

Cr₂O₃涂层对硅基陶瓷型芯与镍基单晶高温合金润湿性及界面反应的影响

何家宝^{1,2}, 王亮¹, 邹明科¹, 张朝威¹, 王新广¹, 姜肃猛¹, 吴佳欣³,
孟杰¹, 周亦胄¹

(1. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 空装驻沈阳地区第三军事代表室, 辽宁 沈阳 110144)

摘要: 通过多弧离子镀法在硅基陶瓷型芯表面制备Cr₂O₃涂层, 借助高温原位座滴法实验研究了Cr₂O₃涂层对硅基陶瓷型芯与镍基单晶高温合金在1550 °C接触后的润湿行为以及界面反应行为的影响, 并利用SEM、EDS和XRD对界面反应后的界面形貌、元素分布以及反应产物进行了分析。研究发现, 镍基单晶高温合金在涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯上的润湿角为98.29°。高温合金熔体中Hf、Al与Cr₂O₃涂层反应, 在高温合金底部生成HfO₂、Al₂O₃以及游离的Cr。生成的Al₂O₃形成保护层阻止高温合金中活泼元素向界面扩散, 但仍有少量高温合金熔体与失去涂层保护的硅基陶瓷基体发生反应, 在界面处生成Al₂O₃以及游离的Si。生成的Cr、Si在界面处富集并在高温合金表面生成CrSi₂; 部分Si自高温合金表面向内部扩散, 与W等难熔元素在高温合金近表面处形成(Mo,W,Re)₅Si₃。结果表明, 镍基单晶高温合金在涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯上的润湿角相较于未表面改性的硅基陶瓷型芯上的润湿角小, 润湿性好。综合上述分析, 在硅基型芯表面涂覆Cr₂O₃涂层有利于改善铸件局部位置的合金充型, 但对界面反应控制效果有限。

关键词: Cr₂O₃涂层; 硅基陶瓷型芯; 镍基单晶高温合金; 润湿性; 界面反应

中图法分类号: TG174.444; TG132.3⁺³

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)01-0202-07

镍基单晶高温合金较铁基、钴基等典型的高温合金具有优异的承温能力、组织稳定性以及更为优越的抗热腐蚀性能, 成为目前在航空航天、交通等工业领域应用最广泛、需求量最大的高温合金^[1-5]。因此, 镍基高温合金是航空发动机和工业燃气轮机关键高温部件的首选材料^[6-7]。性能优异的航空发动机须具备高的推力和推重比(飞机发动机推力与发动机重力或飞机重力之比, 表示飞机发动机或飞机单位重力所产生的推力), 而实现高推力、高推重比的重要方法是需要不断提高进气口温度。因此, 提高叶片的承温能力成为发动机制造的关键一环。常见的提高叶片承温能力的途径主要有: 设计气冷空心叶片, 添加高熔点合金元素, 改变高温合金组织状态以及在叶片表面制备热障涂层。但经过数十年发展, 后3种途径已难以继续提高叶片承温能力, 因此设计气冷空心叶片成为了国内外学者们的研究重点。经过多年研究, 我国已在单晶涡轮叶片精确控形技术方面取得突破性的进步, 为航空发动机的发展作出了巨大贡献。但在复杂

空心薄壁变截面叶片的可铸造性结构设计和铸造方面与发达国家仍存在一定差距^[8]。近年来, 随着空心叶片内腔采用复杂的气冷设计, 普通的加工方法已经不能满足制造要求, 取而代之的是采用以陶瓷作为型芯的熔模精密制造技术^[9]。而硅基陶瓷型芯因其在高温下具备热膨胀系数小、尺寸稳定性良好、脱模时易溶除等优势在空心叶片的精密铸造中得到了广泛应用^[10]。但随着叶片冷却能力要求的提高, 叶片的结构也越来越复杂精细, 导致叶片铸造过程中内腔成型难度增大, 而且合金中一些活泼性元素易与硅基陶瓷型芯发生界面反应。R-R公司发现在1480 °C的真空环境中, 氧化硅陶瓷型芯与合金中的Hf发生氧化还原反应, 在叶片的内冷通道的腔壁上形成含有HfO₂成分的融道状缺陷^[11-12]。郑亮等人^[13]研究了K4648镍基高温合金与硅基陶瓷型芯的界面反应, 认为富Cr熔体与硅基陶瓷型芯发生界面反应。陈晓燕等人^[14]认为合金中的Cr等元素以及制备型壳时粘结剂中的无定型SiO₂是导致界面反应的主要活性组分。

收稿日期: 2024-01-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0700704, 2019YFA0705300); 四川省科技计划(省院省校合作项目)(2022YFSY0016); 辽宁省优秀青年基金(2021-YQ-02)

