

# Nb-Si 合金高温熔体与型壳和型芯的界面反应

李明, 康永旺, 郭丰伟, 宋尽霞

(中国航发北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

**摘要:** 基于Nb-Si合金超高温精密铸造的需要, 以 $Y_2O_3+ZrO_2$ 超高温陶瓷型壳和 $Y_2O_3$ 基超高温陶瓷型芯为对象, 研究了2 000 °C下Nb-Si合金高温熔体与两者的界面反应。结果发现, 经过约30 min接触后, 凝固后的Nb-Si合金外表面光滑, 没有出现粘砂现象, 同时陶瓷型壳和型芯与Nb-Si合金接触界面出现了 $HfO_2$ 层, 但其厚度仅为几微米。表明型壳的 $Y_2O_3$ 面层以及 $Y_2O_3$ 陶瓷型芯对于Nb-Si合金高温熔体而言是惰性的。

**关键词:** 陶瓷型壳; 陶瓷型芯; Nb-Si合金; 界面反应

## 作者简介:

李明(1984-), 男, 工程师, 主要研究方向为高温结构材料及其熔模铸造技术。  
E-mail: limin0007@163.com

## 通讯作者:

康永旺, 男, 高级工程师, 博士。电话: 010-62498237, E-mail: ywkang1208@126.com

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)06-0648-06

## 基金项目:

国家重点研发计划(2017YFB0702904); 重点实验室基金(9140C430103130C43159、61429030101162903001)。

## 收稿日期:

2023-02-01 收到初稿

2023-04-18 收到修订稿。

航空发动机的推重比、热效率等指标在很大程度上取决于其涡轮前进口温度<sup>[1]</sup>。为进一步提升航空发动机推重比, 降低对环境的污染, 现代先进航空发动机的涡轮前进口温度不断提升, 需要不断提高涡轮叶片的承温能力和高温性能。但是受高温结构材料体系的限制, 涡轮叶片材料的承温能力并不能无限制的提高。为解决这一矛盾问题, 先进的涡轮叶片设计了非常复杂的空心冷却结构, 通过外涵道的冷却气体从叶片内部进行冷却, 形成一种非平衡状态的热结构, 从而提高涡轮叶片用高温结构材料的承温能力。目前, 这种复杂空心结构叶片的制备主要是通过熔模精密铸造来实现。该工艺源于失蜡铸造, 是通过合理的工艺控制, 使合金熔体在一个既可承受高温和合金熔体冲击又包覆了复杂形状陶瓷型芯的陶瓷型壳中, 以合适的凝固方式和过程进行凝固, 获得特定的微观组织, 改善合金的力学性能, 同时获得具有符合图纸尺寸要求的空心零部件, 所得零部件精度高、表面光洁度好、加工余量小, 非常适合难以变形和机械加工的合金材料的成形<sup>[2]</sup>。耐高温的陶瓷型壳和型芯是航空发动机空心叶片铸造成形的重要辅助材料。

Nb-Si系超高温结构材料是新一代的高温结构材料, 其承温能力可达到1 200~1 400 °C, 有望用于未来先进航空发动机涡轮叶片的制造<sup>[3-5]</sup>。但是, Nb-Si合金的熔点大于1 700 °C, 为降低铸造过程中Nb-Si熔体的粘度、保证熔体良好的充型性需要合金熔体具有一定的过热度, 所以Nb-Si合金熔体的温度需要超过1 900 °C左右; 同时, 目前的研究表明Nb-Si合金性能的提升强烈依赖于具有定向耦合生长的组织。因此, 为铸造出具有定向组织的Nb-Si合金空心叶片, 所需的陶瓷型壳和型芯的承温能力需要超过1 900 °C。此外, Nb-Si合金中所含的Nb、Ti、Hf等元素均属于非常活泼的元素<sup>[6-8]</sup>, 需要避免或减少合金熔体与型壳和型芯接触过程中的界面反应, 以保证Nb-Si合金铸件内外表面的质量。

