



Y 掺杂 BaZrO₃ 的稳定性及 抗钛熔体的侵蚀性

康菊芸¹, 陈光耀², 兰豹豹¹, 李宝同¹, 鲁雄刚^{1,3}, 李重河^{1,3}

(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 200072;

2. 上海大学 材料基因组工程研究院, 上海 201900;

3. 上海特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605)

摘 要: 使用传统固相合成的 Y₂O₃ 掺杂与未掺杂的 BaZrO₃ 粉料, 运用冷等静压和固相烧结技术, 制备 BaZrO₃ 和 Y 掺杂的 BaZrO₃ 坩埚, 并用其熔炼富钛合金(Ti₂Ni, 含钛量 63%, 质量分数)。研究 Y₂O₃ 掺杂对 BaZrO₃ 坩埚侵蚀层及组织形貌的变化, 合金熔体受耐火材料元素污染量的变化以及 Y₂O₃ 掺杂 BaZrO₃ 坩埚抵抗钛熔体的侵蚀性。结果表明: 1500 °C 时, Ti₂Ni 熔体对掺杂 Y₂O₃ 的 BaZrO₃ 坩埚侵蚀层厚(1700 μm), 小于未掺杂的 BaZrO₃ 侵蚀层厚度(2000 μm); Y 掺杂 BaZrO₃ 坩埚内壁晶粒相对完整, 仅部分晶界受熔体侵蚀而模糊, 未掺杂的 BaZrO₃ 坩埚晶粒受钛熔体侵蚀及冲刷, 出现层片状组织, 且内壁结构疏松; 随着保温时间从 5 min 增至 15 min 时, Y 掺杂 BaZrO₃ 坩埚熔炼后 Ti₂Ni 合金中的 O 和 Zr 元素均达到平衡; 而未掺杂的 BaZrO₃ 熔炼后 Ti₂Ni 中 O 和 Zr 含量随保温时间增加而增加。热力学计算也支持上述结论, 说明耐火材料在 Ti₂Ni 熔体中的溶解的进行表明促进 BaZrO₃ 坩埚-合金界面反应, Y₂O₃ 掺杂能改善 BaZrO₃ 稳定性, 增强抗钛熔体的侵蚀性, 降低其在钛合金中的溶解。

关键词: 锆酸钡; 氧化钇; 掺杂; 钛合金; 稳定性; 抗侵蚀性

文章编号: 1004-0609(2019)-04-0749-07

中图分类号: TQ17

文献标志码: A

钛合金具备较高的比强度, 较好的抗腐蚀性和生物相容性等优点, 在航空、航天、化工和医疗等领域广泛使用^[1-3]。目前, 因为钛材生产周期长, 能耗高等阻碍其工业发展。研究人员将真空坩埚感应熔炼技术应用于钛合金熔炼, 此技术能耗低, 且可得到成分均匀的钛材。但真空感应熔炼钛合金需要具备不与钛合金发生反应的耐火材料。

近年来, 国内外学者对熔炼钛合金用的耐火材料做了大量研究, 由于氧化物耐火材料具有高的热力学稳定性与低的价格, 因而备受关注。如 ZrO₂、CaO 和 Y₂O₃ 等。然而, 实验表明, ZrO₂ 会与钛合金反应生成 α-Ti(Zr₂O)^[4], 使合金受到污染。CaO 热力学稳定性较高, 但其抗水化性差^[5], 易导致它在反复使用过程中使得合金增氧严重, 影响合金性能。TETSUI 等^[6]使用 Y₂O₃ 坩埚熔炼 TiAl 并分析了合金熔体对坩埚的侵蚀程度和耐火材料对合金熔体的污染程度, 表明 Y₂O₃ 是一种较理想的坩埚耐火材料。南京理工大学陈光教

授团队使用 Y₂O₃ 模壳成功制备 PST TiAl 单晶^[7]。尽管 Y₂O₃ 在熔炼钛合金上表现出很强的热力学稳定性优势, 但差的抗热震性限制其被广泛应用。通过使用 Y₂O₃ 涂层在氧化物坩埚内部也是改善 Y₂O₃ 抗热震性问题的技术手段之一。KUANG 等^[8]研究对比了 MgO、CaO 和 Y₂O₃ 包覆 MgO 坩埚在真空感应熔炼 TiAl 合金中的表现, 发现: Y₂O₃ 涂层能提高钛熔体对 MgO 坩埚的抗侵蚀性能, 但涂层能否在多次熔炼过程中抵挡钛熔体的侵蚀而不产生严重剥落的情况不明, 差的抗热震性问题仍是阻碍其用于真空感应熔炼钛合金的主要问题。因而, 寻求开发新型高稳定性耐火材料, 可有效降低能耗, 对真空感应熔炼钛合金有极大的帮助。

