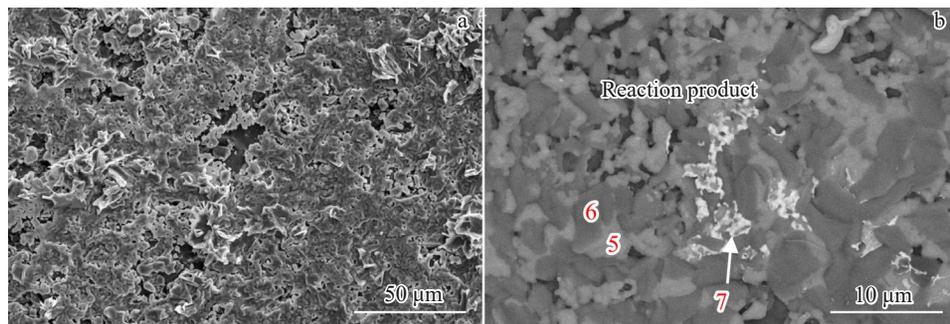


图4 界面反应后与含 Y 合金对应的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的微观形貌

Fig.4 Surface microstructure (a) and BSE enlarged morphology (b) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible corresponding to Y-containing alloy after interface reactions

表2 图3和图4中反应区的EDS分析结果

Table 2 EDS analysis results of the reaction zones in Fig. 3 and Fig.4 (at%)

Point	O	Al	Ni	Y	Hf
1	9.53	19.46	71.02	-	-
2	62.07	29.87	1.34	6.72	-
3	56.96	25.77	2.38	14.89	-
4	59.99	24.34	1.89	13.42	-
5	54.14	29.91	0.52	15.33	0.11
6	64.50	34.16	0.15	1.19	-
7	61.18	24.98	0.25	7.64	5.94

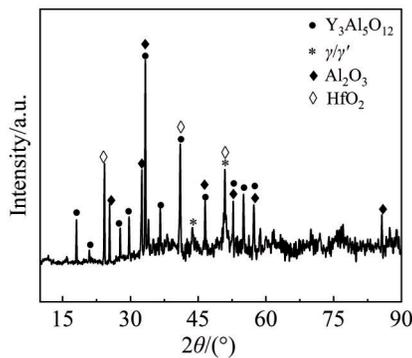


图5 含Y合金与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚反应后合金底部的XRD图谱  
Fig.5 XRD pattern of Y-containing alloy bottom after reaction with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible

陶瓷面上粘附着大量的反应产物,从图7b中可以观察陶瓷表面的反应区在主要呈3种形貌,内层的黑色组织,外层的灰色颗粒状组织,表面还存在微量的白色颗粒状组织。根据表3的EDS成分分析结果,点4区域黑色组织主要由O和Al元素组成,判断为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚基体;点

5区域的灰色颗粒反应产物主要含O、Al以及少量的La元素;而陶瓷表面点6区域微量的白色颗粒组织富含O和Hf元素,判断为HfO<sub>2</sub>。

采用XRD对1550℃真空条件下与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚基板界面反应后的含La合金底部的物相进一步分析,结果如图8所示。由图可知,合金底部的界面反应产物包括LaAlO<sub>3</sub>以及粘附的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒,判断在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷面上的灰色颗粒状产物应为溶于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒中的LaAlO<sub>3</sub>。

### 3.2.3 含Y和La合金与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚的界面反应

采用SEM对1550℃下含Y和La合金熔体与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚基板反应后合金底部的微观形貌及元素分布进行观察分析,结果如图9所示,可见合金底部较为平整,只有微量颗粒状反应产物的粘附。从图9b中可观察到合金底部有两种反应产物,灰色的颗粒状反应产物和黑色的块状反应产物。采用EDS对合金底部的反应产物进行成分分析,结果如表4所示,点1区域主要含Ni和Al元素,判断为合金基体;点2处主要含O、Al和Y元素,且Al与Y原子比约为5:3;点3处主要含O、Al元素,推测为从陶瓷基板中脱落的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒。图9c~9h为合金底部的O、Al和Y等元素分布图,由图可知,合金底部粘附的反应产物主要由O、Al和Y元素组成,而La和Hf元素无明显聚集现象。

由于合金底部的反应产物较少,对与合金接触的陶瓷基板表面的反应区域进一步分析,结果如图10所示,可观察到陶瓷面上粘附着大量的反应产物。从图10b可以观察到在BSE像下主要有3种反应产物,内层为黑色陶瓷基体,外层为白色颗粒状与灰色团块状反应产物。根据表4的EDS成分分析结果,点4区域黑色组织主要由O和Al元素组成,为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚基体部分;而点5

