



钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚研究现状与展望

赵超[†], 王如愿[†], 潘科嘉, 孙明翰, 李宁^{*}

华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074

[†] 同等贡献

^{*} 联系人, E-mail: hslning@mail.hust.edu.cn

2021-10-31 收稿, 2022-01-20 修回, 2022-03-18 接受, 2022-03-18 网络版发表

国家重点研发计划(2020YFB2008300)资助

摘要 钛合金因具有高比强度、强耐蚀性、无磁等诸多优异特性,被认为是空天海等战略领域最理想的轻型结构材料.然而,采用铸锭冶金技术制造钛合金及其构件,仍存在高能耗、高成本等世界性难题.研究表明,坩埚式真空感应熔炼是解决上述难题的有效途径之一,但钛的高化学活性使其几乎能与目前已知的所有耐火材料发生反应.因此,新型熔钛坩埚材料及其制备技术是实现钛合金低成本、优质、高效熔炼的关键.对此,本文重点综述国内外钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚材料(耐蚀机制、成分优选)及坩埚耐久性两大方面的研究现状,并结合华中科技大学的近期研究进展,对其未来发展方向提出新的思考.

关键词 钛合金, 真空感应熔炼, 陶瓷坩埚, 钛液腐蚀, 抗热震性

自1791年英国牧师Gregor在黑铁矿中发现钛元素,1910年美国Hunter首次用钠还原 $TiCl_4$ 制取了纯钛,特别是20世纪50年代初走向工业化生产以来,钛及钛合金的高比强度、强耐蚀性、无磁、耐热、优异的生物相容性等诸多特性不断被发掘^[1,2],其应用领域迅速拓宽.如1966年服役的美国SR-71侦察机(绰号:黑鸟),就大量采用低重量、高强度钛合金作为结构材料,其重量占机体重量的93%,创造了飞行高度30000 m,最大飞行速度3.5倍音速的世界纪录^[3].当前,钛合金作为航空、航天、航海等战略领域最理想的轻型结构材料、化工领域最耐蚀材料以及医用领域最佳生物相容性材料,在现代国防军工及国民经济中展现出广泛而重要的用途.

然而,相比传统黑色金属、铝合金等量大面广的金属材料,钛虽然性能优异、储量丰富,但其制造成本仍居高不下,难以实现富资源与大市场的转化,严重限

制了其在军民领域中重要的材料支撑作用.如何实现钛及钛合金的低成本制造,已成为该领域亟待解决的世界性难题.长期以来,世界上钛合金锭坯的制备几乎都采用真空及冷坩埚技术.其中外热式熔炼方法包括:电弧熔炼(自耗电电极与非自耗电电极电弧)、冷床炉熔炼(电子束和等离子弧熔炼).尽管目前采用自耗电电极法已制备出数吨级的钛合金锭,但该方法不可避免地伴随着缺陷:包括杂质带入引起的外部缺陷和凝固偏聚产生的内部缺陷.此外,该技术对自耗电电极质量要求极高,这无疑增加了工艺流程和成本^[4].近年来发展的冷床熔炼是在水冷坩埚熔炼技术基础上,采用电子束或等离子束作为高温外加热源.尽管电子束冷床熔炼可在高真空下有效去除低熔点挥发性杂质,但同时难以控制易挥发性合金元素(如Al、Cr等)含量^[5].等离子束冷床熔炼虽易于合金元素的控制,但又难以达到除气和除杂效果.此外,冷床熔炼设备昂贵、能耗巨大,这

引用格式: 赵超, 王如愿, 潘科嘉, 等. 钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚研究现状与展望. 科学通报, 2022, 67: 1155–1166

Zhao C, Wang R Y, Pan K J, et al. Research status and prospect of ceramic crucibles for induction melting of titanium alloys (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 1155–1166, doi: [10.1360/TB-2021-1119](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1119)

些都严重阻碍了钛合金的低成本制备^[6]。

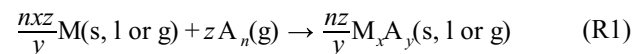
相比之下,真空感应熔炼技术(内热式)拥有较高的过热度与强烈的电磁搅拌,无需多次重熔即可实现成分均匀的钛合金铸锭,且高真空度利于低熔点杂质的去除。同时,坩埚式真空感应熔炼技术无需强制水冷,能耗利用率大幅提升,仅为自耗电技术的1/10^[7]。由此可见,坩埚式真空感应熔炼被认为是解决目前常规钛合金熔炼技术能耗极高而材料收得率极低问题的有效途径。但值得关注的是,高温钛液化学活性极强,几乎与目前已知的所有耐火材料发生反应。因此,研发新型熔钛坩埚材料及其制备技术是实现钛合金低成本、优质、高效感应熔炼的核心。目前,国内外科研团队针对钛液/陶瓷的界面反应机制以及耐火材料的筛选方面开展了大量研究,但仍未获得适合工业化生产要求的熔钛坩埚材料。此外,坩埚抗热震性与耐蚀性的不平衡问题尚未引起广泛关注,兼具大规格、长寿命的钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚仍是长期未决的难题。为此,本文针对耐钛液腐蚀材料及熔钛陶瓷坩埚抗热震性两方面进行系统阐述,在此基础上,对钛合金感应熔炼用耐火材料的未来方向展开思考与建议。

1 耐钛液腐蚀陶瓷材料

如前所述,钛合金熔体的高化学反应活性,对其感应熔炼坩埚材料的选择带来巨大挑战。深入理解钛合金熔体与陶瓷坩埚材料的相互作用,是优选出钛合金感应熔炼用特种陶瓷坩埚材料的关键。因此,本节首先对陶瓷材料筛选的热力学判据以及钛液/陶瓷界面反应机制进行系统分析,以此对耐钛液腐蚀陶瓷材料的国内外进展进行阐述。

1.1 热力学判据

热力学反应判据表明,仅当陶瓷材料的吉布斯形成能小于与其相应钛的化合物时,才能避免陶瓷坩埚与熔融钛液发生反应^[8]。以常见的二元陶瓷材料为例,只需选择吉布斯形成能比相对应钛的化合物更低的陶瓷材料,理论上即可避免坩埚与钛液的剧烈反应,其反应式可表示为^[8]



式中, s, l, g 分别表示固态、液态、气态。采用热力学计算软件可计算出相关二元化合物的吉布斯形成能。图1(a~d)

