

钼 - 铌合金原料品质对单晶制备的影响

胡忠武 李中奎 张清 殷涛 张廷杰

(西北有色金属研究院,西安 710016)

文 摘 主要讨论了钼 - 铌合金原料品质,包括烧结条的制备、原料的化学成分、原料棒的尺寸规格等对单晶制备的影响。结果表明:高温真空烧结钼 - 铌合金烧结条由于 C、O 等杂质含量过高,在 20 kW 电子束悬浮区域熔炼炉上区域熔炼时未能直接生长制备出单晶,但其经过两次电子束熔炼获得的 (12 ~ 17) mm 原料棒 C 元素质量分数降为 $6.3 \times 10^{-3} \%$ 、O 元素质量分数降低了近 2 个数量级,仅为 $1.4 \times 10^{-3} \%$,能稳定地生长制备出 31 mm \times 735 mm 的大尺寸钼 - 铌合金单晶,而直径超过 18 mm 或小于 11 mm 原料棒在区域熔炼时未能获得钼 - 铌合金单晶。

关键词 钼 - 铌合金单晶,原料,烧结条,化学成分,尺寸规格

Influence of Feedstock Qualities on Processing Mo - Nb Alloy Single Crystal

Hu Zhongwu Li Zhongkui Zhang Qing Yin Tao Zhang Tingjie

(Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016)

Abstract Influence of feedstock qualities of Mo - Nb alloy, including its preparation of sintering billet, chemical composition and specifications, on processing single crystal is discussed in detail. The results show that Mo - Nb alloy billets prepared by vacuum sintering, due to high impurities content, can not be directly process single crystals on 20 kW electron beam floating zone of melting furnace. The feedstock bars of (12 ~ 17) mm in diameter obtained by twice electron beam melting with less impurities content, can stably process single crystals with specification of 31 mm \times 735 mm. However, feedstock bars less than 11 mm or over 18 mm in diameter can not process single crystals.

Key words Mo - Nb alloy single crystal, Feedstock bar, Sintering billet, Chemical compositions, Specifications

1 前言

热离子能量转换器是一种实现热电直接转换的先进电真空器件,在未来航天等高科技领域有着十分广泛的应用前景。它主要由发射极、接收极和绝缘部件组成,其中发射极尤为关键。一般而言,热离子能量转换器的热电转换效率随工作温度的升高而升高。这就对发射极材料的力学、物理性能提出了

很高的要求。钼、铌及其合金单晶材料因具有优异的高温蠕变性能、低的塑脆转变温度(DBTT)、高真空功函数、小的热中子捕获截面、低电阻率及与核材料相容性好等综合性能,成为理想的反应堆热离子能量转换器发射极材料(基体材料)^[1~2]。据文献[2]报道,目前俄罗斯能制备出大尺寸钼、铌及其合金单晶的棒、管、板材等,并已成功应用于

收稿日期:2005 - 09 - 16

作者简介:胡忠武,1975年出生,工程师,主要从事难熔金属高纯材料的科研开发工作

TOPAZ-2型空间热离子反应堆系统。美国从20世纪90年代末期开始研制用于热离子反应堆系统的大尺寸钼、钨及其合金单晶材料,但具体单晶尺寸规格不详。此外,这些单晶材料在其他航天、航空、高能物理、医学等高科技领域也具有十分广阔的应用前景。随着现代科技的高速发展,大尺寸钼、钨及其合金单晶材料的研制工作已显得尤为紧迫而重要。

单晶材料的制备方法很多,如 Bridgman法、Stepanov法、Pfann法、等离子弧熔炼法等^[3],但能有效制备难熔金属及其合金单晶的方法是 Pfann法,包括电子束悬浮区域熔炼(EBFM)、光束悬浮区域熔炼(OFM)等。不同制备方法对原料的品质要求不尽相同,这主要是由制备方法的原理及其相应的设备特点所决定的。如等离子弧熔炼法制备难熔金属及其合金单晶时,允许用杂质含量高的原料,甚至包括粉状料,因为原料中杂质的净化不仅在区域熔炼时被去除或蒸发掉,还可借助于其与等离子气体相互作用被去除^[4]。

本文主要讨论了采用20 kW电子束区域熔炼制备大尺寸钼-铌合金单晶时,钼-铌合金原料品质,包括钼-铌合金烧结条的制备、原料棒的化学成分、原料棒的尺寸规格等对单晶制备的影响。

