

# BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合耐火材料制备及其与 TiAl 合金界面反应研究

张胤<sup>1</sup>, 冯齐胜<sup>1</sup>, 陈光耀<sup>1,2</sup>, 肖玉彬<sup>1</sup>, 刘晓梅<sup>1</sup>, 鲁雄刚<sup>1,2</sup>, 李重河<sup>1,2</sup>

(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. 上海市特种铸造工程技术研究中心, 上海 201605)

**摘要:** 使用电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料复合, 在 1650 °C 保温 24 h 烧制成坩埚, 感应熔炼制备 TiAl 合金。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)结合能谱仪(EDS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和氧/氮分析仪等手段分析了复合坩埚耐火材料相结构和显微结构, 研究了复合耐火材料坩埚与 TiAl 合金熔体界面反应。结果表明, 复合坩埚耐火材料由 Zr 固溶 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 两相组成, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入提高了电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料稳定性。熔解侵蚀作用是复合坩埚耐火材料与 TiAl 合金熔体界面作用机制, 但游离 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍会与分解的 BaO 反应生成 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 附着在坩埚内壁; 熔炼制备 TiAl 合金锭中氧含量仅为 0.0986%(质量分数), 与理论计算值相一致, 且符合工业用 TiAl 合金铸锭用氧含量标准, 表明了电熔 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是一种极有潜力的 TiAl 合金感应熔炼制备用耐火材料。

**关键词:** 电熔锆酸钡; 氧化钇; 感应熔炼; 钛铝合金; 界面反应

**中图分类号:** TU54<sup>+</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)03-0988-07

TiAl 合金具有高强度和耐高温氧化性, 密度不及镍基合金的 50%, 是最佳的下一代轻质耐热结构选材<sup>[1,2]</sup>。真空电弧熔炼(VAR), 等离子电弧熔炼(PAM)和感应凝壳熔炼(ISM)等强制水冷方式是常用的 TiAl 制备方法, 但单一方式制备易存在过热度不够及夹杂生成等问题。因此工业制备常采用多种方法相结合来克服各自的不足, 例如: PAM+VAR 或 ISM+VAR 等; 而这不可避免导致合金制备成本偏高<sup>[3]</sup>。相比较而言, 非强制水冷的陶瓷坩埚熔炼法取代水冷坩埚法可提高熔体过热度及合金铸件成品率, 降低制备过程中的能耗及成本, 并可实现合金的一次性制备, 是一种节能高效制备 TiAl 合金的有效方法。但由于 TiAl 合金熔体的高温化学活性, 极易与坩埚发生界面反应, 污染合金熔体。因此, 寻找高稳定性的坩埚耐火材料是该技术得以实现的关键。

目前, 研究人员在 TiAl 合金坩埚法熔炼用耐火材料上已开展了诸多研究, 例如: BN<sup>[4]</sup>, MgO<sup>[5]</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup>, CaO<sup>[7]</sup>, BaZrO<sub>3</sub><sup>[8]</sup>和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[9]</sup>。并指出 BN 和 MgO 耐火材料均会与钛熔体发生化学反应, 形成大量夹杂分布在合金中; 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料会在钛熔体中形成大量夹杂, 同时导致合金中氧含量急剧升高。CaO 耐火材料

在熔炼 TiAl 合金时, 表现出极好的抗侵蚀性能, 但由于其在空气中抗水化性不足, 保存较困难, 极大限制了其工业生产应用<sup>[10]</sup>。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料是目前熔钛用较稳定的耐火材料, 其应用已实现了 TiAl 合金铸造的商用<sup>[3]</sup>; 但 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料抗热震性较差, 在与熔体长时间接触下极易大量进入合金熔体中, 污染合金熔体<sup>[11]</sup>。BaZrO<sub>3</sub> 是一种新型高稳定性的钛熔炼用耐火材料<sup>[12,13]</sup>, Chen 等使用 25 kg 级 BaZrO<sub>3</sub> 坩埚感应熔炼中试化制备了 TiAl 合金<sup>[14]</sup>, 得到了无耐火材料夹杂且氧含量符合铸造用氧含量标准的合金锭, 是一种潜在的较理想的 TiAl 合金熔炼制备用耐火材料。但工业级 BaZrO<sub>3</sub> 坩埚需使用电熔粉料制备, 这其中, 电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料生产过程中 BaO 的挥会导致 ZrO<sub>2</sub> 第二相的存在; 同时, ZrO<sub>2</sub> 的热力学稳定性相比 BaZrO<sub>3</sub> 较低, 降低了坩埚耐火材料的整体热力学稳定性。因此, 本研究通过在电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料中引入 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料, 来借此消除 ZrO<sub>2</sub> 第二相所带来的影响。考虑原因有二: 一是 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 发生固溶反应, 消耗掉热力学稳定性较低的 ZrO<sub>2</sub> 第二相; 二是通过 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 BaZrO<sub>3</sub> 之间发生固溶反应生成 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 化合物, 来提高耐火材料整体热力学稳定性。目前, 针对 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 BaZrO<sub>3</sub> 复合耐火材