传统的用于镍基高温合金精密铸造的型壳以铝硅莫来石体系和氧化铝体系为主<sup>[9]</sup>, 型芯以氧化硅基和氧化铝基为主<sup>[9]</sup>, 这些型壳和型芯的使用温度均不超过1 650 °C, 不能满足Nb-Si合金定向凝固铸造的需要。

针对Nb-Si合金精密铸造所需超高耐温能力、高化学惰性的型壳和型芯, 基于 $Y_2O_3$ 和 $ZrO_2$ 的高熔点<sup>[10]</sup>, 本文以 $Y_2O_3$ 为型壳面层材料、 $ZrO_2$ 为型壳背层材料, 制备了超高温陶瓷型壳; 以 $Y_2O_3$ 为型芯主要原材料, 制备了超高温陶瓷型芯; 并研究了

陶瓷型壳和型芯与Nb-Si合金的界面反应，并对反应机理进行了讨论。

## 1 试验过程

### 1.1 超高温陶瓷型壳和型芯的制备

#### 1.1.1 超高温型壳的制备

以钇溶胶作为粘结剂的涂料体系、纯 $Y_2O_3$ 粉作为面层涂料粉料、 $ZrO_2$ 粉作为背层涂料粉料、 $Y_2O_3$ 砂和 $ZrO_2$ 砂分别作为面层撒砂和背层撒砂。在清洗好的蜡模表面经过逐层面层涂挂和撒砂、背层涂挂和撒砂、干燥，脱蜡后获得型壳坯体。将坯体在大气环境马弗炉中进行焙烧获得具有 $Y_2O_3$ 面层和 $ZrO_2$ 背层的超高温型壳。

#### 1.1.2 超高温型芯的制备

按照合适的比例称量 $Y_2O_3$ 粉料和矿化剂，进行充分混合；并按照粉料的质量称量合适比例的增塑剂。采用压芯机压制获得型芯坯体，将型芯坯体埋至烧钵当中，放置于大气环境马弗炉中进行焙烧，获得 $Y_2O_3$ 基超高温陶瓷型芯。

### 1.2 界面反应试验

界面反应研究所采用的Nb-Si合金为Nb-22Ti-16Si-3Cr-3Al-2Hf (at.%) 体系。界面反应的实现采用了两种方法。一种是采用真空非自耗电弧熔炼的方法，将具有面层体系的小型坩埚形陶瓷型壳放置在电弧炉坩埚底部，通过电弧炉将铌硅合金熔化，使得合金熔体接触型壳内表面面层，从而实现界面反应。另一种是

采用超高温液态冷却整体定向凝固炉，将Nb-Si合金放置于型壳（内部含有型芯）的浇口杯处，将型壳、型芯和合金同时升温至2 000 °C，保温5 min，将型壳从加热区底部拉出，抽拉时间约为30 min。

### 1.3 显微组织分析

采用扫描电子显微镜进行了型壳和型芯的显微组织以及反应界面的观察和分析，并采用X射线衍射分析了界面反应后型壳面层的相组成。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 超高温型壳与型芯显微组织分析

图1是所制备的 $Y_2O_3+ZrO_2$ 超高温陶瓷型壳的截面形貌。从图1a中可以看出，陶瓷型壳由 $Y_2O_3$ 面层、 $ZrO_2$ 背层以及两者之间的过渡层组成。过渡层的存在可以使面层和背层之间有良好的结合力，从而有效避免 $Y_2O_3$ 面层剥落。从图1b中可以看出，面层中有大小不等的 $Y_2O_3$ 颗粒交联组成，颗粒之间有一定量的孔隙。孔隙的存在一方面有助于铸造过程中型壳的排气，但另一方面也会增加型壳与金属熔体之间的润湿性，有可能会影响铸件表面质量。图2是焙烧态超高温陶瓷型壳的界面形貌。从图中可以看出， $Y_2O_3$ 基超高温陶瓷型壳中具有大小相间、分布均匀的 $Y_2O_3$ 陶瓷颗粒，两者之间结合较为紧密；此外型壳中还存在一定的孔洞，这与陶瓷型壳制备过程中增塑剂的挥发、烧蚀以及颗粒度的配比有关，有助于陶瓷型壳的脱除，但与型壳表面孔隙类似，过多的开孔率也会影响型壳与合金熔体的界面反应。

