

高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料的研究现状与展望

颜正国¹, 李忠华¹, 杨文刚², 袁磊¹, 于景坤¹

¹东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳

²中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南 洛阳

收稿日期: 2022年11月13日; 录用日期: 2022年12月8日; 发布日期: 2022年12月16日

摘要

高温合金因其高温下具有优异的力学性能、良好的抗氧化和耐腐蚀性能, 在国民经济和现代国防建设领域都有着广泛的应用。真空感应熔炼是高温合金生产的重要工艺, 在高温低压长时间服役过程中, 坩埚耐火材料的分解、溶解以及与高温合金中活性元素的化学反应都将影响高温合金的纯净度, 进而影响合金性能。因此, 制备高热力学稳定性和耐高温熔体侵蚀性能优异的坩埚耐火材料, 是实现高纯高温合金熔炼的关键。为此, 本文就高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料的发展、材料的热力学稳定性, 以及耐火材料与高温合金熔体间相互作用展开综述, 并就高稳定性耐火材料在高温合金熔炼方面所存在的问题及其未来发展方向提出建议。

关键词

高温合金, 感应熔炼, 坩埚, 纯净度, 界面反应, 热力学稳定性

Research Status and Prospect of Refractories for Induction Melting Crucible of Superalloy

Zhengguo Yan¹, Zhonghua Li¹, Wengang Yang², Lei Yuan¹, Jingkun Yu¹

¹School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning

²Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang Henan

Received: Nov. 13th, 2022; accepted: Dec. 8th, 2022; published: Dec. 16th, 2022

Abstract

Superalloys are widely used in the national economy and modern national defense construction con-

文章引用: 颜正国, 李忠华, 杨文刚, 袁磊, 于景坤. 高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料的研究现状与展望[J]. 材料科学, 2022, 12(12): 1276-1287. DOI: 10.12677/ms.2022.1212142

sidering their excellent mechanical properties, good oxidation resistance and corrosion resistance at high temperatures. Vacuum induction melting is an important process in the production of superalloys, the decomposition and dissolution of crucible refractories and the chemical reaction with active elements in molten superalloys during long-term service at a high temperature and low pressure will affect the purity of the superalloys, which in turn will affect the properties of the superalloys. Therefore, the preparation of crucibles with high thermal stability and excellent corrosion resistance to molten alloy is the key to achieving high purity of superalloys. In this paper, the development of refractories for induction melting crucibles of superalloys, the thermal stability of materials, and the interfacial reaction between refractories and molten superalloys are reviewed, the problems in the application of high thermal stability refractories in superalloys are discussed and the future development of refractories for superalloys induction melting is suggested.

Keywords

Superalloy, Induction Melting, Crucible, Purity, Interfacial Reaction, Thermal Stability

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高温合金由于具有良好的高温强度、抗氧化、耐腐蚀、抗断裂韧性和抗疲劳等综合性能,在航空、航天、石油、化工及舰船等领域有着广泛的应用。近几十年来,我国在高温合金研究方面取得了令人瞩目的成就,在部分领域甚至已形成了具有中国特色、达到国际先进水平的技术,但在高温合金纯净度,尤其是有害元素 O、N、S 的控制方面,与国外先进水平相比,尚有一定差距[1] [2] [3] [4]。O、N、S 可以显著影响高温合金的持久[5] [6] [7]、蠕变[8] [9] [10]和抗疲劳[10] [11] [12]等性能,是高温合金中典型的有害杂质元素。

真空感应熔炼是高温合金生产的重要工艺,在高温低压及长时间服役过程中,坩埚耐火材料其化学稳定性和力学性能都会降低,耐火材料会向合金熔体中分解、溶解[13],以及合金熔体中活性元素 Al [14] [15] [16]、Nb [15]、Ti [17]、Hf [15] [17] [18]等会与耐火材料发生化学侵蚀反应,力学性能降低的耐火材料在流动合金熔体的物理冲刷作用下,进入合金熔体,这些都将直接影响到高温合金的纯净度,进而影响高温合金材料的性能。因此,高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料材质的选取至关重要。要从根本上解决感应熔炼高温合金非金属夹杂和有害元素超标问题,要求坩埚耐火材料具有高热力学稳定性和耐高温熔体侵蚀性能,从而保证在熔炼过程中,不与高温合金熔体发生化学反应,不传氧,不污染合金,甚至具有脱 O、脱 N、脱 S,净化合金的作用;同时,该耐火材料还应兼具优异的高温力学性能及抗热震性能,从而保证其在苛刻的服役条件下必要的使用寿命。

目前,国内外研究者对高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料材质的筛选、材料的热力学稳定性,以及耐火材料与高温合金熔体间相互作用等方面进行了诸多研究工作,但其工业化应用的效果还不尽如人意。为此,本文就上述几个方面展开系统阐述,并提出高稳定性耐火材料在高温合金感应熔炼中所存在的问题及未来发展的建议。

2. 高温合金感应熔炼坩埚用耐火材料发展

石墨具有耐高温、抗热震性好、易加工、成本低等优点,很早就被应用于高温合金熔炼用耐火材料。

然而, 石墨坩埚在合金熔炼过程中易导致合金增碳[19] [20], 且易与合金中活泼元素 Ti、Nb、Hf 等反应形成碳化物[21] [22], 影响高温合金性能, 从而在一定程度上限制了其应用范围。目前, 一般采用将石墨基体与耐高温陶瓷涂层或内衬相结合的方法来解决石墨坩埚的污染问题[23] [24], 但在高温环境使用或热冲击作用下, 易发生涂层脱落或内衬开裂, 降低高温合金的纯净度。

