November 2017

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.11.12

Y₂O₃掺杂 BaZrO₃ 显微组织演变及 与钛熔体相容性



周路海¹, 陈光耀¹, 李宝同¹, 程治玮³, ALI Wajid¹, 鲁雄刚^{1,2}, 李重河^{1,2}

(1. 上海大学 材料科学与工程学院,省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室,上海 200072;

- 2. 上海特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605;
 - 3. 舍弗勒有限公司, 太仓 215400)

摘 要:以 BaCO₃、ZrO₂和 Y₂O₃为原料的 6 种配比混合料在 1200 ℃经固相合成 Y₂O₃掺杂 BaZrO₃粉体,并经冷等静压成型后在 1750 ℃烧结成圆片。利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)结合能谱分析(EDS)分析不同 Y₂O₃掺杂量对 BaZrO₃粉体组成及其对 BaZrO₃圆片的显微组织结构和烧结性能的影响。结果表明: Y₂O₃掺杂 BaZrO₃主要由 BaZrO₃和 Ba₂YZrO₆构成;随着 Y₂O₃掺杂量的增加,Ba₂YZrO₆含量逐渐增加,并出现团聚现象;同时,BaZrO₃晶粒生长受到抑制,导致圆片表面疏松多孔,致密度降低。当原料摩尔比 $n(BaCO_3):n(ZrO_2):n(Y_2O_3)=0.48:0.47:0.1$ 时,所获圆片相对密度达到 97.1%。使用该配比粉料制备坩埚感应熔炼TiNi 合金后,合金与坩埚无界面反应层存在,也未见明显坩锅组成元素向合金扩散现象,说明 Y₂O₃掺杂 BaZrO₃是一种非常有潜力的钛合金熔炼制备用耐火材料。

关键词:氧化钇;锆酸钡;掺杂;显微组织;界面反应

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2276-07

中图分类号: TG17

文献标志码: A

BaZrO₃具有热导率低、高熔点(2700 ℃)和高稳定性等优点,被广泛地用于高温质子导体^[1-2]、发光^[3]和储存汽车尾气中的 NO_x的材料领域^[4]。同时,BaZrO₃也是一种高稳定性耐火材料,是目前用来生长高质量YBa₂Cu₃O_{7-x}(YBCO)单晶体极为理想的坩埚材料,ERB等^[5]利用 BaZrO₃坩埚制备出 YBCO 单晶体,在其晶体中未发现耐火材料元素存在。张钊等^[6]对BaZrO₃坩埚熔炼 TiNi 合金进行了研究,结果表明,合金熔体与坩埚无反应界面层存在。陈光耀等^[7]通过研究发现,尽管低钛含量熔体并不会与 BaZrO₃坩埚发生界面反应,但高含钛量合金熔体仍会与 BaZrO₃发生界面反应,导致坩埚受侵蚀严重,坩埚组成元素(Zr、Ba和O)在合金中大量溶解。这说明 BaZrO₃耐火材料在熔炼钛合金时存在一定的局限性,其稳定性有待提高。

目前,对 $BaZrO_3$ 掺杂改性是一种改善其结构和性能的常用手段,常见的掺杂剂有 $Y_2O_3^{[8-9]}$ 、 $Bi_2O_3^{[10]}$

和 $In_2O_3^{[11]}$ 。但由于钛熔体的化学活性高,会与 Bi_2O_3 和 In_2O_3 氧化物发生化学反应,导致合金受到污染,因此,选择一种高化学稳定性掺杂剂是改善 $BaZrO_3$ 稳定性,并将其应用钛合金制备领域的必要条件。

 Y_2O_3 是一种常见的耐火材料^[12-13],同时。在熔炼制备钛合金中也表现出优异的热力学稳定性。刘翔鹏^[14]对 Y_2O_3 耐火材料与钛合金的界面反应进行了研究,发现 Y_2O_3 耐火材料与钛合金熔体间不润湿, Y_2O_3 耐火材料对钛熔体具有良好的抗侵蚀性能。但是 Y_2O_3 耐火材料本身抗热震性差,并不适合用于真空感应熔炼制备钛合金的坩锅耐火材料。TOSHIMITSU 等^[15] 通过不同粒度搭配的 Y_2O_3 粉料来改善 Y_2O_3 坩锅的抗热震性,并熔炼了 TiAl 合金,效果并不显著。因此,使用 Y_2O_3 作为添加剂来改善 Y_2O_3 耐火材料的热力学稳定性有一定意义。