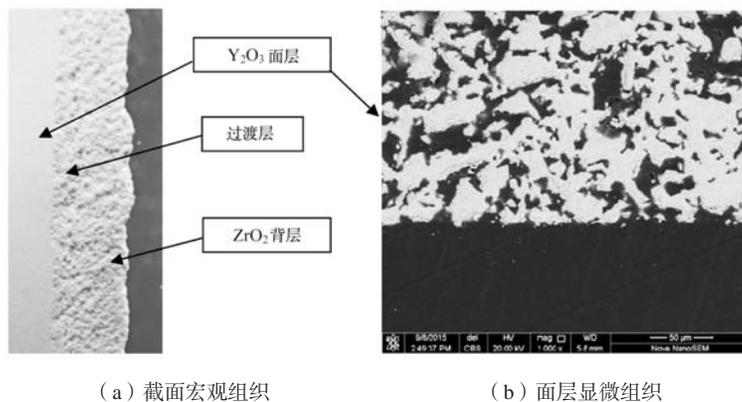


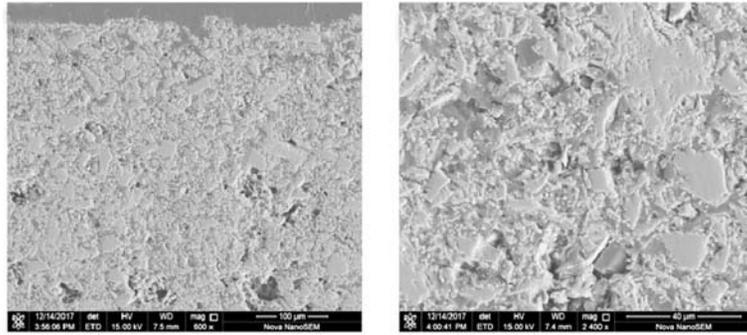
图1  $Y_2O_3+ZrO_2$ 超高温型壳截面组织

Fig. 1 Section microstructures of the ultrahigh temperature ceramic shell with  $Y_2O_3+ZrO_2$

### 2.2 超高温陶瓷型壳及其与 Nb-Si 合金界面反应

图3是采用电弧熔炼研究的型壳与Nb-Si合金的界面反应后界面的组织形貌。从对比图1和图3可以看出，型壳与反应前没有很大变化，仍然是大小颗粒

相间的结构，但在铌硅合金与型壳间出现一定的反应层，主要是在铌硅合金一侧的界面，合金界面的组织和铌硅合金内部有所不同，出现白色相。对界面的元素分布进行了分析，见图4。从图中可以看出，合金的



(a) 截面形貌

(b) 局部放大图

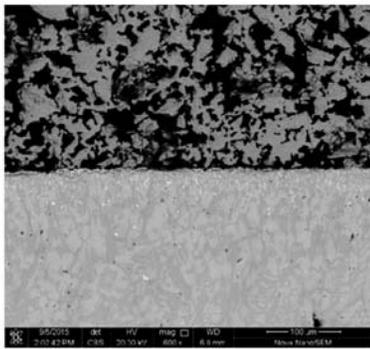
图2 焙烧态的 $Y_2O_3$ 基陶瓷型芯截面组织Fig. 2 Section microstructures of the sintered  $Y_2O_3$  based ceramic core

图3 电弧熔炼法进行的超高温型壳与铌硅合金反应后截面形貌  
Fig. 3 Microstructure of the interface between ceramic shell and Nb-Si alloy formed by arc melting

主要元素Nb和Si没有向型壳中有明显的反应趋势，型壳中Y元素也没有明显向合金中扩散趋势，但出现Hf元素的富集现象，根据前期经验，合金中白色相为 $HfO_2$ 相。但是，该试验是在型壳没有进行加热的情况下进行的，Nb-Si熔体在接触型壳时会瞬间凝固，这也是铌硅合金主要元素不向型壳扩散的主要原因。Hf作为非常活泼的稀土元素，却能够在反应过程中被氧化成为 $HfO_2$ 相，从而富集在界面，这可间接表明，合金中Hf元素会在高温下在熔体与型壳界面被氧化成为 $HfO_2$ 。

