

文章编号: 1000-6893(2001) 04-0321-05

Si-Zr-B 涂层结构稳定性及对 DD3 单晶高温合金深过冷的非催化形核惰性

刘 峰, 杨根仓, 郭学锋

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

STRUCTURE STABILITY AND NUCLEATION INHIBITION ON THE UNDER-COOLED DD3 SINGLE CRYSTAL SUPERALLOY MELT OF THE Si-Zr-B COATING

LIU Feng, YANG Gen-cang, GUO Xue-feng

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘 要: 以 SiO₂ 玻璃粉、分析纯 ZrO₂ 粉为粉料, 分析纯 C₂H₅OH, ZrOCl₂ · 8H₂O, 去离子 H₂O 与分析纯 Si(OC₂H₅)₄ 按 4 0.11 3 1 的摩尔比 配制的前驱液经 35 ℃, 180min 水解-聚合反应后形成的 SiO₂-ZrO₂ 溶胶为粘结剂, H₃BO₃ 为软化剂, 用熔模制壳技术在壳型内壁制备了 Si-Zr-B 基底涂层。利用溶胶-凝胶原理, 以 SiO₂-ZrO₂ 溶胶中加入 H₃BO₃ 形成的 SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ 溶胶为原料, 经浸涂-分级热处理和 800 ℃ 玻璃化热处理后, 在基底涂层表面制备了适宜厚度的同成分玻璃薄膜涂层。将涂层在 1500 ℃ 保温 30min 后, XRD 结果表明, 涂层的析晶量仅为 1% ~ 3%, 具有很高的高温结构稳定性。过冷实验表明, DD3 单晶高温合金可在该 Si-Zr-B 涂层壳型内获得最大 140K 过冷度, 完全可以实现深过冷快速凝固, 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; 形核惰性

中图分类号: V252; TG132.3+2 文献标识码: A

Abstract: Using the mixture of SiO₂ glassdust and ZrO₂ powder as refractory material, SiO₂-ZrO₂ sol as binder and H₃BO₃ as softening agent, a substrate layer was prepared on the inner surface of the mold by adopting shell-molding technique, where the SiO₂-ZrO₂ sol was the product of the hydrolyzing-condensation reaction at 35 ℃ for 180 min in the precursor solution with the mole ratio of 3H₂O, 4C₂H₅OH, 0.11 ZrOCl₂ · 8H₂O and 1 Si(OC₂H₅)₄, respectively. Then adopting sol-gel processing, proper layers of SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ thin film with the same composition as the substrate layer was compounded with the substrate layer step by step. After dipping-class heat treatment and glassing treatment at 800 ℃ for 60 min, this film transformed into the SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ glass coating. Furthermore, after holding the coating at a temperature of 1500 ℃ for 30 min, the amount of crystalline is about 1% ~ 3% (vol%). Finally, an undercooling experiment showed that high undercooling of DD3 single crystal superalloy up to 140K was achieved in this coating mold. Based on the classical nucleation theory, the wetting angle corresponding to the largest undercooling achieved in the inhibitive coatings, θ , was calculated. It is found that they are far less than the measured one between coating and alloy melt. This phenomenon further proves that not only the SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ coating has good high-temperature structure stability, but also it is an ideal inhibitive nucleation coatings for DD3 single crystal superalloy melt.

Key words: DD3 single crystal superalloy; undercooling, coating; nucleation inhibition

同传统快速凝固相比, 深过冷快速凝固具有不受熔体体积限制的优点。通过该方法可以获得大体积快凝材料或超细柱晶和定向单晶。欲将该技术推广至工程应用, 首先要尽可能地去除或钝化熔体中的异质核心而使其获得深过冷; 其次, 同

熔体接触的铸型无异质形核作用从而避免了过冷状态的破坏或形核前过冷度的降低。迄今为止, 通过熔体净化以获得深过冷的研究已非常广泛^[1-3]。但大多数深过冷研究还只能在高纯石英坩埚或悬浮熔炼装置内进行, 这就大大限制了深过冷快速凝固技术的发展与应用。可见, 寻找一种方便而有效的消除铸型异质形核作用的涂层是当务之急。近期研究表明^[4], 只有在高温下, 涂层为稳定玻璃体或极少量析晶时, 才能在铸型中实现

收稿日期: 2000-04-21; 修订日期: 2000-08-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59871041)及航空科学基金 98H53093 资助项目