金属 W、Mo、Ta、Nb 等熔点高, 蒸气压低, 具有相当高的化学稳定性, 常被作为熔炼活泼金属的坩埚材料。但此类坩埚制作难度大, 价格昂贵, 以及在熔炼过程中易与熔体发生浸润粘附或形成金属间化合物污染合金熔体[25], 同样限制了其工业化应用。

众多碳化物、硼化物、硅化物、硫化物等难熔化合物, 在熔炼过程中均存在不同程度的污染活泼金属的问题, 因此被普遍认为不适合作为活泼金属的熔炼坩埚材料, 近年来, 关于此类化合物在高温合金冶炼领域的应用研究也少有报道。相比于以上几类难熔化合物, 氮化物的研究更加广泛。其中, AlN、BN 因其热导率高, 热膨胀系数小, 且化学稳定性高, 被视为熔炼坩埚用潜在候选材料。但有研究发现, AlN 与 Ti 可发生置换反应生成 TiN [26]。BN 在熔炼过程中, 不仅与活泼金属元素反应, 形成夹杂, 且在熔体中溶解污染合金[24] [27]。也有研究表明, AlN 对合金的污染程度远低于氧化物耐火材料[28], BN 质坩埚在熔炼含高活泼金属元素合金时, 坩埚与熔融金属无明显反应[29]。可见, 以氮化物作为高温合金熔炼用耐火材料还有待商榷, 尚需作更进一步的研究。

目前, 感应熔炼坩埚用氧化物耐火材料主要有 MgO 和 Al₂O₃, 国内真空感应熔炼主要采用 MgO 质坩埚, 而国外则主要采用 Al₂O₃ 质坩埚。MgO 和 Al₂O₃ 质耐火材料, 在真空感应熔炼过程中, 镁质、刚玉质坩埚中的 MgO 或 Al₂O₃ 组分极易分解, 向金属熔体中传氧, 不仅会导致合金中氧含量超标, 而且 O 还会与合金中活泼元素反应, 一方面会导致合金元素的烧损, 另一方面也会产生新的非金属夹杂, 而且新产生的夹杂物还会加速坩埚的侵蚀[30] [31] [32]。此外, 上述材质的坩埚也不利于将高温合金中的 O、N、S 有害元素控制在较低水平。随着对高温合金纯净度要求的不断提高, 研究者将目光投向热力学更稳定的 ZrO₂、CaO 以及 Y₂O₃ 等氧化物耐火材料。但有研究发现, ZrO₂ 仍有可能被高温合金中活性元素 Hf 还原[33]。而 CaO、Y₂O₃ 质坩埚脱氧效果明显, 且前者还具有优异的脱硫能力[34] [35] [36]。Y₂O₃ 与 MgO 质坩埚对合金中 H、N、O 的影响对比如图 1 所示[37], CaO、MgO 与 Al₂O₃ 质坩埚熔炼合金中有害元素 O、N、S 对比如表 1 所示[38] [39]。

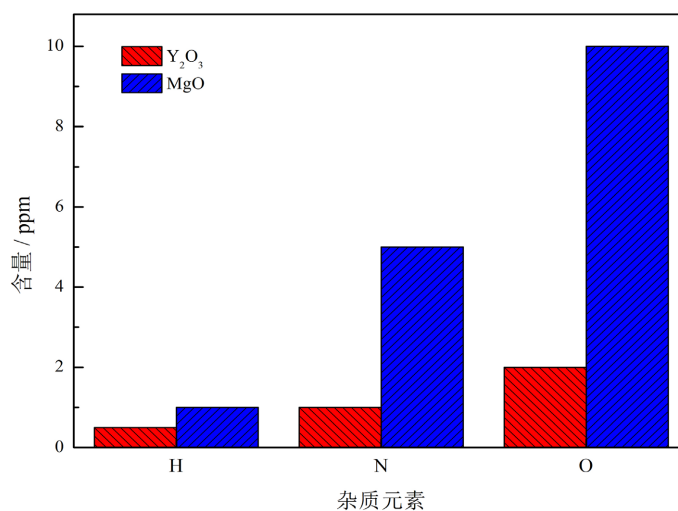


Figure 1. H, N, O content comparison of superalloy melted in various crucibles [37]

图 1. 不同材质坩埚熔炼合金中 H、N、O 含量对比[37]

由图 1 可以直观看出, 在控制合金中有害气体元素 H、N、O 方面, Y_2O_3 较 MgO 效果明显。合金中 H 含量主要受环境、原料、辅料、耐火材料、真空度及处理时间等因素的影响。MgO 也是比较容易水化的碱土金属氧化物, 因而会导致熔体增 H; MgO 蒸气压高, 在高温、低压的条件下极易分解, 由于 Mg 在合金中溶解度低, 因而分解出的 Mg 大量挥发损失, 进一步导致坩埚加速向熔体供 O; 此外, O 作为表面活性元素, 熔体中较高 O 含量也将直接影响到 N 的去除。因而, MgO 质坩埚在脱除合金中 H、N、O 效果方面远不及 Y_2O_3 质坩埚。

Table 1. O, N, S content comparison of superalloy melted in various crucibles (ppm) [13] [38] [39]

表 1. 不同材质坩埚熔炼高温合金中 O、N、S 含量对比(ppm) [13] [38] [39]

高温合金	坩埚	O	N	S	文献
GH4738	CaO	6	3	30	[38]
	MgO	15	13	30	
IN690	CaO	33	未检	10	[13]
	MgO	28	未检	55	
	Al_2O_3	13	未检	55	
IN738	CaO	9	22	2	[39]
	MgO	14	24	27	
	Al_2O_3	20	23	27	
MarM27	CaO	<5	<5	3	[39]
	MgO	6	10	9	
	Al_2O_3	6	9	6	