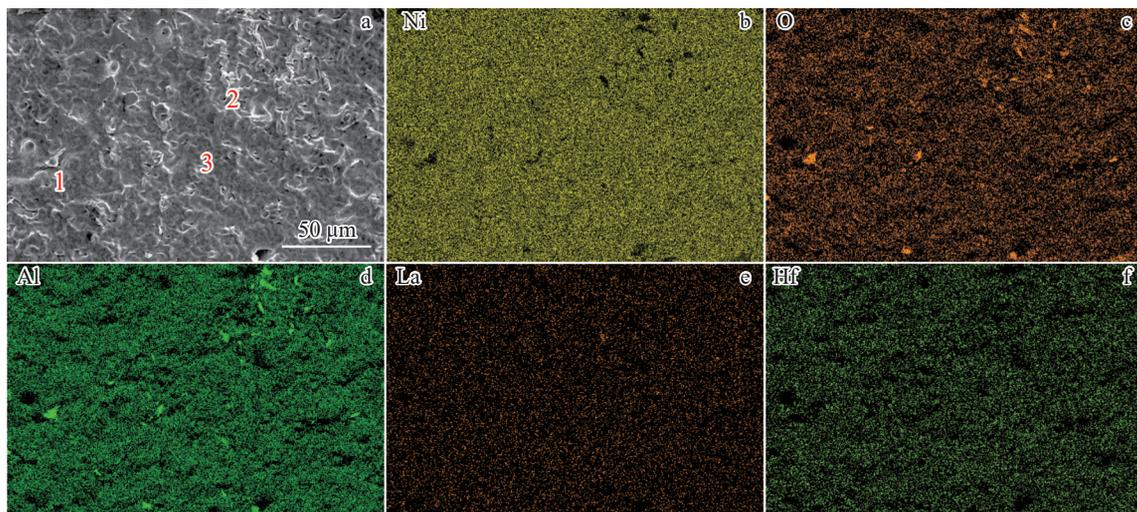


图6 与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚界面反应后含La合金底部的形貌  
Fig.6 Microstructure (a) and element distribution maps (b-f) of La-containing alloy bottom after interface reactions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible

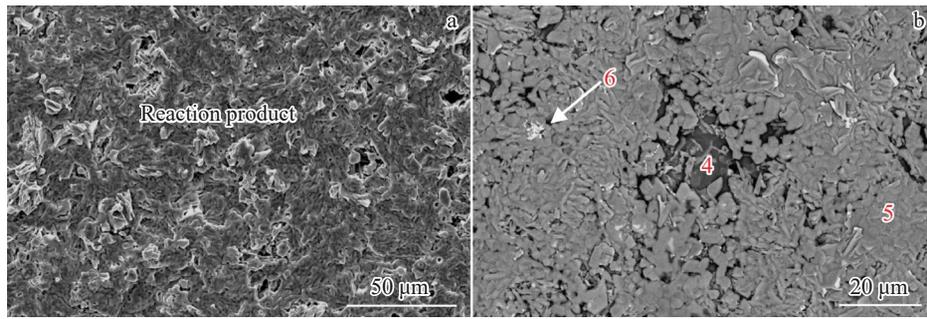


图7 界面反应后与含 La 合金对应的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的微观形貌

Fig.7 Surface microstructure (a) and BSE enlarged morphology (b) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible corresponding to La-containing alloy after interface reactions

表3 图6和图7中反应区的EDS分析结果

Table 3 EDS analysis results of the reaction zones in Fig.6 and Fig.7 (at%)

Point	O	Al	Ni	La	Hf
1	60.59	38.22	0.99	0.20	-
2	48.23	41.26	7.14	3.37	-
3	6.83	15.69	77.23	0.25	-
4	56.43	43.53	-	-	0.04
5	51.65	45.91	0.18	2.17	0.10
6	50.73	38.77	-	1.85	8.66

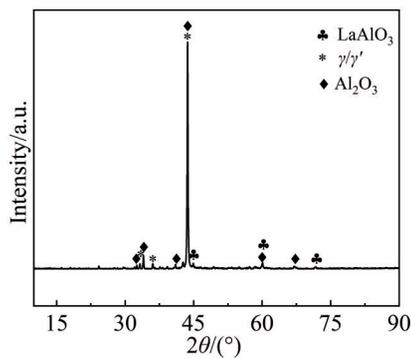


图8 含 La 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚反应后合金底部的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of of La-containing alloy bottom after reaction with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible

区域的白色颗粒反应产物主要含 O、Al 和 Y 3 种元素,且 Al 与 Y 的原子比约为 5:3;点 6 处的灰色产物主要含 O、Al 以及少量的 Y 元素,推测为含 Y 的白色产物溶解于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而形成的产物。

采用 XRD 对与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚反应后的含 Y 和 La 合金底部的物相进行分析,结果如图 11 所示,合金底部产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因此,可以判断含 Y 和 La 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的反应产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为合金底部粘附的陶瓷颗粒。此外,可以判断在陶瓷面上的灰色团块状产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 溶于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的产物。

### 3.3 分析讨论

含 Y 高温合金熔体与陶瓷坩埚界面反应过程一般包括:基板在熔体中的溶解过程、界面吸附过程以及界面反应过程<sup>[25]</sup>。由于陶瓷坩埚材料在合金中溶解程度极低,因此反应的前期主要为稀土元素和合金中其他的活性元素往界面处扩散吸附的过程,当元素含量达到临界浓度后与陶瓷坩埚材料发生反应<sup>[26]</sup>。