图5是采用超高温液态金属冷却定向凝固炉进行实际叶片浇注后的型壳面层和Nb-Si合金表面形貌。从图中可以看出，型壳面层仍然是完整的，并且Nb-Si合金

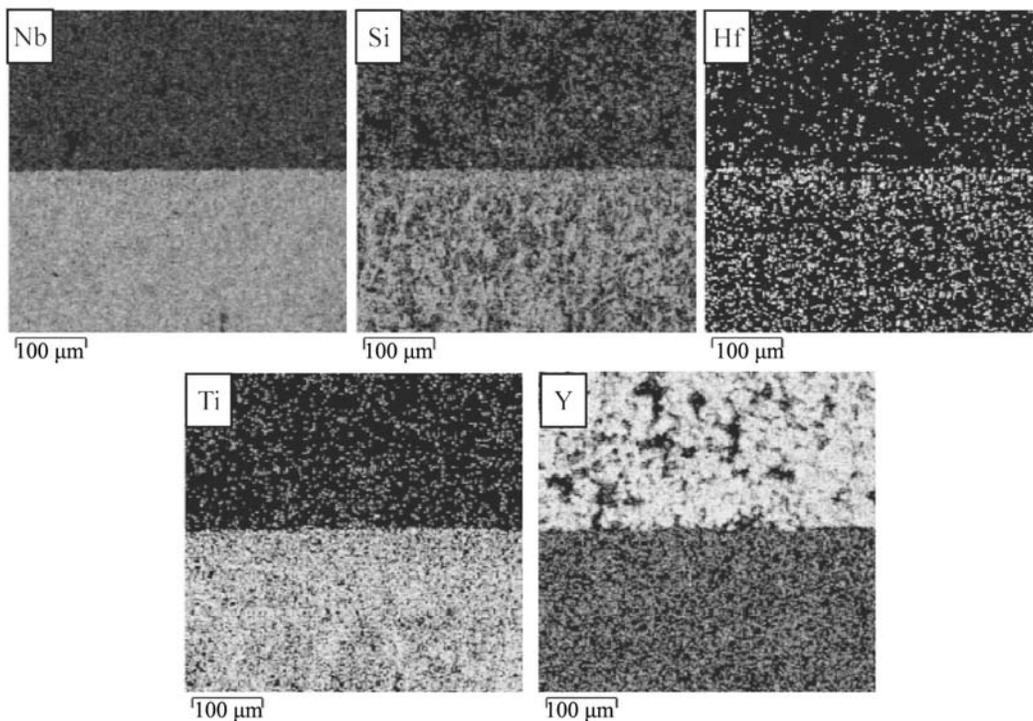


图4 图3界面的主要元素面分布图

Fig. 4 Mapping distributions of main elements at the interface in Fig. 3

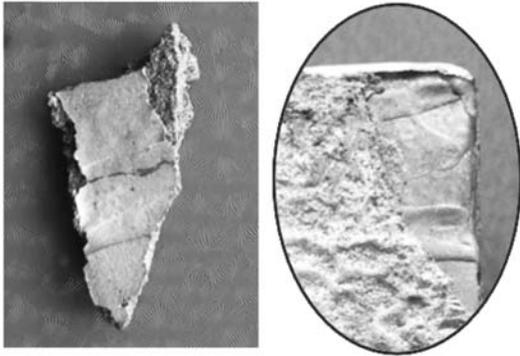


图5 2000 °C Nb-Si熔体与型壳接触30 min后型壳面层和Nb-Si合金表面形貌

Fig. 5 Surface morphology of the shell face coating and Nb-Si alloy after contact between Nb-Si melt and shell at 2000 °C/30 min

