

# SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统凝胶玻璃的析晶研究

## Crystallization of Gels in the SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

刘 峰, 郭学锋, 杨根仓 (西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

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

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

**摘要:** 利用溶胶-凝胶原理, 分别制备了 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中六种不同成分的凝胶玻璃试样。通过分级热处理, 系统地检验了其各自析晶性能以及高温结构稳定性。确定一最佳水解工艺参数以使 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶玻璃在 1500 保温 30min 后的析晶量 (vol%) 仅为 1% ~ 3%。同时, 详细分析了 ZrO<sub>2</sub> 的引入对凝胶玻璃系统析晶的促进作用, 以及少量 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对系统析晶的抑制作用。

**关键词:** 溶胶-凝胶原理; SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统; 析晶

中图分类号: TG221; O648 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 08-0007-04

**Abstract:** The preparation of glasses from gels in the ternary system of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were investigated, by employing sol-gel processing. The crystallization character and high temperature structure stability of these gels were analyzed. Meanwhile, the hydrolyzing engineering parameters were identified, which could make SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gel keep less-crystalline (1% ~ 3%, vol%) at a temperature of 1500 for 30 min. The effect of ZrO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallization was demonstrated and explained, respectively. It was found that the crystallization trend of gels is descended with the addition of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words:** sol-gel processing; SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system; crystallization

以 ZrO<sub>2</sub> 为基础组成物的材料由于具有高机械、热传导性能及强化学稳定性, 从而吸引了科研方面的大量注意力<sup>[1]</sup>。许多文献报道了 SiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> (1-1) 合成 ZrSiO<sub>4</sub> 粉的过程<sup>[2,3]</sup>。研究表明, 在 ZrSiO<sub>4</sub> 合成过程中, 主要是 t-ZrO<sub>2</sub> 同 SiO<sub>2</sub> 之间通过固相反应进行。大量文献报导了如何通过 sol-gel 法、添加晶种法、以及加入降低表面能的氧化物的方法在较低温度、较短时间内、较充分地合成 ZrSiO<sub>4</sub>。

本实验的目的恰恰相反, 本研究所希望的是如何使 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si-Zr-B) 复合非晶涂层在高温下保持一定时间后不析晶或少析晶, 从而使已获得深过冷的合金液体在涂层中可以全部或部分地保留其过冷度, 以实现深过冷快速凝固。Lux<sup>[4]</sup>在 1981 年, 通过在壳型内部涂敷一层 ZrSiO<sub>4</sub> 涂料, 从而使 MAR-MAX200 高温合金获得了 191K 的动力学过冷度。郭学锋<sup>[5]</sup>在纯 SiO<sub>2</sub> 非晶涂层中使深过冷 Ni-Cu 合金保留大部分过冷度, 其过冷度遗传率<sup>[5]</sup>达到 92%。Ludwig<sup>[6]</sup>使 CMSX-2 高温合金在内表面覆盖一层非晶涂层的非 SiO<sub>2</sub> 陶瓷壳型内得到了最大 80K 过冷度, 并且获得单晶。可见, 涂层在高温下是否为非晶或析晶

量的大小对于其中的合金液最终过冷度的获得起着至关重要的作用。因此, 本实验通过 sol-gel 原理制备了 Si-Zr-B 系统中不同成分的干凝胶试样, 通过分级热处理检验其析晶性能。同时讨论了不同 sol-gel 参数、以及 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入与否、对凝胶析晶的影响, 为制备 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非催化形核涂层做好了理论及实验准备。

## 1 实验方法

以 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 和 TEOS 为原料制备 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Si-Zr) 复合干凝胶试样。由于 TEOS 的水解速度较低, 而 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 极易溶于水和乙醇。故如将二者同时混合, 必引起 Zr(OH)<sub>4</sub> 沉淀。本实验采用以下制备 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 凝胶前驱体的途径。首先, 将 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 溶于水及乙醇, 充分搅拌; 其次, 缓慢将 TEOS 倒入其中, 并搅拌直至获得澄清、透明溶液。将配好的前驱体溶胶放在 35 烘箱内恒温水解。SiO<sub>2</sub> 溶胶的获得见文献 [5]。根据不同成分溶胶的不同凝胶时间选择各自的水解充分时间, 如表 1 所示。