文章网址: <http://www.hkxb.net.cn/hkxb/2001/04/0321/>

大体积合金熔体的深过冷快速凝固。本文报导了利用熔模制壳技术和溶胶凝胶原理制备 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (Si-Zr-B) 惰性形核复合涂层壳型的具体方法,分析了涂层的高温稳定性,通过 DD3 单晶高温合金于涂层中的过冷试验,分析了 Si-Zr-B 涂层的惰性形核作用和工业化应用前景。

1 实验方法

1.1 基底涂层

基底涂层的原材料由粉料、粘结剂和软化剂组成。粉料由石英玻璃粉(粒度小于 $88\mu\text{m}$, SiO_2 (质量百分数,大于 99.8%) 和分析纯 ZrO_2 粉的混合物组成;粘结剂为分析纯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 与 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 去离子 H_2O 与 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 按 4 : 0.11 : 3 : 1 的摩尔比配制的前驱液经 35 $^\circ\text{C}$, 180min 水解-聚合反应形成的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶;软化剂为分析纯 H_3BO_3 。采用熔模制壳工艺,在壳型内壁制备了 Si-Zr-B 基底涂层,并在 800 $^\circ\text{C}$ 玻璃化处理 1h。

1.2 薄膜涂层

在 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 溶胶中加入 H_3BO_3 (其中 B_2O_3 含量占溶胶中 SiO_2 与 ZrO_2 质量之和的 3%) 水溶液,形成与基底涂层同成分的 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (Si-Zr-B) 溶胶。将 Si-Zr-B 溶胶注入内壁结有基底涂层的壳型内停留 8~12s 后,倒出残胶,于基底涂层表面形成凝胶膜,之后进行分级热处理^[4]。将该程序重复若干次以使薄膜涂层达到适当厚度,最后在 800 $^\circ\text{C}$ 玻璃化处理 1h 后形成 Si-Zr-B 复合玻璃薄膜涂层。在制备薄膜涂层的同时,制备相同成分的 Si-Zr-B 干凝胶试样,室温干燥 24h 后,进行与上述相同的分级热处理工艺,然后分别在 950 $^\circ\text{C}$, 1100 $^\circ\text{C}$, 1350 $^\circ\text{C}$, 1500 $^\circ\text{C}$ 保温 30min 后进行 DTA/TGA 及 XRD 分析。

1.3 Si-Zr-B 涂层中的过冷实验

本实验选用 DD3 单晶高温合金,其基本成分(质量百分数)为^[5]: 9.5Cr, 3.8Mo, 5.9Al, 2.2Ti, 5Co, 5.2W, Ni 余量。实验前,先将合金试样表面经机械打磨和化学腐蚀去除杂质及氧化皮。然后,将合金直接放入经清理和烘干的涂层壳型中,并且覆盖一层约 5mm 厚的净化剂颗粒。随后对实验环境进行密闭、抽真空、以及返充氩气(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 $\pm 5\text{K}$ 。

1.4 测试方法

Si-Zr-B 凝胶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 实验结果

2.1 Si-Zr-B 凝胶玻璃的结构稳定性

通过在连续升温过程中煅烧水合锆盐与 Si-Zr-B 凝胶,表明四方 $t\text{-ZrO}_2$ 在有无 SiO_2 基体阻碍析晶作用存在的情况下,具有不同的稳定性。图 1 表明在锆盐样品中,当煅烧温度在 555~775 $^\circ\text{C}$ 时, $t\text{-ZrO}_2$ 量突然降低,并且于 1350 $^\circ\text{C}$ 时,仅剩余 5%。而在 Si-Zr-B 凝胶中, $t\text{-ZrO}_2$ 量直到 1350 $^\circ\text{C}$ 几乎仍是 100%。图 2 给出了在 Si-Zr-B 凝胶中, $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒尺寸随温度的变化。可见, $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒在 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 基体中的长大速度相当缓慢。

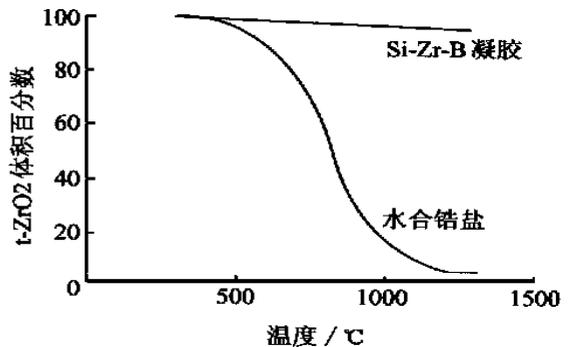


图 1 水合锆盐同 Si-Zr-B 凝胶中 $t\text{-ZrO}_2$ 量随温度的变化关系

Fig. 1 Variation of the amount of tetragonal ZrO_2 present in hydrated zirconium salt and prepared Si-Zr-B gel as a function of temperature

