

# Si-Zr-B 复合非催化形核涂层壳型的制备 \*

刘 峰<sup>1</sup> 郭学锋<sup>1,2</sup> 杨根仓<sup>1</sup>

(1. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 2. 西安交通大学)

**摘 要** 先采用熔模铸造中的制壳工艺, 在壳型内壁制备了 Si-Zr-B 基底涂层 Z, 然后利用溶胶凝胶原理, 经浸涂-分级热处理以及 850 ℃ 玻璃化热处理后, 在 Z 表面制备了七层与 Z 同成分的 Si-Zr-B 玻璃薄膜涂层。XRD 和 SEM 分析结果表明,  $H_3BO_3$  的加入起抑制 Si-Zr-B 涂层析晶及对涂层表面裂纹的高温自愈合作用。因此, 将 Z-R 壳型置于 1500 ℃ 保温 30min 后, 涂层的析晶量仅为 1%~3%, 其结构在高温下具有很强的稳定性。过冷实验结果表明, DD3 单晶高温合金可以在该涂层壳型内获得 140K 过冷度, 证明 Si-Zr-B 涂层具有良好的非催化形核惰性。

**关键词** 溶胶-凝胶法 DD3 单晶高温合金 涂层 非催化形核惰性

**分类号** TG241

**文章编号** 1005-3093(2000)06-0599-05

## PREPARATION OF Si-Zr-B NON-CATALYTIC NUCLEATION COMPOUND COATING MOLD

LIU Feng<sup>1\*\*</sup> GUO Xuefeng<sup>1,2</sup> YANG Gencang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072 2. School of Mechanical Engineering of Xi'an Jiaotong University)

**ABSTRACT** Employing  $SiO_2$  glassdust and  $ZrO_2$  powder as refractory material,  $SiO_2$ - $ZrO_2$  sol as binder and  $H_3BO_3$  as softening agent, a Si-Zr-B substrate layer Z was prepared on the inner surface of the mold by adopting investment casting technique. Then seven layers of Si-Zr-B thin film coating, which has the same formula as Z, was compounded with the substrate layer Z step by step by using sol-gel processing. After glassing treatment at 850 ℃ for 60 min, this thin film transformed into glass coating R. After the Z-R coating mold was treated at temperature of 1500 ℃ for 30 min, the amount of crystallite is about 1%~3%. This result demonstrates that the addition of  $H_3BO_3$  can inhibit the crystallization of Si-Zr-B(Z-R) coating seriously. The undercooling experiment showed that high undercooling of DD3 single crystal superalloy, 140K, was achieved in this coating mold. So it is concluded that the Si-Zr-B (Z-R) coating has ideal high temperature structure stability and non-catalytic nucleation property.

\* 国家自然科学基金 59871041 及航空科学基金 98H53093 资助项目。

1999 年 12 月 21 日收到初稿; 2000 年 4 月 3 日收到修改稿。

本文联系人: 刘 峰, 博士, 西安市 710072, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室

\*\* To whom correspondence should be addressed

**KEY WORDS** sol-gel processing, DD3 single crystal superalloy, coating, non-catalytic nucleation

用深过冷快速定向凝固可获得定向枝晶和单晶<sup>[1,2]</sup>, 引起了凝聚态物理和材料界的重视. 实验是在悬浮熔炼装置或高纯石英坩埚中进行<sup>[3]</sup>. 欲制备块体快凝材料, 只有将获得深过冷的合金熔体浇入具有非催化形核涂层的壳型中, 使熔体过冷度完全或部分保留, 才能实现快速凝固. 研究表明<sup>[4]</sup>, 如在高温下涂层为稳定玻璃体或很少析晶, 熔体在涂层中可以获得深过冷. 本文报道利用熔模铸造技术及溶胶凝胶原理制备  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (Si-Zr-B) 复合非催化形核涂层壳型的研究结果.