待水解充分后, 将 SiO<sub>2</sub> 和 Si-Zr 溶胶分别分为两

组: 一组加入  $H_3BO_3$  水溶液 (其  $H_3BO_3$  含量分别占表 1 不同成分的溶胶的胶凝时间及对应的水解充分时间

Table 1 Complete hydrolysis time corresponding to various gelatination time of different sol

| 溶胶成分/wt%   | 胶凝时间/min | 水解充分时间/min |
|--|----------|------------|
| $SiO_2$ 100<br>$r_1=4, r_2=4, r_3=0.1$                             | 510      | 300        |
| $SiO_2$ 90-ZrO <sub>2</sub> 10<br>$r_1=3, r_2=4, r_3=0, r_0=0.055$ | 440      | 250        |
| $SiO_2$ 80-ZrO <sub>2</sub> 20<br>$r_1=3, r_2=4, r_3=0, r_0=0.11$  | 360      | 180        |

注:  $r_1= M [H_2O] / M [TEOS]$ ,  $r_2= M [C_2H_5OH] / M [TEOS]$ ,  
 $r_3= M [HCl] / M [TEOS]$ ,  $r_0= M [ZrOCl_2 \cdot 8H_2O] / M [TEOS]$

$SiO_2$  溶胶中  $SiO_2$  含量的 3% 以及  $SiO_2$ -ZrO<sub>2</sub> 溶胶中 ZrO<sub>2</sub> 和  $SiO_2$  总含量的 3%), 另一组保持成分不变。然后分别将其泼在玻璃板上迅速胶凝。在室温干燥 24h 后, 以 3 /min 的速度使其从室温升至 45 , 并保温 1h, 然后以 2 /min 的速度从 45 升至 500 保温 30min, 最后以 4 /min 的速度升温至 850 , 保温 60min 完成玻璃化热处理, 得到  $SiO_2$ ,  $SiO_2$ -B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si-B),  $SiO_2$ -ZrO<sub>2</sub> (Si-Zr),  $SiO_2$ -ZrO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si-Zr-B) 凝胶玻璃试样, 如表 2 所示。将玻璃化处理后的各种凝胶试样分别在 950, 1100, 1350, 1500 保温 10 ~ 30min 以观察其析晶情况, 结果如表 3 所示。溶胶粘度用奥氏粘度计测量, 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; 凝胶微观结构由 X 射线衍射分析 (XRD) 确定。

表 2 凝胶试样成分

Table 2 Composition of gel sample

| 试样 | 成分/wt%   |
|----|--|
| a  | $SiO_2$  |
| b  | $SiO_2$ + 10% ZrO <sub>2</sub>   |
| c  | $SiO_2$ + 20% ZrO <sub>2</sub>   |
| d  | $SiO_2$ + 3% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| e  | $SiO_2$ + 10% ZrO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {3% ( $SiO_2$ + ZrO <sub>2</sub> )} |
| f  | $SiO_2$ + 20% ZrO <sub>2</sub> + B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {3% ( $SiO_2$ + ZrO <sub>2</sub> )} |

## 2 实验结果

图 1 表明, 在 100% RH (室内湿度)、35 环境条件下, 在 Si-Zr 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; 而 200min 以后体系粘度急剧增大, 并在 360min 完全胶凝化。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>[7]</sup>。利用这一规律, 可以准确把握将  $SiO_2$  和 Si-Zr 溶胶水解充分的时间。

表 3 凝胶试样的析晶情况

Table 3 Crystallization of gel sample

| 温度/   | a              | b                                | c  | d      | e               | f                                 |
|-------|----------------|----------------------------------|--|--------|-----------------|-----------------------------------|
| < 950 | A              | A                                | A  | A      | A               | A                                 |
| 950   | A              | A                                | TZ <sub>t</sub>                                    | A      | A               | TZ <sub>t</sub>                   |
| 1100  | A              | TZ <sub>t</sub>                  | TZ <sub>w</sub>                                    | A      | TZ <sub>t</sub> | TZ <sub>t</sub>                   |
| 1350  | A              | TZ <sub>m</sub> + C <sub>w</sub> | TZ <sub>m</sub> + MZ <sub>t</sub> + C <sub>w</sub> | A      | TZ <sub>w</sub> | TZ <sub>m</sub> + MZ <sub>t</sub> |
| 1500  | C <sub>w</sub> | TZ <sub>s</sub> + C <sub>s</sub> | TZ <sub>s</sub> + C <sub>s</sub> + MZ <sub>w</sub> | A      | TZ <sub>m</sub> | TZ <sub>m</sub> + MZ <sub>t</sub> |
| 析晶量   | ~5%            | >30%                             | >50%   | 0 < 1% | 1% ~ 3%         |                                   |

注: A-非晶; TZ, MZ-四方和单斜 ZrO<sub>2</sub>; C-石英; Z-锆石; t= trace, w= weak, m= medium, s= strong.