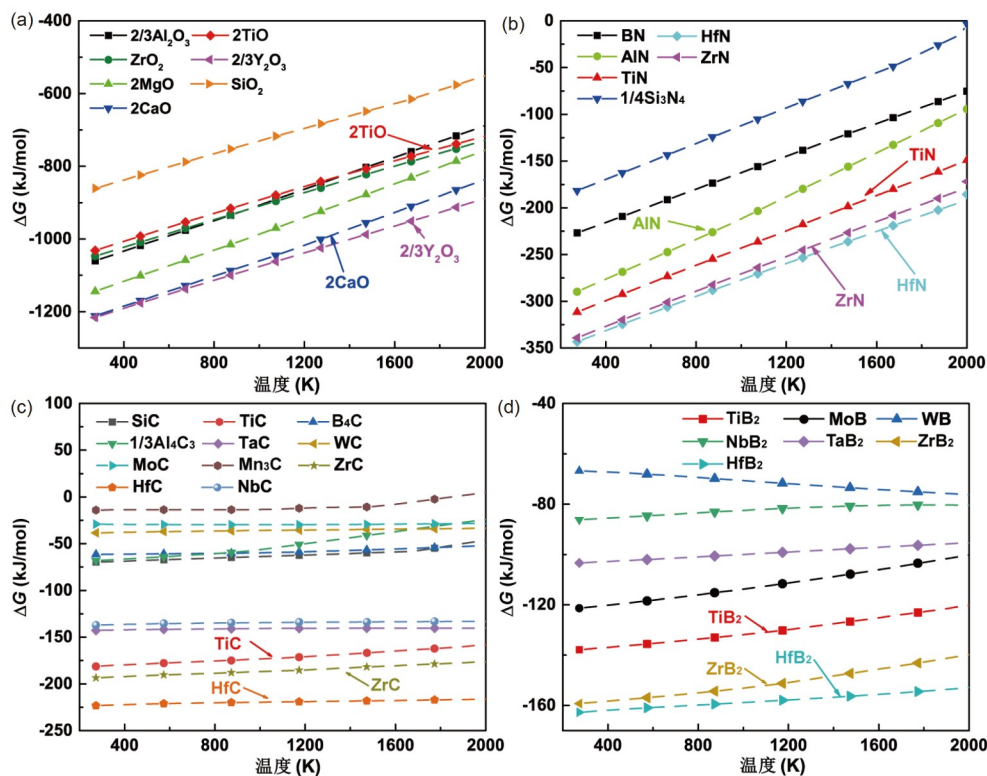


图1 氧化物陶瓷吉布斯自由能对比

Figure 1 Gibbs free energy comparison of various binary oxide refractories

分别为相关氧化物、氮化物、碳化物及硼化物陶瓷材料的吉布斯形成能。在图1(a)所列氧化物陶瓷中, Y_2O_3 与 CaO 的吉布斯形成能远低于 TiO , 其理论上具有耐钛液腐蚀性, 是制备熔钛坩埚的潜在陶瓷材料。在常见的氮化物、碳化物和硼化物陶瓷中, Hf 与 Zr 所对应化合物的吉布斯形成能最低, 说明其具有更佳的耐钛液腐蚀性能, 但是 HfN 、 ZrN 等陶瓷材料制备工艺复杂, 加工成本高, 目前的制造工艺并不能满足大尺寸陶瓷坩埚的需求^[9]。

通过上述热力学计算所筛选的 Y_2O_3 、 CaO 等陶瓷材料仅仅考虑了其于钛液直接发生化学反应的情况。而实际上, 鉴于氧在钛中具有很高的溶解度, 且除 TiO 外还形成大量的低价氧化物。因此, 钛熔体与坩埚材料中氧的相互作用是研究其耐蚀性的另一个重点内容。大量研究发现: 高温钛液中氧化物的溶解是造成坩埚失效、熔体污染的重要因素。除了氧化物形成能($\Delta G_f^0(\text{M}_x\text{O}_y)$), 其反应吉布斯自由能(ΔG_r)还与氧在钛合金中的溶解自由能($G_{\text{O}}(\text{Ti alloy})$)有关^[10]:

$$\Delta G_r = \frac{1}{x} [yG_{\text{O}}(\text{Ti alloy})] - \Delta G_f^0(\text{M}_x\text{O}_y). \quad (1)$$

Kostov 和 Friedrich^[10] 对溶解自由能进行了估算(式(2))

$$G_{\text{O}}(\text{Ti alloy}) = \Delta G_f^0(\text{TiO}) - 0.01G_{\text{Ti}}(\text{Ti}), \quad (2)$$

式中, $\Delta G_f^0(\text{TiO})$ 为 TiO 的标准吉布斯形成能, $G_{\text{Ti}}(\text{Ti})$ 为金熔体中钛的活度, 即为 $RT \ln a_{\text{Ti}}$ (T 、 R 分别为温度及理想气体常数)。综合式(1)、(2), 氧化物在钛合金熔体中溶解反应的吉布斯自由能方程可理解为

$$\Delta G_r = \frac{1}{x} \left\{ y \left[\Delta G_f^0(\text{TiO}) - 0.01RT \ln a_{\text{Ti}} \right] - \Delta G_f^0(\text{M}_x) \right\}, \quad (3)$$

根据式(3)可计算不同耐火材料在钛合金中的 ΔG , 图2所示即为不同温度下常见氧化物在 Ti-Al 二元合金体系中的 ΔG_r 曲线。氧化物耐火材料与钛液的界面稳定性取决于熔炼温度及合金成分。温度越高, 钛的质量占比越大, 氧化物的 ΔG_r 越小, 陶瓷材料易被钛液侵蚀而导致坩埚失效。而钛含量对氧化物热稳定性的影响更加显著, 因此若以 TiAl 、 TiNi 等钛含量相对较低、熔点温度相对较小的钛合金为熔炼对象, 陶瓷坩埚将表现出良好的耐蚀性。

1.2 界面反应机制

值得思考的是, 热力学判据并未考虑金属的溶解性及钛熔体与陶瓷界面的化学反应。如果陶瓷坩埚的界面反应产物热力学稳定性较差, 那么即使陶瓷材料本身具有优异的耐钛液腐蚀性, 其在熔炼时仍然易被钛液侵蚀。因此, 研制出合格的坩埚材料, 需要进一步对感应熔炼条件下陶瓷材料的界面反应机制系统进行评估。

一般情况下, 钛熔体与陶瓷界面间的反应可分为“物理润湿”、“化学润湿”和“化学反应”三个阶段^[11~13]。物理润湿性属于非反应润湿, 钛液/陶瓷界面化学成分和微观组织不随时间发生改变。研究发现, 钛液的物理润湿性对陶瓷表面几何微纳结构敏感。陶瓷表面的微小孔隙可视作熔体向陶瓷内部浸渗的毛细管道。当孔隙尺寸过小, 毛细管力与熔体浸渗方向一致, 促进熔体的润湿, 使得接触角降低。适当增加孔隙率及尺寸, 毛细管道中熔体液面可由凹面转变为凸面, 毛细管力能够对熔体起到支撑作用, 从而增加初始接触角与界面平衡接触角^[14~16]。可见, 通过构筑表面微纳结构, 改变熔体对材料表面的物理润湿性, 可有效抑制钛熔体的物理渗透过程, 改善坩埚的耐蚀性^[17~19]。

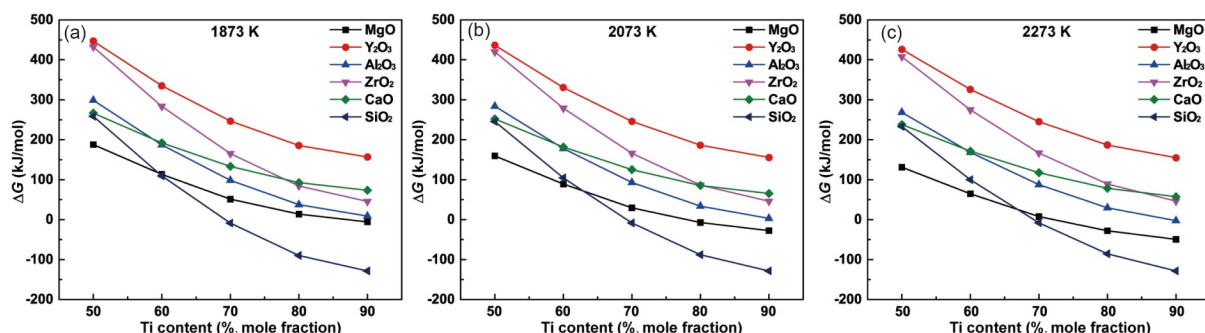


图2 不同温度下耐火材料在 Ti-Al 二元合金体系中的稳定性。(a) 1873 K; (b) 2073 K; (c) 2273 K

Figure 2 Thermodynamic stability of different binary oxide refractories in Ti-Al binary alloys with different temperatures. (a) 1873 K; (b) 2073 K; (c) 2273 K

相较于物理润湿, 化学润湿是整个润湿过程的主体. 高温钛液往往会与陶瓷材料发生特性吸附、或形成化学键以致生成新的界面层, 使固相界面结构变化, 从而改变熔体润湿性. 合金元素是影响化学润湿性的主要因素, 其主要机制有二: 其一, 合金元素易在界面处富集, 影响界面能及熔体表面张力. 通过合金元素成分优化可改善陶瓷表面的润湿性, 减少熔体与陶瓷界面的接触面积, 降低界面反应程度. 其二, 合金元素能够改变界面反应产物, 如高活性合金元素H能够在氧化物陶瓷表面形成致密稳定的HfO层^[16], 阻隔熔体与陶瓷坩埚表面的直接接触, 大幅降低界面反应风险, 从而有效提高坩埚的耐蚀性能.