研究人员将锆酸盐(CaZrO₃ 和 BaZrO₃, 由于其高的熔点和化学稳定性)引入到钛合金制备用耐火材料。实验结果表明, BaZrO₃ 比 CaZrO₃ 对钛熔体的抗侵蚀性能更强^[9]。张钊等^[10]用 BaZrO₃ 坩埚熔炼 TiNi 合金,

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574164, U1760109); 上海市科委基金资助项目(14JC1491400); 中国博士后基金资助项目(2018M632081)

收稿日期: 2018-04-04; **修订日期:** 2018-07-30

通信作者: 李重河, 教授, 博士; 电话: 021-56332934; E-mail: chli@staff.shu.edu.cn

未发现合金与坩埚的界面反应,且合金中氧含量可控制在0.045%(质量分数),其符合美国ASTM F2063—05标准^[11]。李重河等^[12]用BaZrO₃坩埚熔炼储氢用TiFe合金,表明TiFe合金的储氢性能明显高于用其他坩埚熔炼,同时还可避免由石墨坩埚熔炼后的增碳问题^[13]。然而,研究人员^[14-15]通过实验发现高含钛量(63%,质量分数)合金会使BaZrO₃发生溶解反应,使坩埚受损严重,并使合金受污染程度增大。由热力学可知,提高BaZrO₃的热力学稳定性可有效减少耐火材料与钛熔体的界面反应,从而实现高纯钛合金的熔炼制备。林崇茂等^[16]使用相图计算(Calculation of phase diagram, CALPHAD)评估了BaO-ZrO₂-YO_{1.5}三元系,提出Y₂O₃掺杂改性BaZrO₃可设计出新型高稳定性复合耐火材料。然而,并未见Y₂O₃掺杂BaZrO₃的相关实验报道。

本文通过在BaZrO₃粉料中掺杂1.5%Y₂O₃(摩尔分数)来改善BaZrO₃耐火材料的热稳定性,同时用此坩埚熔炼Ti₂Ni(63%Ti,质量分数)合金,来考察掺杂Y₂O₃的BaZrO₃坩埚的稳定性情况(合金-坩埚界面侵蚀层厚度及组织形貌变化),并且研究了Y₂O₃掺杂后的BaZrO₃耐火材料在合金熔体中的反应机理。

1 实验

1.1 样品制备

以工业级的BaCO₃, ZrO₂和Y₂O₃按相应摩尔比($n(\text{BaCO}_3):n(\text{ZrO}_2):n(\text{Y}_2\text{O}_3)=0.485:0.485:0.015$),采用传统固相合成法在1400℃煅烧12 h制备1.5%Y₂O₃(摩尔分数)掺杂的BaZrO₃粉料(BaZr_{0.97}Y_{0.03}O₃,记为BZY),固相合成的粉料添加烧结助剂TiO₂,无水乙醇作为介质通过球磨机混料均匀后,使用冷等静压,用固相烧结在1750℃烧结6 h得到U型坩埚。坩埚高50 mm,直径40 mm。

Ti₂Ni(63%Ti,质量分数)母合金是用海绵钛和纯镍板按比例在水冷铜感应炉中制备而成。使用真空感应熔炼,当合金熔化时,升温至1500℃保温5 min,浇注并随炉冷却后得到合金锭。母合金使用BZY坩埚熔炼3次,后取出坩埚。为验证Y₂O₃掺杂对BaZrO₃耐火材料的影响,使用BaZrO₃(记为BZ)坩埚采用相同工艺熔炼Ti₂Ni合金。

1.2 样品表征

使用VHX-1000型光学显微镜(OM)观察坩埚侵蚀层厚度。使用JSM-6700F型扫描电子显微镜(SEM)