收稿日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(U1760109); 上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室自主课题(SKCLASS2019-Z019)

作者简介: 张胤, 男, 1995年生, 硕士生, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072, E-mail: 18721028817@163.com

料制备,并将其应用在 TiAl 合金感应制备上的研究并未见有相关研究报道。

在本研究中,以电熔 BaZrO<sub>3</sub> 和工业级 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料通过行星磨机混料,采用冷等静压机成型制备 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合耐火材料坩埚,并在硅钼棒高温烧结炉中以 1650 °C 保温 24 h 烧成坩埚,真空感应熔炼 TiAl 母合金。分析了烧成 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合坩埚组成及显微结构,以及坩埚耐火材料对熔炼后 TiAl 合金的污染情况,阐述了 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合耐火材料与 TiAl 合金界面反应机理。

## 1 实验

使用电熔 BaZrO<sub>3</sub> 和工业级 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (纯度大于 99%) 粉末为原材料。粉末以摩尔比  $n$  (电熔 BaZrO<sub>3</sub>): $n$  (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2:1, 具体配比原则在下文中阐述。并置于聚乙烯球磨罐中,以无水乙醇为介质在行星磨机中以 300 r/min 速度混料 2 h,取出粉料后置于烘干箱以 150 °C 处理 6 h。将粉料置于 U 型坩埚模具中,装填充分后置于冷等静压机中在 150 MPa 压力下保压 3 min。得到坩埚素坯,在高温硅钼棒烧结炉中以 1650 °C 保温 24 h 烧结,得到实验用坩埚。

熔炼用合金为 TiAl 母合金,使用工业级海绵钛(纯度大于 99.9%)和铝锭(纯度大于 99.9%),以摩尔比 1:1 配比(其中铝锭加入过量 6%,质量分数)在水冷铜坩埚中熔炼制备后备用,所得母合金氧含量约为 0.065% (质量分数)。将烧制好的坩埚置于真空感应熔炼炉中,使用电熔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 砂打结内衬,随后炉内抽高真空,并反冲高纯氩气(纯度大于 99.9%)进行洗气操作,真空洗气操作重复 3 次后,升高功率至合金熔化,熔炼温度为 1600 °C,并在此温度下保持 3 min。随后,熔体在坩埚内冷却。

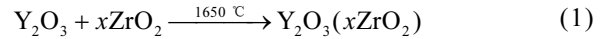
坩埚粉料经研磨过筛以及合金经打磨抛光进行物相分析,室温下使用 Burker-D8 XRD 仪器检测,扫描步长为 0.003°,扫描速度为 0.027°/s。坩埚碎片经打磨、抛光和热处理后使用 JSM-6700F 型扫描电镜结合 EDS 能谱仪进行显微形貌和成分分析,其中热处理条件为:以 50 °C/min 升温至 1650 °C,保温 20 min 后随炉冷。通过电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析 TiAl 合金锭中耐火材料组成元素对合金的污染程度,使用 LECOTC600 氧/氮分析仪测定 TiAl 合金中氧含量;合金先用线切割的方法从合金中心切出 10 mm 的方块,使用氢氟酸对样品进行清洗后,用切割机切割得到约 0.1 g 样品进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 成分配比设计

由于电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料是采用电弧加热生产方式制备,高温会导致原料中 BaCO<sub>3</sub> 分解成 BaO 后急剧挥发,这不可避免地导致第二相 ZrO<sub>2</sub> 存在。通过对电熔 BaZrO<sub>3</sub> 粉料进行 XRD 步扫测试,并使用 GSAS 软件对 XRD 数据进行 Rietveld 精修,结果如图 1 所示。从图中可以看出,拟合的 diff=13% < 15%,拟合数据显示 ZrO<sub>2</sub> 含量约占电熔 BaZrO<sub>3</sub> 粉料总量的 6%(质量分数)。