由表 1 所示结果可知, 在所考察的 CaO、MgO 和 Al_2O_3 三种材质坩埚中, 总的来说 CaO 质坩埚在脱除合金中有害元素 O、N、S 方面优势明显, 但通过对比上述文献资料也可以看出有一定的区别。

文献[38]中以 CaO 质坩埚熔炼的合金中 O、N 含量虽然明显低于 MgO 坩埚, 但合金中 S 含量相同。分析认为, 在熔炼温度相同时, Ca 的蒸气压比 Mg 小约 20 倍, 且在合金熔体中的溶解度比 Mg 大, 因而 CaO 质坩埚向合金熔体中传 O 慢很多, 因而最终 CaO 质坩埚熔炼合金中 O 含量明显低于 MgO 坩埚。与钢的精炼不同, 高温合金真空感应熔炼过程中不造渣, 因而单纯依靠 CaO 坩埚尚不能取得很好的脱 S 效果, 只有与 Al 的氧化产物 Al_2O_3 协同才能取得很好的脱 S 效果。这一点被文献[13]所证实, 不含 Al 的 IN690 合金脱硫率仅 8.3%, 而含 Al 的 IN690 合金脱硫率则达到 83.3%; 而且在其熔炼后的 CaO 坩埚内壁上检测到富含 S 的物相 $3CaO \cdot Al_2O_3$, 此反应物可以起到类似精炼渣的效果, 可促进脱 S 反应的进行。

至于文献[13]中 CaO、MgO 质坩埚熔炼合金中 O 含量都很高, 甚至 CaO 质坩埚熔炼合金中 O 含量还高于 MgO 质坩埚。分析认为, 这与上述两坩埚的耐火材料理化特性以及 IN690 的生产工艺有关。真空感应熔炼 IN690 高温合金在其熔炼后期要加 Al 进行合金化, 在 MgO 质坩埚中由于 MgO 分解向熔池中传 O, O 与 Al 反应生成 Al_2O_3 的细小夹杂在电磁搅拌作用下难以上浮去除, 因而难以获得低 O 含量的合金; 而 CaO 质坩埚基本上不因分解而向合金熔体传 O, 因而形成的 Al_2O_3 夹杂相对较少, 但 CaO 极易水化, 合金中 O 含量受大气湿度、炉役状况的影响而波动较大。 Al_2O_3 质坩埚相比 MgO 不易分解, 且不水化, 因而其熔炼合金 O 含量可控制在较低水平。

综合来看, 相比目前国内外真空感应熔炼坩埚主要使用的 MgO、 Al_2O_3 质耐火材料, Y_2O_3 、CaO 质坩埚去除高温合金中有害元素 N、O 能力明显, 且 CaO 质坩埚还具有优异的脱 S 能力。但 CaO 易于水化[40]、 Y_2O_3 抗热震性差以及难以烧结的特性[41]限制了其工业化应用。

3. 氧化物耐火材料在高温合金熔炼中热力学稳定性

氧化物耐火材料由于成本低、熔点高和化学稳定性较好，在高温合金熔炼中得到了广泛应用。常用的氧化物耐火材料有 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 CaO 和 Y_2O_3 等。

氧化物耐火材料在一定条件下的热力学稳定性可通过氧化物的生成吉布斯自由能的高低来判断。由氧化物的标准生成吉布斯自由能和温度的关系图[42] [43]可知，常用氧化物耐火材料的热力学稳定性由高到低依次为 Y_2O_3 、 CaO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 和 SiO_2 。

作为合金感应熔炼坩埚用耐火材料，氧化物耐火材料的化学稳定性主要影响其向金属熔体的传氧能力，并可以用氧势或氧势指数[44] [45]来进行表征。一些主要氧化物和复合氧化物对金属熔体的传氧能力顺序为 $\text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{ZrO}_2 > \text{CaO}$ ， $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 > 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 > 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 > \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [46]。可见，氧化物的氧势越大，其传氧能力越强。

热力学计算为人们判断氧化物的化学稳定性提供了依据。然而，在选用耐火材料时，除了要考虑氧化物自身的热力学稳定性外，还与金属熔体本身的性质和合金元素及其含量有关[47]。从理论上讲，氧化物耐火材料生成吉布斯自由能小于高温合金熔体中活泼元素的相应氧化物时，才能避免坩埚与高温合金熔体反应。以高温合金熔体中活泼元素 Ti 、 Al 为例，不同耐火材料氧化物和 Ti 、 Al 相应氧化物 TiO 、 Al_2O_3 的标准生成吉布斯自由能随温度的关系如图 2 所示[48]。由图 2 可知，在 1600°C 时氧化物的热力学稳定性顺序为： $\text{Y}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{TiO} > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ ，理论上，比 TiO 、 Al_2O_3 稳定的氧化物 Y_2O_3 和 CaO 不会与合金熔体中活泼元素 Ti 、 Al 发生反应。但有研究发现， Y_2O_3 、 CaO 质坩埚熔炼 Al 、 Ti 质量分数为 5%~6% 的镍基高温合金 K417G 中检出了一定量的 Y 、 Ca ，结果如表 2 所示[49]。分析原因认为，高温下坩埚材料可能发生分解反应，分解的金属元素溶解进入熔体，而 O 则与熔体中活泼元素 Al 反应生成 Al_2O_3 ，而反应产物 Al_2O_3 则易与 CaO 、 MgO 、 ZrO_2 以及 Y_2O_3 发生反应，进而加速其蚀损。