观察坩埚内壁熔炼前后显微形貌变化。坩埚侵蚀层的物相采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪(XRD)来分析。合金中的耐火材料污染元素(Zr、Ba和Y)使用PerkinElmer 7300Dv型电子发射光谱仪(ICP)来测定。合金中的污染元素氧含量使用TC-436型O/N测定仪来测定。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图1所示为1400℃煅烧12 h合成的粉料及1750℃烧结6 h得到坩埚的XRD谱,从图1中可得出,掺杂Y₂O₃的BaZrO₃合成粉料与坩埚的XRD图谱与标准立方钙钛矿结构BaZrO₃的JCPDS卡片(JCPDS 06—0399)相一致,并未见其他物相生成。

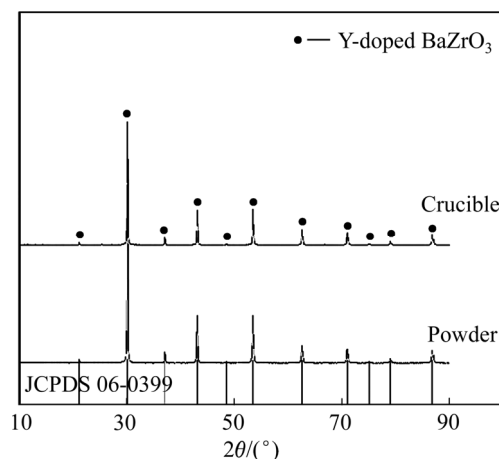


图1 1400℃煅烧12 h后粉料和1750℃烧结6 h后坩埚的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of powder synthesized at 1400 °C for 12 h and crucible sintered at 1750 °C for 6 h

2.2 Y掺杂BaZrO₃/钛熔体界面形貌

图2所示为BZY坩埚熔炼Ti₂Ni合金后的侵蚀层照片。从图2中可看出,用BZY坩埚熔炼Ti₂Ni合金后,侵蚀层约为1700 μm,且结构相对致密,未观察到剥落现象,这与课题组前期用BZ坩埚熔炼Ti₂Ni合金形成鲜明对比,BZ坩埚侵蚀层约2000 μm,且结构疏松,并出现剥落现象^[15]。显然,掺杂Y₂O₃可使BaZrO₃耐火材料有效抵抗钛熔体的侵蚀。

图3所示为熔炼前后坩埚内壁的SEM像。从图3(a)可看出,熔炼合金前,BZ坩埚内壁晶界结构完整,有少量气孔分布在晶粒之间。相比BZ坩埚,熔炼前的BZY坩埚晶粒尺寸较小,并未见明显气孔存在(见

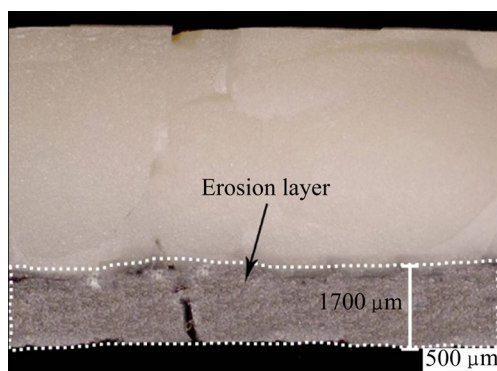


图 2 熔炼 Ti₂Ni 合金后 BZY 坩埚侵蚀层照片

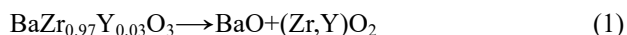
Fig. 2 Macro-picture of erosion layer of BZY crucible after melting Ti₂Ni alloy

图 3(b))。用 BZ 坩埚熔炼 Ti₂Ni 合金后, 坩埚内壁结构疏松, 内部晶粒出现裸露现象, 仅可见到少量大尺寸晶粒(见图 3(c)), 这是因为熔体侵蚀坩埚表面后, 还沿着表面孔隙渗透, 从而侵蚀坩埚内部, 破坏了坩埚晶粒之间的结合力, 随着熔体的强烈电磁搅拌作用, 小尺寸晶粒进入到熔体内部, 引起坩埚内壁结构疏松, 同时, 熔炼合金后的 BZ 晶粒表面出现了层片状组织, 这可能是受熔体冲刷并溶解而形成的(见图 3(c))。用 BZY 坩埚熔炼 Ti₂Ni 合金后, 坩埚内壁晶粒相对完整,

