第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210284

Ti_2Ni 合金感应熔炼用锆酸锶质坩埚稳定性评价

陈光耀[1,2]，余飞海[1]，侯 笑[1]，杨宇辰[1]，肖玉彬[1]，张 胤[1]，邹星礼[1]，侯新梅[3]，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. 上海市特种铸造工程技术研究中心，上海 201605；
3. 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心，北京 100083)

摘 要：以 $SrCO_3$ 和 ZrO_2 为原料、二者摩尔比为 2:1，在 1 400 ℃通过高温固相合成法制备了锆酸锶质氧化物耐火材料，并在 1 750 ℃烧成制备坩埚，将其用于富钛含量 Ti_2Ni 合金的感应熔炼，并与锆酸钡坩埚在合金熔炼的稳定性表现进行了对比研究。通过 X 射线衍射仪，扫描电子显微镜和光学显微镜，分析研究了锆酸锶质氧化物耐火材料的相组成及微结构，耐火材料与钛合金熔体的界面反应层及熔体受耐火材料的污染程度。结果表明：锆酸锶质氧化物耐火材料主要由 $Sr_3Zr_2O_7$、Sr_2ZrO_4 和 SrO 三相共存，动力学反应时间不足是导致 Sr_2ZrO_4 单相无法生成的主要原因。锆酸锶质氧化物和锆酸钡坩埚熔炼 Ti_2Ni 合金后的坩埚受侵蚀层分别为 1 250 μm 和 2 120 μm，而合金中氧含量平均值分别为 0.332%(质量分数)和 0.566%。说明锆酸锶质氧化物耐火材料对 Ti_2Ni 合金熔体稳定性优于锆酸钡耐火材料。

关键词：钛合金；锆酸锶；耐火材料；感应熔炼；界面反应
中图分类号：TQ17　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2776–07
网络出版时间：2021–10–29

Stability of Strontium Zirconate Crucible for Induction Melting of Ti_2Ni Alloys

CHEN Guangyao[1,2], *YU Feihai*[1], *HOU Xiao*[1], *YANG Yuchen*[1], *XIAO Yubin*[1], *ZHANG Yin*[1], *ZOU Xingli*[1], *HOU Xinmei*[3], *LU Xionggang*[1,2], *LI Chonghe*[1,2*]

(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;
3. Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A strontium zirconate oxide refractory was prepared by a solid-state reaction method at a mole ratio n(SrO): n(ZrO_2) of 2:1 and 1 400 ℃, and Ti_2Ni alloys were melted in a crucible at 1 750 ℃. The phase composition and microstructure of the refractory as well as the key features of Ti_2Ni alloy melt interacted with the refractory crucible were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The results reveal that the crucible refractory is consisted with the phases of Sr_2ZrO_4, $Sr_3Zr_2O_7$ and SrO, respectively. The thermodynamically stable phase Sr_2ZrO_4 is unable to obtain separately due to the limitation of the reaction between $SrCO_3$ and ZrO_2, causing the residues of $Sr_3Zr_2O_7$ and SrO. The thickness of interaction layer for the strontium zirconate oxide and barium zirconate crucible are 1 250 μm and 2 120 μm, respectively. The oxygen concentrations of the alloy after melting in strontium zirconate oxide and barium zirconate crucible are 0.332% and 0.566% (in mass fraction), respectively. It is indicated that the strontium zirconate oxide refractory exhibits a superior stability, compared to the barium zirconate refractory.

Keywords: titanium alloys; zirconate strontium; refractory; induction melting; interaction

收稿日期：2021–04–17。　修订日期：2021–05–01。
基金项目：国家自然科学基金面上项目(52022054；51974181；51974021)；国家自然科学基金杰出青年基金(No.52025041)；上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划(TP2019041)。
第一作者：陈光耀(1987—)，男，博士，讲师。
通信作者：李重河(1962—)，男，博士，教授。
侯新梅(1979—)，女，博士，教授。

Received date: 2021–04–17.　**Revised date:** 2021–05–01.
First author: CHEN Guangyao(1987–), Male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: cgybless1@shu.edu.cn
Correspondent author: LI Chonghe(1962–), Male, Ph.D., Professor.
HOU Xinmei(1979–), Female, Ph.D., Professor.
E-mail: chli@staff.shu.edu.cn
houxinmei@ustb.edu.cn