2 实验

2.1 区域熔炼设备

实验设备为20 kW电子束熔炼炉经改造后的20 kW电子束悬浮区域熔炼炉。整台设备主要包括电源系统、真空系统、熔炼室、旋转和位移系统及电子枪。电源系统的输出功率为20 kW,工作时高压为20 kV、电流为1 A。真空系统能使熔炼室在区域熔炼过程中真空度处于 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa数量级水平(其中油扩散泵的抽气能力为 $2.6 \text{ m}^3/\text{s}$),从而确保了区域熔炼时电源系统和熔区的稳定。旋转和位移系统确保了区域熔炼过程中原料棒的供给和单晶的生长,所生长的单晶尺寸规格可达到 $38 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$,这和区域熔炼的特性有关。电子枪是整台设备的核心部件,主要由阴极和聚焦电极构成,实质是一个静电透镜系统,其电极结构能使电子束旋转,从而使分散的电子束聚焦成很细的一束电子束流高速轰击到原料棒和熔化区域表面,实现单晶的生长。

2.2 实验方法

2.2.1 原料棒的制备

采用优质的新鲜钼粉和铌粉混合、压制,经过氩气垂熔烧结,氩气垂熔烧结,高温真空烧结三种工艺制备烧结条,再将烧结条氩弧焊制成电子束熔炼所需的电极。电极经两次电子束熔炼获得钼-铌合金铸锭,高温真空烧结条和二次锭的化学成分见表1。合金铸锭经热加工获得 $(12 \sim 20) \text{ mm}$ 等不同规格的原料棒,原料棒的直线度不超过 1 mm/m 。

表1 高温真空烧结条和二次锭的化学成分

Tab 1 Chemical composition of vacuum sintering billet & ingot by twice EB melting $10^{-4}\%$ (质量分数)

处理工艺	C	N	H	O	Si	Fe	Ca	Cu	Al	Ti	Sb	Mn	V	Co	Mo+Nb
高温真空烧结条	160	30	10	1000	33	140	26	5	7	<15	10	<5	<15	<5	余量
二次锭	63	20	9	14	<20	<30	<20	<10	<20	<20	<20	<20	<20	<20	余量

2.2.2 单晶的制备

将各种规格的原料棒和高温真空烧结的烧结条在20 kW电子束区域悬浮熔炼炉上以一定的速度区域熔炼制备钼-铌合金单晶。

3 结果与讨论

3.1 烧结条制备工艺的影响

实验中三种工艺制备的钼-铌合金烧结条实验结果表明,经高温真空烧结的钼-铌合金烧结条直

线度较好,外观均匀、平整,其断裂方式表现为典型的沿晶断裂,见图1(a)、(d),这非常有利于熔炼前电极的氩弧焊接等;经氩气垂熔烧结的合金烧结条由于合金元素铌的氢脆而导致烧结条塑性较差,其断裂方式为解理断裂,见图1(b)、(e),同时烧结条的长度也不均匀,不利于电极的氩弧焊接;经氩气垂熔烧结的烧结条直线度很差,外形也不规则,见图1(c),亦不利于电极的氩弧焊接。