仅部分晶界受熔体侵蚀溶解而变得模糊(见图 3(d)), 这是由于晶界是晶体结构中最脆弱的地方^[17], 在熔体与耐火材料接触过程中, 晶界首先受到熔体的侵蚀, 这说明 Y₂O₃ 掺杂后, BZ 抗熔体侵蚀性能明显增强。

2.3 坩埚-合金界面反应热力学

根据课题组的前期研究, BaZrO₃ 坩埚会在钛熔体中溶解而侵蚀坩埚, 用 BaZrO₃ 坩埚熔炼 Ti 合金后的侵蚀层 XRD 结果表明, 有 BaCO₃ 物质生成^[14]。为考察 Y₂O₃ 掺杂后 BaZrO₃ 是否会与钛合金发生反应, 故取熔炼 Ti₂Ni 后的 BZY 坩埚侵蚀层进行 XRD 检测, 如图 4 所示。侵蚀层的 XRD 结果显示, 除了与坩埚材料一致的 Y 掺杂 BaZrO₃ 外, 还检测到 BaCO₃。这表明, Y 掺杂 BaZrO₃ 耐火材料并未与合金发生反应, 但可能是耐火材料自身发生分解导致, 如式(1)所示。



根据热力学计算, 1500 °C 时, 方程(1)的 $\Delta G > 0$, 说明此反应不能进行。但根据耐火材料组成元素 Zr、O 和 Ba 与 Y 元素对钛合金熔体的污染, 可推断出 Y₂O₃ 掺杂 BaZrO₃ 在 Ti₂Ni 熔体中可能发生了与课题组前期研究一致的结果, 即 BaZrO₃ 在钛熔体中的溶解, 反应方程如下:

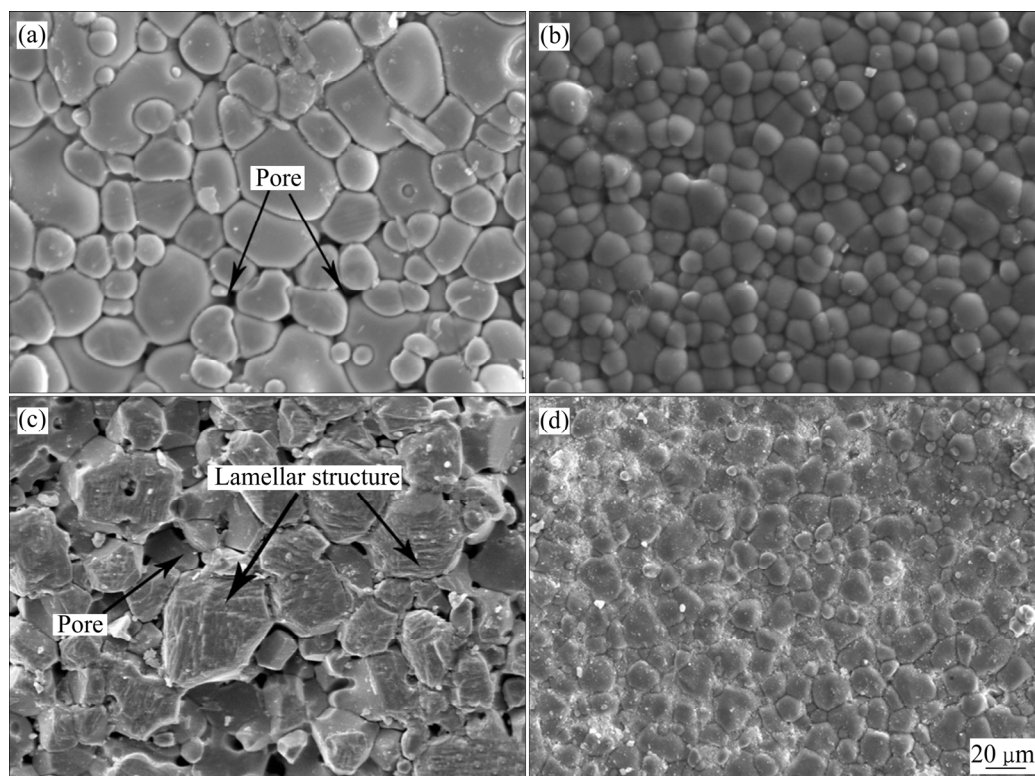


图 3 熔炼合金前后坩埚 BZ 和 BZY 内壁形貌

Fig. 3 Microphotographs of inner wall of BZ((a), (c)) and BZY((b), (d)) crucibles before((a), (b)) and after((c), (d)) melting