作者简介: 何家宝, 男, 1999年生, 硕士, 中国科学院金属研究所师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016, E-mail: jbhe21s@imr.ac.cn

根据文献报道高温合金与型芯的反应中合金中的Cr参与界面反应,因此,本工作通过对硅基陶瓷型芯进行表面改性,在体系中引入Cr₂O₃,防止高温合金熔体中的Cr与硅基陶瓷型芯发生反应,提高铸件质量。本研究采用具有沉积速度快,致密度高以及基体附着力好^[15]等特点的多弧离子镀,在硅基陶瓷型芯表面制备Cr₂O₃涂层,研究Cr₂O₃涂层对硅基陶瓷型芯与镍基单晶高温合金润湿性及界面反应的影响。

1 实验

所用陶瓷型芯为硅基陶瓷型芯材料,其主要是由70%熔融石英(SiO₂)和30%锆英石(ZrSiO₄)组成,具体成分见表1。采用金刚石切割机从陶瓷型芯上切取尺寸为20 mm×20 mm×6 mm的陶瓷片,再采用多弧离子镀设备在硅基陶瓷片表面沉积Cr₂O₃涂层,涂层微观形貌如图1所示。

通过NewView9000光学轮廓测量仪对涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的表面粗糙度进行分析测试,如图2所示,S_a、S_q、S_z分别为算术平均高度、均方根高度和最大高度。结果显示,涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的平均表面粗糙度为3.900 μm。

选用一种第2代镍基单晶高温合金作为实验合金,其化学成分如表2所示。采用打磨、吹砂的方式去除铸锭表面的氧化皮和夹杂物,并用数控线切割机切取4 mm×4 mm×4 mm的块体合金用于座滴实验。实验前,

表1 熔融石英及锆英石的化学组成

Table 1 Chemical composition of fused silica and zircon (ω/%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Fused silica	99.87	0.017	0.004	0.002	0.001	0.015	0.004
Zircon	ZrSiO ₄	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	-	-	-	-
	98.82	0.07	0.11	-	-	-	-

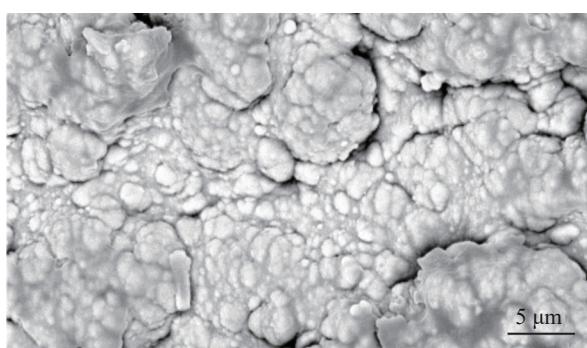


图1 涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of silicon-based ceramic core coated with Cr₂O₃

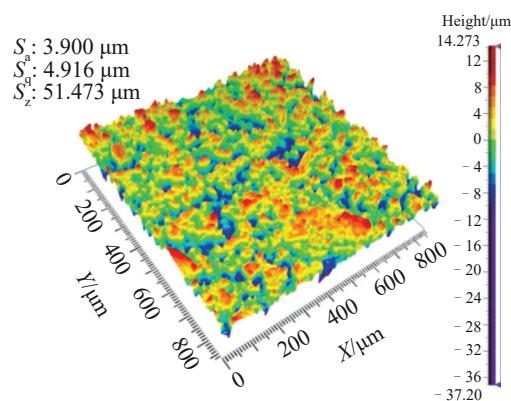


图2 涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的表面粗糙度

Fig.2 Surface roughness of silicon-based ceramic core coated with Cr₂O₃

表2 高温合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of the superalloy (ω/%)

Cr	Co	Mo	Ta	W	Al	C	B	Re	Hf	Ni
7.0	7.5	1.5	6.5	5.0	6.3	0.08	0.004	3.0	0.14	Bal.

用400#、800#、1000#砂纸打磨所有表面以去除合金表面的线切割痕迹,并采用无水乙醇溶液进行超声清洗以去除合金表面的杂质和污染。

采用原位座滴法在ZGD-2BYF真空液态金属炉中进行界面反应。首先在炉内的水冷盘上固定一个顶端带有托盘的陶瓷型壳,并用水平仪将其调整至水平位置。将陶瓷试样放在托盘上,待稳定后将高温合金放置在陶瓷试样上,随后将水冷盘上升至炉内加热区。将炉内真空抽至约0.01 Pa后开始升温至1550 °C并保温40 min。保温(界面反应)结束后,在真空下将水冷盘下拉至炉内冷却区冷却至室温。测量实验后合金球冠底部的直径d及高度h(图3),然后按式(1)计算平衡润湿角θ。

$$\theta = 2 \arctan \frac{2h}{d} \quad (1)$$

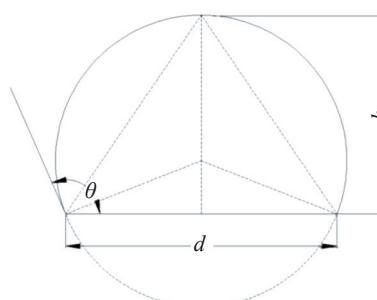


图3 高温合金与硅基陶瓷型芯反应后润湿角的测量方法

Fig.3 Measurement method of wetting angle after reaction between superalloy and silicon-based ceramic core