## 1 实 验 方 法

### 1.1 基体涂层

基体涂层 Z 的原材料由粉料、粘结剂和软化剂组成. 粉料由粒度小于  $88\mu\text{m}$ 、 $\text{SiO}_2$  的含量大于 99.8%(质量分数) 的石英玻璃粉和化学纯晶态  $\text{ZrO}_2$  粉组成; 粘结剂为分析纯  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、去离子  $\text{H}_2\text{O}$ 、分析纯  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  按 4 : 3 : 0.11 : 1 的摩尔比配制的前驱液在  $35\text{ }^\circ\text{C}$  水解-聚合反应 180min 后形成的  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  溶胶; 软化剂为分析纯  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . 采用熔模铸造中的制壳工艺, 在壳型内壁制备 Si-Zr-B 基底涂层 Z, 并在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  玻璃化处理 1h.

### 1.2 薄膜涂层

在  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  溶胶中加入  $\text{H}_3\text{BO}_3$ (为溶胶中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  质量的 3%) 水溶液, 形成  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (Si-Zr-B) 溶胶. 将 Si-Zr-B 溶胶倒入内壁结有 Z 基底涂层的壳型内停留 8~12s, 倒出残胶, 于 Z 表面形成凝胶薄膜 R. 将 Z-R 涂层壳型在室温下干燥 24h 后, 以  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度使其从室温升至  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 1h, 然后以  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度从  $45\text{ }^\circ\text{C}$  升至  $500\text{ }^\circ\text{C}$  保温 30min, 然后随炉冷却. 以上分级热处理过程重复 7 次以使 Si-Zr-B(R) 薄膜涂层达到适宜厚度. 最后, 将 Z-R 涂层壳型于  $850\text{ }^\circ\text{C}$  玻璃化热处理 1h, 形成 Si-Zr-B 复合玻璃涂层. 在制备 R 薄膜涂层的同时, 制备 Si-Zr-B 干凝胶试样, 在室温下干燥 24h 后, 进行与上述相同的分级热处理工序, 然后分别在  $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1500\text{ }^\circ\text{C}$  保温 30min 以便 DTA 及 XRD 分析.

### 1.3 Z-R 涂层壳型中的过冷实验

实验用 DD3 高温合金单晶的成分列于表 1. 先将合金试样表面机械打磨和化学腐蚀去除氧化皮, 然后放入经清理和烘干的 Si-Zr-B(Z-R) 涂层壳型中, 覆盖一层约 5mm 厚的净化剂颗粒, 最后对实验环境进行密闭、抽真空、以及返充氩气 (纯度 99.999%). 实验过程中, 试样经凝固-重熔-过热循环处理以获得深过冷, 冷却曲线由经标准铂-铑热电偶标定的红外温度计测量, 响应时间为 1ms, 测量精度为  $\pm 5\text{K}$ .

表 1 DD3 单晶高温合金的成分<sup>[5]</sup>

Table 1 Composition  $x$  (mass fraction) of the DD3 single crystal superalloy<sup>[5]</sup>

Element	Cr	Mo	Al	Ti	Co	W	Ni
$x/\%$	9.5	3.8	5.9	2.2	5	5.2	Balance

### 1.4 测试方法

溶胶粘度用奥氏粘度计测量. 涂层热处理过程中发生的相转变和热化学反应由 DTA/TGA 监测; 涂层微观结构由 X 射线衍射分析 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 确定. 过冷实验中获得的金相试样经  $(\text{FeCl}_3 + \text{HCl})$  水溶液腐蚀, 于 Neophot-1 光学显微镜下观察组织微观结构.

## 2 结 果 与 讨 论

图 1 表明, 在 100%RH(室内湿度)、35 °C 环境条件下, 在 Si-Zr-B 溶胶进行水解-缩聚反应的初期, 溶胶先驱物溶液体系粘度增加很小, 在 60min 内仅增加 15% 左右; 200min 后体系粘度急剧增大, 并在 360min 完全凝胶化. 这正是溶胶-凝胶过程的反映, 即溶胶中醇盐离子发生水解、缩聚、胶核形成并逐步长大和网络化的过程<sup>[6]</sup>. 利用这一规律, 可以准确把握将 Si-Zr-B 溶胶倾倒入结有基底涂层 Z 的壳型中的时机.