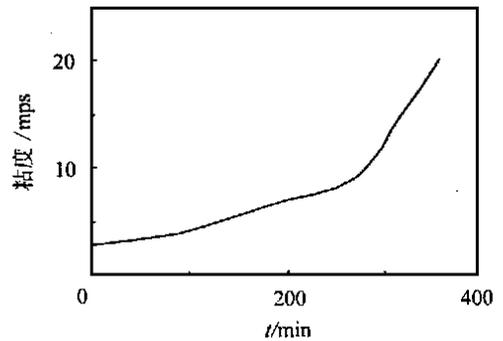


图 1 Si-Zr 溶胶的粘度变化

Fig. 1 Variation of the viscosity of Si-Zr sol

通过在连续升温过程中煅烧以上  $SiO_2$  和 Si-B 以及 Si-Zr 和 Si-Zr-B 凝胶, 发现四种凝胶的结构在高温下具有不同的稳定性。如图 2 所示, Si-B 凝胶 (试样 d) 直至 1500 保温 30min, XRD 结果显示其始终为玻璃态, 而  $SiO_2$  凝胶 (试样 a) 在 1500 保温 30min

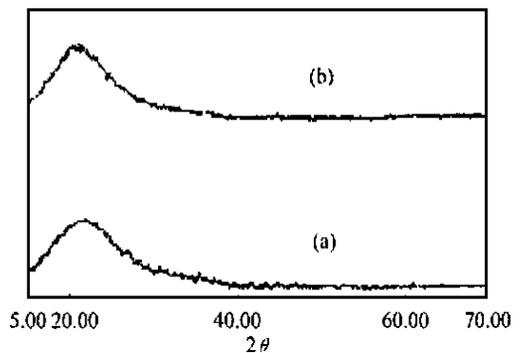


图 2 Si-B 凝胶试样 d 分别在

(a) 950 和 (b) 1500 保温 30min 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Si-B gel sample d heated at (a) 950 , (b) 1500 for 30min

后析晶量为 5% (vol%) 左右, 如表 3 所示。图 3 所示为不同的热处理温度下保温 30min 后的 Si-Zr-B 凝胶试样 (试样 f) 的 XRD 曲线。从中可以看出, 在从室温到 950 范围内, 凝胶试样保持稳定非晶态。但在 950 保温 30min 后, 亚稳四方 t-ZrO<sub>2</sub> 开始析出, 但析晶量极少。随热处理温度的提高, 单斜 m-ZrO<sub>2</sub> 于 1350 以后逐步析出。1500 保温 30min 后 Si-Zr-B 凝胶析晶量 (vol%) 仅为 1% ~ 3%, 而缺少了 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的 Si-Zr 凝胶 (试样 c) 的析晶量 (vol%) 已超高 50%, 如表 3, 图 4 所示。

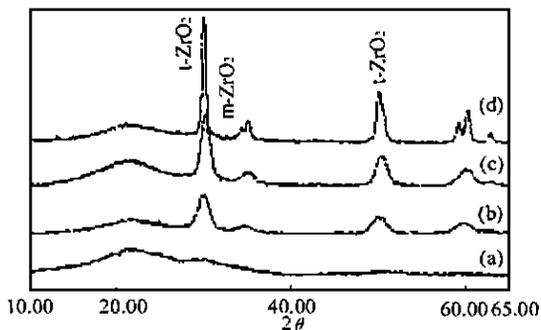


图 3 Si-Zr-B 凝胶试样 f 分别在 (a) 950 , (b) 1100 , (c) 1350 以及 (d) 1500 保温 30 min 后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Si-Zr-B gel sample f heated at (a) 950 , (b) 1100 , (c) 1350 and (d) 1500 for 30 min, respectively

为了进一步探讨 SiO<sub>2</sub> 凝胶、Si-Zr 凝胶及 Si-Zr-B 凝胶加热分解过程中的热化学反应和析晶过程, 实验中对三种凝胶进行了 DTA/TGA 分析, 由于三种凝胶的 DTA/TGA 曲线极为相似, 故本研究只给出 Si-Zr-B 凝胶 (试样 f) 的曲线, 如图 5 所示。结果表明,