#### 3.3.1 XPS 结合能分析

由于 XRD 对界面反应产物的分析精度较差,因此采用 XPS 分析方法对合金表面的界面反应产物进行分析。通过分析反应产物中相关元素的 XPS 结合能数据并与相关文献中的结合能数据比对(如表 5<sup>[27-29]</sup>所示),可获得不同反应产物中 O、Al 以及 Y 等元素的化合态。对含 Y 合金表面 O 1s、Al 2p 和 Y 3d 的 XPS 光谱进行分析,结果如图 12 所示,可知合金表面的含 Y 反应产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>。

同样,对含 La 合金表面 O 1s、Al 2p 和 La 3d 的 XPS 光谱进行分析,结果如图 13 所示,含 La 合金表面只存在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷颗粒,并不存在含 La 产物。根据 XRD 分析结果、EDS 分析结果以及相关文献研究<sup>[27]</sup>可知含 La 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚反应生成的含 La 产物为 LaAlO<sub>3</sub>。

当合金中同时含有 Y 和 La 时,O 1s、Al 2p、Y 3d 和 La 3d 的 XPS 光谱如图 14 所示,含 Y 和 La 合金表面的含 Y 反应产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,但未检测到含 La 反应产物的存在。结合 EDS、XRD 以及 XPS 分析结果,可知含 Y 和 La 合金表面的反应产物只有 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>。

#### 3.3.2 界面反应机理分析

根据文献<sup>[30-31]</sup>可知,合金熔体中活性元素具有趋肤效应,富集在合金熔体与陶瓷基板的界面处,增加了活度。当引入了活度后,化学反应的发生需要一定的热力学条件,即 Gibbs 自由能小于零(ΔG<0)。

根据 Van't Hoff 等温方程:

$$\Delta G(T) = G^\circ(T) + RT \ln Q \quad (1)$$

式(1)中,ΔG(T)是关于温度和活度的函数,ΔG°(T)为标

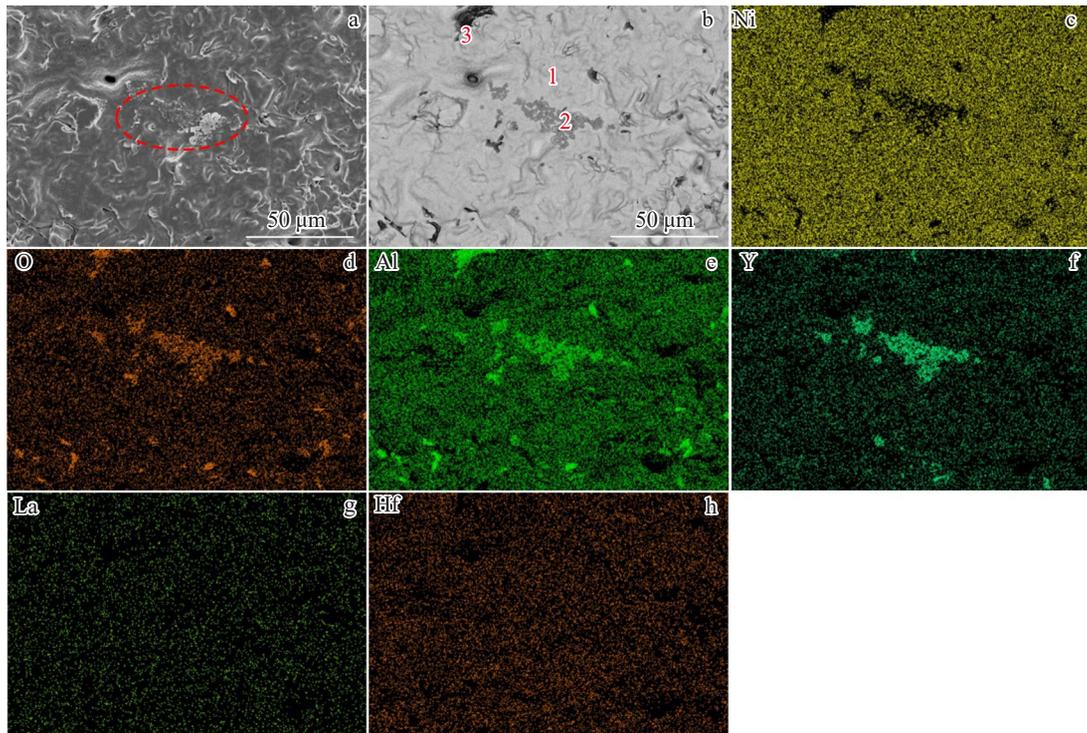


图9 与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚界面反应后含Y和La合金底部的形貌

Fig.9 Microstructure of the bottom of Y- and La-containing alloy after interface reactions with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible (a); BSE morphology (b) and (c-h) corresponding element distribution maps of Fig.9a