表光滑, 没有产生严重粘结现象。图6是通过光学显微镜观察的两者之间的界面, 可见界面仍然非常平直, 没有互相侵入的现象, 说明两者界面反应程度很低。为进一步确认界面反应的情况, 对型壳面层进行了X射线衍射分析(图7), 从图7中可以看出, 型壳面层仍然是以 $Y_2O_3$ 为主要组成, 并发现了少量的 $Y_6ZrO_{11}$ 和 $ZrO_2$ , 这是由于背层采用了 $ZrO_2$ 带来的, 而且部分 $ZrO_2$ 和 $Y_2O_3$ 发生了高温反应, 生成了 $Y_6ZrO_{11}$ 。此外, 面层发现少量的金属Sn, 这来自定向凝固中用于冷却的液态金属Sn; 但是, 面层并未发现来自于Nb-Si合金中的元素。

### 2.3 超高温陶瓷型壳与 Nb-Si 合金的界面反应

由于陶瓷型芯尺寸较小, 因此直接采用了超过液态金属冷却炉进行实际浇注实验, 以研究Nb-Si合金熔体与型芯的界面反应。图8是2000 °C/30 min反应后Nb-Si合金和陶瓷型芯界面反应的金相组织和扫描电镜背散射图像。从金相组织看, 陶瓷型芯和Nb-Si合金间的界面非常清晰, Nb-Si合金熔体没有明显的渗入到陶瓷型芯中, 可以初步判断两者之间没有明显的界面反应。为进一步确定界面反应的情况, 对界面进行了扫

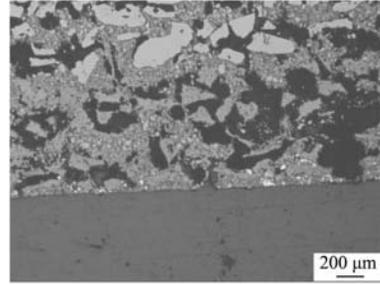


图6 2000 °C Nb-Si熔体与型壳面层接触30 min后的界面  
Fig. 6 Interface between Nb-Si and ceramic shell face coating after contact at 2000 °C/30 min

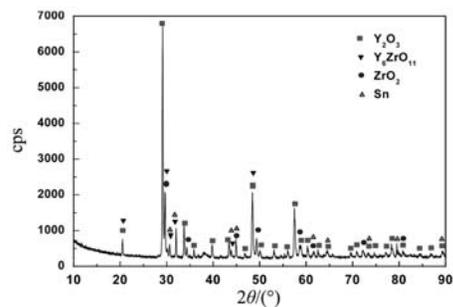
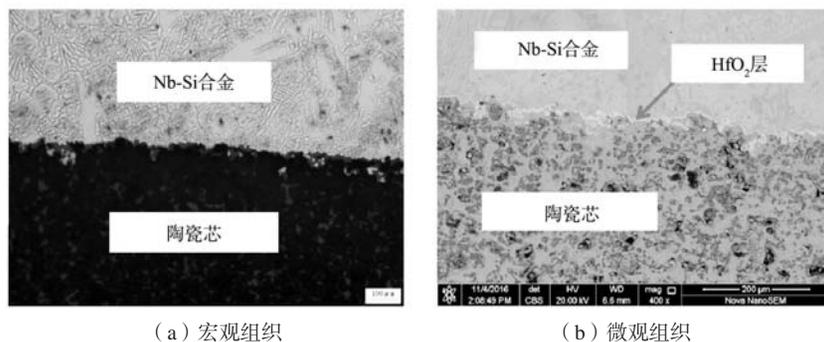


图7 2000 °C Nb-Si熔体与型壳面层接触30 min后的面层相组成  
Fig. 7 Phase compositions of the face coating of the ceramic shell after contact with Nb-Si melt at 2000 °C/30 min

描电镜的背散射分析。从扫描电镜背散射图像可以看出, Nb-Si基合金和陶瓷型芯的界面依然是清晰的, 但与金相组织不同的是, 在界面上出现了一层几微米后的连续条带。对该条带的EDS成分分析发现, 该条带主要为 $HfO_2$ , 由此可见, Nb-Si金属熔体中的Hf元素在界面处被氧化成了 $HfO_2$ , 这与型壳与Nb-Si合金界面生成 $HfO_2$ 一致。

## 3 结果分析与讨论

从试验结果看, 在Nb-Si合金高温熔体和型壳及型芯的界面易产生 $HfO_2$ 。为进一步明确产生界面反应的原因, 图9给出了Nb-Si合金中Nb、Ti、Hf三