基于此,本文作者通过使用 $BaCO_3$, ZrO_2 , Y_2O_3 原料高温固相合成不同配比的 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 粉

基金项目: 国家自然科学基金项目(51225401,51374142); 国家重点基础研究发展计划(2014CB643403); 上海市科委基金资助项目(14JC1491400)

收稿日期: 2016-06-28; 修订日期: 2017-04-07

体,利用冷等静压成型技术结合固相烧结技术制备圆片,通过 X 射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM)和结合能谱分析技术(EDS),研究不同 Y₂O₃ 掺杂量对BaZrO₃ 组成和微观组织结构的影响。并使用 Y₂O₃ 掺杂 杂 BaZrO₃ 粉料制备的坩埚用于真空感应熔炼 TiNi 合金的真空感应熔炼,研究两者之间的相容性。

1 实验

1.1 粉体制备

以工业级的 BaCO₃ (纯度>99%,粒度 4.2 μ m)、 ZrO_2 (纯度>99%,粒度 3.9 μ m)和 Y_2O_3 (纯度>99.9%,粒度 4.8 μ m)为原料,按表 1 中的比例配料。每组样品添加 1%的 TiO_2 作为助熔剂,球磨 12 h 后,将粉体在 1200 °C 保温 12 h,使用无水乙醇为介质球磨 12 h,获得粉体样品。

1.2 圆片与坩埚制备

通过冷等静压成型技术将固相合成的 6 组粉体分别在 120 MPa 保压 3 min 制成圆片坯体后,在 1750℃下保温 6 h 经高温固相烧结法制备所需圆片。利用扫描电镜(SEM)和能谱分析技术(EDS)分析圆片微观形貌及组成,并测定圆片的致密度。将合成粉体 1[#]置于坩埚模具中,采用相同工艺制成坩埚,用于感应熔炼TiNi 合金。

表 1 粉体原料配比表

 Table 1
 Material ratio of raw powders

	1		
Sample No.	$n(BaCO_3)$	$n(\text{ZrO}_2)$	$n(YO_{1.5})$
1#	0.48	0.47	0.05
2#	0.44	0.46	0.10
3#	0.41	0.44	0.15
4#	0.38	0.42	0.20
5#	0.35	0.40	0.25
$6^{\#}$	0.50	0.25	0.25

1.3 熔炼试验

将质量约 50 g等原子比的 TiNi 合金放入坩埚中。 机械泵抽真空至 10 Pa 左右,在此低真空条件下反复 洗气 3 次,然后配合分子泵抽取高真空,抽至 1×10^{-2} Pa,接着在此高真空条件下洗气 2 次。抽至高真空后进行感应加热,升温速率约为 $20\sim30$ \mathbb{C} /min。在 TiNi 合金底部开始熔化时反冲氩气至 600 Pa 左右,继续提高功率,直到合金完全熔化,并在 1500 \mathbb{C} 下保温 3

min,然后停止加热,合金熔体在坩锅中随炉冷却,得到实验样品。

1.4 表征

用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪分析固相反应合成粉体的物相。用 AccupycII1340 型密度测试仪测量烧成陶瓷圆片的密度。使用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察陶瓷圆片表面及坩埚与 TiNi 合金界面反应层的形貌,并进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 材料成分设计