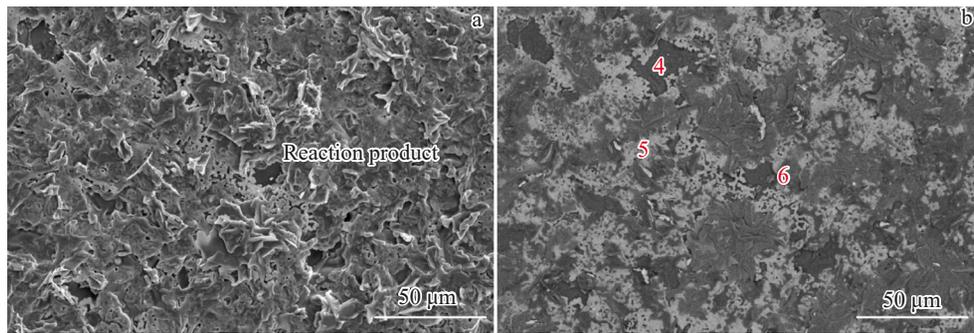


图10 界面反应后与含Y和La合金对应的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷坩埚的微观形貌

Fig.10 Surface microstructure (a) and BSE morphology (b) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic crucible corresponding to Y- and La-containing alloy after interface reactions

表4 图9和图10中反应区的EDS分析结果

Table 4 EDS analysis results of the reaction zones in Fig.9 and Fig.10 (at%)

Point	O	Al	Ni	Y	La	Hf
1	5.84	21.14	72.75	-	0.28	-
2	55.24	26.45	2.83	15.42	0.07	-
3	58.84	36.54	0.98	3.64	-	-
4	58.80	41.13	-	-	0.06	0.01
5	58.73	28.45	0.41	12.23	0.14	0.04
6	62.07	31.88	0.46	5.60	-	-

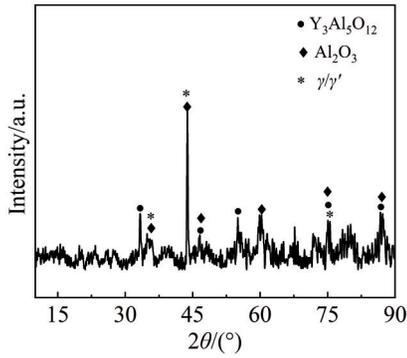
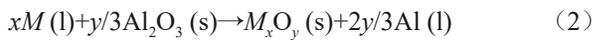


图11 界面反应后含Y和La合金底部的XRD图谱

Fig.11 XRD pattern of the bottom of Y- and La-containing alloy after interface reactions

准吉布斯自由能变,  $R$  为理想气体常数,  $T$  为实验温度,  $Q$  为反应熵, 表现为压强或活度的变化。

活性元素与陶瓷氧化物发生的置换反应可用以下反应方程式概括:



则  $\Delta G(T)$  可用下式表示<sup>[32]</sup>:

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + RT \ln \frac{(a_{Al})^{2y/3}}{(a_M)^x} \quad (3)$$

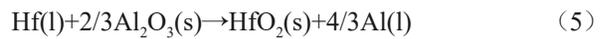
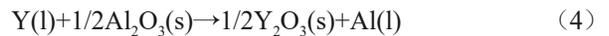
式(3)中  $a_M$  为活性元素  $M$  的活度,  $a_{Al}$  为 Al 的活度。通过热力学计算软件 Factsage 分别对 3 种合金中的 Y、Al、Hf 和 La 的活度进行计算, 计算结果如表 6 所示。

表5 用于 XPS 分析的相关结合能数值

Table 5 Relevant binding energy values for XPS analysis

Element	Phase	Spectral line	Literature data/eV
Y	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Y 3d <sub>5/2</sub> /Y 3d <sub>3/2</sub>	157.43/159.44 <sup>[28]</sup>
La	LaAlO <sub>3</sub>	La 3d <sub>5/2</sub> /La 3d <sub>3/2</sub>	835.1, 838.9/852.4, 855.1 <sup>[27]</sup>
Al	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Al 2p	74.13 <sup>[28]</sup>
Al	LaAlO <sub>3</sub>	Al 2p	74.10 <sup>[27]</sup>
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al 2p	73.62 <sup>[29]</sup>
Al	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al 2p	74.70 <sup>[29]</sup>
O	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	O 1s	530.36 <sup>[28]</sup>
O	LaAlO <sub>3</sub>	O 1s	530.90 <sup>[27]</sup>
O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O 1s	531.60 <sup>[29]</sup>
O	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O 1s	532.00 <sup>[29]</sup>

在真空条件下, 含 Y 合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基板的界面反应产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 和 HfO<sub>2</sub>。由反应产物可知 Y 和 Hf 元素来自高温合金, 而 Al 和 O 元素来自于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基板, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 由 Y 与陶瓷基板中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成, 可能发生的相关反应方程式如下:



根据反应产物可知, 在 1550 °C 下发生反应(4)、(5)和(6), 考虑元素浓度及活度, 计算所得反应的吉布斯自

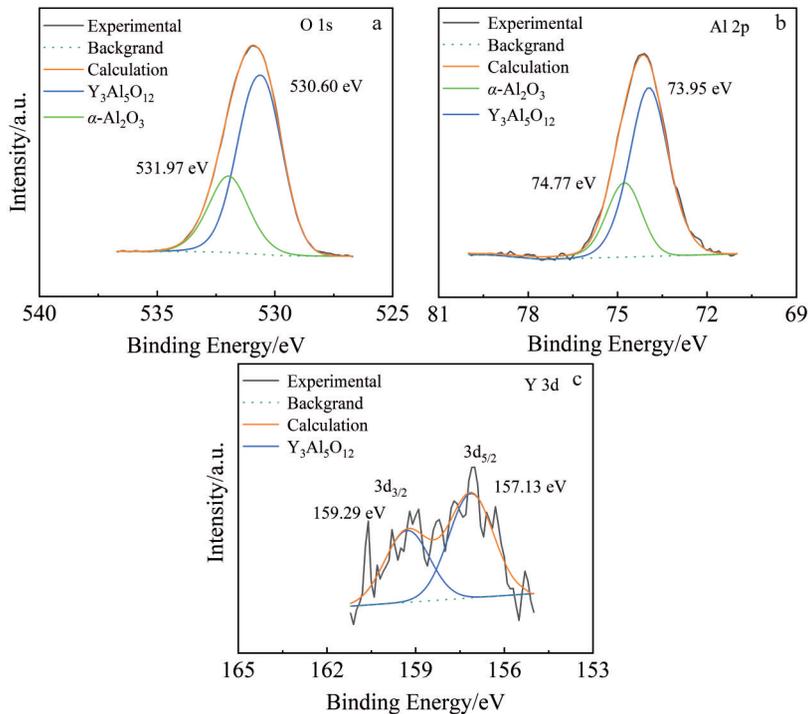


图12 界面反应后含Y合金底部的XPS光谱

Fig.12 XPS spectra of the Y-containing alloy bottom after interface reactions

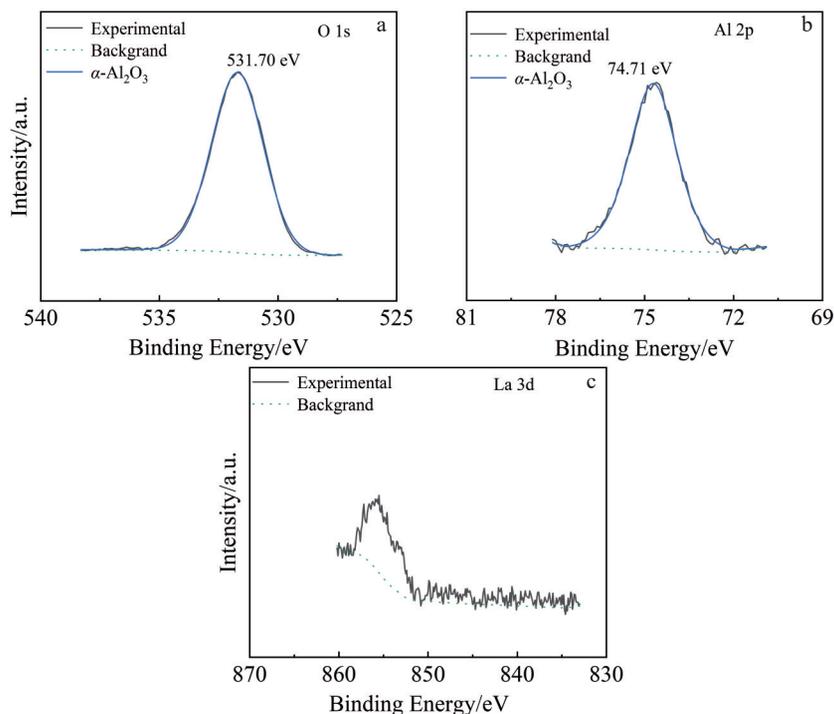


图 13 界面反应后含 La 合金底部的 XPS 光谱

Fig.13 XPS spectra of the La-containing alloy bottom after interface reactions

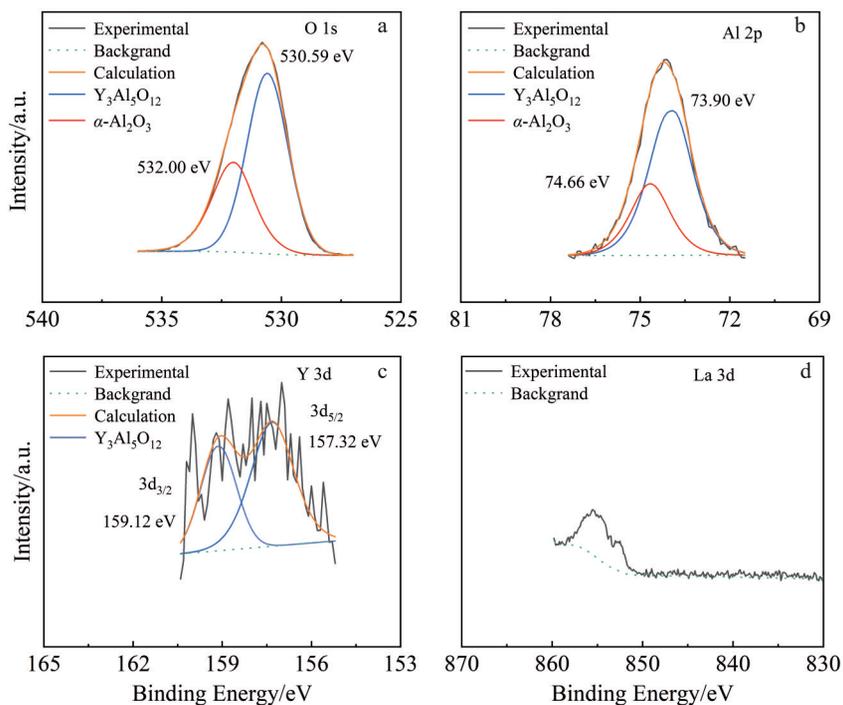


图 14 界面反应后含 Y 和 La 合金底部的 XPS 光谱

Fig.14 XPS spectra of the bottom of alloy containing Y and La after interface reactions