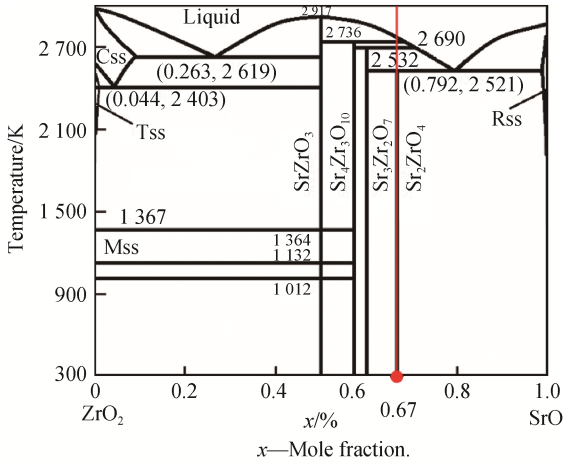
钛合金具有极高化学活性，需在真空条件下熔炼制备，常见真空自耗电弧和感应凝壳炉熔炼法是制备钛合金的技术手段；但由于上述熔炼方法采用强制水冷系统，会导致合金极易出现偏析现象。为此则需常用反复多次的熔炼办法来解决合金偏析现象以实现合金均匀化，但这不可避免的导致水冷系统带走大量热能，进而导致合金熔炼过程能耗较大[1−2]。坩埚式感应熔炼可避免合金熔体直接与水冷壁接触，通过熔体内热来实现高过热度，并在强烈电磁搅拌可让熔体在短时间内达到成分均匀化，是节能高效制备钛合金的有效技术手段[3]。但高化学活性的钛熔体极易与坩埚耐火材料发生界面反应，导致熔体污染和坩埚损毁[4−5]。因此，研究对钛合金熔体呈现高稳定性的耐火材料是实现钛合金坩埚式感应熔炼技术的关键技术难题。

常见 SiO_2 和 MgO 耐火材料在与钛合金熔体的接触过程中会与之发生剧烈化学反应污染合金熔体，不能作为熔炼钛合金的耐火材料[6]。Kostov 等指出：ZrO_2、CaO 和 Y_2O_3 耐火材料对钛熔体呈现高热力学稳定性，可适用于钛合金的感应熔炼制备[7]。随后实验研究发现：ZrO_2 耐火材料仍会与钛熔体反应生成 α-Ti(Zr,O)污染合金[8]；相比 ZrO_2，CaO 和 Y_2O_3 热力学稳定性更高，且不会与钛熔体发生化学反应[9]。但 CaO 易水化，而 Y_2O_3 存在价格成本高、抗热震性差等问题，使得其在实际应用方面有所限制[10−11]。

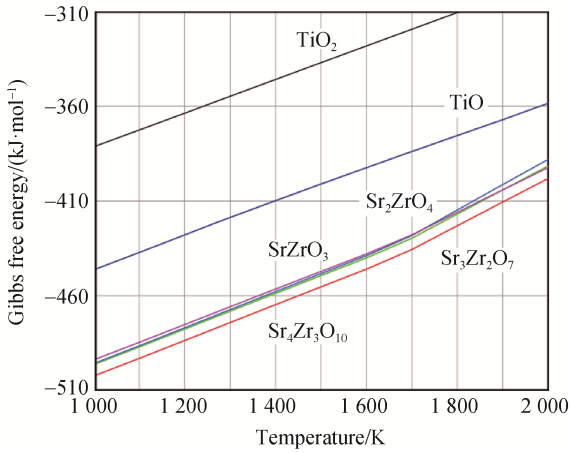
锆酸钡耐火材料由于其高熔点和高热力学稳定性，近年来已被引入到钛合金的感应熔炼制备研究中[12−13]。研究指出：锆酸钡耐火材料在感应熔炼制备形状记忆 TiNi 合金和高温 TiAl 合金时，均对合金熔体呈现出较好的抗侵蚀性能，且耐火材料对合金熔体的氧污染也符合合金工业化应用标准[14−16]。然而，在针对富钛含量合金的感应熔炼过程中，由于合金熔体活性增加，熔体对锆酸钡耐火材料的侵蚀程度急剧增加，同时也导致合金受耐火材料的氧污染程度迅速升高[17−18]。考虑到锆酸钡耐火材料在熔炼富钛含量合金时存在稳定性不足的现象，亟需进一步开发新型的高稳定性耐火材料。

首先，耐火材料需具备高的熔点，以保证耐火材料坩埚在熔炼合金时不发生软化坍塌；其次，耐火材料需具备较高的热力学稳定性，不与合金熔体发生化学反应，而污染合金熔体。

图 1a 为 SrO–ZrO_2 的二元相图，由图 1a 可以看出，$SrZrO_3$、Sr_2ZrO_4、$Sr_3Zr_2O_7$ 和 $Sr_4Zr_3O_{10}$ 这 4 种氧化物均为热力学稳定性相。而从图 1b 可以看出，4 种氧化物均具有比 Ti 的氧化物(TiO 和 TiO_2)更低 Gibbs 自由能，表明 4 种氧化物均对钛合金熔体表现出良好的化学稳定性。考虑到耐火材料坩埚需采用高温烧结成型的制备过程，而坩埚致密度是影响其受熔体侵蚀的主要原因之一；与此同时，低熔点化合物能更好的获得高致密度性能[19]。Sr_2ZrO_4 耐火材料的熔点为 2 532 K(高于纯钛的熔点 1 953 K)，为 4 种稳定氧化物中最低，而目前关于 Sr_2ZrO_4 耐火材料在钛合金感应熔炼制备上的研究未曾见到相关研究报道。