2 实验结果

2.1 润湿角

与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯反应后的高温合金熔体的宏观形貌如图 4 所示。利用图 3 所示计算方法对反应后合金熔体的直径 d 及高度 h 进行测量，并代入式(1)中进行计算，得到平衡润湿角 θ ，计算结果如表 3 所示。

2.2 高温合金底部的微观形貌和物相分析

图 5a 为真空条件下高温合金与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯反应后高温合金底部的微观形貌。可以观察到，合金底部表面较不平整，形成了一层深灰色蜂窝状的反应产物。并且还观察到在合金底部粘附有灰色块状以

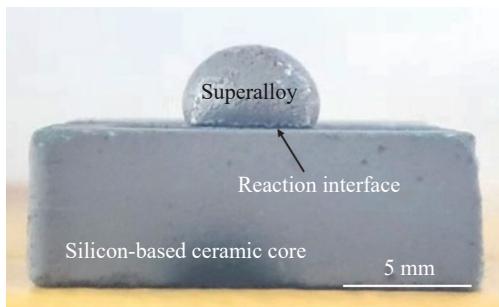


图 4 反应后高温合金熔体的宏观形貌

Fig.4 Macro morphology of superalloy melt after reaction

表3 高温合金与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯的润湿角测量结果

Table 3 Measurements of wetting angle between the superalloy and silicon-based ceramic core coated with Cr_2O_3

Parameter	d/mm	h/mm	$\theta/^\circ$
Value	5.50	3.18	98.29

及白色块状 2 种块产物。对图 5a 所选区域进行放大如图 5b 所示，发现在深灰色蜂窝状产物表面分布有少量的白色颗粒状物质。对图 5b 进行面分析(图 5c~5h)及点分析(表 4)，发现深灰色蜂窝状产物富集 Al、O 元素且原子比接近 2:3；灰色块状物质主要富集 Si、O 元素；白色块状物质富集 Zr、O 元素且原子比接近 1:2。此外，Cr 元素无明显分布规律，而 Hf、Zr、O 元素则在白色粉状物质处明显聚集。

通过 XRD 对真空条件下高温合金与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯反应后高温合金底部进行物相分析，检测位置如图 6 所示，结果如图 7 所示。结果表明，高温合金底部由 Al_2O_3 、 γ/γ' 、 CrSi_2 、 $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Re})_5\text{Si}_3$ 、 HfO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 和 ZrSiO_4 等组成。其中， γ/γ' 是高温合金基体相； SiO_2 、 ZrSiO_4 为硅基陶瓷型芯的成分；由于硅基陶瓷材料中不含 ZrO_2 ，初步判断 ZrO_2 可能是由硅基陶瓷中 ZrSiO_4 分解形成的产物；而 Al_2O_3 、 HfO_2 、 CrSi_2 、 $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Re})_5\text{Si}_3$ 是高温合金与硅基陶瓷型芯的界面反应产物。基于以上实验结果分析可知，覆盖高温合金底部的深灰色蜂窝状产物为 Al_2O_3 ；高温合金底部的灰色、白色块状物质分别为源自陶瓷基体的 SiO_2 、 ZrO_2 ；而高温合金底部的白色颗粒状物质可能是 ZrO_2 与 HfO_2 的混合物。

2.3 高温合金纵截面的微观形貌和成分分析

图 8a 为真空条件下高温合金与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯反应后纵截面的微观形貌。在高温合金和 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷界面处形成了一层较为连续的深灰色反应层，反应层厚度约为 3 μm 。在高温合金表面及近表面区域还观察到了白色不规则物质。对图 8a 进行面分析(图 8b~8h)，发现深灰色反应层富集 Al、O 元素；在高温合金表面处 Si、Cr 元素富集；在近表面处的白色不规则产物富集 Mo、W、Re、Si 元素。根据图 7 对反应后高温合金底部的物相分析可知，合金表面的富 Si、Cr 相