2.2 Si-Zr-B 凝胶的析晶特征

为了进一步探讨 Si-Zr-B 凝胶分解过程中的热化学反应和涂层的析晶过程,实验中对 Si-Zr-B 凝胶进行了 DTA/TGA 分析,结果如图 3 所示。从中可知,在 100~150 $^\circ\text{C}$, DTA 曲线中存在的突出的吸热峰是由于物理吸附水的解附,而在 200~300 $^\circ\text{C}$ 的吸热峰是由于乙氧基团的碳化。碳化物的分解导致 300~400 $^\circ\text{C}$ 内的放热峰。由于四方 $t\text{-ZrO}_2$

ZrO₂ 的析晶和 t-ZrO₂ 向单斜(monoclinic) m-

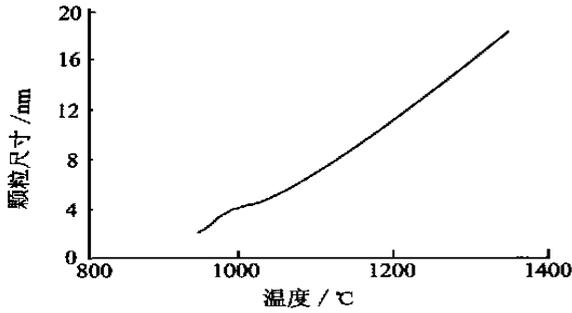


图 2 亚稳 t-ZrO₂ 颗粒在 Si-B 基体中的生长

Fig. 2 Growth of metastable t-ZrO₂ particles in silica-boron matrix

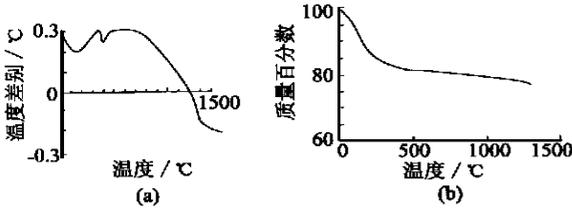


图 3 Si-Zr-B 凝曲线

(a)DTA; (b)TGA

Fig. 3 curves of Si-Zr-B gel

(a)DTA; (b)TGA

ZrO₂ 相的转变是一个复杂而缓慢的过程,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 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。图 4 所示为不同温度热处理下 Si-Zr-B 凝胶试样的 XRD 曲线,即它表征了与基底涂层结合以后 Si-Zr-B

薄膜涂层的析晶情况。XRD 结果表明,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-ZrO₂ 开始析出,但析晶量极少。随热处理温度的提高,m-ZrO₂ 于 1350 以后逐步析出,具体情况如表 1 所示。图 5 所示为过冷实验中,同高温合金液接触的 Si-Zr-B 涂层的 SEM 显微形貌和 XRD 结果。

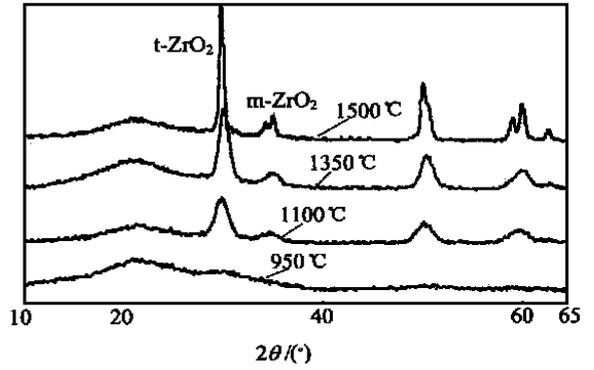


图 4 Si-Zr-B 凝胶于不同温度下分别保温 300min 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD results of Si-Zr-B gel obtained by heating at different temperatures

2. 3 DD3 单晶高温合金在涂层中获得的过冷度

在 Si-Zr-B 涂层壳型中,DD3 单晶高温合金获得了最大 140K 过冷度,图 6 示出合金分别于 90K, 120K, 140K 过冷度获得的枝晶组织。该组织对应于合金熔体发生深过冷快速凝固而形成的大过冷细枝晶^[6]。