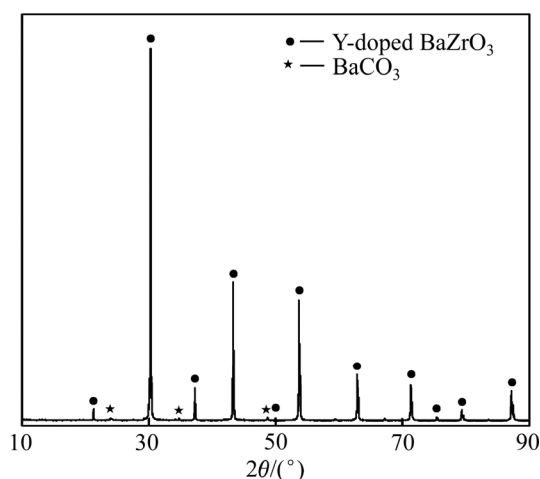
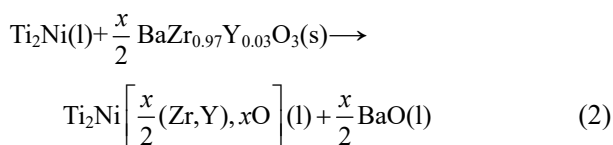


图4 熔炼后 BZY 坩埚壁侵蚀层的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of powders scraped from inner wall of BZY crucibles after melting



进一步可得出氧溶解反应吉布斯自由能的表达式:

$$G_{\text{dis}} = \left(1 + \frac{x}{2} \right) G(\text{Ti}_2\text{Ni}[x\text{O}]) + \frac{x}{2} G_{\text{f}}(\text{BaO}) - G_{\text{f}}(\text{Ti}_2\text{Ni}) - \frac{x}{2} G_{\text{f}}(\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3) \quad (3)$$

式中: $G(\text{Ti}_2\text{Ni}[x\text{O}])$ 为氧溶解进熔体后的系统吉布斯自由能, 由 Ti-Ni-O 三元数据库^[19], 计算出氧在 Ti_2Ni 熔体中的溶解吉布斯自由能, 如下:

$$G(\text{Ti}_2\text{Ni}[x\text{O}]) = -451.987x - 132.558 \quad (4)$$

由 $\text{BaO-ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 三元数据库^[16], 计算出 $G_{\text{f}}(\text{BaZrO}_3)$ 、 $G_{\text{f}}(\text{BaO})$ 、 $G_{\text{f}}(\text{Ti}_2\text{Ni})$ 和 $G_{\text{f}}(\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3)$, 它们代表 BaZrO_3 、 BaO 、 Ti_2Ni 和 $\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3$ 的生成吉布斯自由能(见表 1)。

表 1 1500 °C 时 BaZrO_3 、 BaO 、 Ti_2Ni 和 $\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3$ 标准生成吉布斯自由能

Table 1 Formation gibbs energy of BaZrO_3 , BaO , Ti_2Ni and $\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3$ at 1500 °C

Material	$G_{\text{f}}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
BaZrO_3	-2198.7
BaO	-765.165
Ti_2Ni	-132.011
$\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3$	-2203.7

由式(3)、(4)结合表 1 可计算出, 当式(2)达到平衡状态, 即溶解反应的吉布斯自由能为零时, 合金熔体中溶进的氧含量为 0.0850%(质量分数), 这显然也小于未掺杂的 BaZrO_3 耐火材料在 Ti_2Ni 熔体中的平衡溶解氧含量(0.0861%, 质量分数)。同时, 由表 1 可看出, Y_2O_3 掺杂后, $\text{BaZrO}_3(\text{BaZr}_{0.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_3)$ 生成吉布斯自由能为 -2203.7 kJ/mol, 小于 BaZrO_3 的 (-2198.7 kJ/mol) 生成吉布斯自由能, 这说明掺杂 Y_2O_3 能有效提高 BaZrO_3 的热力学稳定性, 从而更好地抵抗钛熔体的侵蚀, 实现高纯钛合金的制备。

2.4 溶解反应动力学

图 5 所示为 BaZrO_3 和 Y 掺杂 BaZrO_3 耐火材料的组成元素(主要是 Zr 和 O)在 Ti_2Ni 合金中的溶解量变化图。由于合金中 Ba 和 Y 元素含量均低于 0.001%(质