(a) Binary diagram



(b) Gibbs free energy of formation

图 1　SrO–ZrO_2 二元相图和 TiO_2、TiO、$SrZrO_3$、Sr_2ZrO_4、$Sr_3Zr_2O_7$、$Sr_4Zr_3O_{10}$ 的生成 Gibbs 自由能谱

Fig. 1　Diagram of SrO–ZrO_2 binary phase and Gibbs free energy patterns of the formation of TiO_2, TiO, $SrZrO_3$, Sr_2ZrO_4, $Sr_3Zr_2O_7$, $Sr_4Zr_3O_{10}$

通过采用固相合成法制备 Sr_2ZrO_4 耐火材料，并通过对比研究锆酸钡耐火材料在感应熔炼富钛 Ti_2Ni 合金的差异性，以此评估设计的耐火材料在感应熔炼富钛合金上的稳定性表现。

1 实验

1.1 样品制备

将 $SrCO_3$(纯度大于 98%，质量分数，平均粒径 7.67 μm)和 ZrO_2(纯度大于 99%，平均粒径 3.95 μm)粉料按摩尔比 $n(SrCO_3):n(ZrO_2)$=2:1 称量，粉料以无水乙醇为介质球磨 12 h，加入氧化锆磨球，在粉料经行星球磨机充分混合后，在 1 400 ℃煅烧 6 h，冷却后再次以无水乙醇为介质球磨 12 h，此时粉料平均粒径为 3.78 μm。并在烘干箱中 120 ℃干燥 2 h 后捣碎，装入特制坩埚模具中，将模具置于冷等静压机中，在 120 MPa 下保压 3 min，卸压取出制得坩埚素坯，并将坩埚素坯在 1 750 ℃保温 4 h 烧成氧化物坩埚。锆酸钡坩埚制备采用本研究人员在前研究报道中所提及的制备方式[17]。感应熔炼用合金为 Ti_2Ni 母合金锭，母合金分别使用海绵钛(纯度大于 99%)和纯镍板(纯度大于 99.9%)在水冷铜坩埚中按摩尔比 $n(Ti):n(Ni)$= 2:1 配比，经过 3 次反复熔炼制备而成。感应熔炼前，将上述方法制备的氧化物坩埚置于感应线圈内，四周以电熔氧化镁砂和氧化铝砂进行填充，防止熔体渗透损坏感应线圈。将约 70 g 母合金放入坩埚中，用机械泵抽低真空至 20 Pa 及其以下，充入氩气至 0.06 MPa 后停止，重复 2 次低真空洗气操作后，紧接着开分子泵以配合机械泵进行 3 次高真空洗气，在真空度 1×10^{-2} Pa 下进行熔炼实验，缓慢升温至合金底部有液体出现时，反充氩气至 0.06 MPa，迅速升温至 1 500 ℃，并在此温度下保温 3 min 后，将合金熔体浇铸至石墨坩埚中，足够冷却时间后取出铸锭。每个坩埚反复熔炼 3 次母合金后，取出坩埚进行受侵蚀分析，熔炼后合金样品经机械破碎后进行氧含量分析。

1.2 样品表征

使用 Malvern MS2 000 型激光粒度分析仪测定粉料粒度。使用 D8 advance, Bruker 型 X 射线衍射仪分析合成粉料及坩埚进行物相组成，测试射线为 Cu-K_α，波长为 0.154 056 nm，工作电压 40 mV，工作电流 40 Ma，扫描角度 10°~90°，步长 0.02°。用 FEI Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜观察坩埚的微观形貌，同时运用配备的 X 射线能谱分析仪测定样品中元素的种类和含量。采用 VHX–1 000 型光学显微镜观察坩埚受侵蚀层厚度。采用脉冲加热惰性熔融–红外线吸收法测定合金中氧含量。

2 结果与讨论

2.1 锆酸锶质耐火材料物相分析

图 2 为固相合成粉料在 1 400 ℃保温 6 h 和坩埚在 1 750 ℃保温 4 h 后的 XRD 谱。由图 2 可以看出，合成粉料及烧制后的坩埚主要由 $Sr_3Zr_2O_7$ 和 Sr_2ZrO_4 2 相组成，两者物相一致，并无其它相生成。而通过 Jade 软件拟合计算所得，1 400 ℃合成粉料结晶度为 96.66%，而经过 1 750 ℃高温烧结后结晶度为 99.54%，通过提高烧结温度可以提高耐火材料的结晶度。与此同时，在该烧结制度下通过以 $SrCO_3$ 和 ZrO_2 摩尔比 2:1 来无法获得单相 Sr_2ZrO_4，该现象产生原因将在下文分析。