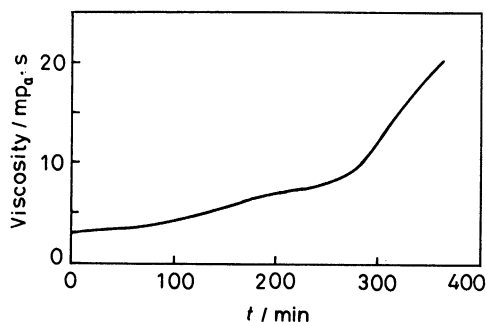


图 1 Si-Zr-B 溶胶的粘度变化曲线

Fig.1 Viscosity-time curve of Si - Zr - B sol

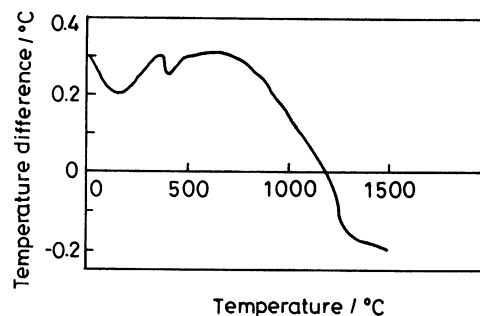


图 2 Si-Zr-B 凝胶的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curve of Si-Zr-B gel

图 2 和图 3 表明, 在 100~150 °C 范围内, DTA 曲线中突出的吸热峰是由于物理吸附水的解附, 而在 200~300 °C 范围内的吸热峰是由于乙氧基团的碳化. 碳化物的分解导致 300~400 °C 内的放热峰. 由于四方  $t\text{-ZrO}_2$  的析晶和  $t\text{-ZrO}_2$  向单斜  $m\text{-ZrO}_2$  相的转变是固态扩散控制的复杂而缓慢的过程, 而且析晶量极少, 故 DTA 结果未能将此显示出. 在 TGA 曲线中于 100~250 °C

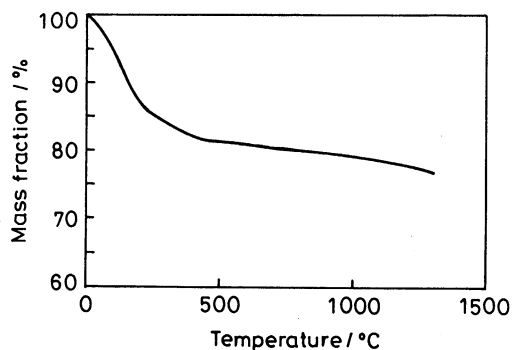


图 3 Si-Zr-B 凝胶的 TGA 曲线

Fig.3 TGA curve of Si-Zr-B gel

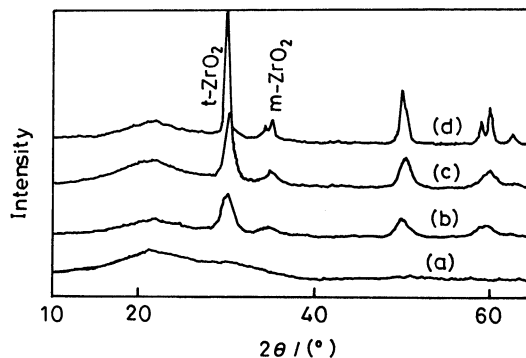


图 4 Si-Zr-B 凝胶的 XRD 图谱

Fig.4 XRD results of Si-Zr-B gel obtained by heating at 950 °C (a), 1100 °C (b), 1350 °C (c) and 1500 °C (d) for 30min

出现的大质量损失是由于大量水及有机物质的挥发与分解.

从图 4 可以看出, 在从室温到 850 ℃ 范围内, 凝胶试样保持稳定非晶态. 在 950 ℃ 保温 30min 后, 亚稳  $t\text{-ZrO}_2$  开始析出, 但析晶量少. 随热处理温度的提高,  $m\text{-ZrO}_2$  于 1350 ℃ 以后逐步析出 (表 2).