界面反应的热力学规律与合金元素同样密切相关. 如对TiAl二元合金熔体, 熔体中各元素活度系数可通过式(4)进行计算^[20]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT}, \quad (4)$$

式中, γ_i 为组元的活度系数, $\bar{G}_i^E$ 为组元的过剩偏摩尔自由焓. 通过对钛合金与陶瓷的混合粉末进行差式扫描量热仪分析, 可计算出相关反应的热力学参数. 如在钛中添加合金元素Al可使Ti/ZrO界面反应能垒提高333 kJ/mol, 反应速率常数提高4个数量级^[21,22], 说明Al元素能够有效降低钛合金熔体的活度, 大幅减缓界面

反应的激烈程度, 从而有利于降低钛液对陶瓷材料的腐蚀作用.

在钛合金实际感应熔炼过程中, 电磁搅拌、过热熔体、长时间保温、循环热作用等外界条件的耦合作用, 会促进钛液/陶瓷的润湿过程及界面反应的复杂化. 正如电磁搅拌引起的钛液冲刷作用会加剧钛液向陶瓷颗粒间隙的浸渗过程, 促使陶瓷颗粒从陶瓷基体中剥离进入熔体中, 最终影响合金铸锭品质 (图3)^[23]. 同时, 由于感应加热的集肤效应, 钛熔体表面温度升高, 显著增加界面反应中活化分子的数量, 从而加剧钛液/陶瓷界面反应. 因此, 合理调控熔炼工艺参数, 如降低过热度、提高熔炼频率、减少保温时间及选择适宜熔炼真空度等, 也是延长坩埚使用寿命、提高铸锭纯净性的重要途径^[23,24].

1.3 耐钛液腐蚀陶瓷材料的研究现状

1.3.1 氧化物陶瓷坩埚材料

由上节热力学判据可知(图1), 氧化物陶瓷 Y_2O_3 与CaO具有较TiO更低的吉布斯自由能, 是潜在的坩埚应用材料, 故而这两种氧化物陶瓷备受关注. 已有报道采用CaO坩埚试制了如Ti-1100在内的高温钛合金, 熔炼所得的钛锭氧含量较低($\sim 0.075\%$, 质量分数), 界面反应区厚度较小($\sim 20 \mu m$)^[25]. 基于热力学理论计算可知, CaO在钛液中的分解反应吉布斯自由能为正值, 即CaO

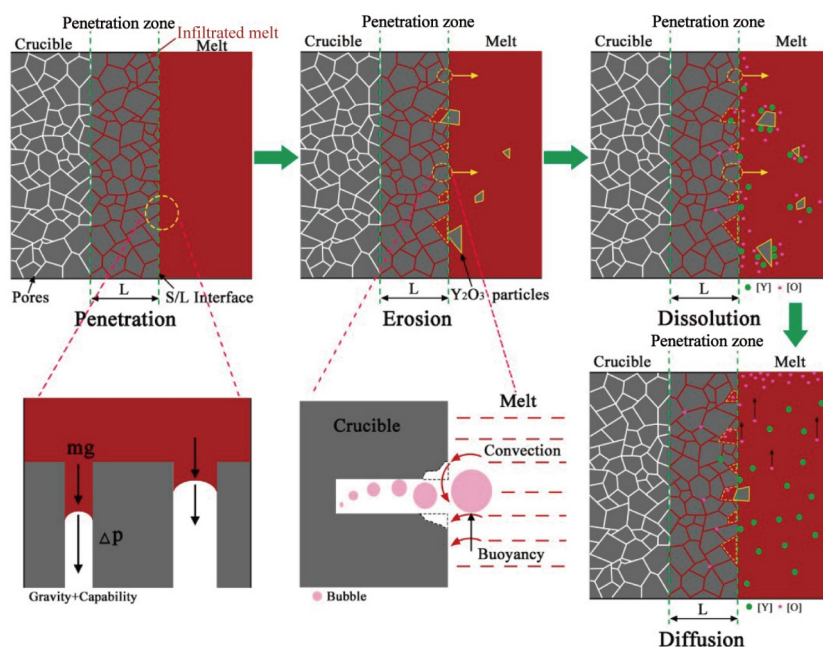


图3 感应熔炼过程中熔体物理浸渗行为的示意图^[23]

Figure 3 Schematic of the penetration behavior of molten alloys during induction melting^[23]

坩埚在熔融钛液环境下具有较强的稳定性^[25]。虽然CaO陶瓷材料具有良好的热稳定性、低廉的价格等优势,但CaO在空气中易水化,烧结困难,对存储环境要求较高,严重限制其工业化应用。对此,已有文献^[26,27]报道通过添加剂或进行表面预处理提高CaO的抗水化性能。如在CaO中掺杂ZrO₂能明显改善CaO的抗水化性能^[26],这主要是由于在CaO颗粒表面及晶界处生成了CaZrO₃,减少了CaO颗粒与水蒸气的接触。Chen等人^[28]采用ZrO₂掺杂CaO坩埚进行了小尺寸TiNi合金熔炼,发现铸锭中未受到Zr元素污染。

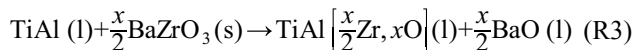
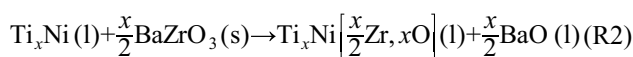
Y₂O₃作为稀土氧化物,其吉布斯形成能比CaO更负(图1),理论上具有更高的高温稳定性和耐钛熔体腐蚀性,被认为是更为理想的耐钛熔体腐蚀陶瓷材料。相较于CaO、MgO、Al₂O₃等常用氧化物耐火材料,采用Y₂O₃陶瓷坩埚熔炼的TiAl铸锭具有更低的氧含量^[29]。但Y₂O₃陶瓷材料的抗热震性能较差,高温强度较低。在感应熔炼过程中,受到电磁搅拌等外界条件的作用,部分Y₂O₃颗粒易进入金属熔体中,严重影响铸锭质量^[29,30]。

1.3.2 钙钛矿系陶瓷耐火材料

上述CaO与ZrO₂反应生成的CaZrO₃,在钛熔体中具有良好的热稳定性和较强的化学惰性,该结果启发了采用锆酸盐(钙钛矿系耐火材料)作为熔炼钛合金耐火材料的新思路^[31]。迄今,主要研究的钙钛矿系陶瓷材料有CaZrO₃以及Ca与Sr处于同一主族,并拥有更高化学稳定性的SrZrO₃、BaZrO₃等^[32-34]。