由能如表 7 所示,可知 Y 和 Hf 元素参与反应的  $\Delta G$  均小于 0。在高温下,合金熔体中的活性元素 Y 与 Hf 富集在合金熔体与陶瓷材料的界面处,依次与陶瓷中的  $Al_2O_3$  发

生反应生成  $Y_2O_3$  和  $HfO_2$ , 反应产物  $Y_2O_3$  和陶瓷中的  $Al_2O_3$  将进一步反应生成  $Y_3Al_5O_{12}$  [33-34]。

在真空条件下,含 La 合金熔体与  $Al_2O_3$  陶瓷基板在

表6 1550 °C时合金中 Y、Al、Hf 和 La 的活度

Table 6 Activity of Y, Al, Hf and La in alloys at 1550 °C

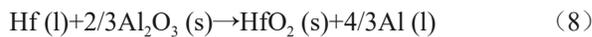
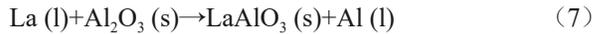
Alloy	$a_Y/\times 10^{-7}$	$a_{Al}/\times 10^{-4}$	$a_{Hf}/\times 10^{-6}$	$a_{La}/\times 10^{-6}$
Y-containing	1.57	7.32	6.95	-
La-containing	-	7.32	6.96	3.27
Y- and La-containing	1.35	7.32	6.95	1.58

表7 1550 °C时含 Y 合金反应的吉布斯自由能 ΔG(T)

Table 7 Gibbs free energy ΔG(T) of reactions of Y-containing alloy at 1550 °C

Reaction equation	ΔG/kJ·mol <sup>-1</sup>
Hf(l)+2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→HfO <sub>2</sub> (s)+4/3Al(l)	-29.17
Y(l)+1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→1/2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+Al(l)	-54.28

1550 °C 下的界面反应产物为 LaAlO<sub>3</sub>。由反应产物可知 La 元素来自高温合金,而 Al 和 O 元素来自于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷基板,LaAlO<sub>3</sub> 由 La 与陶瓷基板中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成。因此,可能发生的相关反应方程式如下:



根据反应产物可知,在 1550 °C 下发生反应(7)和(8),考虑元素浓度及活度,计算所得反应的吉布斯自由能如表 8 所示,ΔG<sub>La</sub><ΔG<sub>Hf</sub>。反应产物中 La 元素含量只

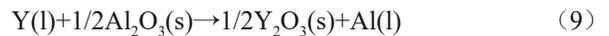
表8 1550 °C时含 La 合金反应的吉布斯自由能 ΔG(T)

Table 8 Gibbs free energy ΔG(T) of reactions of La-containing alloy at 1550 °C

Reaction equation	ΔG/kJ·mol <sup>-1</sup>
Hf(l)+2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→HfO <sub>2</sub> (s)+4/3Al(l)	-29.17
La(l)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→LaAlO <sub>3</sub> (s)+Al(l)	-46.09

有 2at% 左右,LaAlO<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中发生溶解且该反应层与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基体形貌差异较大,而 HfO<sub>2</sub> 零星地分布反应产物表面。La 元素的添加可明显抑制 Hf 元素参与反应。

在真空条件下,含 Y 和 La 合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚基板在 1550 °C 真空条件下的界面反应产物为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,但反应产物中未发现 La 元素存在,且 XPS 结合能分析也未检测到 La 元素存在,合金底部表面与陶瓷坩埚基板表面均未观察到 HfO<sub>2</sub> 的生成。由反应产物可知 Y 元素来自高温合金,而 Al 和 O 元素来自于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基板。因此推测界面处可能发生的相关反应方程式如下:



根据反应产物可知,在 1550 °C 下发生反应(9)和(10),考虑元素浓度及活度,计算所得反应的吉布斯自由能如表 9 和图 15 所示,反应的 ΔG<0。反应 ΔG(T) 随温度

表9 含 Y 和 La 合金反应的吉布斯自由能 ΔG(T)

Table 9 Gibbs free energy ΔG(T) of reactions of Y- and La-containing alloy

Reaction equation	ΔG (1450 °C)/kJ·mol <sup>-1</sup>	ΔG (1550 °C)/kJ·mol <sup>-1</sup>
Hf (l)+2/3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→HfO <sub>2</sub> (s)+4/3Al (l)	-27.61	-29.17
Y (l)+1/2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→1/2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)+Al (l)	-55.60	-51.95
La (l)+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)→LaAlO <sub>3</sub> (s)+Al (l)	-39.65	-35.11