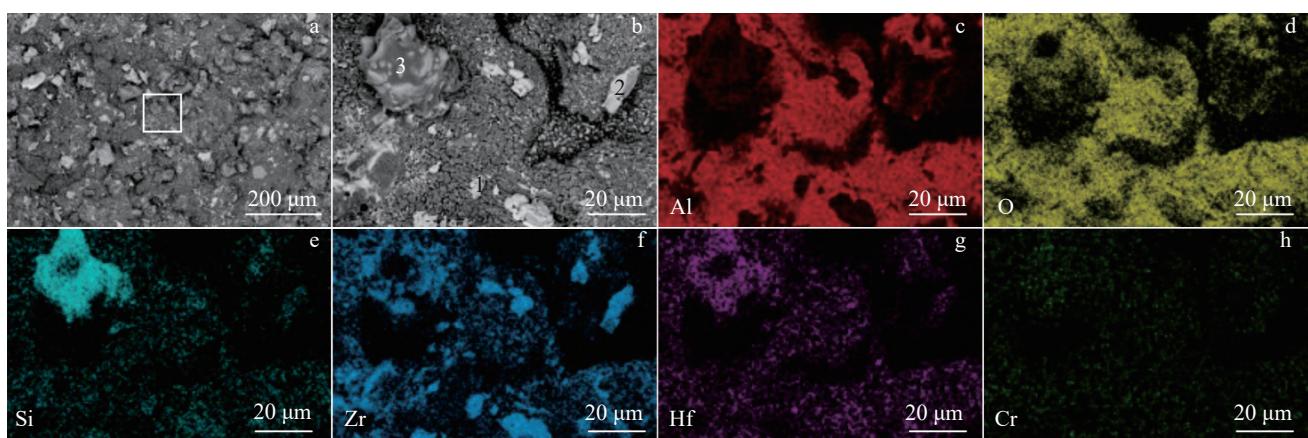


图 5 界面反应后高温合金底部的微观形貌及元素分布图

Fig.5 Microscopic morphologies (a–b) and element distribution mappings of Al (c), O (d), Si (e), Zr (f), Hf (g), and Cr (h) at the bottom of the superalloy after interface reaction

表4 图5b中典型区域的元素点分析结果

Table 4 Element point analysis results of typical areas in Fig.5b
(at%)

Area	Al	O	Zr	Si	Cr	Ni	Hf
1	12.13	28.49	-	52.80	6.58	-	-
2	1.98	67.27	28.59	-	-	1.28	0.88
3	38.33	58.74	-	2.14	0.38	0.41	-

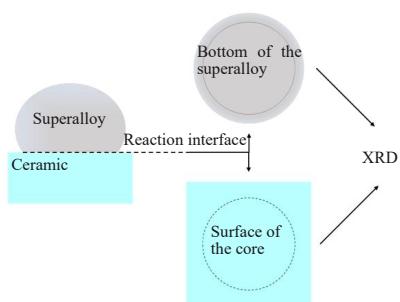


图6 反应后高温合金/陶瓷体系的XRD检测位置示意图

Fig.6 Schematic diagram of XRD detection positions of the superalloy and ceramic system after reaction

为CrSi₂,近表面的白色不规则产物为(W,Mo,Re)₅Si₃。

2.4 涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯表面的微观形貌和物相分析

图9a为真空条件下涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯与高温合金反应后硅基陶瓷型芯表面的微观形貌。可以观察到Cr₂O₃涂层基本消失,白色与灰色的陶瓷基底暴露,并且在陶瓷型芯表面的部分区域(图9a中所选区域)生成了类似图5中在合金底部生成的深灰色蜂窝状物质。对图9a进行面分析(图9b~9f),并得出元素含量,结

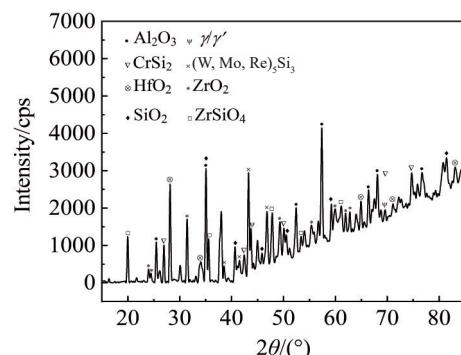


图7 界面反应后高温合金底部的XRD图谱

Fig.7 XRD pattern at the bottom of the superalloy after interface reaction

果见表5。发现深灰色蜂窝状物质处富集Al、O元素;陶瓷基底中灰色区域富集Si、O元素,白色区域富集Zr、Si、O元素;Cr元素含量较低。

通过XRD对真空条件下涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯与高温合金反应后型芯表面进行物相分析,检测位置如图6所示,结果如图10所示。结果表明,陶瓷型芯表面由Al₂O₃、ZrSiO₄、SiO₂3种物质组成。基于以上实验结果可知,陶瓷型芯表面深灰色蜂窝状物质为Al₂O₃,陶瓷型芯基体中灰色区域为SiO₂,白色区域为ZrSiO₄。