作为钛合金熔炼制备用的耐火材料应该满足高熔 点、高化学惰性、高耐火度和抗热冲击性能等条件, 同时为了避免不同的物相物理化学性质不匹配引起的 问题,材料的组成应控制在单相或者性质相近的两相 区内。本研究建立了BaO-ZrO₂-YO_{1.5}系热力学数据库, 利用该数据库计算得出的 BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 系 1750 ℃ 等温截面相图如图 1 所示。可以看出, BZ 相区为伪二 元系中 BaZrO; 固溶一定量 Y 后形成的单相区, 其晶 体结构仍为立方钙钛矿结构。根据 HAN 等[16]和 IMASHUKU 等^[17]报道,Y³⁺在BZ相区既可占据Zr⁴⁺ 点阵又可占据 Ba^{2+} 点阵,形成 $Ba_{1-\nu}Zr_{1-x}Y_{x+\nu}O_{3-d}$ 形式 成分。由数据库计算可知,BZ 相区在高温条件下依然 能够稳定存在,具有很高的热力学稳定性,满足钛合 金耐火材料的设计要求。为此,本研究在 BZ 相区设 置5个成分点以便考察不同Y3+含量BaZrO3耐火材料 的稳定性。同时在 BaO-ZrO2-YO15 有单相 Ba2YZrO6-d 存在,晶体结构为双钙钛矿结构,故考虑在此成分设 计一组成分点来进行验证和对比。

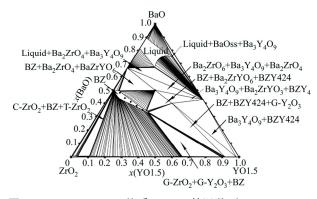


图 1 BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 体系 1750 ℃等温截面

Fig. 1 Isothermal section of BaO-ZrO₂-YO_{1.5} system at 1750 $^{\circ}\mathrm{C}$

2.2 粉体物相分析

图 2 所示为粉体样品 $1^{\#}$ ~ $6^{\#}$ 在 1200 °C 保温 12 h 后的 XRD 谱。从图 2 可以看出,粉体样品 $1^{\#}$ ~ $5^{\#}$ 的谱线中均显示了 $BaZrO_3$ 衍射峰。由于 Y^{3+} 半径大于 Zr^{3+} 半径,会导致 $BaZrO_3$ 晶格常数 a 增大,进而导致 d 值增大,因此掺杂 Y_2O_3 后, $BaZrO_3$ 的衍射峰会向小角度偏移,并且随着 Y_2O_3 掺杂量的增加,衍射峰向小角度偏移量增大。其中未确定的峰则有可能是 ZrO_2 在粉料中有残余。粉体样品 6 的衍射峰则为 Ba_2YZrO_6 标准峰,这与本研究提出的成分设计思路相吻合。粉体样品 $1^{\#}$ ~ $6^{\#}$ 均无 Y_2O_3 相存在,表明 Y_2O_3 完全固溶进 $BaZrO_3$ 。

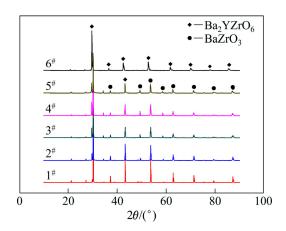


图 2 粉体样品 $1^{\#}\sim6^{\#}$ 在 1200 \mathbb{C} 合成后的 XRD 谱 Fig. 2 XRD patterns of powder samples $1^{\#}-6^{\#}$ after synthesizing at 1200 \mathbb{C}