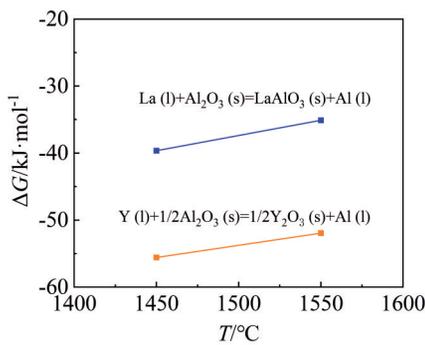


图15 含 Y 和 La 合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷基板的相关反应的吉布斯自由能变化 ΔG(T)

Fig.15 Gibbs free energy change ΔG(T) for correlation reactions between Y- and La-containing alloy melt and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic substrate

上升而增大,La 元素参与的反应更难进行。此外温度越高,合金中元素的扩散速率加快,含量更高的 Y 元素更易先参与反应,在界面处生成一层含 Y 的氧化物阻碍 La 元素与陶瓷材料的反应。因此 1550 °C 下在合金与陶瓷坩埚界面处未生成含 La 的产物。

根据上述分析,可知当高温合金中含有稀土元素时,稀土元素极易与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚材料发生界面反应,Y 元素的活性较强,优先参与反应,而 La 元素活性较弱。当合金中同时含有 Y 和 La 时,Y 元素抑制 La 元素参与反应,从而减少 La 元素的烧损。含 Y 和 La 元素的高温合金熔体与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷坩埚的相关反应过程如图 16 所示。

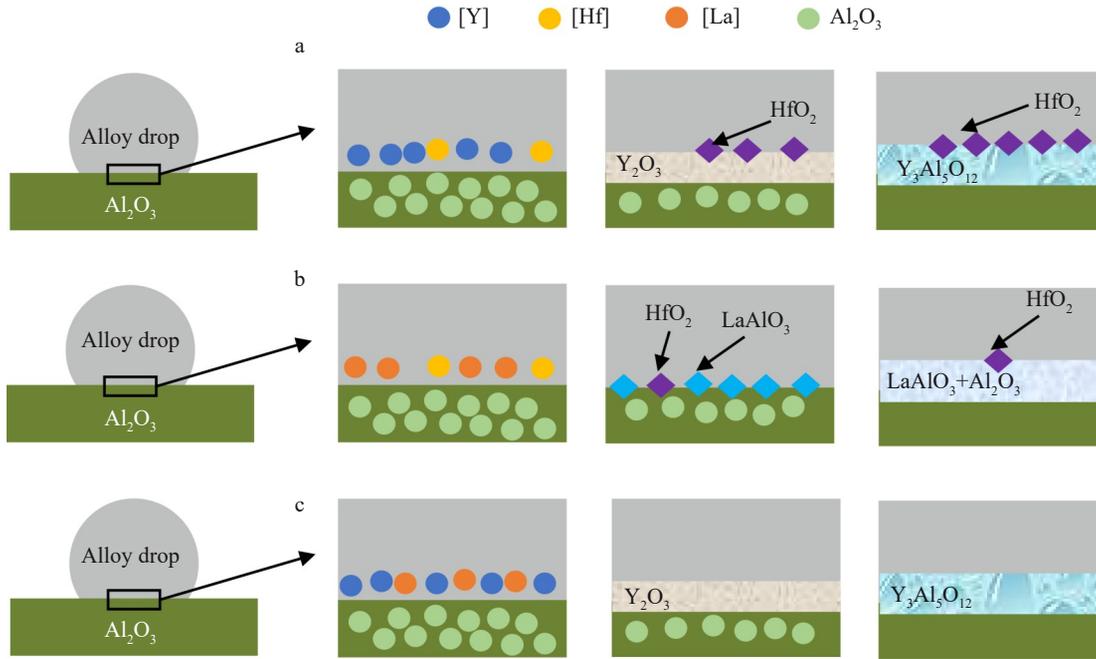


图 16 高温合金熔体与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷坩埚界面反应过程示意图

Fig.16 Schematic diagrams of interfacial reaction process between superalloy melts and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic crucibles: (a) Y-containing alloy, (b) La-containing alloy, and (c) Y and La-containing alloy

## 4 结论

1) 含 Y 高温合金熔体与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷坩埚材料发生界面反应时, Y 和 Hf 元素参与界面反应, 生成  $\text{HfO}_2$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 而  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  继续反应生成  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

2) 含 La 高温合金熔体与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷坩埚材料发生界面反应时, La、Hf 元素参与反应, 生成  $\text{LaAlO}_3$  和微量的  $\text{HfO}_2$ , 且  $\text{LaAlO}_3$  完全溶解于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷中。La 元素的添加一定程度上抑制了 Hf 元素的反应。

3) 当合金中同时加入 Y 和 La 时, 由于 Y 元素活性较高, 抑制了 La 和 Hf 元素的反应, 因此反应过程为 Y 元素与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

### 参考文献 References

[1] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2008  
 [2] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学)[M]. Beijing: Science Press, 2008  
 [3] Cui Jinyan(崔金艳), Zhang Jianting(张建庭), Yao Jian(尧健) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1490  
 [4] Caron P, Khan T. *Aerospace Science and Technology*[J], 1999, 3(8): 513  
 [5] Chen Guoliang(陈国良). *Superalloy Science*(高温合金学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988  
 [6] Shi Zhenxue, Liu Shizhong, Yue Xiaodai et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 1977