综合氧化物与高温合金反应的热力学计算及实验结果来看， Y_2O_3 是制备高活性合金熔炼坩埚的最佳材料， CaO 次之，而 MgO 和 SiO_2 则不适合用于高活性合金熔炼[50]。当合金成分变化时，耐火材料的稳定性亦会受到影响。例如，熔炼 TiAl 合金时，当 $x(\text{Al}) \leq 0.2$ 时，各材料的热力学稳定性依次为 Y_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO ；当 $0.2 < x(\text{Al}) \leq 0.3$ 时，稳定性次序则变为 Y_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 ；而当 $0.3 < x(\text{Al}) \leq 0.5$ 时，则变为 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Al_2O_3 [51]。

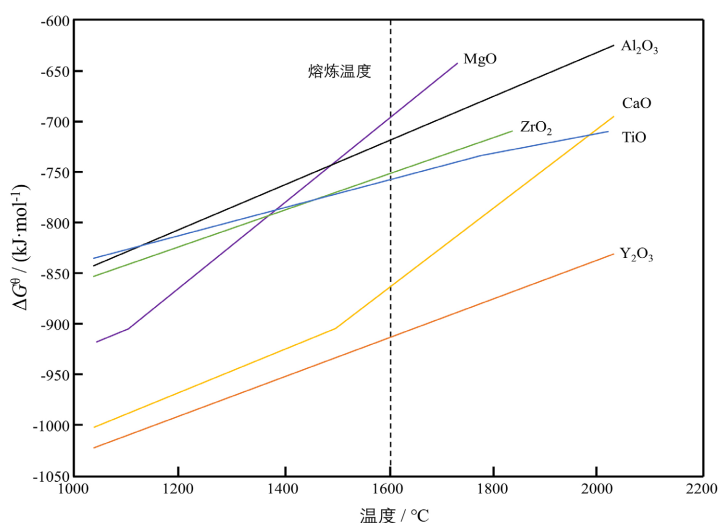


Figure 2. Standard Gibbs free energy comparison of various oxide refractories [48]

图 2. 氧化物耐火材料标准生成吉布斯自由能对比[48]

Table 2. Impurity element contents comparison of nickel-based superalloy K417G melted in various crucibles (atomic fraction %) [49]**表 2.** 不同材质坩埚熔炼 K417G 合金内杂质元素含量对比(原子分数%) [49]

坩埚	O	Al	Ca	Mg	Zr	Y
Al ₂ O ₃	0.0135	5.25	-	-	-	-
CaO	0.0006	-	0.0010	-	-	-
MgO	0.0034	-	-	0.0090	-	-
ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	0.0008	-	-	-	0.068	<0.0010
ZrO ₂ (CaO)	0.0011	-	0.0008	-	1.760	-
Y ₂ O ₃	0.0007	-	-	-	-	0.0150

由脱硫反应式[S] + (O²⁻) = [O] + (S²⁻)可知, 金属熔体中的硫含量与氧含量密切相关。因此, 使用氧势较低氧化物作为合金熔炼用耐火材料有利于将合金中的硫含量控制在较低水平[52]。另外, S、O 作为表面活性元素, 降低其含量有利于增加脱 N 速率和去除合金中 N 元素[53]。有研究发现, 采用 CaO 质坩埚熔炼镍基高温合金时, 比采用 MgO 和 Al₂O₃ 坩埚时的硫含量明显降低, 且氮含量也有一定程度的降低[35] [38] [39]。

高温合金真空感应熔炼过程中, 其高温、高真空条件也是影响耐火材料分解的重要因素。例如, 当真空度为 0.1 Pa 时, Mg、Al₂O₃、Al 的蒸气压分别为 50 Pa、1.21 Pa 和 0.833 Pa, 均大于炉内真空度。这时以 MgO、Al₂O₃ 材质的坩埚熔炼镍基合金时, 耐火材料会向合金熔池供氧。在 1400℃时, MgO、Al₂O₃、ZrO₂、CaO 等几种氧化物的分解压分别为 2.8×10^{-20} Pa、 2.3×10^{-19} Pa、 1.7×10^{-19} Pa、 1.0×10^{-24} Pa [54]。

因此, 氧化物耐火材料在高温合金熔体中的热力学稳定性不仅取决于氧化物自身的生成吉布斯自由能, 还与熔炼温度、合金成分、真空度、保温时间, 氧化物的分解以及在合金中的溶解度等密切相关。综合来看, Y₂O₃ 和 CaO 的热力学稳定性明显高于当前高温合金熔炼坩埚用耐火材料, 是高温合金熔炼坩埚用最佳耐火材料。

4. 耐火材料与高温合金熔体间的相互作用

高温合金熔体与坩埚间的界面反应是一个由润湿到化学反应的渐进过程, 润湿是产生化学反应的前提, 在一定程度上决定着界面反应的剧烈程度, 进而影响母合金、铸件的内在质量和表面质量, 以及力学性能。

耐火材料材质及结构是影响合金熔体润湿角的重要因素。对同一合金熔体, 耐火材料材质不同, 其润湿角有很大差别。例如, 常用氧化物耐火材料与 TiAl 合金熔体润湿角的大小顺序为 $\theta(\text{Y}_2\text{O}_3) > \theta(\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)) > \theta(\text{ZrO}_2(\text{CaO})) > \theta(\text{ZrO}_2(\text{MgO})) > \theta(\text{Al}_2\text{O}_3) > \theta(\text{ZrO}_2) > \theta(\text{MgO})$ 。润湿过程为非反应润湿和反应润湿两个阶段。熔体与以上氧化物耐火材料的润湿程度取决于材料的热力学稳定性, 耐火材料的热力学稳定性越好, 越难以被合金熔体所润湿, 且第一阶段非反应润湿的时间也相对越长[55]。此外, 耐火材料的气孔率也对其与合金熔体间润湿程度有较大影响, 当氧化钇稳定氧化锆材料的气孔率由 0.5% 变化至 24.7% 时, 润湿角则由 140° 增大至 165° [56]。耐火材料表面微观结构对熔体润湿性能的影响如表 3 所示。由表 3 所示结果可知, 不同文献关于耐火材料表面粗糙度、气孔、气孔率等对高温合金润湿性能影响结果互相矛盾。