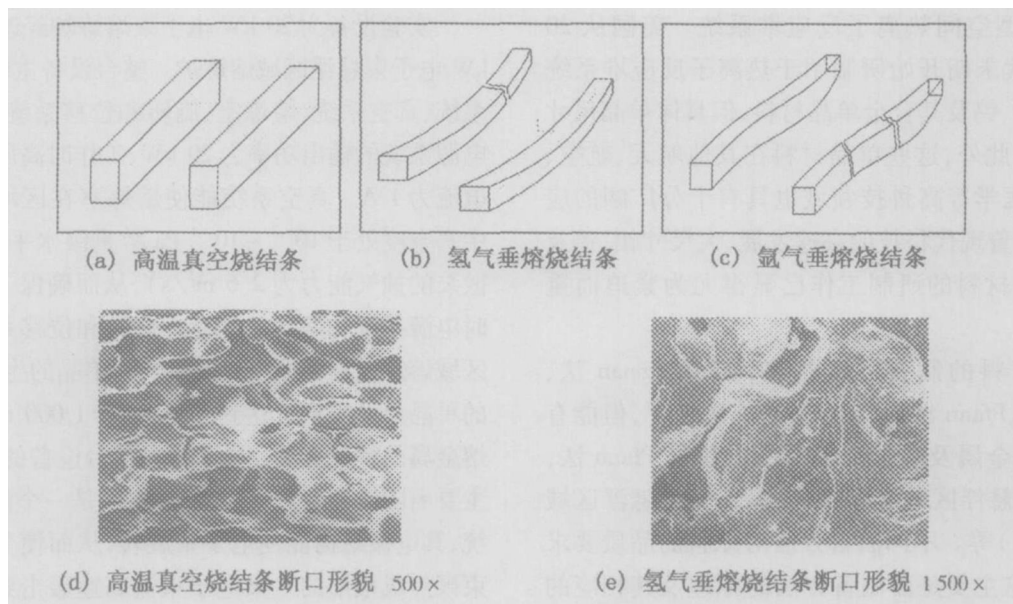


图 1 钼 - 铌合金烧结条外观示意图及其断口形貌

Fig 1 Schematic diagrams of billets and their fracture morphologies

3.2 原料棒化学成分的影响

单晶材料完整性与其中杂质元素含量存在直接的依赖关系^[3]。电子束悬浮区域熔炼法制备难熔金属及其合金单晶过程中,由于杂质元素在固态和液态 Mo 基合金中的溶解度不同,故绝大部分杂质元素将快速从原料棒内部向熔体表面扩散,并以气态的形式被蒸发或去除,即 Mo 基合金单晶的生长制备是在原料棒深度净化提纯原料的基础上进行,故它对原料中的杂质元素含量要求较为严格。特别是 C 元素,由于其在固、液相中的分配系数 k 值接近于 1,通过扩散作用难以去除,只能与 H、O 反应生成 CH_x 、 CO_x 形式被去除,故区熔净化度很低。因此,原料中有害的杂质元素如 C、N、H、O 含量越低,越有利于提高区熔过程的生产率。一般而言,粉末冶金法制备的原料(烧结条),其 C、N、H、O 等杂质元素含量均比二次电子束熔炼锭的相应杂质元素含量高 1~2 个数量级(表 2)^[5]。

采用这种原料区域熔炼制备单晶时会由于大量气体析出使熔炼室内真空度不高或真空度突降,导致电子束难以发射或外部电源系统不稳定而无法生长出单晶体。实验中采用的钼 - 铌合金烧结条 C 元素质量分数为 $1.60 \times 10^{-2} \%$ 、O 元素质量分数为 0.1%,在区域熔炼时,原料表面飞溅严重,导致熔炼

室内真空度由 5.0×10^{-3} Pa 突降至 1.0×10^{-1} Pa,熔炼过程不稳定,熔区无法控制,获得的铸锭为多晶,见图 2。

表 2 各类钼原料中杂质元素 C、N、H、O 含量

Tab 2 Impurity contents of C, N, H and O in different molybdenum stock $10^{-4} \%$ (质量分数)

处理工艺	C	O	N	H
高真空烧结	470	200 ~ 1000	200	10
二次锭	50	30 ~ 50	10	5

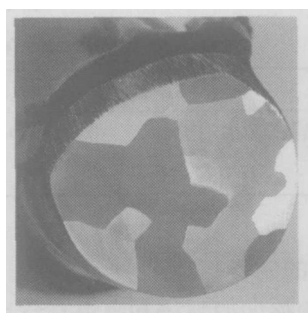
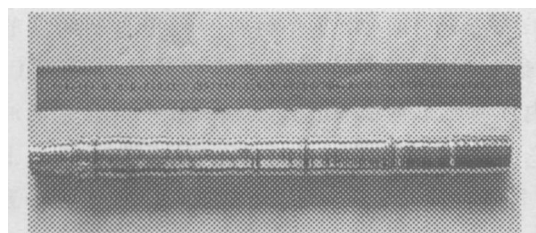


图 2 钼 - 铌合金多晶

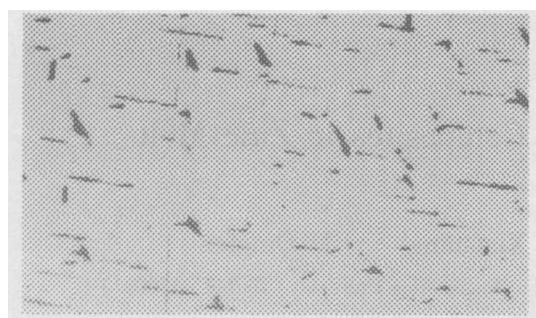
Fig 2 Mo - Nb Alloy Polycrystal

采用经过两次电子束熔炼钼 - 铌合金原料棒,其 C 元素质量分数降为 $6.3 \times 10^{-3} \%$ 、O 元素质量分数降低了近 2 个数量级,仅为 $1.4 \times 10^{-3} \%$ 、N、H 等杂质元素含量较烧结条有所降低(表 1),这与表