2.3 形貌组成和分析

图 3 所示为不同 Y₂O₃ 掺杂 BaZrO₃ 圆片在 1750 ℃ 保温 6h 后的显微组织。从图 3 可看出,圆片 $1^{\#}\sim 5^{\#}$ 表 面均由明暗度和尺寸不同的两种晶粒(A和B)构成,对 晶粒A、B分别进行能谱(EDS)分析,其结果如表 2 所 列。从表 2 可以看出,晶粒 A 中 Y 含量极少,Ba 和 Zr 元素摩尔比约 1:1,由此可知晶粒 A 为 $BaZrO_3$;而 B 晶粒中 Zr 和 Y 元素原子比约 1:1, 但 Ba 含量未达 到 Y(或 Zr)含量的 2 倍,这可能是由能谱分析过程中 存在的偏差所致。结合图 4 中陶瓷片 1#~6#的表面 XRD 数据,可知圆片 $1^{\#}\sim 5^{\#}$ 中 B 晶粒为 Ba_2YZrO_6 。因为 Ba₂YZrO₆ 为双钙钛矿结构, 其点阵常数约为 BaZrO₃ 的两倍, 因此两者衍射峰几乎重叠, 同时, 这也与图 1 中理论计算得到的单相区结论存在偏差。由图 3(f) 可知,圆片6#的表面晶粒大小均匀,形貌均一,结合 表 2 中 EDS 结果, Ba、Zr、Y 摩尔比近似于 2:1:1, 可知圆片 6[#]由 Ba₂YZrO₆构成。同时, 从图 3(a)~(e)可 以看出,随着 Y_2O_3 掺杂量的增加,圆片中 $BaZrO_3$ 晶 粒尺寸不断减小,且其晶粒呈现不规则形状。这是由于在高温烧结温度下,烧结机制受体扩散控制,氧缺位有利于固相传质的发生,促进晶粒生长;而 Y₂O₃ 的掺杂抑制了氧缺位产生,因此抑制晶粒正常长大。这与齐建全^[18]研究的 Y₂O₃ 掺杂钛酸钡烧结机理类似。同时,Ba₂YZrO₆ 晶粒数量不断增加,并伴随团聚现象的出现,BaZrO₃ 和 Ba₂YZrO₆ 晶界发生变化,同时烧结后的陶瓷表面呈现明显的疏松多孔现象。刘向春等^[19]指出,在烧结过程中,晶界与晶粒内部均有气孔存在,Y₂O₃ 的掺杂导致晶粒生长被抑制,晶粒生长速度小于晶界气孔移动速度,使得部分晶粒被气孔包围,因此陶瓷晶粒间晶界由规则的多面体转变为不规则的无定形的晶界时,会导致烧结后的陶瓷表面疏松多孔,这与本实验中出现的现象类似。

表 2 不同配比圆片中晶粒成分

Table 2 Grain composition of different ratio of pelletss

Sample	Т	x/%			
No.	Type	Ва	Zr	Y	О
1#	A	37.73	31.71	0.50	30.06
	B	6.28	33.91	34.21	25.60
2#	A	39.34	30.68	0.98	29.00
	B	5.04	30.04	31.69	33.23
3#	A	43.45	31.66	1.01	23.88
	B	7.27	36.02	35.70	21.01
4#	A	49.90	35.94	1.03	13.13
	B	5.28	38.72	40.56	15.44
5#	A	39.40	34.91	1.01	24.68
	B	5.48	40.56	34.72	19.25
6#	В	32.94	19.06	20.98	27.02

2.4 致密度及热力学稳定性分析

为考察不同 Y_2O_3 掺杂量对 $BaZrO_3$ 耐火材料造成的影响,对圆片样品 $1^\#\sim5^\#$ 进行致密度分析。同时,为计算圆片致密化程度,在测定真密度的基础上,需考虑圆片的理论密度。但由于陶瓷片由 $BaZrO_3$ 和 Ba_2YZrO_6 两相共存,且无法准确确定两相的含量,为此建立 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 模型,假设 $BaCO_3$ 、 ZrO_2 和 $YO_{1.5}$ 摩尔分数分别为 a%、b%和 c%,且 3 种物质总摩尔数为 N。若 $n(BaCO_3):n(ZrO_2)>1$,此时需要考虑剩余 $BaO(BaCO_3$ 分解生成)的理论密度,计算如公式(1)所示;若 $n(BaCO_3):n(ZrO_2)<1$,此时需要考虑剩余 ZrO_2 的理论密度,计算如公式(2)所示。其中 $BaZrO_3$ 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 和 BaO 的理论密度分别为 6.23、5.01、5.89 和 5.98 g/cm^3 。