3 分析与讨论

根据热力学计算公式,界面反应过程的Gibbs自由能变化通过式(2)来求解^[16]:

$$\Delta G^\ominus(T) = \Delta H_{298}^\ominus - T\Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2)$$

式中, $\Delta G^\ominus(T)$ 为温度 T 时化学反应的标准 Gibbs 自由能变化, ΔH_{298}^\ominus 为化学反应的标准生成焓, ΔS_{298}^\ominus 为化学反应

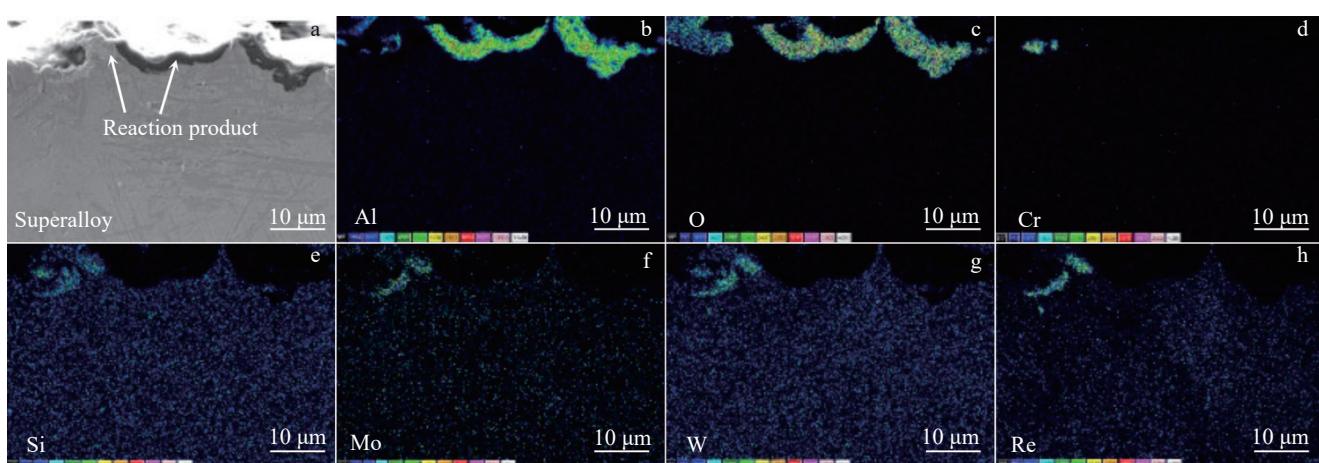


图8 界面反应后高温合金纵截面的微观形貌及元素分布图

Fig.8 Microscopic morphology (a) and element distribution mappings of Al (b), O (c), Cr (d), Si (e), Mo (f), W(g) and Re (h) of the longitudinal section of the superalloy after interface reaction

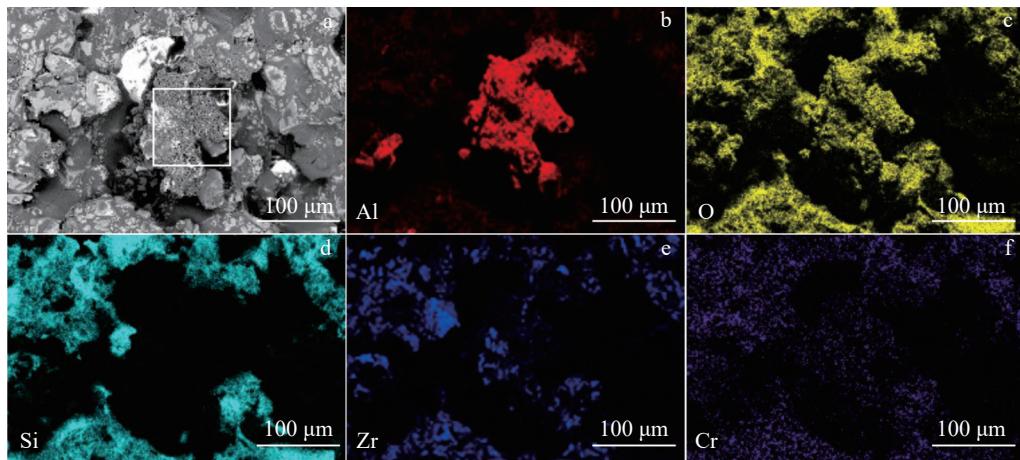


图9 界面反应后陶瓷型芯表面的微观形貌及元素分布图

Fig.9 Microscopic morphology (a) and element distribution mappings of Al (b), O (c), Si (d), Zr (e) and Cr (f) of the ceramic core surface after interface reaction