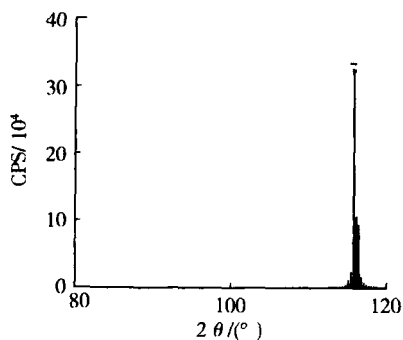
2中的数据一致,从而为钼 - 铌合金单晶的生长制备提供了有利的条件。实验表明,采用该原料棒制备单晶时熔炼室内真空度稳定提高,区熔过程进行得平静而稳定,并生长制备出尺寸规格为 31 mm ×735 mm的大尺寸钼 - 铌合金单晶。单晶的原始状态宏观照片、金相照片和 X - 射线衍射如图 3 所示。



(a) 宏观



(b) 金相



(c) X射线衍射峰

图 3 Mo - Nb合金单晶的原始宏观状态、金相和 X射线衍射峰

Fig 3 Original photo, optical metallograph and X-ray diffraction peak of Mo - Nb alloy single crystal

3.3 原料棒尺寸规格的影响

电子束悬浮区域熔炼法制备难熔金属及其合金单晶时,原料棒的尺寸规格必须要合适,因为电子束

的能量要同时贡献给原料棒和籽晶,其示意图见图 4。如果原料棒的直径太大,则原料棒会出现不熔化或熔不透的现象,从而在籽晶表面形成双晶或多晶,其示意图见图 5;如果原料棒的直径太小,则会出现原料棒已熔化而籽晶表面熔池未形成,从而造成“熔区”的“伪冶金熔接结合”,破坏了单晶的生长制备。

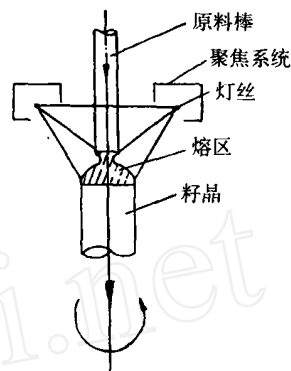


图 4 电子束悬浮区域熔炼法示意图

Fig 4 Schematic diagram of EBFZM

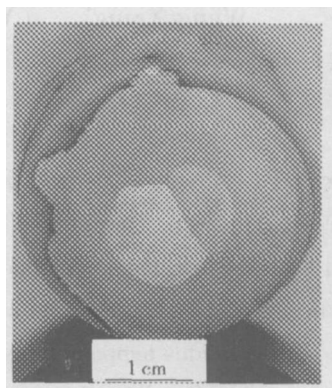


图 5 钼 - 铌合金多晶

Fig 5 Mo - Nb Polycrystal

结果表明,采用 (12 ~ 17) mm 的钼 - 铌合金原料棒在 20 kW 电子束悬浮区域熔炼炉上区域熔炼时能稳定地生长制备出尺寸规格为 (25 ~ 35) mm ×735 mm的大尺寸钼 - 铌合金单晶。而当原料棒直径超过 18 mm 或小于 11 mm 时,熔炼过程无法进行。

此外,原料棒的直线度也是很重要的一个参数。

(下转第 57 页)

能谱分析显示较小的白色颗粒为 Al_2O_3 , 较大的为块状 Ti_3Al , 黑色区域为 TiAl , Ti_3Al , Nb 和 NbAl_3 相构成的基体。随 Nb 含量的增加, 基体晶粒尺寸变小; 同时, Al_2O_3 偏聚区域逐渐连接成为空间网络, 网络中间包围的基体晶粒则逐渐变小。图 4 (d) ~ (f) 显示, 随 Nb 含量的增加, 基体晶粒和 Al_2O_3 颗粒均有所细化, 且分布逐渐均匀, 图 4 (e) 显示, 基体晶粒尺寸小于 $2\ \mu\text{m}$, Al_2O_3 颗粒小于 $1\ \mu\text{m}$ 。同时发现, 基体晶粒和 Al_2O_3 颗粒结合性较好, 未见较大的空隙, 只有很少量的气孔存在。