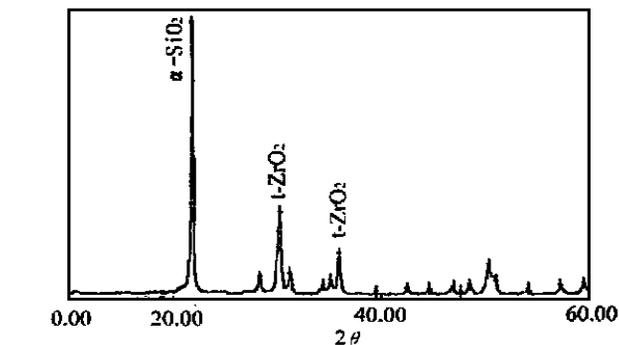
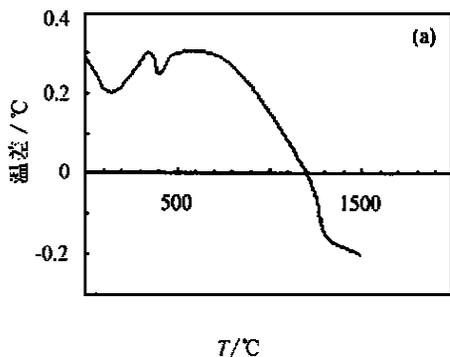


图 4 Si-Zr-B 凝胶试样 c 在 1500 保温 30min 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Si-Zr-B gel sample c heated at 1500 for 30 min

在 100 ~ 150 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 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 内的放热峰。由于四方 t-ZrO<sub>2</sub> 的析晶和 t-ZrO<sub>2</sub> 向单斜 m-ZrO<sub>2</sub> 相的转变是固态扩散控制的复杂而缓慢的过程<sup>[8]</sup>, 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所致。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 sol-gel 水解工艺参数的确定

首先, 水的加入量对最终水解产物的析晶与否或析晶量起重要作用。如  $r_1$  过小, 则线状聚合物的连接度低, 高温下析晶在所难免, 不利于获得惰性形核涂层; 如  $r_1$  过大, 水解产物为三维网络结构, 聚合物连

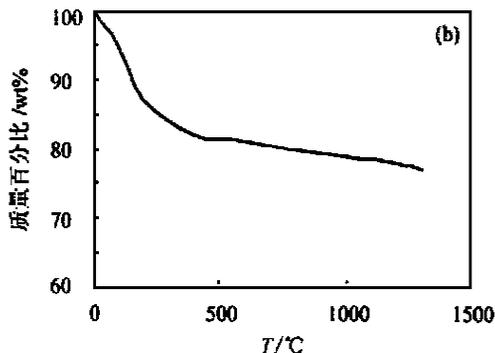


图 5 Si-Zr-B 凝胶试样 f 的 DTA/TGA 曲线

Fig. 5 DTA/TGA curves of Si-Zr-B gel sample f

接度高, 但水量过高会导致凝胶结构中 -OH 非桥氧键的大量增加, 不利于形成均匀、连续、统一的玻璃

网络体<sup>[9]</sup>。而且, 大的  $r_1$  值也不利于获得薄膜涂层。针对 Si-Zr-B 凝胶玻璃试样 e, f, 本研究选定  $r_1$  为 3, 图

6 给出了对应不同  $r_1$  值 Si-Zr-B 凝胶试样 f 的析晶量。

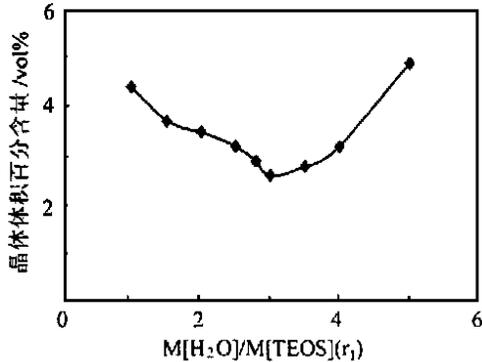


图6 对于不同  $r_1$  值时 Si-Zr-B 凝胶试样 f 析晶量

Fig. 6 Amount of crystalline in Si-Zr-B gel sample f corresponding to different value of  $r_1$

其次, 水解温度、水解液 PH 值显著影响水解-聚合反应速度。而水解-聚合过快或过慢都会造成该反应进行不彻底, 导致溶胶和凝胶结构中夹裹大量的 -OH 和 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基团, 降低凝胶结构的连接度和高温下玻璃的稳定性。由于 ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 溶于水后, 发生如下反应:



配制成的前驱液的 PH 值为 1~2, 呈强酸性。因此, 本工作经过大量实验得出, 对应 Si-Zr-B 凝胶玻璃试样析晶量最少时的  $r_2$ ,  $r_3$  以及水解温度分别为 4, 0 和 35。