表5 图9a中元素含量分析结果

Table 5 Element content analysis results in Fig.9a (ω/%)

Al	O	Zr	Cr	Si
12.50	39.83	18.72	2.24	20.94

的标准熵, ΔC_p 为参与化学反应的各物质的定压热容之和。计算所需的热力学参数见表 6^[17], 计算结果见表 7。基于上述实验结果及相关报道^[18]对高温合金/涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯体系的界面反应进行分析, 如图 11 所示。高温合金中 Hf、Al、Cr 的活泼性顺序为 $\text{Hf} > \text{Al} > \text{Cr}$, 因此在 1550 °C 的真空环境下高温合金熔体与涂覆 Cr_2O_3 涂层的硅基陶瓷型芯接触后, 高温合金熔体中的 Hf 先与 Cr_2O_3 涂层发生反应, 在涂层表面生成 HfO_2 及游离的 Cr, 反应方程式如表 7 反应④所示。当 Hf 低于反应浓度时停止反应。此时, 熔体中的 Al 与 Cr_2O_3 涂层继续反应, 在界面处的高温合金底部生成蜂窝状 Al_2O_3 产物及游离的 Cr, 化学反应方程式如反应⑤所示。由于高温合

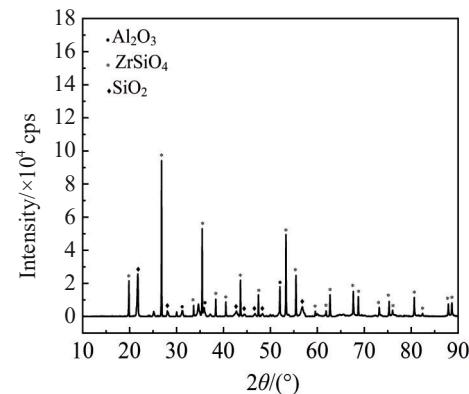


图10 界面反应后陶瓷型芯表面的XRD图谱

Fig.10 XRD pattern of the ceramic core surface after interface reaction

金中含有大量的 Al, 所以 Al 可将 Cr_2O_3 涂层完全反应, 并在高温合金底部形成致密的 Al_2O_3 反应层。而 Al_2O_3 反应层作为惰性保护层阻碍合金熔体与硅基陶瓷型芯的接触, 但仍有部分高温合金熔体与暴露出的硅基陶瓷型芯

表6 计算所需的热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters used for the calculation^[18]

Element (compound)	$\Delta H_{298}^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^\ominus/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$C_p(T) = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6}T^2/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$				T/K
			a	b	c	d	
Hf	0	43.56	23.460	7.623	0	0	298–2013
SiO_2	-908.35	43.40	71.626	1.891	-39.058	0	298–2000
HfO_2	-1113.20	59.36	72.111	9.050	-12.941	0	298–1973
Si	0	18.82	22.824	8.238	-2.063	0	1685–1973
Al	0	28.32	31.748	0	0	0	933–2767
Al_2O_3	-1675.27	50.94	120.516	9.192	-48.367	0	800–2327
Cr	0	23.64	18.067	15.531	-16.698	0	1000–2130
Cr_2O_3	-1129.68	81.17	119.370	9.205	-15.648	0	298–1800

Note: C_p —molar heat capacity; a , b , c , and d —empirical constants; T —temperature

表7 1823 K时相关反应的标准吉布斯自由能变化ΔG°(T)

Table 7 Standard Gibbs free energy change ΔG°(T) of related reactions at 1823 K

Reaction equation	ΔG°/ kJ·mol⁻¹
① Hf+SiO ₂ →HfO ₂ +Si	-213.500
② Al+3/4SiO ₂ →1/2Al ₂ O ₃ +3/4Si	-116.060
③ Hf+2/3Al ₂ O ₃ →HfO ₂ +4/3Al	-58.758
④ Hf+2/3Cr ₂ O ₃ →HfO ₂ +4/3Cr	-391.536
⑤ Al+1/2Cr ₂ O ₃ →1/2Al ₂ O ₃ +Cr	-249.058

发生反应,熔体中的Al与SiO₂在型芯表面及高温合金底部生成蜂窝状Al₂O₃及游离的Si,直至高温合金底部完全被Al₂O₃产物完全覆盖,此时界面反应停止,化学反应方程式如反应②所示。根据相关报道^[13-14,19],界面反应生成的Cr与Si在合金界面处富集并在合金表面形成CrSi₂;同时,部分Si自合金表面向合金内部扩散,以Al₂O₃反应层为形核位点,在合金近表面处形成以(W,Mo,Re)₅Si₃为主的硅化物。