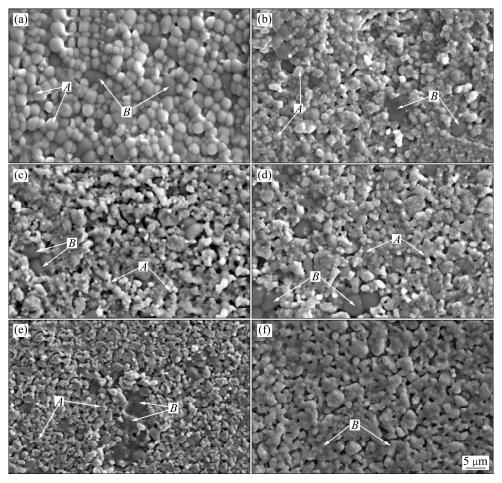


图 3 陶瓷片 SEM 像

Fig. 3 SEM photographs of pellets: (a) Sample 1[#]; (b) Sample 2[#]; (c) Sample 3[#]; (d) Sample 4[#]; (e) Sample 5[#]; (f) Sample 6[#]

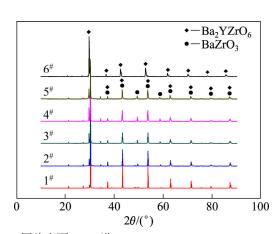


图 4 圆片表面 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of pellets surfaces

$$\rho = \frac{b\% \cdot N \cdot \rho_{\text{BaZrO}_{3}} + \left(\frac{c}{2}\right)\% \cdot N \cdot \rho_{\text{Y}_{2}\text{O}_{3}} + (a\% \cdot N - b\% N) \cdot \rho_{\text{BaO}}}{b\% \cdot N + \left(\frac{c}{2}\right)\% \cdot N + (a\% \cdot N - b\% \cdot N)}$$
(1)

$$\rho = \frac{a\% \cdot N \cdot \rho_{\text{BaZrO}_3} + \left(\frac{c}{2}\right)\% \cdot N \cdot \rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} + (b\% \cdot N - a\% \cdot N) \cdot \rho_{\text{ZrO}_2}}{a\% \cdot N + \left(\frac{c}{2}\right)\% \cdot N + (b\% \cdot N - a\% \cdot N)}$$
(2)

运用上述公式,计算出圆片 $1^{+}\sim5^{+}$ 的理论密度,并结合测得的实际密度得到各圆片的致密度,结果如表 3 所列。从表 3 可知,随着 Y_2O_3 掺杂量的增加,圆片相对密度由 97.1%降低至 94.3%。这是由于随着 Y_2O_3 含量的增加,晶粒不规则生长,在晶界产生大量气孔,烧结性能受到影响,导致致密度下降。这种致密度的变化与圆片的显微组织相吻合。

根据热力学知识和 BaO- ZrO_2 - $YO_{1.5}$ 系相图计算可知,在 1750 °C下,BZ 相区样品 1^* ~ 5^* 物质的吉布斯自由能均低于 $BaZrO_3$ 的。根据能量最低原理,同样条件下吉布斯自由能越小,物质越稳定,因此样品 1^* ~ 5^* 物质的稳定性均高于 $BaZrO_3$ 的。且由计算得知样品 1^* ~ 5^* 物质的熔点随着 Y_2O_3 掺杂量增多而逐渐降低,同时烧结性能逐渐降低,导致致密度逐渐降低。ERB

等 $^{[21]}$ 指出,坩埚的致密度高低对熔体有较大影响,在 其作为熔炼钇钡铜氧单晶超导体用坩埚过程中,用致 密度为 98.5%的坩埚持续进行 6 天的晶体生长实验, 坩埚没有与熔体发生反应。因此,使用相对密度为 97.1%的粉体 $^{#}$ 制备坩锅并进行钛合金的感应熔炼实 验,考察该配比下 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 与钛合金的相 容性。

表3 圆片致密度和吉布斯自由能

Table 3 Density and Gibbs free energy of pellets

Sample No.	Theoretical density/ (g·cm ⁻³)	Actual density/ (g·cm ⁻³)	Relative density/%	$\Delta G_{1750^{\circ}\mathrm{C}}^{0}/$ MJ
1#	6.165	5.987	97.1	-2.290
2#	6.097	5.854	96.0	-2.312
3#	6.033	5.723	94.9	-2.322
4#	5.965	5.665	95.0	-2.332
5#	5.907	5.576	94.3	-2.340