### 3.2 Zr<sup>4+</sup> 对 Si-Zr 和 Si-Zr-B 凝胶玻璃析晶的影响

电场强度大的网络外体离子由于对 [SiO<sub>4</sub>] 四面体的配位要求, 使近程有序的范围增加, 易产生局部积聚现象。因此含有电场强度较大 ( $Z/r^2 > 1.5$ ) 的网络外体离子, 如 Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup> 等使玻璃皆易析晶。由表 3 看出, 随 ZrO<sub>2</sub> 含量的逐渐提高, 1500 保温 30min 后凝胶的析晶量增加。

### 3.3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Si-B 及 Si-Zr-B 凝胶析晶的阻止效应

如图 2, 图 3, 表 3 所示, 随 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入, Si-B 凝胶(试样 d) 在 1500 保温 30min 后仍为非晶态, Si-Zr-B 凝胶(试样 f) 在 1500 保温 30min 的析晶量为 1%~3%, 分别大大少于纯 SiO<sub>2</sub> 凝胶(试样 a, 5%) 及 SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 凝胶(试样 c, 50% 以上) 的实验结果。可见, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 Si-B 及 Si-Zr-B 凝胶的析晶确实起到强烈的抑制作用。在二元或三元玻璃中, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通常以下面两种形式出现<sup>[10]</sup>: (1) 由电中性的 [BO<sub>3</sub>] 三角体组成的链状或层状结构; (2) 由带负电荷的 [BO<sub>4</sub>] 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。就熔融态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系玻璃而言, 其结构是以 [SiO<sub>4</sub>] 四面体构成网络主体, 在网络结构局域含有 [BO<sub>3</sub>] 三角体构成的链状或层状结构。而在 Si-B 凝胶中, 大量 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 和 -OH 非桥氧键在经过高温热处理后仍大量存在。研究结果表明<sup>[9]</sup>, Si-B 凝胶中 -OH 基与 Si 原子的比例高达 1.48。因此, 与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在熔融态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 二元系玻璃中形成的层状结构不同, 在凝胶玻璃中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 将以 [BO<sub>4</sub>] 四面体的形式进入 [SiO<sub>4</sub>] 四面体结构, 将断开的桥氧键重新连接起来, 形成均匀连续和统一的玻璃网络体(图 2)。

当玻璃结构中存在金属阳离子时, 它们围绕 [BO<sub>4</sub>] 以保持电中性。如上所述, Zr<sup>4+</sup> 的进入会引起 SiO<sub>2</sub> 基体的网络断裂以及集聚作用, 即 Zr<sup>4+</sup> 使 O<sup>2-</sup> 按照其配位数围绕其排列。但 [BO<sub>4</sub>] 的形成不仅会减轻由 Zr<sup>4+</sup> 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-B 键 ([BO<sub>4</sub>]) 在温度升高过程中逐渐增强, Si-Zr-B 凝胶的析晶被大大抑制, 如图 3a 所示。

## 4 结论

(1) Si-B 和 Si-Zr-B 凝胶具有很强的的高温结构稳定性, 1500 下保温 30min 后, 前者为非晶, 而后者析晶量仅为 1%~3%。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的加入, 可以起抑制 Si-B 和 Si-Zr-B 凝胶析晶的作用

(2) 确定了对应 Si-Zr-B 凝胶最少析晶量的 sol-gel 水解工艺参数:  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  分别为 3, 4, 0。

### 参考文献

- [1] R N Sigh. J Am Ceram Soc, 1990, 73 (8): 2399.
- [2] Y Kubota, et al. J Ceram Soc, Jpn (Int Edition) .
- [3] N L Bowen, J W Greig. J Am Ceram Soc, 1924, 74 (4): 238.
- [4] B Lux, G Haour, Mollard F. Metall, 1981, 12, 1235.
- [5] 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 [D]. 博士学位论文, 西北工业大学, 1999.
- [6] J Stanescu, P R Sahn. Ing-Werkst, 1990, 2, 64.
- [7] H Schmidt, et al. J Non-Cryst Solids, 1984, 63, 1.
- [8] P Tartaji, et al. J Mater Sci, 1994, 29 (23): 6533.
- [9] B Vonnegut. J Colloid Sci, 1948, 3, 563.
- [10] 干福熹. 现代玻璃科学技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1982.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59871041); 航空基金资助项目 (98H53093)

收稿日期: 2000-05-15

作者简介: 刘峰 (1974-), 男, 河南省平顶山人, 回族, 西北工业大学、凝固技术国家重点实验室博士研究生, 主要从事大体积过高温合金熔体快速凝固过程及其组织控制方面的研究, 联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 (710072)。