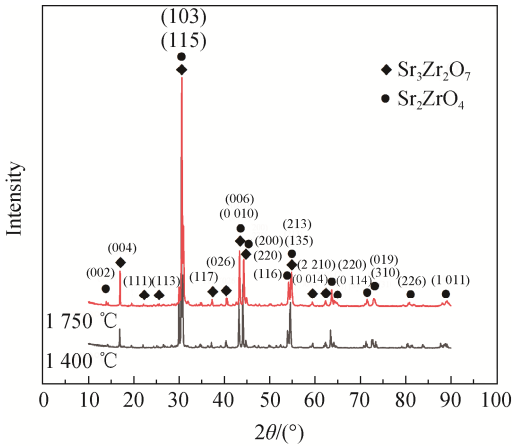


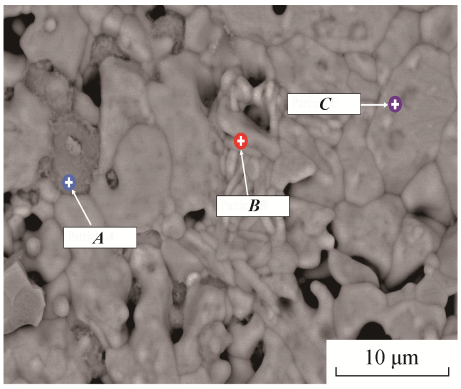
图 2 1 400 ℃固相合成粉料和在 1 750 ℃烧制坩埚的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns for crucible refractory after synthesis at 1 400 ℃ and sintering at 1 750 ℃

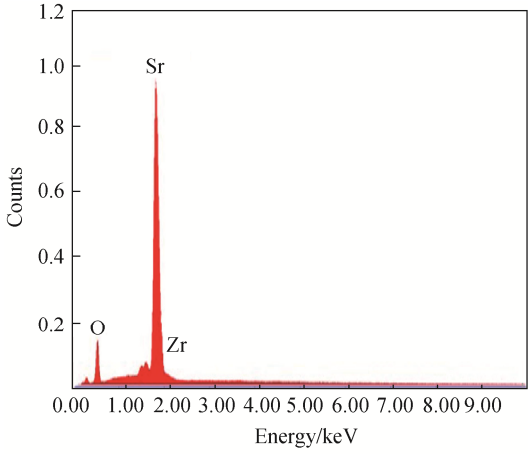
图 3 为坩埚内部经过抛光和热处理后的背散射形貌图。由图 3 可以看出，坩埚是由颜色和形貌差异明显的晶粒 A、晶粒 B 和晶粒 C 组成的复合结构。由表 1 中 EDS 分析结果可知，深灰色晶粒 A 为 SrO，条形状晶粒 B 为 $Sr_3Zr_2O_7$，而多边形晶粒 C 则是 Sr_2ZrO_4。显然，显微形貌分析结构与图 2 中 XRD 分析结果相一致；而 XRD 谱中并未检测 SrO 的存在，其原因在于 SrO 含量较低，超出了 XRD 设备的检测范围[20]。

图 4 为通过 HSC 软件 6.0 版计算所得的粉料升温至 1 400 ℃的固相合成过程中各反应 Gibbs 自由能随温度的变化曲线。由图 4a 可以看出，当升温至 800 ℃时，$SrCO_3$ 与 ZrO_2 发生固相反应生成 $Sr_3Zr_2O_7$；而随着温度上升至 890 ℃，由两者固相反应生成 Sr_2ZrO_4。而通过图 1a 可知，Sr_2ZrO_4 为热力学稳定性存在的相，因此通过以实验中配比在理论上可以得到 Sr_2ZrO_4 单相。而从图 4b 可以看出，Sr_2ZrO_4 的生成还有以下 2 种形式：1) $Sr_3Zr_2O_7$ 与 $SrCO_3$ 发生固相

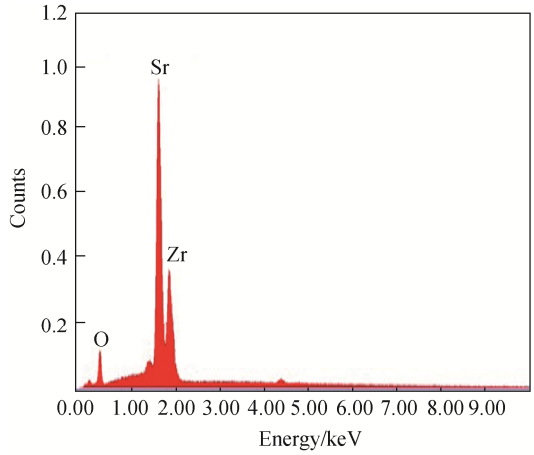
反应生成 Sr_2ZrO_4，但由于其反应温度与 $SrCO_3$ 分解温度极其接近，在持续的升温过程中，两者发生反应可能性较小。2) $Sr_3Zr_2O_7$ 与 $SrCO_3$ 分解产物 SrO 发生反应生成 Sr_2ZrO_4，但由于两者反应 Gibbs 自由能接近于零，表明该反应要充分实现需要足够长的反应时间，保温 4 h 以及坩埚在烧结的快速升温过程中均无法满足反应充分的条件，这就导致了合成粉料和坩埚中由 Sr_2ZrO_4，$Sr_3Zr_2O_7$ 和 SrO 三相组成。