表 1 Si-Zr-B 涂层于不同温度下保温 30min 后的析晶量

Table 1 The crystallized amount of Si-Zr-B coating at different temperatures for 30 min

温度/	850	950	1100	1350	1500
析晶量	非晶量	(t-ZrO ₂) 微量	(t-ZrO ₂) 极少量	(t-ZrO ₂) < 1% (m-ZrO ₂) 微量	(t-ZrO ₂) 1% ~ 3% (m-ZrO ₂) 极少量
体积百分数					

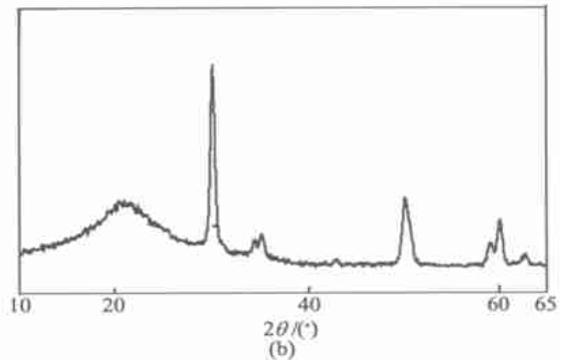
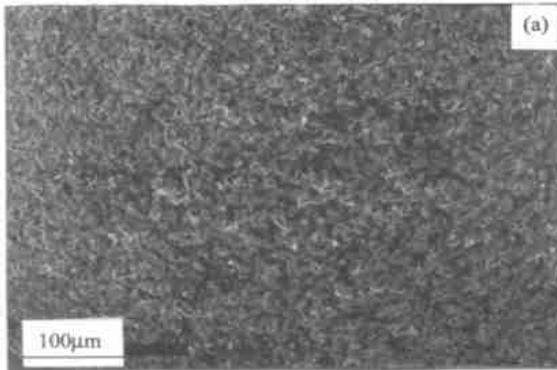


图 5 与高温合金熔体相接触的 Si-Zr-B 涂层

(a)SEM 显微形貌; (b) XRD 图谱

Fig. 5 SEM microscopy (a) and XRD result (b) of the Si-Zr-B coating

in contact with the DD3 single crystal superalloy melt.

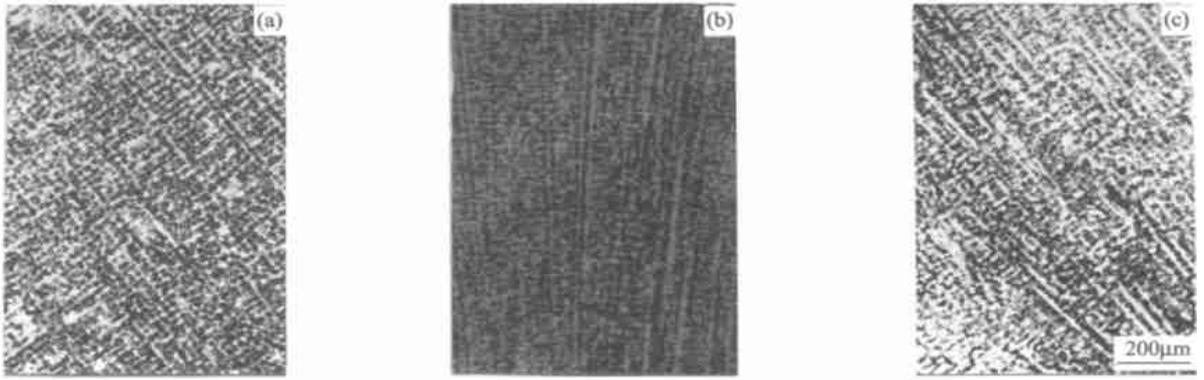


图6 DD3单晶高温合金在Si-Zr-B涂层壳型中于不同过冷度获得的枝晶组织

Fig. 6 Dendrite structures of DD3 single crystal superalloy melt obtained in the Si-Zr-B coating mold at different undercoolings of (a) 90K, (b) 120K, and (c) 140K, respectively