文献[57]认为耐火材料表面的气孔可视为合金熔体向耐火材料内部浸渗的通道, 当气孔孔径过小, 毛细管力与熔体向耐火材料浸渗的方向一致, 从而更有利于熔体对耐火材料的润湿; 而当适当增加气孔率

及孔径, 将会使毛细管中熔体液面由凹面向凸面转变, 毛细管力对熔体能起到一定的支撑作用, 可增加初始接触角和平衡接触角[58]。

Table 3. Effect of surface microstructure on wettability of refractories [57] [59] [60] [61]

表 3. 耐火材料表面微观结构对熔体润湿的影响[57] [59] [60] [61]

微观结构	研究方法	对润湿性的影响	文献
气孔	热态实验	增大气孔率和气孔孔径, 抑制界面反应(润湿角增大)	[57]
气孔	座滴法	降低气孔率能够减少毛细作用, 抑制界面反应(润湿角增大)	[59]
粗糙度	座滴法	粗糙度增大, 润湿角增大	[57] [60]
粗糙度	理论分析	粗糙度增大, 润湿角减小	[61]

而文献[59]则认为降低耐火材料表面的气孔率能够减少毛细作用的产生, 从而有效抑制界面反应。文献[58] [60]根据座滴法测试结果认为, 增大表面粗糙度将使耐火材料表面有许多微凸或轮廓峰, 这些微凸或轮廓峰使气泡充溢其中, 气泡的存在一方面导致熔体与耐火材料表面接触面积减小, 另一方面, 气泡对熔体有一种顶托作用, 阻碍了金属熔体的流动, 减弱了熔体对耐火材料的润湿程度; 文献[61]则根据 Wenzel 方程, 分析认为液体对粗糙表面的润湿性优于平整面, 且随着粗糙因子的增大, 润湿角逐渐减小, 固液界面润湿增强, 界面反应加剧。

含活泼元素的高温合金熔体对耐火材料的润湿过程非常复杂, 涉及耐火材料在合金熔体中的溶解、界面吸附和界面反应等, 同时上述过程中还会析出反应产物, 且诸多过程往往相互叠加。而传统座滴法通常将待熔合金与耐火材料基板一同加热, 在加热过程中, 很有可能在达到测试温度前合金已经融化成球或者合金与耐火材料基板已发生相互作用而改变了润湿界面, 从而影响到测试的结果。目前, 国内外关于金属/陶瓷体系的润湿理论及实验研究多集中在低熔点金属与陶瓷体系, 而对于高熔点高活性合金熔体的润湿性研究还相对较少, 仍缺少系统的理论来对其复杂的物理化学现象进行解释。虽然高温合金熔体与耐火材料体系的润湿尚有诸多未解难题, 但根据合金及耐火材料组成及理化性能, 对耐火材料表面微观结构进行调控, 在一定程度上可改变合金熔体对耐火制品表面的润湿性, 提高坩埚的耐蚀性能。

合金熔体中活性元素是影响润湿性及界面反应的另一重要因素[62]。例如, 高活性元素 Hf 含量由 0.1% 逐渐增大至 2.0% 时, 合金熔体与耐火材料的润湿角由 132° 逐渐减小至 112°, 当 Hf 含量达到 1.5% 时, 润湿角明显减小, 合金熔体与耐火材料发生界面反应[63]。合金熔体中元素之间的相互作用, 也会改变熔体与耐火材料的润湿程度。当将 Mg 元素加入到 Al 熔体中时, Al 熔体在 Al₂O₃ 材料上的铺展速度加快, 润湿达到平衡所需的时间减少[64]。因此, 通过对高温合金元素成分进行优化设计可在一定程度上改善高温合金熔体对耐火材料表面的润湿程度, 减小熔体与耐火材料的接触面积, 降低界面反应程度。

常用氧化物耐火材料与高温合金可发生不同程度的化学反应, 形成复杂的反应产物。有研究发现, Al₂O₃ 质耐火材料与 DD6 镍基高温合金在合金表面生成 α -Al₂O₃, 同时, 含有少量 FeCr₂O₄ 以及 (Fe, Ni) 固溶体相在耐火材料表面则形成了 TaO、NiO、HfO₂ 等多种反应产物[65]。Al₂O₃ 与 H282 镍基高温合金在其界面处有 Al、Ti 和 O 元素富集, 并溶有 Cr、Ni、Fe 和 Co 元素[66]。ZrO₂ 与镍基高温合金中的 Hf 发生还原反应, 在 ZrO₂ 基体表面形成 HfO₂ 层[67]。有研究者考察了 MgO-PSZ 耐火材料与 K403 镍基高温合金的界面反应, 指出界面处 Al₂O₃ 的生成有两种不同机制: 在镍基高温合金与 MgO-PSZ 的接触区, 材料分解出的氧将熔体中的 Al 氧化; 而在非接触区, 则是镍基高温合金熔体挥发出来的 Al 与材料分解出的氧发生反应[68]。Al₂O₃、ZrO₂ 和 Y₂O₃ 三种材质与镍基高温合金界面反应的对比研究表明, Y₂O₃ 与镍基合金的界面反应层厚度最小, ZrO₂ 次之, 而 Al₂O₃ 最大[69]。热力学分析结果表明, 在 1027°C~2027°C