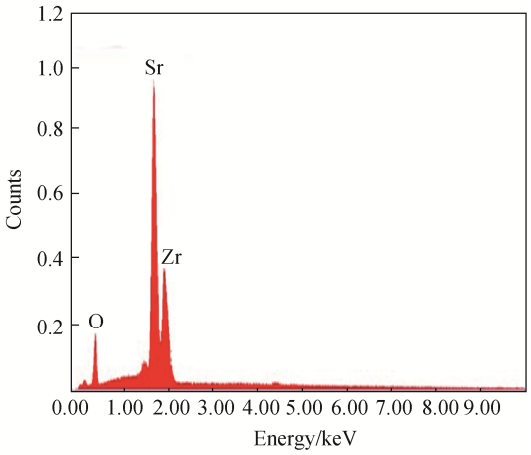
(a) SEM picture of the refractory crucible



(b) EDS spectrum of point *A* in Fig.3(a)



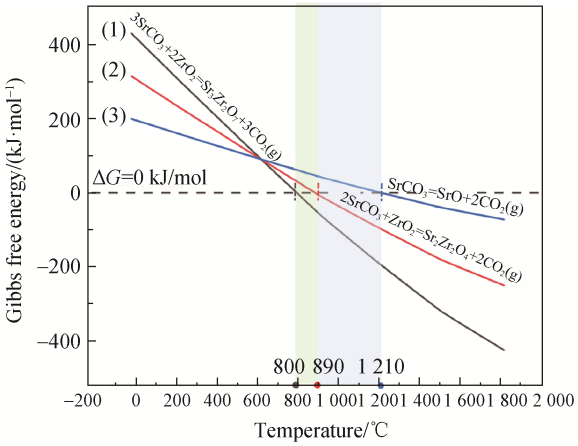
(c) EDS spectrum of point *B* in Fig.3(a)



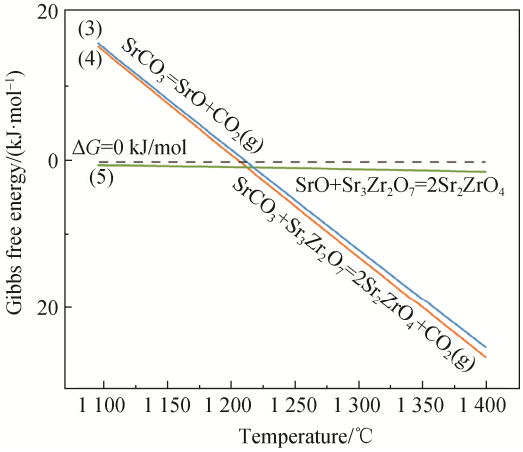
(d) EDS spectrum of point *C* in Fig.3(a)

图 3　在 1 750 ℃保温 3 h 的坩埚经抛光和热处理的背散射显微形貌

Fig. 3　SEM picture (backscattered electron mode) showing the microstructure of refractory crucible sintered at 1 750 ℃ for 3 h after polished and thermally etched



(a) Reaction Gibbs free energy between the $SrCO_3$ and ZrO_2



(b) Reaction Gibbs free energy between the SrO and Sr_2ZrO_4

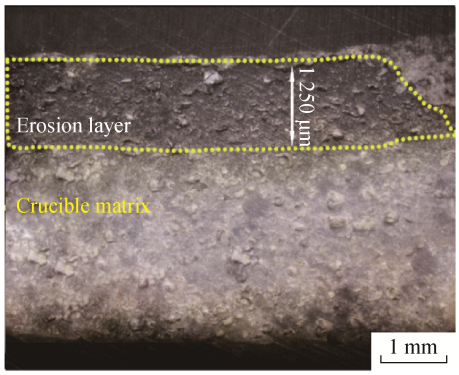
图 4　通过 HSC 软件计算所得的反应 Gibbs 自由能谱

Fig. 4　Calculated curve of the reaction Gibbs free energy according to the HSC software