(a) 宏观组织 (b) 微观组织  
图8 2000 °C/30 min反应后Nb-Si合金和 $Y_2O_3$ 型芯的界面反应截面组织

Fig. 8 Cross section microstructures of the interface between  $Y_2O_3$  based ceramic core and Nb-Si alloy after reaction at 2000 °C/30 min

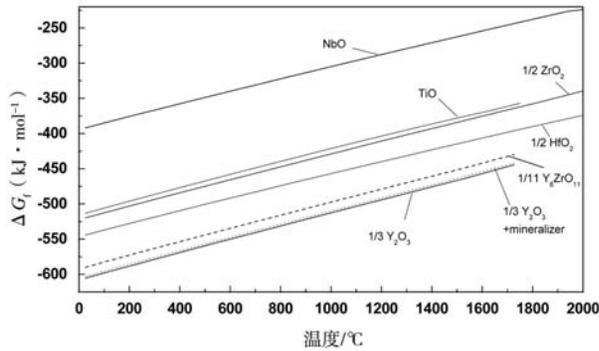


图9 氧化物的生成自由能随温度变化

Fig. 9 Gibbs free energies of the formation of the related oxides as a function of temperature

种活泼元素氧化物的生成自由能以及型壳和型芯中  $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_6ZrO_{11}$  和型芯中  $Y_2O_3$  加矿化剂的自由能<sup>[11]</sup>，其中  $Y_6ZrO_{11}$  和  $Y_2O_3$  加矿化剂的自由能根据混合定律计算。从图9中可以看出，自由能大小的顺序为  $NbO > TiO > ZrO_2 > HfO_2 > Y_6ZrO_{11} > Y_2O_3 + \text{矿化剂} > Y_2O_3$ 。

对于型壳的界面反应而言，由于型壳中背层涂料中含有  $ZrO_2$ ，且型壳是多孔状态，涂挂时有可能会有少量  $ZrO_2$  粉渗入到面层，从而使得  $ZrO_2$  和合金熔体中的 Hf 反应生成  $HfO_2$ ；此外，所生成的  $HfO_2$  的熔点（2 900 °C）远远高于界面反应时的温度，使金属熔体的局部粘度降低，造成 Hf 元素在反应界面处聚集的现象。

虽然  $HfO_2$  的生成自由能比陶瓷型壳中氧化物的自由能高，理论上可以认为 Hf 并不会因为与陶瓷型壳和型芯接触才可发生反应的，但是同时也可看到， $HfO_2$  的自由能与陶瓷型壳中所含氧化物的自由能差别并不大，并且随着温度的提升两者间的差别越来越小。此外，混合定律并没有考虑  $Y_2O_3$  和矿化剂反应过程中生成化合物或者两者固溶时的晶型转变情况。另外，由于反应系统并不在完全真空状态下， $HfO_2$  和陶瓷型壳中氧化物的平衡氧压要远远低于浇注系统中的氧分

压，并且  $HfO_2$  的平衡氧压要高于陶瓷型壳中氧化物的平衡氧压。甚至原材料中的氧化物杂质，这些因素均会造成 Hf 和系统中的氧发生反应生成  $HfO_2$ 。

此外，根据 Y-O 二元相图（图10）<sup>[12]</sup>， $Y_2O_3$  不是线性化合物，在 1 560 °C 以上缺位化合物  $Y_2O_{3-x}$  将和富 Y 的 Y-O 液相达到化学平衡，在此过程中，Y-O 液相中的 [O] 则在很大程度上会与 Hf 反应生成  $HfO_2$ ，或者说  $Y_2O_3$  在高温下释放 [O] 形成缺位氧化物，游离态 [O] 与熔体中的 Hf 生成  $HfO_2$ 。