2.5 合金熔体与坩埚的界面分析

TiNi 合金熔体在 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 坩埚中冷却的 宏观照片如图 5 所示。从图 5 可以看出,合金与坩埚接触界面清晰,平整,并未见到严重的渗透现象出现。在合金熔炼过程中,由于重力作用,熔体与坩埚底部界面反应程度必然要强于侧壁处的界面反应程度,因 此取图 5 中坩埚底部与合金接触处部分进行微观组织分析。

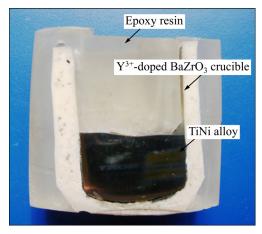


图 5 TiNi 合金在坩埚中冷却后宏观照片

Fig. 5 Macro picture of TiNi alloy cooled in crucible

图 6 所示为坩埚与合金接触界面的 SEM 像,图中左侧为坩埚材料,右侧为 TiNi 合金,中间白色区域

A 经 EDS 分析主要元素为 C 和 O,由此确定该物质为冷镶剂,这说明熔炼后的合金与坩埚可相互剥离,导致冷镶剂流入剥离间隙。坩埚与合金熔体界限分明,左侧坩埚层结构致密,在与 TiNi 合金熔体接触后形貌完整,未发现坩埚受侵蚀现象;而利用纯 BaZrO₃ 坩埚进行熔炼同样合金时,坩埚一侧出现了 20 μ m 厚的侵蚀层^[7]。这表明掺杂 Y_2O_3 能提高 BaZrO₃ 耐火材料的热力学稳定性和抗熔体的侵蚀性能。说明 Y_2O_3 掺杂 BaZrO₃ 耐火材料是一种极有潜力的熔炼钛合金的耐火材料。

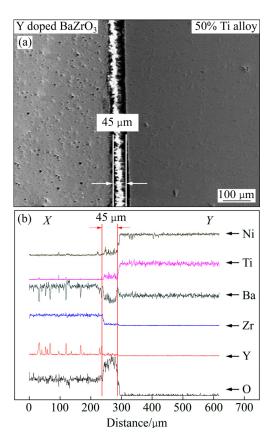


图 6 界面层的 SEM 像和 EDS 谱

Fig. 6 SEM images and EDS pattern of interfacial layer: (a) SEM image; (b) EDS pattern

3 结论

1)配比粉料 1[#]~5[#]经固相合成后主要由 BaZrO₃ 和 Ba₂YZrO₆组成,6[#]粉体则由 Ba₂YZrO₆组成。

- 2) 在 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 粉体 $1^*\sim6^*$ 烧成的圆片中,随着 Y_2O_3 掺杂量的增加,气孔增多,晶粒尺寸减小,致密度逐渐降低, 1^* 粉体制备的圆片相对密度达到 97.1%;
 - 3) 使用 Y₂O₃掺杂 BaZrO₃坩埚熔炼 TiNi 合金后,