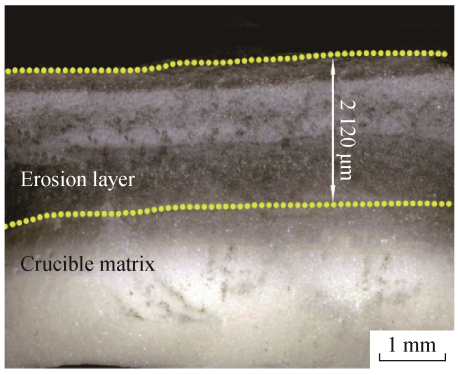
2.2 耐火材料稳定性评估

在坩埚式感应熔炼钛合金的过程中，由于高活性钛熔体与耐火材料直接接触，两者间界面反应作用会导致坩埚受熔体侵蚀和合金熔体受耐火材料污染。因此，通过考察坩埚受侵蚀程度和合金受污染程度是评估耐火材料对钛熔体表现出稳定性差异性的主要参数。

图 5 为使用锆酸锶质坩埚和锆酸钡坩埚分别熔炼 Ti_2Ni 合金后的坩埚受熔体侵蚀截面的宏观形貌。由图 5a 可以看出，锆酸锶质坩埚的受熔体侵蚀的一侧呈现为灰黑色形貌，其厚度约为 1 250 μm，未接触熔体的坩埚基体一侧呈现灰白色，这里是由于坩埚受熔体侵蚀时，熔体朝着坩埚一侧渗透所导致的。而由图 5b 可以看出，使用锆酸钡坩埚熔炼合金后的受侵蚀层厚度明显增加，其厚度约为 2 120 μm。



(a) Strontium zirconate crucible

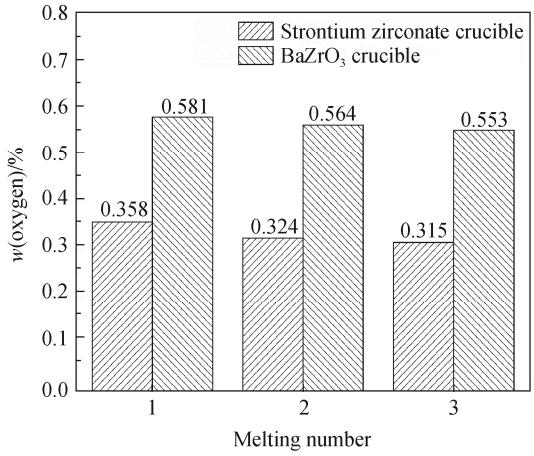


(b) Barium zirconate crucible

图 5 坩埚熔炼 Ti_2Ni 合金后的界面作用层宏观形貌

Fig. 5 Macroscopic picture for the crucible after melting the Ti_2Ni alloys

图 6 为锆酸锶质和锆酸钡坩埚不同熔炼次数下的 Ti_2Ni 合金中氧含量对比图。由图 6 可以看出，使用锆酸锶质坩埚熔炼后的合金中氧含量随着熔炼次数逐渐降低，从第 1 炉熔炼后的 0.358%逐渐降低至 0.315%；而使用锆酸钡坩埚在熔炼后的合金氧含量呈现同样的变化趋势，从第 1 炉熔炼后的 0.581%逐渐降低至 0.553%。尽管 2 种坩埚熔炼合金中氧含量都呈现下降趋势，但使用锆酸锶质坩埚熔炼后的合金氧含量明显低于使用锆酸钡坩埚熔炼后的合金氧含量。结合图 5 坩埚受侵蚀层厚度的差异性，说明锆酸锶质坩埚具有比锆酸钡耐火材料更优异的抗 Ti_2Ni 合金熔体侵蚀性能。



w—Mass fraction.

图 6 使用锆酸锶质氧化物和锆酸钡坩埚熔炼不同次数的 Ti_2Ni 合金中氧含量

Fig. 6 Oxygen concentration for the Ti_2Ni alloys after melting in the strontium zirconate oxide and barium zirconate crucibles, respectively

图 7 为锆酸锶质和锆酸钡坩埚受 Ti_2Ni 合金熔体侵蚀前和侵蚀后的内壁 XRD 谱。由图 7a 可以看出，熔炼前的坩埚内壁主要由 $Sr_3Zr_2O_7$ 和 Sr_2ZrO_4 组成；熔炼后的锆酸锶质坩埚内壁则出现了明显的 SrO 衍射峰，且并未其他中间相生成。由图 7b 可以看出，使用锆酸钡坩埚熔炼合金前后的坩埚内壁也同样有新相 $BaCO_3$ 生成。当氧化物耐火材料热力学稳定性高于 Ti 的氧化物时，其在钛合金熔体中发生的熔解侵蚀作用[18]。因此，锆酸钡和锆酸锶质氧化物耐火材料在钛熔体中熔解方程式可描述为：

