

文章编号:1007-2861(2008)05-0537-04

BN 与 TiNi 系合金熔体的界面反应

张 蔷, 周 星, 刘宏葆, 朱 明, 康 迪,
王小康, 毛协民, 李重河

(上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 以高纯氮化硼(BN)作为坩埚材料,对其应用于 TiNi 系合金熔炼时的界面反应进行研究. 研究 BN 在不同温度下(1 450 °C, 1 520 °C),保持一定时间(90 s, 180 s, 270 s, 360 s)与 TiNi 系合金熔体的相互作用情况,得到了不同反应时间、反应温度下的界面层,并用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和电子探针显微分析(electron probe microanalysis, EPMA)对界面进行形貌、物相和成分的分析,对反应机理作了讨论. 研究表明,BN 与熔体作用的产物在试验条件下不与熔体继续反应,从而保护了熔体不受到进一步污染.

关键词: TiNi 合金熔体;氮化硼;界面反应;坩埚材料

中图分类号: TQ 175.75; TF 01 **文献标志码:** A

Interaction between Boron Nitride and the Melted TiNi Alloy

ZHANG Qiang, ZHOU Xing, LIU Hong-bao, ZHU Ming, KANG Di,
WANG Xiao-kang, MAO Xie-min, LI Chong-he

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Interaction between high-purity boron nitride (BN) and melted TiNi alloy was studied to determine if BN could be used as crucible material for melting TiNi alloy. A series of interface actions between them were performed for different melt temperatures (1 450 °C, 1 520 °C) and different holding times (90 s, 180 s, 270 s, 360 s). These interfaces were then investigated with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, and electron probe microanalysis. The results showed that TiNi melt was slightly contaminated due to the limited reaction between BN and Ti under the conditions.

Key words: TiNi melt; boron nitride; interfaces; crucibles and refractory

钛合金由于其高温下的化学活性,通常采用水冷铜坩埚熔炼,以避免耐火材料对熔液的污染.然而水冷铜坩埚的应用,由于能耗高、熔体过热度低、成分不均匀以及凝壳造成的钛料利用率低等,而大大提高了生产成本;同时也增加了水与高温熔液接触,进而发生爆炸的安全隐患.截止到 20 世纪末,美国

钛工业历史上至少有 50 份文件涉及到该类爆炸事件^[1].因此,长久以来很多国内外的研究人员不断探索寻找能够用于钛合金熔炼的坩埚材料.

近等原子比的 TiNi 合金(TiNi SMA)具有优异的形状记忆和超弹性性能、耐腐蚀性和生物相容性,是目前应用最广泛的形状记忆材料之一.由于其钛

收稿日期:2007-09-10 基金项目:上海市科委基金资助项目(04DZ52037)

通信作者:毛协民(1944 ~),男,教授,博士生导师,研究方向为材料科学与工程. E-mail: xmmao@staff.shu.edu.cn

组分相对比较低,熔点(1 310 ℃)较低,其化学活性较其他钛合金小,因此真空感应熔炼法被广泛应用于 TiNi 形状记忆合金(TiNi SMA)的熔炼^[2-3],坩埚材料多采用石墨、CaO 等^[3-5]. 由于合金中 Ti 在高温下活性仍很强,与坩埚发生一定的界面反应,因而普遍存在熔体增碳、增氧的问题,从而影响 TiNi 形状记忆合金的性能. 虽然通过工艺措施能够使碳、氧的含量控制在可以接受的范围内,但由于坩埚本身还具有其他致命的弱点,如石墨坩埚在熔体高过热时增碳十分严重, CaO 除容易水解外,耐火度也不高^[6],因此在钛合金的熔炼上并没有得到进一步的应用.

BN 是一种品质优秀的特种耐火材料,具有很强的耐腐蚀和耐高温性能,在特种冶金、真空蒸镀中得到应用. 20 世纪 80 ~ 90 年代有人发现热解 BN 在工业纯钛的熔炼中表现良好^[7],其中除了由于热解 BN 比其他压制烧结的耐火材料具有更高的致密度外,主要归因于 BN 本身的化学稳定性,但该工作只进行了初步探索. 近年来国内外关于 BN 与 Ti 界面反应的研究都是高温固相下或采用等离子喷涂等手段进行^[9-11],熔融状态下钛及钛合金与 BN 的界面反应未见报道, BN 作为坩埚材料应用于钛合金的熔炼情况始终未有定论. 同时随着 BN 的制造技术水平不断提高,热压 BN 也能达到比较高的致密度和强度. 本工作以热压 BN 作为坩埚材料,对其应用于 TiNi 系合金熔炼时的界面反应进行研究,对其作为现有熔炼钛合金坩埚材料的替代材料的可行性进行讨论,以期获得一些规律性认识.