而采用 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料与 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料复合的原则,是因为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 ZrO<sub>2</sub> 固溶生成热力学更稳定的固溶相。分析如下:图 2a 是由 Pandat 软件计算得到的 ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> 的二元相图。从图中可知,在 1650 °C 时,ZrO<sub>2</sub> 在 YO<sub>1.5</sub> 中的固溶度可以达到约 12%(摩尔分数),此时 Zr 关于固溶进 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中形成了  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相,其反应方程式如下:



而从图 2b 中可以看出,随着 ZrO<sub>2</sub> 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中固溶量的增加,其吉布斯自由能呈现抛物线趋势,达到完全固溶相的吉布斯自由能相比纯 BaZrO<sub>3</sub> 的要低,因此 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入必能提高电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料的稳定性。根据拟合所得第二相 ZrO<sub>2</sub> 的含量,电熔粉料以 BaZrO<sub>3</sub> 摩尔质量来计算,配比方式  $n$  (电熔 BaZrO<sub>3</sub>): $n$  (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 2:1 中,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比 ZrO<sub>2</sub> 的最大固溶量稍有偏高,这对于 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会固溶进 BaZrO<sub>3</sub> 来考虑是合适的。

### 2.2 结果分析

图 3 为 1650 °C 下保温 24 h 烧成的坩埚 XRD 图谱。从图 3a 中可以看出,坩埚耐火材料由两相组成,其衍射数据对应着 ICDD 数据库中 PDF#06-0399(BaZrO<sub>3</sub> 相)和 PDF#43-1036(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相);但从图 3b 中可看出,BaZrO<sub>3</sub> 相向小角度方向偏移,同时,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相则向大角

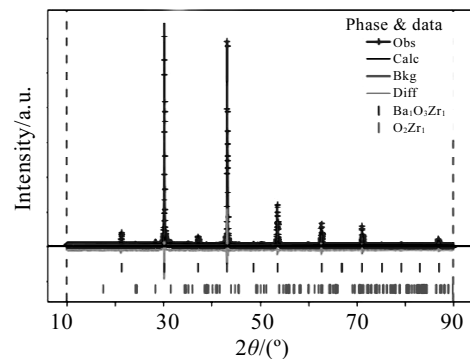


图 1 电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料的 XRD 数据精修图

Fig.1 Rietveld refinement of the XRD result for the fused BaZrO<sub>3</sub> refractory

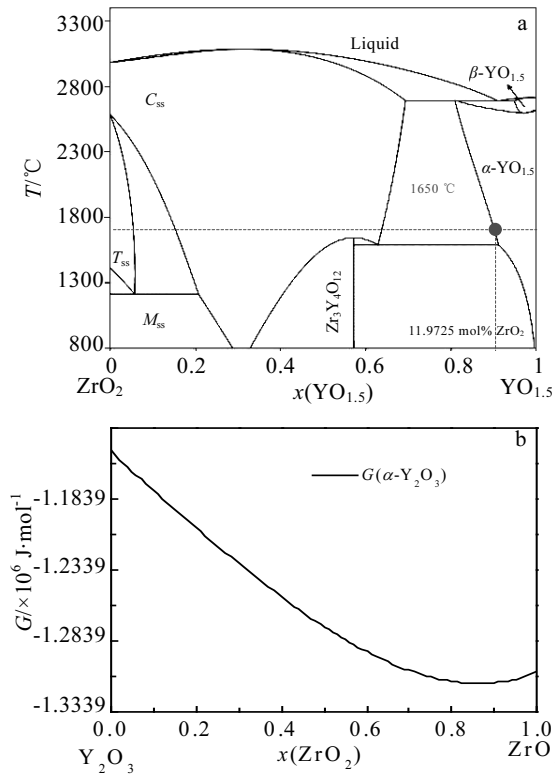


图 2 ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> 二元系相图及固溶区域的计算吉布斯自由能变化图

Fig.2 ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> binary phase diagram (a); changing of the calculation of Gibbs free energy for the solid solution region (b)

度方向偏移。这是因为，在高温烧结过程中 Y 离子会固溶进 BaZrO<sub>3</sub> 晶格中，Zr 离子则会固溶进 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶格中，Y 离子(0.090 nm)半径大于 Zr 离子半径(0.072 nm)。根据布拉格衍射方程式：

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2)$$

式中， $d$  为晶面间距， $\theta$  为入射 X 射线与相应晶面的夹角， $n$  为衍射级数， $\lambda$  为 X 射线的波长。

Y 离子进入 BaZrO<sub>3</sub> 晶格后会导致晶胞参数变大， $d$  值变小；同时 Zr 离子会导致 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶胞参数变小，则  $d$  值变大。