上海大学对于采用CaZrO₃、SrZrO₃、BaZrO₃制备钛合金熔炼用坩埚的可行性进行了大量系统研究,并进行了TiAl、TiNi等合金的小重量熔炼试验。结果发现,所得钛合金铸锭中均不存在明显的Ca、Sr、Ba、Zr等元素,铸锭与坩埚接触的区域界限清晰且较为平整,在铸锭一侧均未发现明显的坩埚材料渗透^[32-35]。从热力学角度考虑,Ba与Ca、Sr同属IIA族,且在元素周期表中位置比Ca、Sr更靠下,说明BaZrO₃的吉布斯生成自由能最负,热力学稳定性优于CaZrO₃与SrZrO₃。采用BaZrO₃熔炼TiNi合金时,界面反应层厚度仅为20 μm,低于同等条件下的CaZrO₃^[34]。

与CaO、Y₂O₃材料相同,BaZrO₃耐火材料在熔炼过程中也会受到电磁搅拌冲刷作用,使得熔体沿坩埚表面孔隙产生浸渗,导致坩埚中的松散结构进入熔体,加剧BaZrO₃的溶解,并最终对铸锭造成污染。以下为BaZrO₃在TiNi、TiAl合金中的溶解反应方程式^[32,34]。



虽然BaZrO₃在钙钛矿系耐火材料中具有最佳的热稳定性,但其吉布斯自由能仍然高于CaO、Y₂O₃。将CaO、Y₂O₃与BaZrO₃进行掺杂烧结,能够得到热稳定性更高的复合耐火材料^[35,36]。掺杂CaO的BaZrO₃耐火材料熔炼TiAl合金时,界面反应层厚度只有5 μm,铸锭的氧含量更低(~0.09%,质量分数)^[35]。除通过成分掺杂优化钙钛矿系材料的热稳定性,高熵陶瓷材料也逐步受到关注。近期,Qiu等人^[37]成功制备出焓值稳定的高熵钙钛矿结构材料(Ca,Sr,Ba)ZrO₃,发现该高熵陶瓷材料具有良好的耐TiNi合金熔体腐蚀性能。TiNi合金与(Ca,Sr,Ba)ZrO₃陶瓷之间的界面平整清晰,没有明显的反应层产生。虽然有关高熵陶瓷材料的研究仍处于可行性分析阶段,但是以(Ca,Sr,Ba)ZrO₃为代表的高熵陶瓷表现出作为新型钛合金熔炼坩埚材料的巨大前景。

1.3.3 非氧化物特种耐火材料

(i) 石墨耐火材料。石墨加工性强,导热率高,热膨胀系数小,成本较低,是最早被用于钛合金感应熔炼的耐火材料。美国、苏联等国家自二十世纪五六十年代就对此进行了大量研究;21世纪初,俄罗斯曾广泛使用石墨坩埚熔炼钛合金^[38-42]。但是在实际生产中,石墨坩埚中的碳元素会与钛元素反应生成TiC,污染铸锭并形成渗碳层,影响铸锭质量。这种石墨对钛液的污染不可避免,当产品对合金成分要求较为严格时(如NiTi形状记忆合金),碳化物的污染将会改变合金中的镍/钛比,影响合金的加工性能与记忆性能^[39-41]。因此在熔炼过程中必须严格控制熔炼温度、熔炼时间、真空气压等熔炼工艺参数,确保熔体的碳吸收率保持在最低限度。但是在熔炼TiAl合金时,由于C元素在γ片层与枝晶间γ相中易形成Ti₂AlC颗粒,反而能够获得碳化物颗粒增强的TiAl基金属间化合物原位复合材料。通过优化熔炼工艺,调控Ti₂AlC颗粒的尺寸与分布,可对TiAl基复合材料起到显著的增韧和增强作用^[42]。

(ii) 氮化物耐火材料。使用氧化物陶瓷坩埚时,无论其化学稳定性高低,氧化物陶瓷总会与钛液发生界面反应,特别是氧在钛液中的溶解将不可避免地增加铸锭氧含量。如何解决这一难题已成为陶瓷坩埚材料发展的重要方向之一,而采用氮化物耐火材料是从根本上解决坩埚氧元素污染问题的有效途径。当前常见

的氮化物陶瓷材料主要有BN和AlN^[43,44].

研究表明, BN与钛熔体会发生化学反应并生成Ti的硼化物. 在使用BN熔炼TiAl合金时, BN还会与 α_2 (Ti₃Al相)反应生成针状Ti₂AlN与(Ti,Nb)B等夹杂物, 与TiAl合金的界面反应层厚度达到250 μm 以上^[45], 并且随熔体保温时间的延长, BN与钛液的溶解反应速率还将不断加快^[44]. 目前, 有关BN坩埚熔炼钛合金的报道较少, 传统BN陶瓷制备工艺尚难以满足熔钛坩埚的需求.

相比之下, AlN陶瓷的热导率高(280 W/(m K)), 膨胀系数小($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 抗热震性好. 本团队在前期研究中发现: AlN是一种具有良好抗热震性与化学惰性的材料, 可直接用作坩埚材料而无需涂覆(图4). 这主要是由于陶瓷坩埚和钛合金熔体的界面处形成了一层几微米的致密TiN薄膜(R4), TiN有效阻止了钛液与AlN坩埚的进一步接触, 避免坩埚与熔体接触形成损伤陶瓷结构的物理侵蚀区, 从而提高陶瓷坩埚的耐钛液腐蚀性能^[44].



研究发现^[43,45]: 采用AlN作为坩埚材料, 钛熔体/AlN陶瓷界面没有形成破坏结构的深度扩展扩散穿透区, 且在感应熔炼的合金中未发现熔体腐蚀陶瓷后遗留下的机械夹杂物. 图5对比了AlN与其他陶瓷坩埚熔炼钛合金锭坯的氧含量与界面作用层厚度^[45]. 显然, AlN对铸锭的污染程度远低于氧化物陶瓷(甚至是目前效果最佳的氧化钇陶瓷). 鉴于前期研究结果, 本团队拟进一步研发AlN/TiN陶瓷坩埚, 以实现更佳的熔炼效果.

2 耐钛液陶瓷坩埚的抗热震性

钛合金感应熔炼温度高且钛液腐蚀性强, 合格的

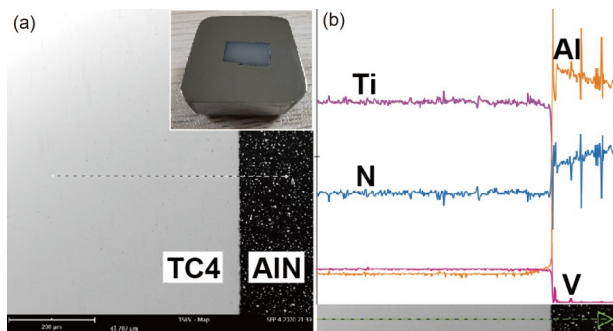


图4 AlN陶瓷与TC4合金界面分析. (a) SEM图像, 插图为宏观形貌; (b) 能量色散谱仪(EDS)线扫
Figure 4 Analysis of the interface between AlN ceramic and TC4 alloy. (a) Morphology of the interface, the insert showing the macroscopic morphology; (b) EDS line scanning result

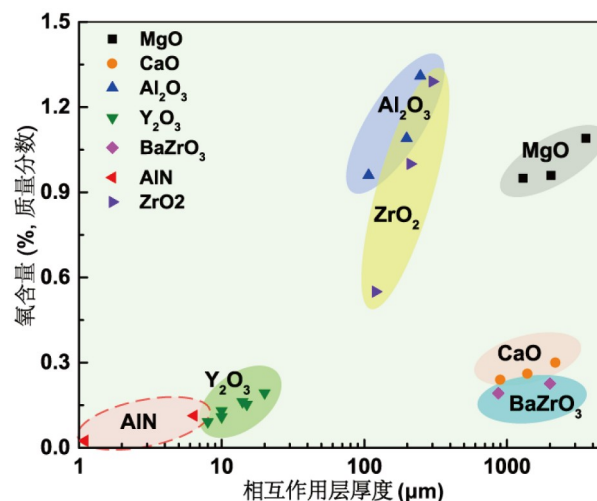


图5 AlN坩埚与其他坩埚对钛合金熔炼的污染程度对比^[45]
Figure 5 Comparison of contamination of TiAl alloys with AlN and other crucibles^[45]