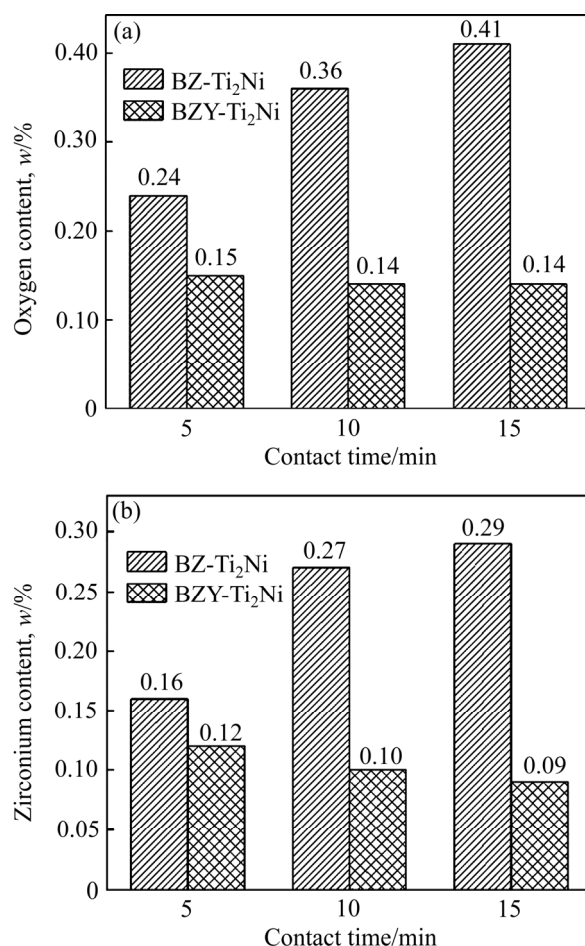


图 5 BZ 和 BZY 坩埚熔炼不同时间的 Ti_2Ni 合金中溶解氧和锆含量的变化

Fig. 5 Dissolution amount of constituent elements O(a) and Zr(b) in Ti_2Ni alloys melted by BZ and BZY crucibles for different time

量分数),故不作细述。图5(a)为氧含量变化,可看出掺杂Y₂O₃后BaZrO₃在Ti₂Ni熔体中的氧含量已达到平衡,为0.14%。而实验所得的平衡溶解氧大于理论计算的0.085%,这可能是在计算平衡时,未考虑到方程(2)中BaO在高温真空环境下的挥发^[20]所致。未掺杂Y₂O₃的BaZrO₃在Ti₂Ni合金中的氧含量随熔炼时间增加而明显增加,从5 min的0.24%增加至15 min的0.41%,远远未达到平衡。这也从侧面进一步说明,掺杂Y₂O₃可改善BaZrO₃的稳定性,降低其在合金中的溶解,从而减少对合金熔体的污染。

图5(b)所示为锆元素含量变化。从图5(b)中可看出,掺杂Y₂O₃的BaZrO₃在Ti₂Ni熔体中的锆溶解量(0.09%~0.12%)明显小于未掺杂的BaZrO₃在合金熔体中的溶解量(0.16%~0.29%)。这是由于坩埚耐火材料在合金熔体中进行溶解反应时,首先合金熔体在电磁搅拌作用下对坩埚内壁产生强烈的冲刷和侵蚀,导致熔体中的杂质含量增加。而由于未掺杂的BaZrO₃稳定性低于掺杂Y₂O₃后的BaZrO₃,所以随着熔炼时间的增加,未掺杂的BaZrO₃在Ti₂Ni熔体中溶解的锆元素会逐渐增加,这也与氧含量的变化相一致。而掺杂Y₂O₃的BaZrO₃稳定性得到了极大的改善,在熔炼过程中很快达到平衡,故锆元素的溶解量也相对稳定,这表明掺杂Y₂O₃可极大改善BaZrO₃耐火材料抗钛熔体的侵蚀性。

3 结论

1) Y掺杂BaZrO₃坩埚对Ti₂Ni熔体呈现较好抗侵蚀性,受侵蚀层厚度约1700 μm,且未见剥落现象,同时,熔炼合金后的坩埚内壁晶粒相对完整,仅部分晶界受侵蚀溶解而变得模糊,而未掺杂的BaZrO₃熔炼合金后坩埚内壁晶粒由于受侵蚀溶解及冲刷,出现片层状组织,说明掺杂Y₂O₃可改善BaZrO₃的稳定性。