图 4 为坩埚经热处理后的背散射电子(BSE)照片。从图 4a 中可以看出，坩埚由颜色较深的晶粒 B 和颜色较浅的晶粒 C 组成。表 1 中 EDS 结果显示，晶粒 B 为 Zr 固溶的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相，而晶粒 C 则为 Y 固溶的 BaZrO<sub>3</sub> 相，这与 XRD 分析结果相一致。图 4b 为图 4a 中 A 区域的放大图。从图中可发现， $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 两相晶粒在坩埚中的分布形式明显有异。对于  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒而言，有明显的烧结颈出现。对 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 晶粒而言，其分布处于弥散分布的形式，并未出现明显的烧结现象。这可能是因为，BaZrO<sub>3</sub> 耐火材

料本身难烧结，其熔点比 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料要高，在烧结过程中 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒之间更容易烧结而导致 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒阻碍了 BaZrO<sub>3</sub> 晶粒的生长。其次，由于 ZrO<sub>2</sub> 的固溶体进 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，也提高了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料的烧结能力。

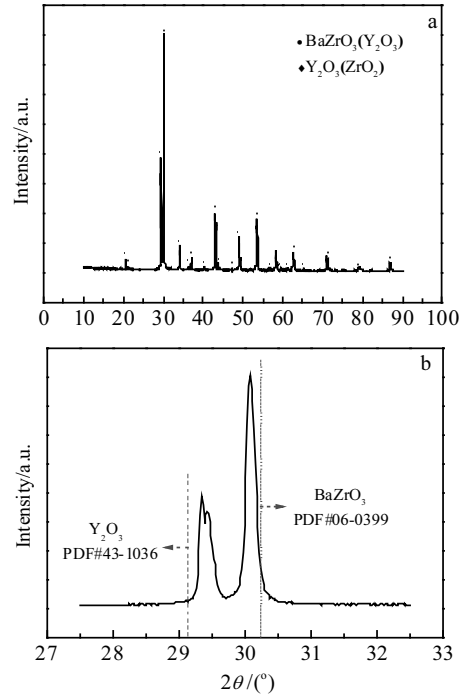


图 3 坩埚耐火材料 XRD 图谱及 27.5°~32.5° 角度间放大图

Fig.3 XRD pattern of the crucible refractory (a); magnified pattern between 27.5°~32.5° (b)

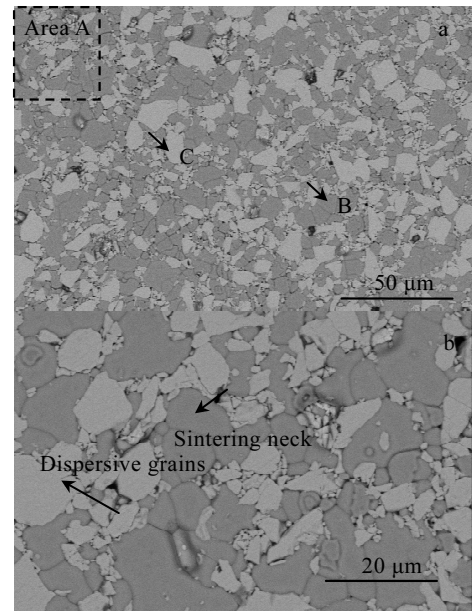


图 4 坩埚热处理后的 SEM-BSE 照片及图 4a 中区域 A 的放大图

Fig.4 SEM-BSE image for the crucible after heat treatment (a); magnified image for the area A in Fig.4a (b)

表 1 图 4a 中点 B 和 C 的 EDS 结果

Table 1 EDS results of the points B and C in Fig.4a

Point	Content/at%				Possible phase
	Ba	Zr	Y	O	
B	3.12	4.14	38.77	53.97	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZrO <sub>2</sub> )
C	18.95	17.03	1.67	62.35	BaZr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub>

图 5 为使用复合坩埚熔炼 TiAl 合金后的金属锭宏观照片。合金熔体在坩埚内冷却后可直接与坩埚剥离, 剥离后的合金锭表面光洁, 并未见有耐火材料层附着, 这说明坩埚耐火材料基本对合金熔体表现出不润湿。同时, 合金锭表面发现些裂纹的存在, 是由于坩埚在快速升温过程中, 由于抗热震性不够而导致坩埚产生裂纹, 而熔体在冷却过程中会渗透到裂纹中, 导致该现象的出现。合金 XRD 分析结果显示合金主要由 TiAl 相和 Ti<sub>3</sub>Al 相组成, 并未见其他杂相出现。