坩埚材料除应具有优良的化学稳定性外, 还应具有良好的抗热震性、高温强度和耐热冲击等性能, 以保证在反复多次的感应熔炼条件下坩埚仍具有较长使用寿命. 材料的抗热震指数(R)计算公式如下^[46]:

$$R = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha}, \quad (5)$$

式中, σ 为陶瓷材料的冲击强度, E 为弹性模量, α 为热膨胀系数, ν 为泊松比. 显然, 抗热震性与材料的冲击强度、线膨胀系数与泊松比等密切相关. 对比各种耐火材料的抗热震参数(表1)与化学惰性(图1)可知, 良好的化学惰性与优良的抗热震性能往往不能兼得. 如SiO₂、SiC虽抗热震指数较大, 但其化学惰性较差, 与钛液的反应剧烈, 亦不可用于钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚的制备. Y₂O₃虽然热稳定较好, 但其抗热震性能较差, 高温强度低, 材料服役寿命较短, 同样难以走向工业化生产. 目前, 为解决材料耐钛液腐蚀性与抗热震性能之间的不平衡, 主要采取的措施有多孔陶瓷、掺杂改性、表面涂层等.

2.1 多孔陶瓷

当陶瓷受到热冲击时, 适量均匀分布的气孔可容纳一定的材料膨胀, 降低陶瓷热膨胀系数较低, 吸收因快速加热或冷却产生的膨胀、收缩变形, 减轻坩埚在循环热作用下所承受的热应力冲击^[50]. 热震产生的裂纹遇到气孔会发生偏转、分岔或钉扎, 使裂纹相互交

表1 耐火材料抗热震参数^[45-49]Table 1 Parameters of thermal shock resistance of refractories^[45-49]

材料	热导率(W/(m K))	线膨胀系数($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	抗热震指数
SiO ₂	1.2~1.4	0.5~0.8	93
Al ₂ O ₃	38	8.0	19~26
MgO	30~60	9~12	18
ZrO ₂	2.5	10.0	12~13
2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	3.5	2.07	51
CaO	30	15.2	—
Y ₂ O ₃	8~12	8.1	—
AlN	280	4.5	37
Si ₃ N ₄	28	2.25	83
BN	15.41	7.54	—
SiC	135	4.5	34

错,抑制裂纹的快速扩展,从而提高陶瓷材料的抗热震性能。此外,由于气孔对裂纹扩展的抑制作用,陶瓷自身存在的微裂纹可通过微裂纹增韧机制提高陶瓷的韧性,进而提高陶瓷材料的抗热震性^[51,52]。因此保留适当数量的孔隙对坩埚的使用寿命具有积极的作用。粉末粒径搭配及烧结工艺优化是在坩埚内部构筑多孔结构的两条途径。Tetsui等人^[50,51]对氧化钇原料粉末粒径搭配、粗细粉比例等因素进行了优化,发现在粗粉(0.3~1.0 mm)与细粉(0.5 μm)比例为6:4时,坩埚烧结时体积收缩量最小,且粉末融合度最佳,其使用次数由致密坩埚的1次提高到8次。然而保留坩埚内部孔隙的同时往往难以控制坩埚的表面质量。坩埚表面的高比例、大尺寸孔洞的存在反而会促使陶瓷颗粒经钛液冲刷而发生剥离,使得铸锭中出现大量细小夹杂物,严重影响铸锭质量^[51]。因此,采用多孔陶瓷作为坩埚基体保障使用寿命,再结合表面涂层提高耐蚀性能是较为理想的熔钛坩埚制备工艺。

2.2 掺杂改性

通过加入适量具有高韧性、抗弯强度的材料能够在不影响材料致密度的前提下,改善陶瓷材料的抗热震性能与高温强度。ZrO₂作为常用的陶瓷增韧相,针对其韧化机制的研究较为充分。在ZrO₂增韧Al₂O₃陶瓷中,第二相颗粒弥散强化、应力诱导相变增韧和微裂纹增韧是提高Al₂O₃陶瓷力学性能的主要机理^[53]。分布在Al₂O₃晶界处的ZrO₂颗粒对裂纹起到钉扎作用,抑制裂纹进一步扩展。*t*-ZrO₂向*m*-ZrO₂发生马氏体相变时,体

积发生膨胀,有利于缓解热震时产生的热应力,削弱裂纹扩展的驱动力;同时对基体产生压应变,亦可抑制主裂纹的扩展。可见,ZrO₂颗粒能够显著提高陶瓷断裂临界应力,有效增强Al₂O₃陶瓷力学性能,从而优化Al₂O₃陶瓷抗热震性^[52,53]。在ZrO₂增韧Y₂O₃基陶瓷中,Zr⁴⁺将取代Y³⁺的阳离子位置,同时O²⁻离子填补结构上的氧空位,以维持电荷平衡,从而增加Y-O键或Zr-O键的数量^[54-56]。此外,Zr-O键的原子键能(~184 eV)高于Y-O键的原子键能(~159 eV)。由此,材料的杨氏模量、硬度、弯曲强度均可明显改善。由于平均原子键能的提高,克服键能使相邻原子分离所需的功增加,使得掺杂ZrO₂后材料表面能增加。而材料的断裂韧性与其杨氏模量、表面能成正相关^[54]。因此,ZrO₂含量的增加会促使Y₂O₃陶瓷抗热震性的提高(表2)。

掺杂相的尺寸形貌对掺杂改性的增韧效果也起到重要作用。目前,采用纤维或晶须增韧相被认为是最有效的途径。在添加15%(重量百分比)ZrO₂纤维后,Al₂O₃陶瓷在1400℃抗热震循环次数由10次提高到30次^[52]。然而如何在大尺寸陶瓷坩埚中实现纤维掺杂相的均匀分布仍是掺杂增韧陶瓷亟待解决的难题。

2.3 表面涂层

工业级陶瓷坩埚不仅需要兼具优异耐蚀性及抗热震性,其经济性与成形性也是陶瓷材料筛选及坩埚制备工艺优化的重要考量指标。而成形性与热稳定性的对冲矛盾是单一陶瓷材料难以突破的瓶颈。因此,采用表面涂层的复合陶瓷结构是制备高“性”“价”陶瓷坩埚

表 2 ZrO_2 增强 Y_2O_3 基陶瓷材料性能^[54]Table 2 Properties of Y_2O_3 ceramic with ZrO_2 additive^[54]

材料	Y_2O_3	$\text{Y}_2\text{O}_3+20\%$ (ZrO_2 摩尔百分比)	$\text{Y}_2\text{O}_3+50\%$ (ZrO_2 摩尔百分比)
密度(g/cm^3)	4.95	5.20	5.26
致密度(%)	99.07 $\pm$ 0.16	99.26 $\pm$ 0.29	99.47 $\pm$ 0.20
显微硬度, $H_v(\text{GPa})$	7.09 $\pm$ 0.23	9.57 $\pm$ 0.51	11.63 $\pm$ 0.36
断裂韧性, $K_{Ic}(\text{MPa m}^{1/2})$	1.01 $\pm$ 0.12	1.89 $\pm$ 0.23	2.23 $\pm$ 0.16
抗弯强度(MPa)	99.06 $\pm$ 16.79	142.88 $\pm$ 12.80	216.21 $\pm$ 11.92
杨氏模量(GPa)	166.63 $\pm$ 0.03	170.06 $\pm$ 0.01	197.02 $\pm$ 0.02