坩埚与合金熔体无反应层存在,两者间无明显的元素 扩散,说明 Y_2O_3 掺杂 $BaZrO_3$ 材料是一种非常有潜力 的钛合金熔炼用耐火材料。

REFERENCES

- [1] 高冬云. 锆酸钡基高温质子导体的制备和性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
 - GAO D Y. The study of high temperature proton conductor preparation and performance based on $BaZrO_3[D]$. Tianjin: Tianjin University, 2010.
- [2] 彭家卓, 李和平, 徐丽萍, 李 娟, 向 交. BaZrO₃ 基高温质子导体研究现状及在水热体系原位测氢中的应用[J]. 矿物学报, 2014, 34(2): 277-282.
 - PENG J Z, LI H P, XU L P, LI J, XIANG J. High temperature proton conductor research present situation and the application of in situ measuring hydrogen in the hydrothermal system based on BaZrO₃[J]. Journal of Minerals, 2014, 34(2): 277–282.
- [3] 张文蕾,马 梅,蒋小康,张 航,彭彩云,曹庆琪. BaZrO₃ 晶格畸变的电子结构和光学性质的第一性原理计算[J]. 伊犁 师范学院学报, 2014, 8(4): 33-38.
 - ZHANG W L, MA M, JIANG X K, ZHANG H, PENG C Y, CAO Q Q. lattice distortion of the electronic structure and optical properties of first principles calculation of BaZrO₃[J]. Journal of YLi Normal College, 2014, 8(4): 33–38.
- [4] 高爱梅, 王周峰. 制备条件对钙钛矿型 BaZrO₃储存 NO_x能力的影响[J]. 华南理工大学学报, 2008, 36(11): 134–137. GAO A M, WANG Z F. Effect of preparation conditions on the NOX storage capacity of perovskite-type BaZrO₃[J]. Journal of South China University of Technology, 2008, 36(11): 134–137.
- [5] ERB A, WALKER E, FLIIKIGER R. BaZrO₃: the solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high-TC superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ}[J]. Physica C: Superconductivity, 1995, 245(3): 245–251.
- [6] 张 钊,朱凯亮,刘岚洁,鲁雄刚,吴广新,李重河. BaZrO₃ 坩埚的制备及与钛合金熔体的界面反应[J]. 硅酸盐学报, 2013,41(9): 1277-1283.
 - ZHANG Z, ZHU K L, LIU L J, LU X G, WU G X, LI C H. Interfacial reaction between BaZrO₃ crucible with titanium melt[J]. Journal of Silicate, 2013, 41(9): 1277–1283.
- [7] 陈光耀,程治玮,王树森,秦子威,鲁雄刚,李重河. 钛熔体与 BaZrO₃ 耐火材料界面反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 892-897.
 - CHEN G Y, CHENG Z W, WANG S S, QIN Z W, LU X G, LI C H. The interfacial reaction mechanism between titanium melt with BaZrO₃ refractory[J]. Journal of Silicate, 2016, 44(6): 892–897.
- [8] 杨贵亭, 刘卫洁, 郑新芳. Y 掺杂 BaZrO₃ 纳米管阵列的制备 和光致发光性能[J]. 硅酸盐学报, 2012, 31(2): 485-488.

- YANG G T, LIU W J, ZHENG X F. Preparation and luminescent properties of the light array Y-doped BaZrO₃[J]. Journal of Silicate, 2012, 31(2): 485–488.
- [9] PENG Z Z, GUO R S, YIN Z G, LI J. BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} composite with enhanced protonic conductivity[J]. Journal of Wuhan University of Technology–Materials Science Edition, 2009, 24(2): 269–272.
- [10] BI L, EMILIANA F, SUN Z Q. Proton conductivity and chemical stability of BaZr0.7In0.3O3-δ for solid oxide fuel cells[J]. Solid State Ionics, 2011, 196: 59–64.
- [11] 杨朝宁,李 俊,邱建备. Eu³⁺和 Bi³⁺共掺杂锆酸钡荧光粉的 制备及发光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 21(1): 19-22.
 - YANG C N, LI J, QIU J B. Eu³⁺ and Bi³⁺ preparation and luminescent properties of Co-doped BaZrO₃ phosphor[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 21(1): 19–22.
- [12] 王介强, 郑少华, 岳云龙. 低温法制取透明陶瓷的研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(6): 1222-1228.