图 6 为合金锭内部背散射电子(BSE)图像。从图 6a 可以看出, 在复合坩埚中冷却的合金中, 隐约可见一些白色颗粒。图 6b 是 D 区域放大后的图像, 从图中可以看到白色颗粒在基体中分布均匀, 颗粒尺寸约为 5 μm。由表 2 的 EDS 结果可知, 白色颗粒(点 F)为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料。而基体则由 Ti 和 Al 元素组成, 其摩尔比约为 1:1, 这与 TiAl 合金的原始配比相一

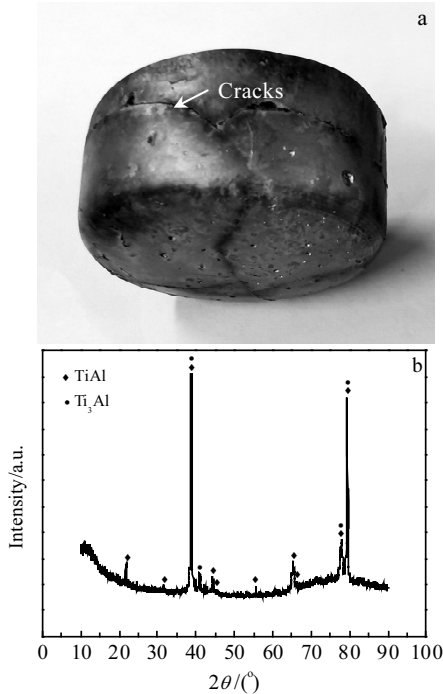


图 5 在复合坩埚中熔炼的 TiAl 合金锭宏观形貌及熔炼后的 TiAl 合金锭的 XRD 图谱

Fig.5 Macro-picture for the TiAl alloy ingot obtained from the composite crucible (a); XRD pattern of the TiAl ingot obtained from the composite crucible (b)

致。尽管复合坩埚会导致部分 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂, 但是其夹杂颗粒尺寸小, 分布比较均匀。Tian 等<sup>[15]</sup>的研究指出, 尺寸较小的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒夹杂的引入是合适的, 其可以成为裂纹应力的吸收源, 而提高 TiAl 合金铸件的力学性能。而针对此次熔炼的合金铸锭的力学性能表现, 将在后面开展深入的研究。

图 7 为 TiO、TiO<sub>2</sub>、BaZrO<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成吉布斯自由能图。由图可知, 各氧化物的热力学稳定性顺序为: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>BaZrO<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>TiO。因此, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 BaZrO<sub>3</sub> 与 TiAl 合金熔体间不发生化学反应, 仅会发生熔解侵蚀的界面作用。但由于 Zr 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 耐火材料和 Y 在 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料中的固溶量难以确定。在研究中, 通过考虑 Zr 在 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Y 在 BaZrO<sub>3</sub> 中的极限固溶性来计算它们的吉布斯自由能, Zr 在 α-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中固溶量为 12% (摩尔分数), 而 Y 在 BaZrO<sub>3</sub> 中固溶量为 20% (摩尔分数)<sup>[16]</sup>, 计算结果如表 3 所示。由表可知, TiAl 合金熔体也并不会与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZrO<sub>2</sub>) 或 BaZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 发生的化学反应, 界面作用仍以熔解侵蚀为主, 而这与未发现微观的反应产物结果相一致。

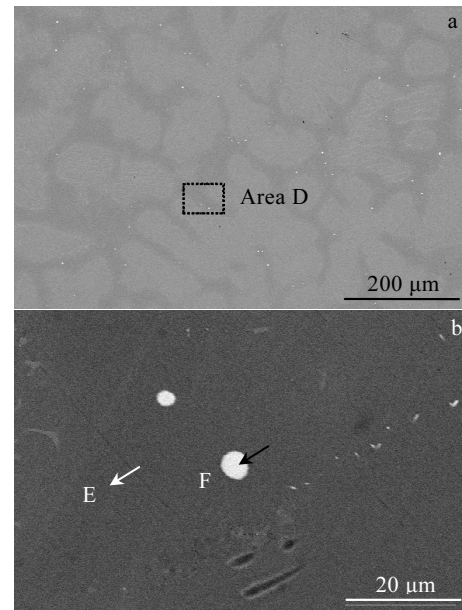


图 6 熔炼后的 TiAl 合金锭 BSE 照片及图 6a 中区域 D 的放大图

Fig.6 BSE image of the TiAl alloy ingot after melting (a); magnified image of the area D in Fig.6a (b)