的范围内, Y_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Ce_2O_3 和 BeO 耐火材料中只有 Y_2O_3 和 BeO 不与合金中的 Nb、Ti、Hf 等活泼元素发生反应。因 BeO 有剧毒, 不适合在高温合金熔炼领域工业化应用。在常用氧化物耐火材料当中, Y_2O_3 与合金熔体的润湿性最差, 且最难与合金熔体中的活性元素发生化学反应[70][71]。

在高温合金真空感应熔炼实际过程中, 高真空度、高熔体过热度、长时间保温以及电磁搅拌等熔炼工艺参数会使耐火材料更容易被熔体所润湿, 加剧界面反应。因此, 合理调控熔炼工艺参数, 在保证合金质量的前提下, 将真空度、过热度、保温时间以及电磁搅拌参数等控制在适宜范围内, 可在一定程度上减轻熔体与耐火材料间界面反应, 提高耐火材料使用寿命, 反过来也可提高合金质量。

5. 高稳定性耐火材料在高温合金中的应用存在的问题及展望

在高温合金用高稳定性耐火材料方面, 国内外学者进行了大量的研究工作。大量研究表明, 从热力学稳定性及与高温合金相互作用方面考虑, Y_2O_3 和 CaO 是最为理想的耐火材料。然而, 由于两者均存在尚未完全解决的技术难题, 限制了其在高温合金熔炼领域的应用。

CaO 是最稳定的氧化物之一, 并具有良好的脱除合金熔体中 O、N、S 以及夹杂物的能力。另外, CaO 资源丰富, 价廉易得, 可以说是制造合金熔炼用坩埚的最佳候选材料。然而, 由于 CaO 具有极强的亲水性, 在通常的空气湿度下就会自发水化而导致材料失效或制品开裂, 限制了其在高温合金熔炼领域的应用。目前, 提高 CaO 抗水化性能的方法主要有引入添加剂[40][72][73][74]、高温煅烧[74][75]、表面处理法[76][77][78][79]等, 这些方法在一定程度上可提高 CaO 抗水化性能, 但仍未彻底解决 CaO 水化问题, 因而还不能完全满足实际生产需要。 CaO 作为活泼金属熔炼坩埚材料具有巨大的发展潜力, 亟待解决的问题就是其抗水化能力。

Y_2O_3 材料具有耐高温、耐腐蚀、高温化学稳定性好等一系列优良性能, 是高温合金熔炼用优异氧化物耐火材料。然而, Y_2O_3 材料的韧性较差, 导致其抗机械冲击和抗热冲击性较差, 且难以烧结致密化。目前, 一般采用热压烧结、等离子烧结的方式制备出致密度高的 Y_2O_3 耐火材料[80][81][82]。因此, 如何提高氧化钇材料的综合性能, 尤其是致密化程度以及抗热震性能, 是实现其在高温合金制备领域工业化应用的关键之所在。

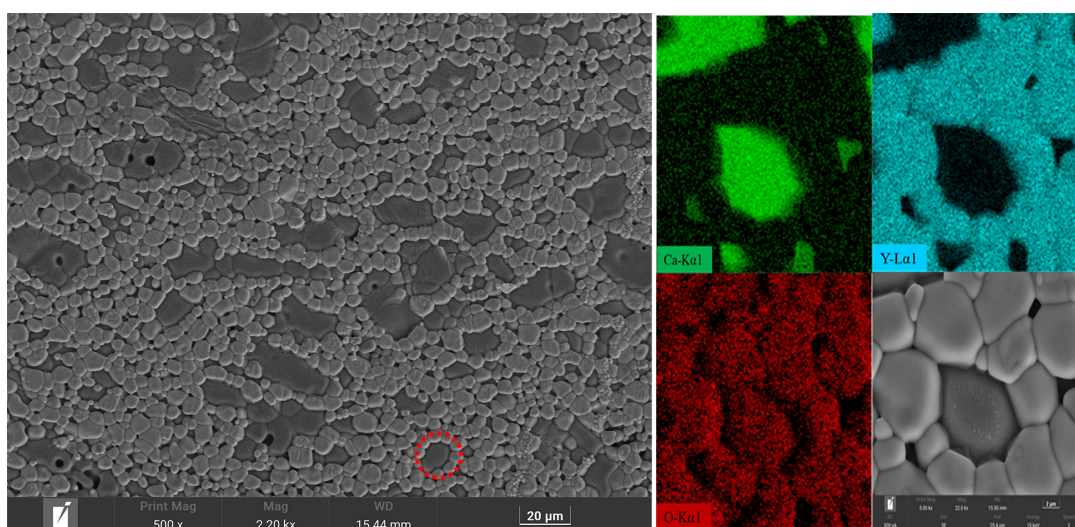


Figure 3. Cross-sectional SEM images and local EDS scanning results of the samples
图 3. 试样截面 SEM 照片及局部 EDS 面扫描结果

作者所在研究团队通过向 Y_2O_3 中添加超细 CaO 粉体和浸渗硝酸钙溶液, 制备 CaO 掺杂 Y_2O_3 复合耐火材料, 以期改善 Y_2O_3 材料的烧结性能、抗热震性能和抗高温合金的侵蚀性。目前, 研究已获得初期成果, 结果表明: CaO 和 Y_2O_3 间可部分互溶, Y_2O_3 材料的致密化烧结温度可从 1800°C 降至 $1500^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 。