3 讨论

3.1 t-ZrO₂ 在 Si-Zr-B 涂层中的稳定性

如图1~图3以及表1所示, SiO₂-B₂O₃对t-ZrO₂在Si-Zr-B涂层中的稳定存在起到了关键作用。在600~1000 范围内, 通常可观察到四方t向单斜m-ZrO₂转变这一现象^[7], 而在Si-Zr-B涂层中该转变被滞后了。这意味着在该涂层中, t-ZrO₂被包覆于玻璃态SiO₂颗粒中, 即t-ZrO₂首先形成, 而SiO₂沉积并覆盖于其上。Carvie对t-m转变的滞后作出以下解释: 由于稳定m-ZrO₂比亚稳t-ZrO₂具有更高的表面能, 因此t-m转变涉及一个体积增大效应, 从而产生一定的膨胀张应力。但与此同时, t-m转变必然会受到具有高熔点、低膨胀力、强键能的SiO₂基体的压应力作用, 在t-ZrO₂晶粒没有达到一定尺寸以前, t-m转变中由于体积增长而导致的张力远远小于SiO₂基体的压应力。因此要突破SiO₂基体的阻碍作用, t-ZrO₂必须达到一临界尺寸。故Carvie认为大于30nm的t-ZrO₂颗粒不能于室温稳定存在^[8]。在本实验条件下, SiO₂-B₂O₃基体使t-ZrO₂颗粒尺寸在1350 以前保持在临界尺寸以下。图1、图2给出了t-ZrO₂的长大与粗化过程, 说明这一极其缓慢的过程很可能是扩散控制的。

3.2 B₂O₃对Si-Zr-B系统析晶的阻止效应

如图4、图5(b)与表1所示: 随B₂O₃的加入, Si-Zr-B涂层在1500 保温30min的析晶量仅为1%~3%, 大大少于文献[7, 9]中关于SiO₂-ZrO₂凝胶中的结果。可见, B₂O₃对涂层的析晶确实起到强烈的抑制作用。在二元或三元玻璃中, B₂O₃

通常以以下两种形式出现^[10]: (1) 由电中性的[BO₃]三角体组成的链状或层状结构; (2) 由带负电荷的[BO₄]⁻四面体和其他电中性的三角体或四面体相互结合、连接组成的玻璃网络结构。当玻璃结构中存在金属阳离子时, 它们围绕[BO₄]⁻以保持电中性。在Si-Zr-B(ZrO₂/B₂O₃> 1)系统中, Zr⁴⁺同氧离子之间存在较强键, 并且Zr⁴⁺不是网络形成离子, 而是网络改性离子(其作用相当于二价强键金属离子), Zr⁴⁺的进入会引起SiO₂基体的网络断裂以及集聚作用, 即Zr⁴⁺使O²⁻按照其配位数围绕其排列。当B₂O₃被加入SiO₂-ZrO₂系统中时, [BO₄]⁻的形成不仅会减轻由Zr⁴⁺引起的集聚作用, 而且使原来断开的Si-O...O-Si键通过Si-O-B-O-Si重新连接起来。故随Si-O-β键([BO₄]⁻)在温度升高过程中逐渐增强, Si-Zr-B涂层的析晶被大大抑制, 如图4、图5(b)所示。实验中还发现, 在制备基底涂层时, 软化剂H₃BO₃的加入可以使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, 如图5(a)所示。

3.3 Si-Zr-B涂层的形核惰性

根据晶格错配度理论^[11], 合金熔体在涂层壳型中的形核惰性可以通过涂层与合金熔体之间的润湿角来描述, 液态金属中异质核心形核能力的强弱取决于金属液与异质核心之间润湿角的大小。从热力学上考虑, 金属熔体中的形核应首先发生在熔体中形核能力最强, 需要形核过冷度最小的异质核心上, 即润湿角最小的异质核心。如文献[12]所述: 在高温合金熔体中, 在高真空且高温条件下, Ni同SiO₂, ZrO₂以及氧化物夹杂(主要为

Al₂O₃) 的润湿角分别为 74°、118°、128°; 而 Al 同 ZrO₂, Al₂O₃ 润湿角分别为 70 和 152°。因此在本实验的过冷度范围内, 完全可以假设净化剂使 Al₂O₃ 等其他异质核心失去触发形核作用, 则真正起异质核心作用的是涂层中的 SiO₂ 和 ZrO₂ 颗粒。根据经典形核理论^[13], 涂层表面异质形核速率 I_s 可以表示为

$$I_s = \frac{10^{21}}{\eta(T)} \exp\left[-\frac{16\pi f(\theta)\sigma^3}{3kT \Delta G_v^2}\right] \quad (1)$$