表 2 涂层于不同温度下的析晶量

Table 2 Amount (volume fraction) of crystallite of Si-Zr-B coating at different temperature

Temperature	$\leq 850\text{ }^{\circ}\text{C}$	950 ℃	1100 ℃	1350 ℃	1500 ℃
Crystallite	Amorphous	( $t\text{-ZrO}_2$ )	( $t\text{-ZrO}_2$ )	( $t\text{-ZrO}_2$ )m	( $t\text{-ZrO}_2$ )1%~3%
amount/%		t	w	( $m\text{-ZrO}_2$ )t	( $m\text{-ZrO}_2$ )w

Note: t=trace; w=weak; m=medium (<1%).

通常在纯晶态  $\text{ZrO}_2$  中,  $t\text{-ZrO}_2$  向  $m\text{-ZrO}_2$  转变的温度范围为 600~1000 ℃<sup>[7]</sup>, 但在本实验中没有观察到此现象, 即该转变温度被滞后了. 由于  $\text{ZrO}_2$  颗粒均匀分散在无定形  $\text{SiO}_2$  中, 并完全被  $\text{SiO}_2$  分开并包拢, 即  $\text{SiO}_2$  的这种屏蔽效应, 抑制了  $t\text{-ZrO}_2$  颗粒的长大, 使得颗粒小于向  $m\text{-ZrO}_2$  转变所必须的临界尺寸<sup>[8]</sup>. 而且,  $t\text{-m}$  转变是由固相扩散机制控制, 使  $t\text{-ZrO}_2$  晶粒的生长与粗化过程非常缓慢. 在高温下的  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  凝胶, 四方  $t\text{-ZrO}_2$  约在 900 ℃ 析出, 方石英从 1350 ℃ 开始析出, 而在 1400 ℃ 以上保温 30min 后, 总析晶量达 50%(体积分数)以上<sup>[9~11]</sup>. 本文的 Si-Zr-B 凝胶于 1500 ℃ 保温 30min 后, 其析晶量仅有 1%~3%(表 2). 由图 5 可见, 由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的加入, 通过  $[\text{BO}_4]^-$  四面体的形成不仅使 Si-O-Si 网络中断开的键重新连接起来, 而且使由于  $\text{Zr}^{4+}$  离子的加入而引起的断网和积聚作用削弱, 大大降低了涂层析晶倾向<sup>[12]</sup>. 实验中还发现, 在制备基底涂层 Z 时,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的加入可以使 Z 涂层在高温下通过局域的粘滞性流动, 使原有和新产生的裂纹发生自动愈合, 可形成表面完整的玻璃态或极少量晶态涂层. 当利用溶胶凝胶法在 Z 涂层表面浸涂 7 层相同成分的玻璃薄膜涂层 R 后, 整个 Z-R 涂层的粗糙度得到改善, 成为优良的非催化形核涂层. 如图 6 所示, DD3 单晶高温合金在 Si-Zr-B(Z-R)

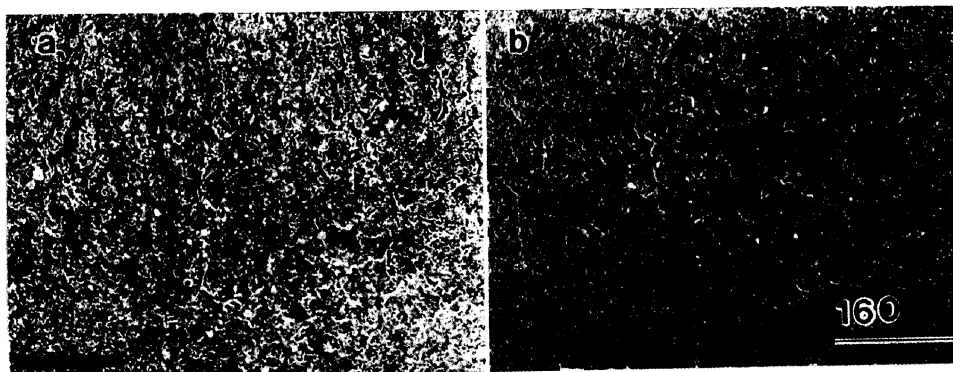


图 5 Si-Zr-B 涂层玻璃化处理后的 SEM 照片 (a)850 ℃, 1h; (b)1500 ℃, 30min

Fig.5 SEM microscopy of the Si-Zr-B coating obtained by glassing treatment at 850 ℃ for 1h (a) and at 1500 ℃ for 30min (b)