基于 Y_2O_3 和 CaO 材料热力学稳定性高, 不污染合金, 且后者具有优异的脱除合金熔体中 O、N、S 的能力, 作者所在研究团队通过将上述两种材料以某种特殊方式复合, 制备出 Y_2O_3/CaO 网状结构复合材料, 其微观结构以及 EDS 面扫描结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 所制备出的复合材料其微观结构为 Y_2O_3 分布在 CaO 表面及晶界。经 $1600^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 烧成试样, 其相对密度达到 96.95%, 热震循环 5 次后, 试样残余强度保持率为 88.39%, 大气环境下 21 d 后的水化增重率(折算为纯 CaO 试样)为 0.75%, 仅为纯 CaO 试样的 1/20。由上述实验结果可知, 所制备的 Y_2O_3/CaO 复合材料显示出良好的烧结性能、抗水化性能以及抗热震性能。至于该网状结构复合材料的冶金效果如何, 还有待后续进一步深入研究。

综合国内外文献资料, 并结合作者所在研究团队的相关研究结果表明, 通过采用复合型耐火材料的途径, 利用不同单相组分的特点进行优势互补和优化剪裁, 有望研制出高热震稳定性、高强度、高热力学稳定性、较低成本、综合性能优异的真空感应熔炼坩埚。

基金项目

先进耐火材料国家重点实验室 2021 开放课题基金项目(SKLAR202103), 中央高校基本科研业务费(N2125040)。

参考文献

- [1] 张业欣, 王万林. 铸造高温合金与纯净化熔炼技术发展现状[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(4): 28-32+35.
- [2] 刘录凯, 王林珠, 冉佳乐. 镍基高温合金中夹杂物的研究现状及进展[J]. 山东化工, 2021, 50(17): 90-92.
- [3] 王会阳, 安云岐, 李承宇, 等. 镍基高温合金材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 482-486.
- [4] 操齐高, 马光, 郑晶. 高温合金杂质控制水平国内外对比分析研究[J]. 科技创新导报, 2015, 12(30): 3-4+35.
- [5] 刘奎, 张炳大, 张顺南. 硫、氧对 M17F 高温合金组织和高温持久性能的影响[J]. 金属学报, 1995, 31(3): 370-373.
- [6] 郭建亭. 几种微量元素在高温合金中的作用与机理[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 465-475.
- [7] 丁雨田, 王伟, 李海峰, 等. 真空感应重熔 GH3625 合金纯净化研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(2): 687-691.
- [8] 谢锡善, 董建新, 付书红, 等. γ'' 和 γ' 相强化的 Ni-Fe 基高温合金 GH4169 的研究与发展[J]. 金属学报, 2010, 46(11): 1289-1302.
- [9] Chen, K., Zhao, L.R. and Tse, J.S. (2003) Sulfur Embrittlement on γ/γ' Interface of Ni-Base Single Crystal Superalloys. *Acta Materialia*, **51**, 1079-1086. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00512-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00512-8)
- [10] 赵云松, 赵婷婷, 张迈, 等. S 元素对镍基高温合金及其涂层组织和性能的影响研究进展[J]. 航空材料学报, 2021, 41(3): 96-110.
- [11] Jiang, R., Bull, D.J., Proppentner, D., et al. (2017) Effects of Oxygen-Related Damage on Dwell-Fatigue Crack Propagation in a P/M Ni-Based Superalloy: From 2D to 3D Assessment. *International Journal of Fatigue*, **99**, 175-186. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.03.003>
- [12] Storgårds, E., Saarimäki, J., Simonsson, K., et al. (2016) Influence of Superimposed Vibrational Load on Dwell Time Crack Growth in a Ni-Based Superalloy. *International Journal of Fatigue*, **87**, 301-310. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.02.018>
- [13] 赵鸿燕. 真空感应炉坩埚材质对镍基合金 Inconel 690 氧硫含量的影响[J]. 特殊钢, 2011, 32(6): 43-46.
- [14] Jiang, L., Guo, S.Q., Bian, Y.Y., et al. (2016) Interfacial Behaviors of Magnesia Partially Stabilized Zirconia with Nickel-Based Superalloy. *Materials Letters*, **181**, 313-316. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.029>
- [15] 吴笑非, 姚建省, 王丽丽, 等. Al_2O_3 型壳与定向凝固合金 IC10 的界面反应[J]. 材料工程, 2021, 49(7): 141-147.