表 2 图 6b 中点 E 和 F 的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of the points E and F in Fig.6b (at%)

Point	Ti	Al	Y	O	Possible phase
E	45.04	45.3	0.19	9.47	TiAl
F	-	-	34.27	65.73	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

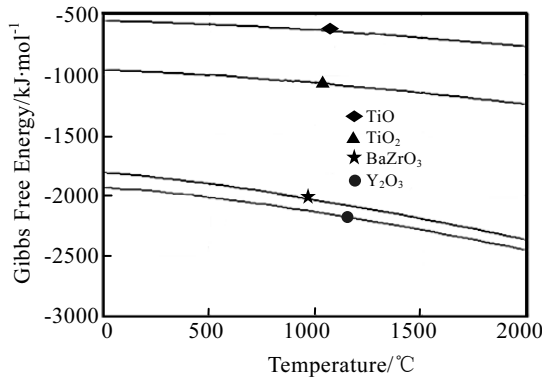


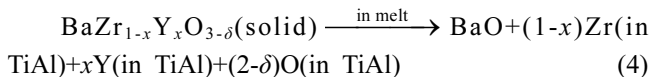
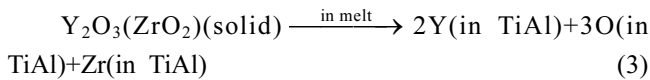
图 7 TiO、TiO<sub>2</sub>、BaZrO<sub>3</sub> 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成吉布斯自由能  
Fig.7 Gibbs free energy of the formation of TiO, TiO<sub>2</sub>, BaZrO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表 3 1650 °C 时 BaZrO<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>), TiO 和 TiO<sub>2</sub> 的生成吉布斯自由能值

Table 3 Gibbs free energy of the formation of TiO, TiO<sub>2</sub>, BaZrO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1650 °C (×10<sup>6</sup> J·mol<sup>-1</sup>)

BaZrO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaZr <sub>0.8</sub> Y <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZrO <sub>2</sub> )	TiO	TiO <sub>2</sub>
-2.25154	-2.34516	-2.211020	-2.39877	-0.699804	-1.17474

由于 TiAl 合金熔体的高化学活性，在使用氧化物耐火材料感应熔炼制备时，高的氧污染会损害合金的韧性。因此，合金中氧含量的控制是关键。目前，商用 TiAl 合金铸件的氧含量控制在 1%(质量分数)以内<sup>[17]</sup>。表 4 为测定的熔炼后 TiAl 合金锭中钇、锆和氧元素含量。由表可知，熔炼后的合金中氧含量为 0.0986%，说明了 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合坩埚对 TiAl 合金熔体表现出较好的抗侵蚀性，具有感应熔炼制备 TiAl 合金的可行性。复合坩埚耐火材料在 TiAl 合金熔体中溶解方程式如下：



基于溶解方程式，计算了 TiAl 合金中氧污染含量值，并与实际值相对比。TiAl 合金熔炼在高纯氩氛围下开展，TiAl 合金铸锭中氧含量主要为 2 个来源：一是坩埚耐火材料的溶解带来的氧污染，见式(3)~(4)，另一个是由母合金中引入的氧污染。通过式(5)~(9)，将测定的 Y 和 Zr 含量代入，计算所得理论氧含量为 0.0979%。尽管测得的合金中实际氧含量要比计算理论氧含量值偏大，但由于在测试过程中，不可避免的误差，两者差值可以忽略不计。可以看出，氧含量的测

量值与氧含量的计算值基本保持一致。

$$[O_{in\ TiAl\ wt\%}] = [O_{from\ YO_{1.5}\ wt\%}] + [O_{from\ master\ alloy\ wt\%}] \quad (5)$$

$$[O_{in\ TiAl\ wt\%}] = [O_{from\ ZrO_2\ wt\%}] + [O_{from\ YO_{1.5}\ wt\%}] + [O_{from\ master\ alloy\ wt\%}] \quad (6)$$

$$[O_{from\ YO_{1.5}\ wt\%}] = \frac{[Y_{from\ dissolved\ content\ wt\%}]}{M_{yttrium}} \times M_{oxygen} \times 1.5 \quad (7)$$

$$[O_{from\ ZrO_2\ wt\%}] = \frac{[Zr_{from\ dissolved\ content\ wt\%}]}{M_{zirconium}} \times M_{oxygen} \times 2 \quad (8)$$

$$[O_{from\ master\ alloy\ wt\%}] = 0.065\ wt\% \quad (9)$$

表 4 TiAl 合金锭中 Y、Zr 和 O 元素测定含量及计算氧含量

Table 4 Measured values for yttria, zirconium and oxygen elements in the TiAl alloy ingot and the calculated value for oxygen element (wt%)