式中: σ 为合金晶体与合金熔体之间的界面能(J/m^2); T 为形核温度(K); k 为 Boltzmann 常数; $\eta(T)$ 为随温度变化的合金熔体粘度

$$\eta(T) = 10^{-4.3} \exp[3.34T_1/(T - T_g)] \quad (2)$$

其中: T_1 为合金的液相线温度(K); T_g 为合金的玻璃化温度(K), 本实验中假设 DD3 高温合金的 T_g 为 $(2/3)T_1$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (3)$$

表 2 计算 DD3 单晶高温合金润湿角 θ 的物性参数和实验参数^[14]

Table 2 Physical and experimental parameters used in the calculation of wetting angles for DD3 single crystal superalloy^[14]

参考	σ ($J \cdot m^{-2}$)	ΔH_f ($J \cdot m^{-3}$)	θ_i (°)	T_1	T_g	S/m^2	t/s
数值	0.374	1.678×10^9	70, 74, 118, 128	1370	915	0.4×10^{-3}	60

4 结 论

(1) Si-Zr-B 涂层具有很强的的高温结构稳定性, 1500 下保温 30min 后析晶量仅为 1% ~ 3%。(2) H₃BO₃ 的加入, 可以起抑制 SiO₂-ZrO₂-B₂O₃ 涂层析晶及对涂层表面裂纹的高温自愈合作用。(3) Si-Zr-B 涂层对 DD3 单晶高温合金获得深过冷具有非催化形核惰性, 使其在涂层壳型内获得最大 140K 过冷度, 完全可以实现深过冷快速凝固。

参 考 文 献

[1] Kui H W, Greer A L, Turnbull D. Formation of bulk metallic glass by fluxing[J]. App Phys Lett, 1984, 45: 615.
 [2] Kattamis T Z, Flemings M C. Solidification of highly undercooled castings[J]. Modern Casting, 1967, 31: 97.
 [3] Tarshis L A, Walker J L, Rutter J W. Experiments of the solidification structure of alloy castings[J]. Metall Trans A, 1971(2): 2589.
 [4] 郭学锋. 单相合金深过冷快速凝固及其惰性涂层[D]. 西安: 西北工业大学, 1999.
 [5] 杜伟. 单晶高温合金高梯度定向凝固组织与性能[D]. 西

ΔG_v 为单位体积合金晶体与合金熔体自由能差 (J/m^3)

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_1} \quad (4)$$

式中: ΔH_f 为合金的熔化潜热(J/m^3), $\Delta T = (T_1 - T)$ 为形核时的过冷度(K), 当涂层触发合金熔体形核时, 其形核条件为

$$I_s t S = 1 \quad (5)$$

式中: t 为形核时间(s), S 为熔体与涂层的接触面积(m^2), 此两值为实验中实际测量得到。由式(1)~式(5)得到的润湿角与过冷度之间的结果表明: 本实验条件下得到的最大过冷度 140K 对应的润湿角为 48°。该值远远小于石英玻璃和 ZrO₂ 与合金熔体间的实测润湿角。由此可见, Si-Zr-B 涂层对于净化后的 DD3 单晶高温合金熔体为理想的情性形核涂层。计算过程中的参数见表 2。

安: 西北工业大学, 1998.

[6] Liu F, YANG C G, Guo X F. Phase transformation in pure zirconia and zirconia-silica gels[J]. Mater Sci Eng (to be published)
 [7] Tartaj P, Serna C J, Moya J S. The formation of zircon from amorphous ZrO₂/SiO₂ powders[J]. J Mater Sci, 1996, 31: 6089.
 [8] Nagara jan V S, Rao K J. Crystalization studies of ZrO₂-SiO₂ composite gels[J]. J Mater Sci, 1989, 24: 2140.
 [9] Ioth T J. Formation of polycrystalline (ZrSiO₄) from amorphous silica and amorphous zirconia[J]. Crystal Growth, 1992, 125: 223.
 [10] 干富熹. 光学玻璃[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 44.
 [11] 胡汉起. 凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991. 51.
 [12] 钱承欣, 石英宜. 有色金属冶炼用耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 23.
 [13] Turnbull D. Kinetics of solidification of supercooled liquid mercury droplets[J]. J chem phys, 1952, 20(3): 411.
 [14] Brandes E A. Smithells metals reference book[M]. 6th edition. Cornwall, England: Butterworth & Co, 1983.

作者简介:



刘 峰(1974-), 男, 河南人, 现在西北工业大学凝固技术国家重点实验室攻读博士学位。研究方向: 高温合金深过冷快速凝固及其惰性涂层。联系电话: 029-8493942.