的有效途径。选择耐钛液腐蚀性能优异的材料作为涂层材料,可获得高纯净钛合金熔体;采用热力学性能良好且价格低廉的材料作为基体材料,可在降低成本的同时保证坩埚抗热震性。

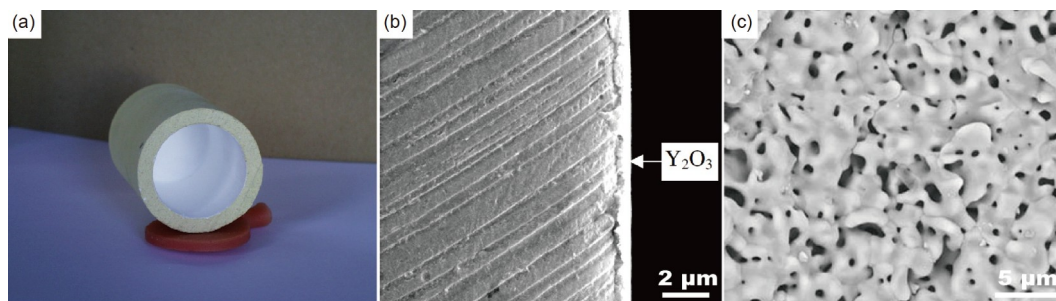
目前,常采用等离子或浆液喷涂工艺在基体表面获得高耐蚀性保护涂层。如采用浆液涂料烧结工艺,可在 Al_2O_3 陶瓷基体表面制备 $\sim 3000\ \mu\text{m}$ 的 BaZrO_3 涂层,并制备出无 BaZrO_3 颗粒污染的 TiAl 合金^[57]。而 Y_2O_3 化学惰性优于 BaZrO_3 , 是更加合适的涂层材料。但与 Y_2O_3 坩埚不同的是, Y_2O_3 表面涂层应当具备相当的致密度,才能防止氧化钇颗粒剥落并避免熔体侵入复合陶瓷内部^[58]。图6所示为 ZrO_2 作基体的 Y_2O_3 涂层复合陶瓷坩埚,所得 TiAl 铸锭具有典型的层片状 $\alpha_2+\gamma$ 组织。但铸锭中存在着少量的氧化物夹杂,这主要是由于 Y_2O_3 涂层存在孔隙,结合强度不高所致^[59,60]。

通过对涂层的成分优化可显著提高其烧结性能,使其均匀而致密,从而提高坩埚的服役寿命。如添加 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 能够显著促进 Y_2O_3 涂层颗粒之间的融合过程,有效减少熔融颗粒的边界处的圆形封闭气孔,使涂层更加致密。这主要由于氧化钙、氧化镧与氧化钇溶胶中的水发生反应,生成氢氧化钙和氢氧化镧,并在水

基浆液中部分电离出游离的钙离子与镧离子,在较低温度下便可被扩散到氧化钇内,造成氧化钇颗粒体积自由能的增加,从而驱动颗粒之间的融合以降低表面自由能^[61]。

添加合适的氧化物还能够有效改善涂层的抗热剥落性能。通常涂层的脆性越大,其抗剥落性能越差。涂层颗粒高度融合程度可有效提高其抗剥落性能,但脆性掺杂颗粒的团聚会导致表面涂层脆性的急剧增加。因此,掺杂物的材料成分、尺寸及比例优化对涂层抗剥落性能的提高尤为重要。如: CaO 在氧化钇颗粒融合、掺杂物分布及脆性等三方面都起到了降低涂层脆性的作用。而 $\text{La}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ 的掺杂虽然可以提高氧化钇颗粒间的融合程度,但掺杂颗粒的团聚倾向和高脆性导致涂层的抗剥落性能偏低^[61]。

虽然表面耐蚀涂层/抗热震陶瓷基体为制备工业级熔钛陶瓷坩埚提供了一种有效途径,但是高稳定性涂层材料往往难以实现致密化。目前涂层/陶瓷基体界面结合机制尚不完全清晰,有关喷涂工艺、涂层成分及厚度优化的研究仍不深入。如何获得致密均匀且与基体结合强度高的涂层仍是复合陶瓷坩埚制备所面临的关键难题。

图 6 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合陶瓷坩埚^[45,59]。(a) 坩埚宏观照片; (b) 复合陶瓷坩埚制备所得 TiAl 合金的微观组织; (c) 涂层表面形貌Figure 6 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite ceramic crucible^[45,59]。(a) Macro-image of the crucible. (b) Microstructure of the TiAl alloy prepared by composite ceramic crucible. (c) Morphology of the coating layer

3 总结与展望

综上,掌握具有自主知识产权的钛合金感应熔炼用陶瓷材料及坩埚制备技术,是攻克低能耗、高均质、高纯净钛及钛合金熔炼技术的突破口,也是国内外钛工业面临的核心难题与研究热点。本文基于当前耐钛液腐蚀材料及熔钛陶瓷坩埚抗热震性的研究进展,对该领域的未来发展提出新的思考。

(1) 尽管国内外学者已对耐钛液腐蚀陶瓷材料进行了大量研究,但迄今仍未有能用于钛合金感应熔炼工业级陶瓷坩埚的相关报道。显然,合适的陶瓷材料是突破这一困境的首要条件。相比通过传统实验与模拟进行材料成分与工艺的研发方法(工程量巨大且严重依赖经验),人工智能将彻底颠覆传统材料的发现方式。通过计算机建模和机器学习技术,将加速制作出相应候选材料并测试,从而加快新型耐钛液腐蚀材料的研发。

(2) 陶瓷坩埚在高温熔炼中,不仅受到钛合金熔体的腐蚀,且受到大重量熔体的过热、电磁搅拌等作用,这对陶瓷坩埚的高温强度和抗热震性提出更高要求。因此,陶瓷坩埚的首要需求是高的致密度与表面光洁度,避免钛熔体渗入或坩埚表面小颗粒被钛液冲刷、溶解而降低铸锭纯净度。这对常规陶瓷烧结技术无疑带来巨大挑战,高致密、高光洁、高惰性陶瓷坩埚的制备值得思考与探索。

(3) 对于工业级陶瓷坩埚的制备,不得不考虑其高温强度与抗热震性。这不仅与陶瓷材料成分密切相关,且对坩埚的承载、冲击性要求极高。高温相或高温陶瓷纤维增韧将是提升工业级感应熔炼钛合金陶瓷坩埚性能的一种有效技术途径。如何实现超大型复合陶瓷坩埚的制备,其中涉及的相界面演变、成形工艺、烧结机制均有待进一步探索。