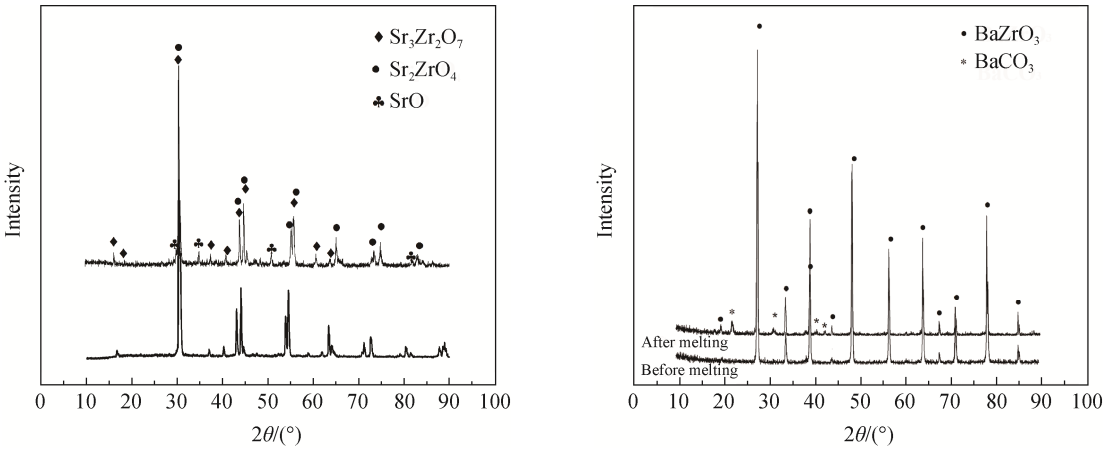
$$BaZrO_3(s) + Ti_2Ni(Zr,O) \rightarrow Ti_2Ni(Zr,O) + BaO(l) \quad (1)$$

$$Sr_xZr_yO_{x+2}(s) + Ti_2Ni(l) \rightarrow Ti_2Ni(Zr,O) + SrO(l) \quad (2)$$

$BaCO_3$ 的主要来源是因为坩埚内壁熔体与 $BaZrO_3$ 耐火材料反应生成物 BaO 先与空气中水汽反应，再和空气中 CO_2 反应而引入[18]。说明 2 种耐火材料并不会与 Ti_2Ni 合金熔体发生化学反应，而呈现出较好的稳定性能。

2 种耐火材料的熔解产物分别有 BaO 和 SrO，这其中，BaO 熔点(1 923 ℃)较 SrO 熔点(2 430 ℃)低，而通过图 8 中 HSC 软件计算所得 SrO，BaO，TiO

和 TiO_2 的 Gibbs 自由能可见，BaO 在热力学上不如 SrO 稳定，而 SrO 稳定性也高于 TiO 和 TiO_2，说明其是一种对钛合金呈现较好热力学稳定性的氧化物。而根据式(1)和式(2)的熔解方程可知，锆酸锶质氧化物耐火材料在钛合金中的熔解因受 SrO 的生成，其熔解程度相比锆酸钡在钛熔体中熔解程度要小，这可能是导致锆酸锶质氧化物耐火材料与钛合金熔体界面反应程度较小的原因。



(a) Strontium zirconate crucible　　(b) Barium zirconate crucible

图 7　熔炼前后坩埚内壁的 XRD 谱

Fig. 7　XRD patterns of the inner wall of the crucibles

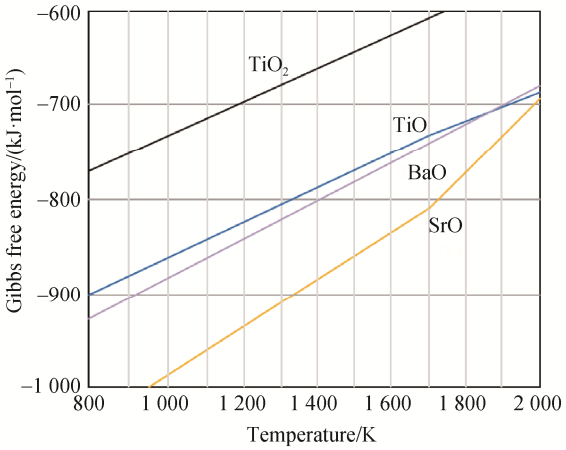


图 8　SrO、BaO、TiO 和 TiO_2 的生成 Gibbs 自由能

Fig. 8　Gibbs free energy of formation for SrO, BaO, TiO and TiO_2

在后续的研究中，将针对界面反应层进行深度的微观解析，以研究 SrO 与 BaO 存在形式对界面反应程度影响的差异性机理。

3　结论

1) 以摩尔比 $n(SrCO_3):n(ZrO_2)=2:1$ 经高温固相合成的锆酸锶质氧化物耐火材料主要由 $Sr_3Zr_2O_7$，Sr_2ZrO_4 和 SrO 三相组成。这是因为 $SrCO_3$ 与 ZrO_2 发生固相反应分别生成 $Sr_3Zr_2O_7$ 和 Sr_2ZrO_4 而导致 SrO 过量，与此同时，$Sr_3Zr_2O_7$ 会与过量 SrO 反应生成 Sr_2ZrO_4，但由于此反应时间长，在该实验条件下无法实现反应充分进行而导致三相共存的现象；