Yttrium (Y)	Zirconium (Zr)	Measured oxygen (O)	Calculated oxygen (O)
0.031	0.07	0.0986	0.0979

图 8 为复合坩埚熔炼 TiAl 合金后的内壁 BSE 射照片。由图 8a 可见，熔炼后的坩埚内壁形貌比较完整，但是由于晶粒受熔体的冲刷，晶粒间晶界被侵蚀较为严重，这说明了在坩埚熔炼合金时，晶界处由于其较弱的结合力，是最先受熔体侵蚀的位置。而从图 8b 的放大图并结合表 5 中 EDS 结果可知，Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub>

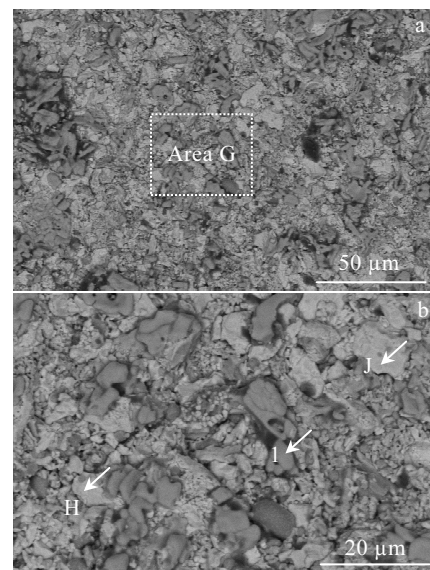


图 8 熔炼后的坩埚内壁 BSE 照片及图 8a 中区域 G 的放大图  
Fig.8 BSE image of the inner wall of the crucible after melting (a); magnified image of the area G in Fig.8a (b)

表5 图8b中点H, I和J的EDS分析结果

Table 5 EDS results of the points H, I and J in Fig.8b (at%)

Point	O	Al	Y	Zr	Ba	Ti	Possible phase
H	49.5	33.84	0.30	1.28	15.08	0.00	BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
I	36.20	0.97	44.09	7.97	9.01	1.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZrO <sub>2</sub> )
J	61.35	4.00	2.50	14.48	17.67	0.00	BaZr <sub>1-x</sub> Y <sub>x</sub> O <sub>3-δ</sub>

晶粒结构受侵蚀后更加不完整,同时 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒受侵蚀后尺寸变小,呈现明显的溶解侵蚀现象。而点 H 的 EDS 结果中,发现晶粒 H 表面有大量 Al 元素存在,此时并未发现有 Ti 元素的存在。

通过对熔炼后的坩埚内壁进行 XRD 分析,结果如图 9 所示。结果发现,坩埚内壁出了 BaZrO<sub>3</sub> 相和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的基体相,还有 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相存在,这可能是复合坩埚耐火材料与熔体的界面反应产物。

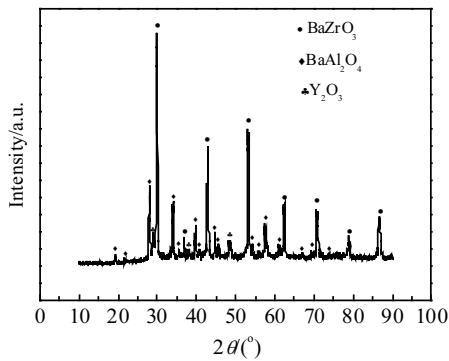
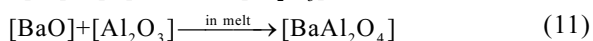
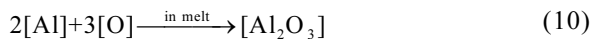


图9 复合坩埚熔炼 TiAl 合金后的内壁 XRD 图谱

Fig.9 XRD pattern of the inner wall of the composite crucible after melting the TiAl alloy

而根据式(3)和(4)可知,坩埚耐火材料在钛熔体中发生溶解反应,在熔体中会有游离的 O 出现,此时游离 O 会与 TiAl 合金熔体中 Al 元素结合,生成游离 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在于分解后的 BaO 发生作用,进一步生成 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 界面反应物,其过程方程式如下(10)和(11)所示:



### 3 结论

1) 电熔 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合坩埚耐火材料在 1650 °C 保温 24 h 烧成后由 Y 掺杂 BaZrO<sub>3</sub> 相和 Zr 掺杂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相组成;复合耐火材料的生成吉布斯自由能相比电熔 BaZrO<sub>3</sub> 耐火材料要低,其热力学稳定性得到了提高。