参考文献

- 1 Yang C, Li Y Y. Powder Metallurgy of Titanium Alloy by Amorphous Crystallization (in Chinese). Beijing: Science Press, 2020 [杨超, 李元元. 非晶化粉末冶金钛合金. 北京: 科学出版社, 2020]
- 2 Fang Z Z, Paramore J D, Sun P, et al. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future. *Int Mater Rev*, 2018, 63: 407–459
- 3 Cotton J D, Briggs R D, Boyer R R, et al. State of the art in beta titanium alloys for airframe applications. *JOM*, 2015, 67: 1281–1303
- 4 van den Avyle J A, Brooks J A, Powell A C. Reducing defects in remelting processes for high-performance alloys. *JOM*, 1998, 50: 22–25
- 5 Kovalchuk D. Equipment for EBCHM of Titanium-Current Trends and Prospects of Development, Ti-2011: Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. Beijing: Science Press, 2012, 153–155
- 6 Lei W G, Zhao Y Q, Han D, et al. Development of melting technology for titanium and titanium alloys (in Chinese), *Mater Rev*, 2016, 30: 101–106 [雷文光, 赵永庆, 韩栋, 等. 钛及钛合金熔炼技术发展现状. 材料导报, 2016, 30: 101–106]
- 7 Li C H, Wang S S, Chen G Y, et al. Preparation and application performance of AZrO₃ (A=Ba, Sr, Ca) crucibles for melting titanium alloys (in Chinese). *Titanium Ind Prog*, 2016, 33: 1–7 [李重河, 王树森, 陈光耀, 等. 钛合金熔炼用AZrO₃(A=Ba, Sr, Ca)坩埚的制备及其使用性能研究. 钛合金工业, 2016, 33: 1–7]
- 8 Kostov A, Friedrich B. Predicting thermodynamic stability of crucible oxides in molten titanium and titanium alloys. *Comput Mater Sci*, 2006, 38: 374–385
- 9 Zhang X H, Hu P, Han J C, et al. Research progress on ultra-high temperature ceramic composites (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 257–266 [张幸红, 胡平, 韩杰才, 等. 超高温陶瓷复合材料的研究进展. 科学通报, 2015, 60: 257–266]
- 10 Kostov A, Friedrich B. Selection of crucible oxides in molten titanium and titanium aluminum alloys by thermo-chemistry calculations. *J Min Metall Sect B-Metall*, 2005, 41: 113–125
- 11 Li B, Liu A, Nan H, et al. Wettability of TiAl alloy melt on ceramic moulds in electromagnetic field. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2008, 18: 518–522
- 12 Lin Q, Shen P, Yang L, et al. Wetting of TiC by molten Al at 1123–1323 K. *Acta Mater*, 2011, 59: 1898–1911
- 13 Lin Q, Shen P, Qiu F, et al. Wetting of polycrystalline B4C by molten Al at 1173–1473 K. *Scripta Mater*, 2009, 60: 960–963
- 14 Wan B, Zhang H, Ran C, et al. High-temperature wettability and interactions between NbSi-based alloys and Y₂O₃ ceramics. *Ceramics Int*, 2018, 44: 32–39
- 15 Zi Y, Meng J, Zou M, et al. Effects of yttrium on wettability and interactions between molten superalloy and SiO₂-based ceramic core. *Ceramics Int*, 2020, 46: 7324–7335
- 16 Wan B, Zhang H, Gao M, et al. High-temperature wettability and interactions between Hf-containing NbSi-based alloys and Y₂O₃ ceramics with various microstructures. *Mater Des*, 2018, 138: 103–110
- 17 Li N, Xia T, Heng L, et al. Superhydrophobic Zr-based metallic glass surface with high adhesive force. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 251603

- 18 Xia T, Li N, Wu Y, et al. Patterned superhydrophobic surface based on Pd-based metallic glass. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 081601
- 19 Xing W, Li Z, Yang H, et al. Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser. *Mater Des*, 2019, 183: 108156
- 20 Maeda M, Kiwake T, Shibuya K, et al. Activity of aluminum in molten Ti-Al alloys. *Mater Sci Eng-A*, 1997, 239-240: 276-280
- 21 Liu A H, Li B S, Sui Y W, et al. Differential thermal analysis of reactions in Ti/ZrO₂ and TiAl/ZrO₂ systems (in Chinese). T Nonferr Metal Soc, 2008, 18: 794-798 [刘爱辉, 李邦盛, 隋艳伟, 等. Ti/ZrO₂和TiAl/ZrO₂反应的差热分析. 中国有色金属学报, 2008, 18: 794-798]
- 22 Fan J, Guo J, Wang S, et al. Microstructure evolution and interfacial reaction of TiAl-Si alloy solidified in alumina crucible. *Mater Sci Technol*, 2015, 31: 1727-1734
- 23 Li J, Zhang H, Gao M, et al. Effect of vacuum level on the interfacial reactions between K417 superalloy and Y₂O₃ crucibles. *Vacuum*, 2020, 182: 109701
- 24 Chen B, Ma Y, Gao M, et al. Changes of oxygen content in molten TiAl alloys as a function of superheat during vacuum induction melting. *J Mater Sci Tech*, 2010, 26: 900-903
- 25 Fu B, Wang H, Zou C, et al. Interfacial reactions between Ti-1100 alloy and CaO crucible during casting process. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2014, 24: 3118-3125
- 26 Sun T T, Jiang M, Li C H, et al. Modification of CaO refractory for melting titanium alloys and its hydration resistance. *Adv Mater Res*, 2011, 177: 502-505
- 27 Li B, Wei Y, Wang J, et al. Improved hydration resistance of CaO granules via sol-processed metal oxide protective layers. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104: 4878-4890
- 28 Chen G, Li B, Zhang H, et al. On the modification of hydration resistance of CaO with ZrO₂ additive. *Int J Appl Ceram Technol*, 2016, 13: 1173-1181
- 29 Renjie C, Ming G, Hu Z, et al. Interactions between TiAl alloys and yttria refractory material in casting process. *J Mater Processing Tech*, 2010, 210: 1190-1196
- 30 Tetsui T, Kobayashi T, Ueno T, 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. *Intermetallics*, 2012, 31: 274-281
- 31 Klotz U E, Legner C, Bulling F, et al. Investment casting of titanium alloys with calcium zirconate moulds and crucibles. *Int J Adv Manuf Technol*, 2019, 103: 343-353
- 32 Chen G, Lan B, Xiong F, et al. Pilot-scale experimental evaluation of induction melting of Ti-46Al-8Nb alloy in the fused BaZrO₃ crucible. *Vacuum*, 2019, 159: 293-298
- 33 Lan B, Chen G, Xiao Y, et al. Phase and microstructural evolution of BaZrO₃-CaZrO₃ refractory and its interaction with titanium alloy melt. *Int J Appl Ceram Technol*, 2020, 17: 2193-2201
- 34 Chen G, Kang J, Gao P, et al. Dissolution of BaZrO₃ refractory in titanium melt. *Int J Appl Ceram Technol*, 2018, 15: 1459-1466
- 35 Chen G, Kang J, Lan B, et al. Evaluation of Ca-doped BaZrO₃ as the crucible refractory for melting TiAl alloys. *Ceramics Int*, 2018, 44: 12627-12633
- 36 Kang J, Chen G, Lan B, et al. Sintering behavior of Y-doped BaZrO₃ refractory with TiO₂ additive and effects of its dissolution on titanium melts. *Int J Appl Ceram Technol*, 2019, 16: 1088-1097
- 37 Qiu S, Li M, Shao G, et al. (Ca,Sr,Ba)ZrO₃: A promising entropy-stabilized ceramic for titanium alloys smelting. *J Mater Sci Technol*, 2021, 65: 82-88
- 38 Lirones N G. Method of preparing an investment mold for use in precision casting. US Patent, 3,296,666, 1967-1-10
- 39 Frenzel J, Zhang Z, Neuking K, et al. High quality vacuum induction melting of small quantities of NiTi shape memory alloys in graphite crucibles. *J Alloys Compd*, 2004, 385: 214-223
- 40 Nayan N, Govind N, Saikrishna C N, et al. Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. *Mater Sci Eng-A*, 2007, 465: 44-48
- 41 Zhang Z, Frenzel J, Neuking K, et al. On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys. *Acta Mater*, 2005, 53: 3971-3985
- 42 Lapin J, Klimová A. Vacuum induction melting and casting of TiAl-based matrix in-situ composites reinforced by carbide particles using graphite crucibles and moulds. *Vacuum*, 2019, 169: 108930
- 43 Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Zollinger J. TiAl-Nb melt interaction with AlN refractory crucibles. *Mater Chem Phys*, 2009, 116: 300-304
- 44 Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Zollinger J. TiAl-Nb melt interaction with pyrolytic boron nitride crucibles. *Mater Chem Phys*, 2010, 119: 347-350
- 45 Fashu S, Lototsky M, Davids M W, et al. A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. *Mater Des*, 2020, 186: 108295
- 46 Izadpanah M R, Dezfoli A R A. Prediction of the thermal shock resistance of refractory materials using R values, *Mater Sci*, 2009, 27: 1337-1339