1 试验过程

1.1 探索性试验

为使 BN 达到更高的致密度或强度,通常加入适量烧结助剂,如 B_2O_3 , ZrO_2 , CaO, Al_2O_3 等,因此从不同种类的 BN 中选出一种作为研究对象是试验的第一步. 本试验采用热压高纯 BN、热压添加 CaO 的 BN、热压添加 ZrO_2 的 BN. 将这 3 种 BN 机加工成小坩埚,在真空炉中熔炼 5 g Ti6Al4V 合金,试验结果如图 1 所示.

从图 1 中可以看出,高纯 BN 与熔融钛液接触时表现出良好的不润湿性,而添加了即使是 CaO, ZrO_2 这些通常被认为与高温钛相对稳定的氧化物的 BN,与高纯 BN 相比差别也较大. 耐火材料与熔融金属之间的润湿性是它们之间反应程度的一个反

映^[8],通过探索性试验,我们确定了高纯 BN 作为进一步系统研究的对象.

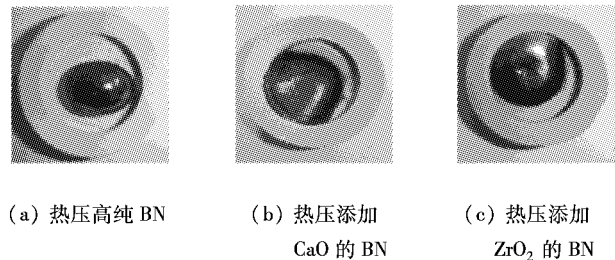


图 1 不同 BN 坩埚熔炼钛合金 TC4 的实物照

Fig. 1 Photographs of TC4 melted in different types of BN crucible

1.2 界面反应试验

界面通过采用将 BN 棒浸入熔融 TiNi 液中保持一定时间后直接提出的方法获得. 试验采用的 BN 试棒为机加工而成的长 120 mm、横截面为 5 mm × 6 mm 的长方体棒状热压高纯 BN;采用的 TiNi 合金为近等原子比的形状记忆合金,名义成分为 Ti-50% Ni,经过切割、酸洗、水洗、无水乙醇清洗、烘干待用. 为尽量减少界面分析时的干扰因素,采用内径 $\Phi 60$ mm、内高 80 mm 的 CaO 坩埚作为盛金属液的容器熔化 TiNi 合金.

将 TiNi 合金在 81.06 kPa 的高纯氩气保护下熔化至一定温度,保持 2 ~ 3 min,待熔池温度、成分达到均匀,通过炉内专门的机械装置将 1 组共 4 根 BN 试棒同时浸入熔池. 每经过 90 s 提出 1 根试棒,待全部提出后,将熔液浇注入石墨铸型内,停止加热. 试验过程中温度由红外双色测温仪(RAYMR1SBSF)全程记录.

在 TiNi 熔液中浸泡过的 BN 棒表面形成一层略带金属色泽的反应层,通过断面 SEM 观察了反应层的形貌,并用 XRD 对该层反应物进行了物相分析. 提出的过程中在 BN 棒的下端挂着少量熔液,将这层包含了反应层和部分金属的薄层,在凝固后剥落下来,用环氧树脂冷镶后磨平抛光,对样品的横截面进行电子探针微区成分分析.

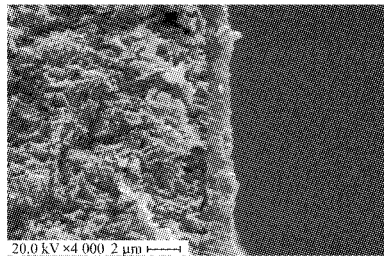
2 试验结果及分析

2.1 扫描电镜、X 射线衍射分析

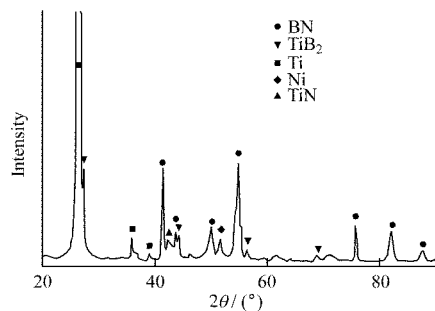
图 2 和图 3 分别为浸入时间为 180 s, 360 s, 熔体温度为 1 520 ℃ 的试棒的断面二次电子图像和表面 X 射线衍射分析结果.