根据最小润湿理论,其表达式如下^[20]:

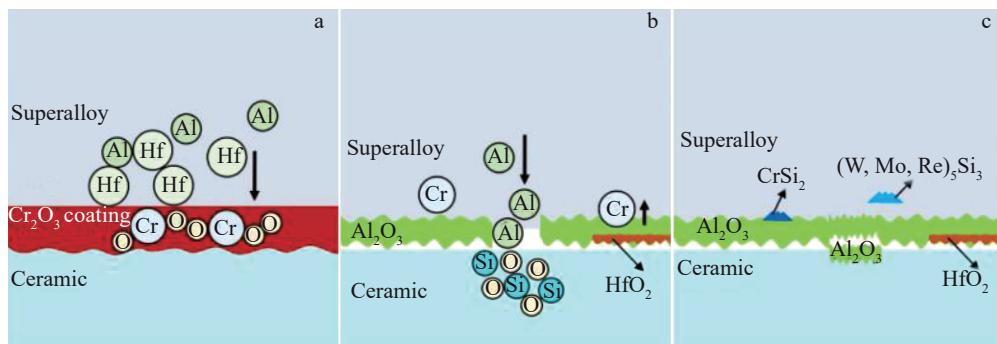
图11 高温合金与涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的界面反应示意图

Fig. 11 Schematic diagrams of interface reaction between the superalloy and the silicon-based ceramic core coated with Cr₂O₃: (a) reaction between superalloy and Cr₂O₃; (b) reaction between superalloy and silicon-based ceramic core; (c) stage of silicide formation

$$\cos\theta_{\min} = \cos\theta_0 + \frac{\Delta\sigma_{ls}}{\sigma_{lv}} - \frac{\Delta G_r}{\sigma_{lv}} \quad (3)$$

式中,θ₀为未发生界面反应时体系的润湿角,θ_{min}为界面反应后体系润湿角,σ_{lv}为合金熔体的表面张力,Δσ_{ls}为固液界面的组成发生变化引起的固液界面能的改变,ΔG_r为界面反应引起的吉布斯自由能变。当界面反应产物具有金属性时,Δσ_{ls}起决定作用;而当界面产物金属键少,金属性不强时,界面反应ΔG_r起决定作用。本实验中高温合金与涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯的反应产物除了有比陶瓷基体更稳定的氧化物HfO₂、Al₂O₃,还在合金熔体表面及近表面形成金属性较强的硅化物。此时ΔG_r、Δσ_{ls}共同对体系润湿角作用,因此润湿性得到改善。与相关文献及实验结果显示的在未表面改性的硅基陶瓷型芯上合金的润湿角(100°~134°)相比,涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯/合金体系的润湿角(98.29°)较小,润湿性好,有利于复杂内腔结构的成型。

4 结 论

1)高温合金熔体与涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯反应后在合金底部生成约3 μm连续的反应层。反应产物主要为Al₂O₃、HfO₂、CrSi₂、(Mo,W,Re)₅Si₃。

2)单晶高温合金中Hf先与硅基陶瓷表面的Cr₂O₃涂层反应,在涂层表面生成HfO₂以及游离的Cr;当Hf完全反应后,高温合金熔体中的Al与Cr₂O₃涂层继续反应,在

合金底部生成蜂窝状Al₂O₃以及游离的Cr;当Cr₂O₃涂层反应完全后,部分高温合金熔体与暴露的硅基陶瓷接触,熔体中的Al与SiO₂发生反应,在合金底部与陶瓷表面均形成蜂窝状Al₂O₃以及游离的Si,直到反应产物Al₂O₃完全覆盖在高温合金底部,一定程度上抑制界面反应。

3)生成的Cr、Si在反应界面富集并在合金表面生成CrSi₂;部分Si自合金表面向内部扩散,与W等难熔元素在合金近表面处形成(Mo,W,Re)₅Si₃。

4)涂覆Cr₂O₃涂层的硅基陶瓷型芯与单晶高温合金熔体的润湿角为98.29°,体系的润湿角较小,润湿性提高,这有利于复杂内腔结构的成型。

参 考 文 献

- [1] Ye Jun(冶 军). American Nickel Based Superalloy(美国镍基高温合金)[M]. Beijing: Science Press, 1978
- [2] Tang Yuling, Huang Ming, Xiong Jichun et al. Acta Materialia[J], 2017, 126: 336
- [3] Qi Dongqing, Wang Dong, Du Kui et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 735: 813
- [4] Xiang S S, Mao S C, Wei H et al. Acta Materialia[J], 2016, 116: 343
- [5] Zhang Mai(张 迈), Zhang Hui(张 辉), Zhao Yunsong(赵 云松) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(11): 4174
- [6] Zi Yun(訾 蕴). Effects of Re and Y Elements on Interface Reactions