从图 4 (d) 材料的断口处可明显观测到颗粒脱落的痕迹, 估计此为材料的弱结合面, 但随着 Nb_2O_5 引入量的增加, 此现象却变得不明显。

由于块体的 Ti_3Al 为不稳定相结构, 对材料性能有较大的影响, 因此, 要提高材料的均匀性与力学性能, 还必须进行后期的热处理加工。

4 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的特征表现为, 细小 Al_2O_3 颗粒分布于双相基体 TiAl 和 Ti_3Al 中, 基体相平均晶粒在 $5\ \mu\text{m}$ 以下。

(2) Nb 掺杂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ 复合材料的产物由 TiAl , Ti_3Al , Al_2O_3 , Nb 和 NbAl_3 相构成, Al_2O_3 颗粒分布于基体交界处, 基体相难于分辨, 存在一定的团聚。

(3) Nb 元素的引入量的高低, 可调节产物中 TiAl 和 Ti_3Al 相对含量和显微特征, 随 Nb 含量的增

大, TiAl 相的含量逐渐减少, Ti_3Al 含量则逐渐增大; 同时, 基体晶粒和 Al_2O_3 颗粒均有所细化, 且分布逐渐均匀, 材料的均匀性得到改善。

参考文献

- 1 Perdrix F, Trichet M F et al Relationships between interstitial content, microstructure and mechanical properties in fully lamellar Ti - 48Al alloys with special reference to carbon. *Intermetallics*, 2002; (9): 807 ~ 815
- 2 谭毅, 李敬锋主编. 新材料概论. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 160
- 3 Su Yanqing, Guo Jingjie et al Composition control of a TiAl melt during the induction skull melting (ISM) process. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002; 334: 261 ~ 266
- 4 孔凡涛, 陈子勇等. 提高 TiAl 基金属室温塑性的方法. *稀有金属材料与工程*, 2003; 22 (32): 81 ~ 82
- 5 Mutoh Y, Zhu S J et al Effect of microstructure on fatigue crack growth in TiAl intermetallics at elevated temperature. *Materials Science and Engineering*, 2002; A323: 62 ~ 69
- 6 Bingchu Mei, Yoshinari Miyamoto Investigation of TiAl/Ti₃AlC composites prepared by spark plasma sintering. *Materials Chemistry and Physics*, 2002; 75: 291 ~ 295
- 7 Claussen N, Garcia D E et al Reaction sintering of alumina-aluminide alloys (3A). *J Mater Res*, 1996; 11 (11): 2 884 ~ 2 888
- 8 Schicker S, Garcia D E et al Reaction synthesized Al_2O_3 -based intermetallic. *Acta Mater*, 1998; 46 (7): 2 485 ~ 2 492

(编辑 吴坚)

(上接第 49 页)

采用小于 $1\ \text{mm/m}$ 直线度的原料棒有利于钼 - 钨合金单晶的稳定生长。

4 结论

高温真空烧结的钼 - 钨合金烧结条由于原料杂质元素如 C、O 等质量分数过高, 在区域熔炼时由于大量气体析出, 严重影响了熔区的稳定, 未能直接生长制备出单晶。经过两次电子束熔炼/热加工获得的 $(12 \sim 17)\ \text{mm}$ 原料棒 C 元素质量分数降为 $6.3 \times 10^{-3}\%$, O 元素质量分数降低了近 2 个数量级, 仅为 $1.4 \times 10^{-3}\%$, 能稳定地生长制备出 $31\ \text{mm} \times 735\ \text{mm}$ 的大尺寸钼 - 钨合金单晶。直径超过 $18\ \text{mm}$ 或小于 $11\ \text{mm}$ 原料棒在区域熔炼时未能获得钼 - 钨合金单晶。

参考文献

宇航材料工艺 2006 年 第 4 期

- 1 Zee R H, Xiao Z, Chin B A et al Processing of single crystals for high temperature applications. *Journals of Materials Processing Technology*, 2001; 113: 75 ~ 80
- 2 Globovsky V G, Semonov V N. Electron-beam floating zone melting of refractory metals and alloys: art and science. *International Journals of Refractory Metals & Hard Materials*, 1993 ~ 1994; 12: 295 ~ 301
- 3 佟世昌. 金属单晶的现状. *国外稀有金属*, 1991; (2): 39 ~ 43
- 4 戴永年. 真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 383 ~ 391
- 5 Malchev M B. 难熔金属和硬质合金的真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 179

(编辑 李洪泉)