图 2(a) 的左侧和图 3(a) 的右侧均为片状结构

的六方 BN. 从图中可以看出,断面的形貌差别不大,界面层比较均匀,厚度约 $1 \sim 2 \mu\text{m}$. 经 XRD 分析,该层主要由 Ti 与 B,N 的化合物以及少量金属组成,并未发现 Ti 与 Ni 的金属间化合物相(如 TiNi, Ti_3Ni 等). XRD 分析结果表明,新产生的相只有 Ti 的氮化物和硼化物, Ni 并没有与 BN 发生反应. 这说明高温下 Ti 的反应活性远高于 Ni 的反应活性.



(a) 扫描电镜照片



(b) XRD 分析图谱

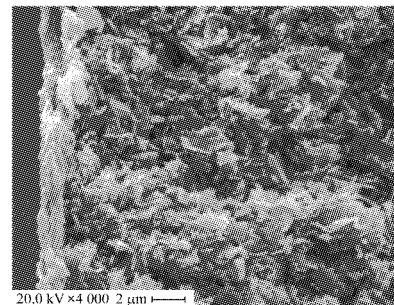
图2 浸入时间为 180 s 时, BN 棒外壳层的扫描电镜照片和 XRD 分析图谱(熔体温度为 $1520\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 2 SEM micrograph of the cross-section and XRD pattern taken from the surface of BN sample (180 s, $1520\text{ }^\circ\text{C}$)

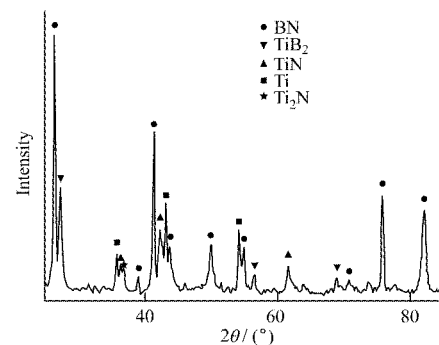
通过比较还可以看出,反应 180 s(图 2(b))时,试样的反应层除了有 Ti 相以外,也发现了 Ni 相. 而在同等条件下继续反应,达到 360 s(图 3(b)),试样的反应层中没有或只有很少量的 Ni 相. 这是由于随着反应时间的延长,反应产物不断地增加,在这些固体生成物间残留的 TiNi 熔体逐渐减少,加上反应导致的 Ti 原子趋向反应界面富集, Ni 原子则被相应地排出界面区域而向熔体中富集,从而造成了两试样 XRD 分析结果中出现的差异. 这种 Ti, Ni 分布不均匀现象在下面的电子探针分析中也得到了证实.

另外我们还注意到, Ti 与 B, N 元素的化合物主要是 TiB_2 , TiN. 与文献[9]中 Ti 与 BN 固相反应不同,我们的试验产物中并没有 TiB, 仅发现 TiB_2 相. 也就是说,在本次试验条件下(熔池温度始终控制

在 $(1520 \pm 10)\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内), TiB_2 相对于钛熔液应该是稳定的, 没有其他钛的硼化物出现. 这是因为 TiB_2 相只有在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时才有可能与钛熔体反应, 生成 TiB 相^[12]. 这样, 由于生成物 TiB_2 不继续与熔池作用, 从而在 BN 与熔体之间起到了阻挡的作用, Ti 原子与 BN 直接接触的几率大大降低, 反应进行的速度也大大降低, 从而有效地保护了熔体免受进一步污染.



(a) 扫描电镜照片



(b) XRD 分析图谱

图3 浸入时间为 360 s 时, BN 棒外壳层的扫描电镜照片和 XRD 分析图谱(熔体温度为 $1520\text{ }^\circ\text{C}$)

Fig. 3 SEM micrograph of the cross-section and XRD pattern taken from the surface of BN sample (360 s, $1520\text{ }^\circ\text{C}$)

界面反应中 Ti_2N 的存在(图 3(b)), 说明界面反应产物 TiN 在试验条件下表现出一定的不稳定性, TiN 进一步与熔池发生作用, 生成 Ti_2N 相. 但是, TiN 与熔体之间的连锁反应中 TiN 的生成, 就成为了反应的控制环节, 也对熔体的进一步污染起了限制作用.