- Between Superalloy Melts and Ceramic Materials(Re 和 Y 元素对高温合金熔体与陶瓷材料界面反应的影响)[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020*
- [7] Yan Junhao(闫军浩). *Preparation of Al₂O₃ Matrix Coating on Silica Based Ceramic Core and Its Effects on Interface Reaction(硅基陶瓷型芯 Al₂O₃ 基涂层的制备及其在界面反应上的作用)[D]*. Tianjin: Tianjin University, 2018
- [8] Li Shifeng(李世峰), Zhang Dinghua(张定华), Bu Kun(卜昆). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J]*, 2012, 41(3): 559
- [9] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications[M]*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008
- [10] Robb R R, Yaker C, Burd L. *US Patent, US04190450A[P]*. 1980
- [11] Feng Qiang(冯强), Rowland L J, Pollock T M. *04' Symposia Proceedings of C-MRS(2004 年中国材料研讨会论文摘要集)[C]*. Beijing: Chinese Material Research Society, 2004: 100
- [12] Rohrbach K P. *Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)[J]*, 2005, 35(1): 61
- [13] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) et al. *Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报)[J]*, 2012, 32(3): 10
- [14] Chen Xiaoyan(陈晓燕), Zhou Yizhou(周亦胄), Zhang Chaowei(张朝威) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)[J]*, 2014, 50(8): 1019
- [15] Jiang Xuefeng(姜雪峰), Liu Qingcai(刘清才), Wang Haibo(王海波). *Journal of Chongqing University(重庆大学学报)[J]*, 2006, 10: 55
- [16] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Thermochemical Data of Inorganics(无机物热力学数据手册)[M]*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [17] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Inorganic Thermodynamic Data Handbook, 2nd Ed(实用无机物热力学数据手册)[M]*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002
- [18] Xue Ming(薛明). *Study on Ceramic-Superalloy Interface Reactions During the Directional Solidification Processing(定向凝固过程中陶瓷与高温合金界面研究)[D]*. Beijing: Tsinghua University, 2007
- [19] Xuan Weidong, Du Lufa, Song Ge et al. *Corrosion Science[J]*, 2020, 177: 108969
- [20] Laurent V, Chatain D, Eustathopoulos N. *Materials Science and Engineering A[J]*, 1991, 135: 89

Effect of Cr₂O₃ Coating on Wettability and Interfacial Reaction Between Silicon-Based Ceramic Core and Nickel-Based Single Crystal Superalloy

He Jiabao^{1,2}, Wang Liang¹, Zou Mingke¹, Zhang Chaowei¹, Wang Xinguang¹, Jiang Sumeng¹, Wu Jiaxin³, Meng Jie¹, Zhou Yizhou¹

(1. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

(3. Third Military Representative Room in Shenyang Area Air Force Equipment, Shenyang 110144, China)

Abstract: This research applied Cr₂O₃ coating on the surface of silicon-based ceramic core through multi-arc ion plating method. The effect of Cr₂O₃ coating on wetting behavior and interface reaction behavior of silicon-based ceramic core and nickel-based single crystal superalloy after contact at 1550 °C were studied using high-temperature in-situ droplet method. The interface morphology, element distribution, and reaction products after the interface reaction were analyzed using SEM, EDS, and XRD. The results show that the wetting angle between nickel-based single crystal superalloy and silicon-based ceramic core coated with Cr₂O₃ is 98.29°. Hf and Al in superalloy melt react with Cr₂O₃ coating, generating HfO₂, Al₂O₃, and free Cr at the bottom of superalloy. The generated Al₂O₃ forms a protective layer to prevent the diffusion of active elements in superalloy to the interface. However, a small amount of superalloy melt still reacts with the silicon-based ceramic substrate without coating protection, generating Al₂O₃ and free Si at the interface. The generated Cr and Si are enriched at the interface and form CrSi₂ on the superalloy surface. Part of Si diffuses from the surface of the superalloy to the interior, forming (Mo,W,Re)₅Si₃ with refractory elements such as W near the surface of superalloy. The results indicate that the wetting angle of nickel-based single crystal superalloy on silicon-based ceramic core coated with Cr₂O₃ is smaller than that on unmodified silicon-based ceramic cores, and its wettability is better. Based on the above analyses, the Cr₂O₃ coating on the surface of silicon-based cores is beneficial to improve the filling of alloy at local positions of castings, but its control effect on interface reactions is limited.

Key words: Cr₂O₃ coating; silicon-based ceramic core; nickel-based single crystal superalloy; wettability; interface reaction

Corresponding author: Meng Jie, Ph. D., Senior Engineer, Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971807, E-mail: jmeng@imr.ac.cn