[7] Wang Hang, Shang Genfeng, Liao Jinfa et al. *Ceramics International*[J], 2018, 44(7): 7667  
 [8] Zi Yun, Meng Jie, Zou Mingke et al. *Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 7324  
 [9] Zi Yun, Meng Jie, Zhang Chaowei et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 472  
 [10] 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): 844  
 [11] Valenza F, Muolo M L. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45(8): 2071  
 [12] Chen Xiaoyan, Zhou Yizhou, Jin Tao et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(2): 177  
 [13] Wang Haiwei, Yang Jinxia, Meng Jie et al. *Ceramics International*[J], 2020, 46(14): 22057  
 [14] Hou Jie(侯杰), Li Shangping(李尚平), Han Shaoli(韩少丽) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(12): 4147  
 [15] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(3): 1283  
 [16] Fan Jiaxian, Fan Hongna, Song Zhuo et al. *Ceramics International*[J], 2022, 49(6): 8762  
 [17] Cingi C. *Mold-Metal Reactions in Magnesium Investment Castings*[M]. Helsinki: Helsinki University of Technology, 2006  
 [18] Zhang Huarui, Tang Xiaoxia, Zhou Chungun et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(5): 925  
 [19] Xue Ming(薛明). *Study on Ceramic-Superalloy Interface*

- Reactions During the Directional Solidification Processing*(定向凝固过程中陶瓷与高温合金界面研究)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2007
- [20] Wu Xingjun(武兴君), Guo Xiping(郭喜平). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2006, 20(5): 63
- [21] Cao Shuting, Yang Yaqian, Chen Bo *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 86(9): 260
- [22] Ren Lei(任 雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3857
- [23] Wang Yang(王 洋), Yu Jianbo(余建波), Wang Haoxuan(王昊轩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(2): 728
- [24] Liu Lvguo(刘吕果). *Study on Interface Reaction Between DZ22B Superalloy and Ceramic Materials Used for Investment Casting*(DZ22B 高温合金与精铸陶瓷材料界面反应研究)[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2018
- [25] Wan Beibei, Zhang Huarui, Gao Ming *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 138(1): 103
- [26] Kritsalis P, Coudurier L, Eustathopoulos N. *Journal of Materials Science*[J], 1991, 26(12): 3400
- [27] Shang Genfeng(尚根峰). *Study on Interfacial Reaction Between Nickel Based Single Crystal Superalloys Containing Rare Earth and Calcium and Its Mold and Evaluation of Oxidation Behavior*(含稀土、钙元素的镍基单晶高温合金与铸型界面反应研究及氧化行为评价)[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018
- [28] Pawlak D A, Woźniak K, Frukacz Z *et al.* *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 1999, 103(9): 1454
- [29] Alexander V N, Anna K V, Stephen W G *et al.* *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*[DB]. 2023
- [30] Saiz E, Cannon R M, Tomsia A P. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(18–19): 4449
- [31] Chen Xiaoyan(陈晓燕), Zhou Yizhou(周亦胄), Zhang Chaowei(张朝威) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(8): 1019
- [32] Liang Yingjiao(梁英教). *Inorganic Thermodynamics Data Handbook*(无机热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [33] Virkar A V, Jackson T B, Cutler R A. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1989, 72(11): 2031
- [34] Zhou Heping, Liu Yaocheng, Miao Weiguo *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1999, 34(24): 6165

## Study on Interface Reaction Between Nickel-Based Superalloy Melt Containing Rare Earth Elements and $\text{Al}_2\text{O}_3$ Ceramic Crucible

Tang Qian<sup>1,2</sup>, Liu Jide<sup>1</sup>, Zhang Hui<sup>2</sup>, Li Jinguo<sup>1</sup>

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** To elucidate the reaction mechanism between the nickel-based superalloy melt containing and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rare earth elements Y La ceramic crucible during the preparation process of components, in-situ drop-solution method was employed to study the interface reaction between the superalloy melt containing Y and La and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic crucible at 1550 °C. Results indicate that following the occurrence of interface reactions between the superalloy melt containing rare earth elements and the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic crucible, the surface quality of the alloy is favorable, with almost no adhesion of reaction products. When the alloy contains only Y, Y element reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to produce intermediate product  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , which subsequently continues to react to form  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Additionally, a small amount of Hf element reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to generate  $\text{HfO}_2$ . When the alloy contains only La, La element reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to generate  $\text{LaAlO}_3$ . La element inhibits the participation of Hf element in the interface reaction, and there is no generation of  $\text{HfO}_2$ . However, when the alloy simultaneously contains Y and La, due to the higher reactivity of Y element, Y preferentially reacts with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  over La element, forming  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . As a result, the reaction between La element and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is suppressed, effectively reducing the burning loss of La element.

**Key words:** rare earth element Y; rare earth element La; superalloy melt;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic crucible; interface reaction

Corresponding author: Liu Jide, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971787, E-mail: jdlu@imr.ac.cn