2.2 电子探针分析

为进一步分析界面区域的 BN 与钛熔体相互作用情况, 将涂挂在 BN 试棒上凝固后的薄壳剥落下来, 进行了电子探针的微区分析. 图 4 为浸入时间为 270 s, 熔体温度为 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 的试样(该薄壳包括界面

反应层及部分金属,其BN侧基本都已去除)的电子探针元素线分布和二次电子像(图像中左侧为镶嵌样品的环氧树脂,不是BN)。

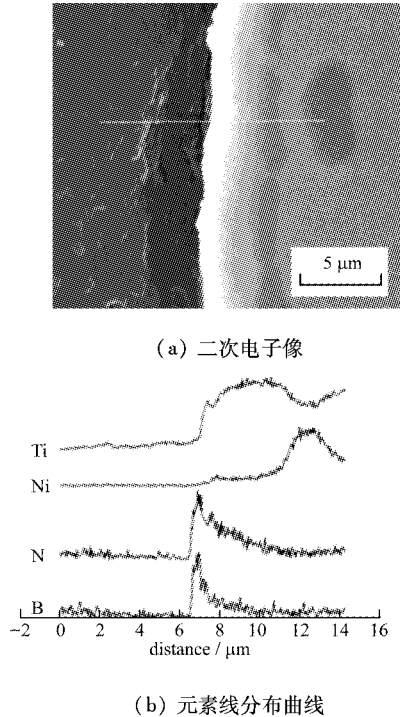


图4 BN/钛熔体反应壳层二次电子像和元素线分布曲线(浸泡时间为270 s,熔体温度为1450℃)

Fig.4 SEM micrograph of BN/TiNi reaction zone and the corresponding EPMA profiles of Ti, Ni, N, B (270 s, 1450℃)

从试样上剥落下来的壳层主要由两部分组成:一部分为界面层,主要由Ti的硼化物、氮化物和部分金属组成;其余部分主要是界面层附近的金属连同试样棒一起提出得到的。从图4可以看出,B,N元素主要富集在界面附近4 μm的区域内,并且其含量随离开界面距离的增加呈递减的趋势,离开该区域进入熔体后,B,N含量都趋于零。同时可以看到,高活性的Ti更倾向于在界面附近富集。也就是说,在界面层参与反应的主要是Ti元素,Ni几乎不参与反应。

3 结论

(1) BN与熔融TiNi合金之间界面反应的产物主要是Ti的硼化物和氮化物,包括TiB₂, TiN, Ti₂N。这些生成物中TiB₂与熔体在1520℃以下不再继续反应,而逐渐在反应层中聚集,在BN与钛液之间起到了阻挡BN与钛液的直接反应的作用,从而有效地保护熔体免受进一步污染。

(2) B,N元素在界面层的分布呈递减的趋势,离开界面4 μm左右熔体中B,N的含量趋近于零。

(3) 在界面层参与作用的主要是Ti原子,Ni原子几乎不参与反应。随着反应时间的延长,Ti与BN的反应产物不断增加,在这些固体生成物间残留的TiNi熔体逐渐减少。并且反应导致Ti原子趋向界面富集,Ni原子则被相应地排出界面区域而向熔体中富集,造成了Ti,Ni原子在BN与熔体界面附近区域浓度分布的不均匀。

参考文献:

- [1] 张清. 钛工业50年安全回顾[J]. 钛工业进展, 2001(3):25-27.
- [2] FRENZEL J, ZHANG Z, NEUKING K, et al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 85(1/2):214-223.
- [3] ZHANG Z H, FRENZEL J. On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys [J]. Acta Materialia, 2005, 53(14):3971-3985.
- [4] SADRNEZHAAD S K, RAZ S B. Interaction between refractory crucible materials and the melted NiTi shape-memory alloy [J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2005, 36(3):395-403.
- [5] 牛建平,付勤胜. 采用CaO精炼获得高纯金属及合金的进展[J]. 沈阳大学学报, 2001, 13(2):15-17.
- [6] 吴荣华. 日本钛的熔炼和精密铸造方法的进展[J]. 国外稀有金属动态, 1991(12):2-3.
- [7] 赵凤鸣,姚世义,文杰. 热解氮化硼坩埚在特种熔炼上的应用[J]. 稀有金属, 1993(2):74-76.
- [8] BERTHOLD C, WEBER C, THOMPSON W M, et al. Ceramic crucible for melting Titanium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1975, 40:363-373.
- [9] FARAN E. Experimental study of the reaction zone at boron nitride ceramic-Ti metal interface [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A288:66-74.
- [10] FARAN E, GOTMAN I. Coating of BN via solid state reaction with Ti powder [J]. Materials Letters, 2000, 43:192-196.
- [11] JUNG D H, KIM H. Deposition of Ti-B-N films IPC assisted sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2003(174/175):638-642.
- [12] GARFINKLE M, DAVIS H M. Reaction of liquid titanium with some refractory compounds [J]. Transactions of the ASM, 1965, 58:520-530.

(编辑:刘志强)