- 47 Martienssen W, Warlimont H. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Berlin: Springer Science & Business Media, 2006
- 48 Li K, Wang D, Chen H, et al. Normalized evaluation of thermal shock resistance for ceramic materials. *J Adv Ceram*, 2014, 3: 250–258
- 49 Zhang H, Wang Y, Hu Y, et al. Preparation, microstructure, and thermophysical properties of Cr^{3+} -modified cordierite high emissivity ceramic for metal thermal protection. *J Alloys Compd*, 2022, 892: 162164
- 50 Tetsui T, Kobayashi T, Mori T, et al. Evaluation of yttria applicability as a crucible for induction melting of TiAl alloy. *Mater Trans*, 2010, 51: 1656–1662
- 51 Tetsui T, Kobayashi T, Kishimoto A, et al. Structural optimization of an yttria crucible for melting TiAl alloy. *Intermetallics*, 2012, 20: 16–23
- 52 Zhang W, Zhang J, Duan C L, et al. Research progress in Al_2O_3 thermal shock resistant ceramics (in Chinese), *J Shenyang Univ Technol*, 2020, 42: 624–647 [张巍, 张金, 段春雷, 等. Al_2O_3 抗热震陶瓷的研究进展. 沈阳工业大学学报, 2020, 42: 624–647]
- 53 Liu W L, Yu Y H. Advanced Ceramic Processing (in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2004 [刘维良, 喻佑华. 先进陶瓷工艺学. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004]
- 54 Tan Y, Zhang J, Chen P, et al. Zirconia-strengthened yttria ceramics for plasma chamber applications. *Ceramics Int*, 2021, 47: 7448–7456
- 55 Jayasankar K, Pandey A, Mishra B K, et al. Evaluation of microstructural parameters of nanocrystalline Y_2O_3 by X-ray diffraction peak broadening analysis. *Mater Chem Phys*, 2016, 171: 195–200
- 56 Gaboriaud R J, Paumier F, Lacroix B. Disorder-order phase transformation in a fluorite-related oxide thin film: *In-situ* X-ray diffraction and modelling of the residual stress effects. *Thin Solid Films*, 2016, 601: 84–88
- 57 Li K, Xiong F, Chen G, et al. Directional solidification of Ti-46Al-8Nb alloy in BaZrO_3 coated Al_2O_3 composite mould. *Intermetallics*, 2018, 102: 106–113
- 58 Yuan C, Compton D, Cheng X, et al. The influence of polymer content and sintering temperature on yttria face-coat moulds for TiAl casting. *J Eur Ceramic Soc*, 2012, 32: 4041–4049
- 59 Gomes F, Puga H, Barbosa J, et al. Effect of melting pressure and superheating on chemical composition and contamination of yttria-coated ceramic crucible induction melted titanium alloys. *J Mater Sci*, 2011, 46: 4922–4936
- 60 Barbosa J, Ribeiro C S, Monteiro A C. Processing of γTiAl , by ceramic crucible induction melting, and pouring in ceramic shells. *Mater Sci Forum*, 2003, 426–4: 1933–1938
- 61 Wang Y, Guo X. Improvement on sintering property of the face coat of yttria mould shells for investment casting. *Ceramics Int*, 2019, 45: 5297–5305

Summary for “钛合金感应熔炼用陶瓷坩埚研究现状与展望”

Research status and prospect of ceramic crucibles for induction melting of titanium alloys

Chao Zhao[†], Ruyuan Wang[†], Kejia Pan, Minghan Sun & Ning Li^{*}*School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*[†] Equally contributed to this work^{*} Corresponding author, E-mail: hslining@mail.hust.edu.cn

Titanium alloys possess high specific strength, superior heat resistance, excellent corrosion resistance, outstanding physiological compatibility, etc., and thus being considered as the most ideal lightweight structural materials as well as potent biomedical materials. Generally, Ti alloys are manufactured via the technique of ingot metallurgy; however, it suffers from critical issues of high energy consumption and high cost, which desperately need to be well addressed. According to previous research, the crucible vacuum induction melting technology has high superheat and strong electromagnetic stirring, with which titanium alloy ingots with uniform composition can be achieved without applying multiple remelting. The crucible vacuum induction melting not only benefits the removal of low melting point impurities, but also significantly improves the energy consumption efficiency as the forced water cooling becomes not indispensable during the processing. As a result, the crucible vacuum induction melting has been the most potential method to overcome the problems of high energy consumption and low material yield existed in conventional melting technology. However, titanium alloys can react with almost all the refractories because of their high chemical activity, resulting in the pollution of titanium ingot and thus seriously restricting the development and application of this technology in titanium alloy production. For this reason, preparation special crucibles with corrosion resistance to titanium liquid is crucial to realizing low-cost, high-quality, and high-efficiency smelting of titanium alloys.

Herein, we provide a comprehensive review of the research status of ceramic crucibles for titanium alloys including the selection of materials (thermodynamic criterion, corrosion resistance mechanism, composition optimization) and the promising processes to improve the durability of these crucibles. Usually, the thermodynamic criterion is used as the first-step to pick ceramic materials with high chemical stability, which involves a comparison of the free energies of formation of ceramic materials with their corresponding titanium compounds. It is necessary to further evaluate the interface reaction mechanism between candidate ceramic materials and titanium melts under induction melting conditions to compensate for the neglect of disregarding physical and chemical erosion in thermodynamic approach. Based on a systematically comparison of the interface reaction mechanism between titanium melts and various common refractory materials involving oxide ceramics (Y_2O_3 and CaO), zirconate ceramics ($BaZrO_3$ and $(Ca,Sr,Ba)ZrO_3$) and non-oxide ceramics, AlN and TiN show promising properties for melting titanium alloys due to their relatively smaller oxygen contamination. In addition to corrosion resistance of ceramics against titanium melts, the thermal shock resistance is the other critical criterion to realize a long service life of the crucibles under repeated induction melting conditions. Scholars attempted many methods, such as porosity optimization, doping modification, surface coating, to solve the imbalance between the corrosion resistance of titanium liquid and thermal shock resistance of materials. Currently, the crucibles can only be prepared at laboratory size, how to realize the production of large-size crucibles with balancing the cost, corrosion resistance and thermal shock resistance is full of serious challenges.

On the basis of the recent research progress of Huazhong University of Science and Technology, innovative thinking in terms of the future development of ceramic crucibles for titanium alloy induction melting is suggested: (1) the optimization of refractories: how to reap the advantages of computer technology to speed up the development of new crucible materials; (2) higher demands for thermal shock resistance and high temperature strength: figuring out the relationship between the preparation parameters and the surface quality of the crucibles; (3) the preparation of the special crucibles with large size, high durability: addition of ultra-high temperature reinforcements being a promising route for the fabrication of industrial grade crucibles for titanium alloys induction melting.

titanium alloys, vacuum induction melting, ceramic crucibles, titanium melt corrosion, thermal shock resistancedoi: [10.1360/TB-2021-1119](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1119)