2) 热力学计算表明,掺杂Y₂O₃的BaZrO₃平衡溶解氧为0.0850%,生成吉布斯自由能为-2203.7 kJ/mol,均小于未掺杂的BaZrO₃平衡溶解氧0.0861%和生成吉布斯自由能-2198.7 kJ/mol,理论上说明Y₂O₃掺杂BaZrO₃可改善其稳定性,有效抵抗钛熔体的侵蚀。

3) 坩埚受侵蚀与合金受污染是因为耐火材料在Ti₂Ni熔体中发生了溶解反应。掺杂Y₂O₃可提高BaZrO₃的稳定性,降低其组成元素在钛合金熔体中的溶解量,从而制备高纯钛合金,表明Y₂O₃掺杂BaZrO₃是一种很有发展前景的熔炼钛合金用耐火材料。

REFERENCES

- [1] BANERJEE D, WILLIAMS J C. Perspectives on titanium science and technology[J]. *Acta Mater*, 2013, 61(3): 844–849.
- [2] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 周建宇, 彭文静. 航空用钛合金研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 280–292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, ZHOU Jian-yu, PENG Wen-jing. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 280–292.
- [3] 穆罕默德·奥斯曼, 郭宝, 佟运祥, 陈枫, 田兵, 李莉, 郑玉峰. 大塑性变形技术制备块状超细晶TiNi基形状记忆合金研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(6): 1511–1517.
Mohamed OSMAN, GUO Bao, TONG Yun-xiang, CHEN Feng, TIAN Bing, LI Li, ZHENG Yu-feng. Recent development of bulk ultrafine grained TiNi-based shape memory alloys processed by severe plastic deformation[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(6): 1511–1517.
- [4] LIN K F, LIN C C. Interfacial reactions between Ti-6Al-4V alloy and zirconia mold during casting[J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(23): 5899–5906.
- [5] CHEN G Y, LI B T, ZHANG H, QIN Z W, LU X G, LI C H. On the modification of hydration resistance of CaO with ZrO₂Additive[J]. *Int J App Ceram Tec*, 2016, 13(6): 1173–1181.
- [6] TETSUI T, KOBAYASHI T, MORI T, KISHIMOTO T, HARADA H. Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy [J]. *Mater Trans*, 2010, 51(9): 1656–1662.
- [7] CHEN G, PENG Y, ZHENG G, QI Z, WANG M, YU H, DONG C, LIU C T. Polysynthetic twinned TiAl single crystals for high-temperature applications[J]. *Nature Materials*, 2016, 15(8): 876.
- [8] KUANG J P, HARING R A, CAMPBELL J. Investigate into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ-TiAl alloys[J]. *Mater Sci Technol*, 2000, 16(9): 1007–1016.
- [9] 贺进, 魏超, 李明阳, 汪宏斌, 鲁雄刚, 李重河. BaZrO₃耐火材料与TiAl合金熔体的界面反应[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(6): 1505–1511.
HE Jin, WEI Chao, LI Ming-yang, WANG Hong-bin, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Interface reaction between