 WANG J Q, ZHENG S H, YUE Y L. Research of trans parent ceramics prepared by cryogenic[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(6): 1222-1228.
- [13] HIRAL T, KAWAMURA Y, KOMASAWA I. Preparation of Y_2O_3 nanoparticles thin films using an emulsion liquid membrane system[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(3): 508–513.
- [14] 刘翔鹏. 氧化钇材料与钛合金的界面反应[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
 LIU X P. Interfacial reaction of Y₂O₃ and titanium alloy materials[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [15] TOSHIMITSU T, TOSHIHARU K, ASUKA K, HIROSHI H. Structural optimization of an yttria crucible for melting TiAl alloy[J]. Intermetallics, 2012, 20: 16–23.
- [16] HAN D, KISHIDA K, SHINODA K, INUIA H, UDA T. A comprehensive understanding of structure and site occur-panty of Y in Y-doped BaZrO₃[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(9): 3027–3033.
- [17] IMASHUKU S, UDA T, NOSE Y, AWAKURA Y. Relationship of BaO-ZrO₂-YO_{1.5} systems at 1500 and 1600 °C[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2010, 31(4): 348–356.
- [18] 齐建全, 李龙土, 王永力, 桂治轮. 钛酸钡陶瓷中 Y₂O₃ 掺杂 过程的 XRD 分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1): 237-240.
 - QI J Q, LI L T, WANG Y L, GUI Z L. XRD analysis of Y_2O_3 doped BaTiO₃ ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(1): 237–240.
- [19] 刘向春,王为民,高峰,张昌松,田长生.原料和掺杂对钛酸锌陶瓷烧结及介电性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2006,35(2):45-49.
 - LIU X C, WANG W M, GAO F, ZHANG C S, TIAN C S. Effect of ZnTiO₃ ceramic sintering and dielectric properties by

- materials and doping[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(2): 45–49.
- [20] 顾少轩, 赵修建, 胡 军. 陶瓷的腐蚀行为和腐蚀机理研究 进展[J]. 材料导报, 2002, 16(6): 42-44.
 - GU S X, ZHAO X J, HU J. Advances in corrosion behavior of ceramics and corrosion mechanism[J]. Material Review, 2002,

16(6): 42-44.

[21] ERB A, WALKER E. The use of BaZrO₃ crucibles in crystal growth of the high-*T_c* superconductors progress in crystal growth as well as in sample quality[J]. Physica C: Superconductivity, 1996, 258(1): 9–20.

Microstructure evolution of Y₂O₃ doped BaZrO₃ and its interface reaction with titanium melt

ZHOU Lu-hai¹, CHEN Guang-yao¹, LI Bao-tong¹, CHENG Zhi-wei³, ALI Wajid¹, LU Xiong-gang^{1, 2}, LI Chong-he^{1, 2}

- State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
 - 2 Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, China;
 - 3. Sflyxgs. Chinaepu. Co., Ltd., Taicang 215400, China)

Abstract: Six ratios of Y_2O_3 doped BaZrO₃ powder were prepared from BaCO₃, ZrO₂ and Y_2O_3 as raw materials by solid reaction method at 1200 °C. Then, the pellets were fabricated by cold isostatic pressing and sintered at 1750 °C. The effect Y_2O_3 on the constituents of BaZrO₃ powder and microstructure evolution of BaZrO₃ pellets was studied by using the X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) combined with EDS. The results show that the Y_2O_3 doped BaZrO₃ mainly consists of two phases, i. e., BaZrO₃ and Ba₂YZrO₆. The content of Ba₂YZrO₆ increases gradually and the phenomenon of aggregation appears as the amount of Y_2O_3 increasing. At the same time, the growth of BaZrO₃ grains are restrained, the grain boundaries of BaZrO₃ and Ba₂YZrO₆ transform from regular polyhedron boundary to irregular amorphous grain boundary, which make the surface of the pellets porous and lower dense. When the mole ratio of BaCO₃, ZrO₂ and Y_2O_3 is about 0.48: 0.47: 0.1, the relative density of pellets reaches to 97.1%. This proportion of powder was prepared into crucible and utilized to melt TiNi alloys using vacuum induction. There is no obvious interaction layer and elements diffusion between the crucible and the melt, which may imply that the Y-doped BaZrO₃ refractory is a promising candidate for melting titanium alloys.

Key words: yttria; barium zirconate; doping; microstructure: interfacial reaction

Foundation item: Projects(51225401, 51374142) supported by the National Natural Science Foundation of China;

Project(2014CB643403) supported by the National Program on Key Basic Research Project, China;

Project(14JC1491400) supported by the Basic Major Research Program of Science and Technology

Commission Foundation of Shanghai, China

Received date: 2016-06-28; Accepted date: 2017-04-07

Corresponding author: LI Chong-he; Tel: +86-21-56332934: Email: chli@staff.shu.edu.cn

(编辑 何学锋)