但是，需要指出的是，金属熔体和陶瓷型壳接触 30 min 后，所生成的  $HfO_2$  层仅为几微米，说明反应程度很低，不会对合金造成大的污染。

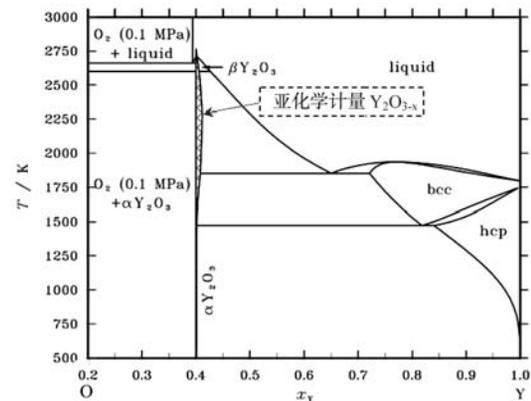


图10 Y-O二元相图

Fig. 10 Y-O binary phase diagram

## 4 结论

以  $Y_2O_3$  和钇溶胶为面层体系、 $ZrO_2$  和钇溶胶为背层体系的型壳以及以  $Y_2O_3$  为基的陶瓷型壳能够承受 2 000 °C 的高温，界面反应研究结果表明：陶瓷型壳与 Nb-Si 合金高温熔体长时接触后，凝固后的合金表面光滑，未出现明显粘壳现象；此外，陶瓷型壳和型芯与 Nb-Si 熔体界面反应产物是  $HfO_2$ ，而  $HfO_2$  层仅为几微米，界面反应程度较小。

## 参考文献:

- [1] DENNIS M, DIMIDUK, JOHN H, et al. Mo-Si-B alloys: developing a revolutionary turbine-engine material [J]. MRS Bulletin, 2003, 28: 639-645.
- [2] 姜不居. 熔模铸造手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [3] SUBRAMANIAN. Method and apparatus for casting near-net shape articles: US patent, No.6676381 B2 [P]. 2004.
- [4] DRAWIN Stefan. "Ultra High Temperature Materials for Turbines" final activity report [R]. European Community, 2012.
- [5] ZHAO J C, WESTBROOK J H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines [J]. MRS Bulletin, 2003, 28: 622-627
- [6] BEWLAY B P, JACKSON M R, ZHAO J C. A review of very-high-temperature Nb-Silicide-based composites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34: 2043-2052.
- [7] SUBRAMANIAN P R, MENDIRATTA M G, DIMIDUK D. M. The development of Nb-based advanced intermetallic alloys for structural applications [J]. JOM, 1996, 48: 33-38.

- [8] JACKSON M R, BEWLAY B P, ROWE R G, et al. High-temperature refractory metal-intermetallic composites [J]. JOM.1996, 48: 39-43.
- [9] 陈婉华, 陈荣章. 宇航熔模铸造技术的发展 [J]. 航空材料学报, 1992 ( 12 ) : 57-59.
- [10] JAMES F, SHACKELFORD W Alexander. Materials Science and Engineering Handbook Boca Raton [M]. CRC Press LLC, 2001.
- [11] IHSAN Barin. Thermal chemical data of pure substances [M]. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [12] MARTIENSSEN W, Group IV: Physical Chemistry [M]. Berlin : Springer, 2007.

---

## Interface Reactions Between Ultra-High Temperature Ceramic Shell/Core and Molten Nb-Si Alloy

LI Ming, KANG Yong-wang, GUO Feng-wei, SONG Jin-xia

(Science & Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

### Abstract:

In this paper, based on the demand of near-net investment casting of Nb-Si based alloy, the ultra-high temperature  $Y_2O_3+ZrO_2$  ceramic shell and  $Y_2O_3$  based ceramic core were prepared. And the interface reactions of both the shell and the core to the molten Nb-Si alloy at 2 000 °C were investigated. After about 30 min reaction, the outside surface of solidified Nb-Si based alloy was smooth and the burned-on sand phenomenon was not observed. In addition, although the  $HfO_2$  layers were detected on the interfaces of the ceramic shell/core to the Nb-Si alloys, the layers were only several micrometers, which indicated that the  $Y_2O_3$  face-layer of the ceramic shell and the  $Y_2O_3$  core were inactive to the high temperature molten Nb-Si alloys.

### Key words:

ceramic shell; ceramic core; Nb-Si based alloy; interface reaction

---