- BaZrO₃ refractory and melted TiAl alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1505–1511.
- [10] 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): 1278–1283.
- ZHANG Zhao, ZHU Kai-liang, LIU Lan-jie, LU Xiong-gang, WU Guang-xin, LI Chong-he. Preparation of BaZrO₃ Crucible and its interfacial reaction with molten titanium alloys[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(9): 1278–1283.
- [11] F2063–2005. Standard specification for wrought nickel-titanium shape memory alloys for medical devices and surgical implants[S].
- [12] 李重河, 周 汉, 陈光耀, 胡仁民, 吴 铸, 李志林. TiFe 基储氢合金的 BaZrO₃ 坩埚熔炼制备及其储氢性能[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(2): 107–113.
- LI Chong-he, ZHOU Han, CHEN Guang-yao, HU Ren-min, WU Zhou, LI Zhi-lin. Preparation of TiFe based alloys melted by BaZrO₃ crucible and its hydrogen storage properties[J]. Journal of Chongqing University, 2016, 39(2): 107–113.
- [13] FRENZELJ, ZHANG Z, NEUKING K, EGGELE G. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles[J]. J Alloy Compd, 2004, 385(1): 214–223.
- [14] 陈光耀, 程治玮, 王树森, 秦子威, 鲁雄刚, 李重河. 高活性钛熔体与 BaZrO₃ 耐火材料界面反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 890–895.
- CHEN Guang-yao, CHENG Zhi-wei, WANG Shu-sen, QIN Zi-wei, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Interfacial reaction between high reactivity titanium melt and BaZrO₃ refractory[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(6): 890–895.
- [15] 陈光耀, 李宝同, 张 浩, 高鹏越, 秦子威, 鲁雄刚, 李重河. BaZrO₃ 耐火材料在富钛熔体中的侵蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 947–952.
- CHEN Guang-yao, LI Bao-tong, ZHANG Hao, GAO Peng-yue, QIN Zi-wei, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Corrosion mechanism of BaZrO₃ refractory in titanium enrichment melt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(5): 947–952.
- [16] LIN Chong-mao, WANG Shu-sen, CHEN Guang-yao, WANG kun, CHENG Zhi-wei, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Thermodynamic evaluation of the BaO-ZrO₂-YO_{1.5} system[J]. Ceramics International, 2016, 42(12): 13738–13747.
- [17] 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 Shao-xuan, ZHAO Xiu-jian, HU Jun. Progress in research on corrosion behavior and corrosion mechanism of ceramic materials[J]. Materials Review, 2002, 16(6): 42–44.
- [18] CHEN Guang-yao, GAO Peng-yue, KANG Ju-yun, LI Bao-tong, ALI Wajid, QIN Zi-wei, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Improved stability of BaZrO₃ refractory with Y₂O₃ additive and its interaction with titanium melts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 403–409.
- [19] QIU Ai-tao, LIU Lan-Jie, PANG Wei, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Calculation of phase diagram of Ti-Ni-O system and application to deoxidation of TiNi alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1808–1816.
- [20] SUSUMU M, MASATOSHI W, TAKAYUKI N, YASUTAKA I. Deoxidation of NiTi alloy melts using metallic barium[J]. Mater Trans, 2008, 49(2): 289–293.

Stability of Y-doped BaZrO₃ and its erosion resistance of titanium melts

KANG Ju-yun¹, CHEN Guang-yao², LAN Bao-bao¹, LI Bao-tong¹,
LU Xiong-gang^{1,3}, LI Chong-he^{1,3}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferro metallurgy,
School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;
2. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 201900, China;
3. Shanghai Special Casting Engineering Technology Research Center, Shanghai 201605, China)

Abstract: The crucibles prepared by Y-doped BaZrO₃ and undoped BaZrO₃ powders were synthesized by a traditional solid-state and cold isostatic pressing method, and then used the two crucibles melted titanium rich alloys(Ti₂Ni, 63%Ti, mass fraction). The effect of Ti₂Ni melt on the erosion changes and the microstructures of BaZrO₃ and Y-doped BaZrO₃ crucibles at different melting times, as well as the contamination of the melt by the refractory, and its erosion resistance of titanium melts were investigated. The results show that the thickness 1700 μm of erosion layer of Y-doped BaZrO₃ crucible is less than that (2000 μm) of BaZrO₃ crucible at 1500 °C. The grains of the Y-doped BaZrO₃ are relatively complete, and the part of grain boundaries are not clear because of the melt erosion, while the grains of the un-doped BaZrO₃ are eroded by titanium melts, and the lamellar and loose structure occurs. When the holding time increases from 5min to 15 min, the O and Zr elements in the Ti₂Ni alloy after Y-doped BaZrO₃ are all in equilibrium. After melting of the up-doped BaZrO₃ the O and Zr contents increase with the holding time increasing. The thermodynamic calculations support the above conclusions, and which indicates the dissolution of refractory in the Ti₂Ni melts is the main reason for the alloy-crucible interaction. The doping Y₂O₃ into BaZrO₃ can improve the stability of BaZrO₃, enhance the erosion resistance of titanium melts and reduce its dissolution in titanium alloys.

Key words: barium zirconate; yttrium oxide; dopant; titanium alloy; stability; erosion resistance

Foundation item: Projects(51574164, U1760109) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(14JC1491400) supported by Basic Major Research Program of Science and Technology Commission Foundation of Shanghai, China; Project(2018M632081) supported by the China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2018-04-04; **Accepted date:** 2018-07-30

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

(编辑 李艳红)