2) 使用锆酸锶质氧化物和锆酸钡坩埚熔炼 Ti_2Ni 合金后，坩埚受侵蚀层厚度分别为 1 250 μm 和 2 120 μm；而熔炼 3 次 Ti_2Ni 合金熔体后，合金受锆酸锶质氧化物和锆酸钡坩埚的氧污染程度分别为 0.332%和 0.566%。与锆酸钡坩埚相比，锆酸锶质氧化物坩埚对 Ti_2Ni 合金熔体表现出更加优异的抗侵蚀性能，这是因为相比锆酸钡坩埚内壁的界面反应产物 BaO，锆酸锶质氧化物中 SrO 及界面反应生成的 SrO 对合金熔体呈现更好的热力学稳定性。

参考文献:

[1] LUTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. Berlin: Springer, 2007: 1–2.

[2] KROLL W. The production of ductile titanium[J]. Trans Electrochem Soc, 1940, 78(1): 35–47.

[3] 董和泉, 国子明, 毛协民, 等. 低能耗节约型钛及钛合金熔炼技术的发展趋势[J]. 材料导报, 2008, 22(05): 68–73.
DONG Hequan, GUO Ziming, MAO Xiemin, et al. J Mater Rev(in Chinese), 2008, 22(05): 68–73

[4] BARBOSA J. J, SILVAL RIBERIRO C. Influence of crucible material on the level of contamination in TiAl using induction melting[J]. Inter J Cast Met Res, 2000, 12(5): 293–301.

[5] TOSHIMITSU TETSUI, TOSHIHARU KOBAYASHI, TSUYOSHI UENO, et al. Consideration of the influence of contamination from oxide crucibles on TiAl cast material, and the possibility of achieving low-purity TiAl precision cast turbine wheels[J]. Intermetallics, 2012, 31(5): 274–281.

[6] KUANG J P, HARING R A, CAMPBELL J. Investigate into

refactories as crucible and mould materials for melting and casting γ-TiAl alloys[J]. Mater Sci Technol, 2000, 16(9): 1007–1016.

[7] KOSTOV A, FRIEDRICH B. Predicting thermodynamic stability of crucible oxides in molten titanium and titanium alloys[J]. Comput Mater Sci, 2006, 38(2): 374–385.

[8] 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.

[9] GOMES F, BARBOSA J, RIBEIRO C S. Induction melting of γ–TiAl in CaO crucibles[J]. Intermetallics, 2008, 16(11): 1292–1297.

[10] CUI R J, GAO M, ZHANG H. Interaction between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process[J]. Mater Process Technol, 2010, 210(9): 1190–1196.

[11] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 21–24.

[12] 张钊, 朱凯亮, 刘岚洁, 等. $BaZrO_3$ 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 Kailiang, LIU Lanjie, et al. J Chin Cream Soc, 2013, 41(9): 1272–1283.

[13] 陈光耀, 程治玮, 王树森, 等. 钛熔体与 $BaZrO_3$ 耐火材料界面反应机理[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(6): 890–895.
CHEN Guangyao, CHENG Zhiwei, WANG Shusen, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(6): 890–895.

[14] GAO P Y, LIU Y Z, REN Y, et al. Evaluation of the microstructure and property of TiNi SMA prepared using VIM in $BaZrO_3$ crucible[J]. Vacuum, 2019, 168(5).

[15] GAO P Y, LI Z, ZHU M, et al. Property and microstructure of TiNi SMA prepared using $BaZrO_3$ crucible[J]. Rare Metal Mater Eng, 2019, 48(01), 16–23.

[16] CHEN G Y, LAN B B, XIONG F H, et al. Pilot-scale experimental evaluation of induction melting of Ti–46Al–8Nb alloy in the fused $BaZrO_3$ crucible[J]. Vacuum, 2019, 159(5): 293–298.

[17] 陈光耀, 李宝同, 张浩, 等. $BaZrO_3$ 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 Guangyao, LI Baotong, ZHANG Hao, et al. J Chin J Nonferr Met(in Chinese), 2017, 27(5): 947–952.

[18] CHEN G Y, KANG J Y, GAO P Y, et al. Dissolution of $BaZrO_3$ refractory in titanium melt[J]. Inter J Appl Ceram Technol, 2018, 15(6): 1459–1466.

[19] BAKUNOV V. S, LUKIN E. S. Particularities of the technology of high-density technical ceramics. Sintering of oxide ceramic[J]. Glass Ceram, 2008, 65(11–12): 439–443.

[20] SCHAFFÖNER S, ANEZIRIS C. G, BEREK H, et al. Corrosion behavior of calcium zirconate refractories in contact with titanium aluminide melts[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(3): 1097–1106.