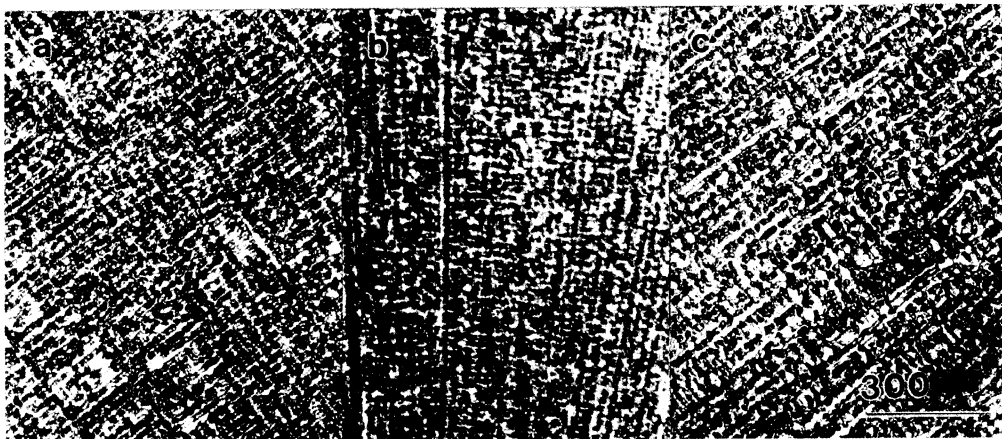


图 6 DD3 高温合金单晶在 Si-Zr-B 涂层壳型内过冷度为 100K(a), 120K (b), 140K(c) 时的枝晶组织

Fig.6 Dendrite structure of DD3 single crystal superalloy obtained in the Si-Zr-B coating mold at undercoolings of 100K (a), 120K (b) and 140K (c)

涂层型壳内获得最大过冷度 140K, 证明在本文的条件下, Si-Zr-B 涂层对 DD3 单晶高温合金具有良好的非催化形核惰性.

### 3 结 论

Si-Zr-B(Z-R) 涂层具有很强的高温结构稳定性, 对 DD3 高温合金单晶获得深过冷具有非催化形核惰性.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的加入可抑制  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  涂层析晶并对涂层表面裂纹有高温自愈合作用.

### 参 考 文 献

- 1 李金富, 吕衣礼, 杨根仓, 自然科学进展, **7**(6), 736(1997)
- 2 F.Gartner, A.F.Norman, A.L.Greer, Acta.Mater., **45**(1), 51(1997)
- 3 郭学锋, 吕衣礼, 杨根仓, 材料研究学报, **12**(6), 598(1998)
- 4 郭学锋, 单相合金深过冷凝固演化及其在涂层中的组织选择, 博士学位论文, 西北工业大学 (1999)
- 5 杜 伟, 单晶高温合金的高梯度定向凝固, 博士学位论文, 西北工业大学 (1998)
- 6 H.Schmidt, H.Scholze, A.Kalser, J Non-Cryst.Solids, **63**, 1(1984)
- 7 M.Ocana, V.Fornes, C.J.Serna, Ceram.Int., **18**, 99(1992)
- 8 P.Tartaji, P.Tartaj, C.J.Serna, J.S.Moya, J.Mater.Sci., **29**(23), 6533(1994)
- 9 V.S.Nagarajan, K.J.Rao, J.Mater.Sci., **24**, 2140(1989)
- 10 T.J.Ioth, Crystal Growth, **125**(2), 223(1992)
- 11 I.M.Low, R.Mcpherson, J.Mater.Sci., **24**, 1652(1989)
- 12 干福熹, 现代玻璃科学技术 (北京, 科学出版社, 1982)p.44