2) 使用电熔 BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合坩埚熔炼制备 TiAl 合金的氧含量约为 0.0986%(质量分数),符合工业化 TiAl 铸锭氧含量要求,但复合耐火材料会在 TiAl 合金中引入颗粒尺寸约 5 μm 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 夹杂。

3) 复合坩埚耐火材料与 TiAl 合金接触过程发生溶解侵蚀的界面反应,尽管有界面反应产物 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的存在,但是坩埚仍对熔体表现出良好的抗侵蚀性能,是一种有潜力的 TiAl 合金感应熔炼用耐火材料。

### 参考文献 References

- [1] Wu X H. *Intermetallics*[J], 2006, 14(10-11): 1114
- [2] Clemens H, Mayer S. *Advanced Engineering Materials*[J], 2012, 15(4): 191
- [3] Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 51(2): 129
- [4] Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Zollinger J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 116(1): 300
- [5] Kuang J P, Harding R A, Campbell J. *Materials Science and Technology*[J], 2000, 16(9): 1007
- [6] Eatesami D, Hadavi M M, Habibollahzade A. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*[J], 2009, 50(4): 363
- [7] Sakamoto K, Yoshikawa K, Kusamichi T et al. *ISIJ International*[J], 1992, 32(5): 616
- [8] He Jin(贺进), Wei Chao(魏超), Li Mingyang(李明阳) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2015, 25(6): 1505
- [9] Tetsui T, Kobayashi T, Mori T et al. *Materials Transactions*[J], 2010, 51(9): 1656
- [10] Qiu Guibo, Peng Ben, Yue Changsheng et al. *Ceramics International*[J], 2016, 42(2): 2933
- [11] Tetsui T, Kobayashi T, Kishimoto A et al. *Intermetallics*[J], 2012, 20(1): 16
- [12] Zhang Zhao(张钊), Zhu Kailiang(朱凯亮), Liu Lanjie(刘岚洁) et al. *Journal of The Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2013, 41(9): 1278
- [13] Chen Guangyao, Lan Baobao, Xiong Fuhao et al. *Vacuum*[J], 2018, 159: 239
- [14] Chen Guangyao, Lan Baobao, Xiong Fuhao et al. *Materials Research Express*[J], 2018, 5(6): 065 523
- [15] Tian Jing, Zhang Dongdong, Chen Yuyong et al. *Vacuum*[J], 2019, 170: 108 779
- [16] Kang Juyun(康菊芸), Chen Guangyao(陈光耀), Lan Baobao(兰豹豹) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2019, 29(4): 749
- [17] Tetsui T, Kobayashi T, Ueno T et al. *Intermetallics*[J], 2012, 31: 274

## Preparation of BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Refractory and Its Interaction with TiAl Alloy

Zhang Yin<sup>1</sup>, Feng Qisheng<sup>1</sup>, Chen Guangyao<sup>1,2</sup>, Xiao Yubin<sup>1</sup>, Liu Xiaomei<sup>1</sup>, Lu Xionggang<sup>1,2</sup>, Li Chonghe<sup>1,2</sup>

(1. 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)

**Abstract:** The composite refractory crucible was fabricated after sintering at 1650 °C for 24 h using the fused BaZrO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and then induction melting of TiAl alloy was carried out in the crucible. By the X-ray diffraction, scanning electron microscope combined with the energy disperse spectroscopy, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and O/N analyzer, the phase composition and microstructure of the composite refractory were investigated as well as the interaction between the composite crucible and TiAl alloy melt. The results reveal that the composite crucible is composed of Y doped BaZrO<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ZrO<sub>2</sub>) phases, and the introduce of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> helps to the improvement of fused BaZrO<sub>3</sub> refractory. Dissolution-erosion is responsible for the interaction between the refractory and TiAl alloy melt, while the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the melt reacts with the BaO, leading to the generation of reactant BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> which attaches to the inner wall of the crucible. The oxygen concentration for the prepared TiAl alloy ingot is about 0.0986wt%, which is consistent with the calculated value for the TiAl alloy. It also meets the criteria for the industrial TiAl alloy ingot, indicating that the BaZrO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite refractory is the candidate for induction melting of TiAl alloys.

**Key words:** fused barium zirconate; yttria; induction melting; TiAl alloys; interfacial reaction

---

Corresponding author: Chen Guangyao, Ph. D., State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai Key Laboratory of Advanced Ferrometallurgy, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China, E-mail: cgybless1@shu.edu.cn