- [16] Valenza, F., Nowak, R., Sobczak, N., *et al.* (2010) Interactions between Superalloys and Mould Materials for Investment Casting of Turbine Blades. *Advances in Science and Technology*, **70**, 130-135. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.70.130>
- [17] Yao, J.S., Tang, D.Z., Liu, X.G., *et al.* (2013) Interaction between Two Ni-Base Alloys and Ceramic Moulds. *Materials Science Forum*, **747-748**, 765-771. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.747-748.765>
- [18] Li, Q., Song, J.X., Wang, D.G., *et al.* (2011) Effect of Cr, Hf and Temperature on Interface Reaction between Nickel Melt and Silicon Oxide Core. *Rare Metals*, **30**, 405-409. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0313-6>
- [19] 杨根林, 王二敏, 韩劲, 等. 真空感应熔炼用石墨坩埚对 Ni₄₇Ti₄₄Nb₉ 形状记忆合金质量的影响[J]. 材料工程, 2011(11): 51-52+57.
- [20] Frenzel, J., Zhang, Z., Neuking, K., *et al.* (2004) High Quality Vacuum Induction Melting of Small Quantities of NiTi Shape Memory Alloys in Graphite Crucibles. *Journal of Alloys and Compounds*, **385**, 214-223. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.05.002>
- [21] 王建淦, 牛中杰, 毛江虹, 等. TiNi 形状记忆合金真空感应熔炼工艺的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(6): 1115-1119.
- [22] Zhang, Z.H., Frenzel, J., Neuking, K., *et al.* (2005) On the Reaction between NiTi Melts and Crucible Graphite during Vacuum Induction Melting of NiTi Shape Memory Alloys. *Acta Materialia*, **53**, 3971-3985. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.05.004>
- [23] 肖云峰, 周晋林, 唐清富, 等. 高温熔炼用石墨坩埚涂层工艺研究[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 20-22.
- [24] 吴梅柏, 郭喜平, 武兴君. 镍基超高温合金熔体与陶瓷类坩埚的高温反应[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(4): 9-13+26.
- [25] Billings, G.W. (2003) Refractory Crucibles and Molds for Containing Reactive Molten Metals and Salts. U.S. Patent No. 6604941.
- [26] Kartavykh, A.V., Tcherdyntseva, V.V. and Zollinger, J. (2009) TiAl-Nb Melt Interaction with AlN Refractory Crucibles. *Materials Chemistry and Physics*, **116**, 300-304. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.032>
- [27] 高永辉, 李重河, 国子明, 等. TiNi 合金熔炼的耐火材料研究[J]. 过程工程学报, 2010, 10(z1): 63-67.
- [28] Fashu, S., Lototsky, M., Davids, M.W., *et al.* (2020) A Review on Crucibles for Induction Melting of Titanium Alloys. *Materials & Design*, **186**, 108295-108312. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295>
- [29] 赵凤鸣, 姚世义, 文杰. 热解氮化硼坩埚在特种熔炼上的应用[J]. 稀有金属, 1993, 17(2): 152-154.
- [30] 李超, 刘佳, 于昂, 等. 铸造高温合金真空感应熔炼过程的研究[J]. 真空, 2016, 53(2): 37-41.
- [31] 王祖锦, 张立同. 等静压镁质陶瓷坩埚与高温合金液之间的界面物理化学作用[J]. 航空学报, 1989, 10(3): A167-A172.
- [32] 王晓峰, 周晓明, 穆松林, 等. 高温合金熔炼工艺讨论[J]. 材料导报, 2012, 26(7): 108-113.
- [33] Valenza, F., Muolo, M.L. and Passerone, A. (2010) Wetting and Interactions of Ni- and Co-Based Superalloys with Different Ceramic Materials. *Journal of Materials Science*, **45**, 2071-2079. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3801-4>
- [34] 王慢慢, 杨彦红, 王道红, 等. 铸造高温合金 K417G 深度脱氧脱硫的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 3730-3734.
- [35] 牛建平. 纯净钢及高温合金制备技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 5-46.
- [36] 董盼. 真空感应熔炼超纯合金用复合结构坩埚[J]. 特种铸造及有色冶金, 2010, 30(11): 995-996.
- [37] Bai, P., Zhang, H.R., Li, Y.M., *et al.* (2019) Effect of Y₂O₃ Crucible on Purification of Ni₃ Al-Based Superalloy Scraps. *Rare Metal Materials and Engineering*, **48**, 406-410.
- [38] 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 等. 采用 CaO 坩埚超纯净熔炼 Ni 基高温合金[J]. 机械工程材料, 2009, 25(5): 19-20+46.
- [39] 出川通, 音谷登平. 高純度 Ni 基超合金のカルシア耐火材を用いた溶製技術[J]. 鐵と鋼: 日本鐵鋼協會々誌, 1987, 73: 1691-1697.
- [40] Wei, J.W., Han, B.Q., Wang, X.C., *et al.* (2020) Improvement in Hydration Resistance of CaO Granules Based on CaO-TiO₂, CaO-ZrO₂ and CaO-V₂O₅ Systems. *Materials Chemistry and Physics*, **254**, 123413-123422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123413>
- [41] Cheng, X., Yuan, C., Green, N.R., *et al.* (2013) Sintering Mechanisms of Yttria with Different Additives. *Ceramics International*, **39**, 4791-4799. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.069>
- [42] Mcdevitt, S.M., Billings, G.W. and Indacochea, J.E. (2009) High Temperature Interaction Behavior at Liquid Metal-Ceramic Interfaces. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **11**, 392-401.

- <https://doi.org/10.1361/105994902770343917>
- [43] 王常珍. 冶金物理化学研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 54-61.
- [44] Yuasa, G., Sugiura, S., Fujine, M., *et al.* (1983) Oxygen Content in Refractories. *Transaction ISIJ*, **23**, 289-297.
- [45] 李秉强, 戴文斌, 于景坤. 钢包耐火材料对钢中氧含量及钢水温降的影响[J]. 材料与冶金学报, 2011, 10(3): 180-183.
- [46] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005: 371-425.
- [47] Saha, R.L., Nandy, T.K., Misra, R.D.K., *et al.* (1990) On the Evaluation of Stability of Rare Earth Oxides as Face Coats for Investment Casting of Titanium. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **21**, 559-566. <https://doi.org/10.1007/BF02667869>
- [48] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 57-1158.
- [49] 宋庆忠, 潜坤, 舒磊, 等. 镍基高温合金 K417G 与氧化物耐火材料的界面反应[J]. 金属学报, 2022, 58(7): 868-882.
- [50] Kostov, A. and Friedrich, B. (2006) Predicting Thermodynamic Stability of Crucible Oxides in Molten Titanium and Titanium Alloys. *Computational Materials Science*, **38**, 374-385. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.03.006>
- [51] Cui, R., Tang, X., Gao, M., *et al.* (2012) Thermodynamic Analysis of Interactions between Ti-Al Alloys and Oxide Ceramics. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **22**, 887-894. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61261-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61261-2)
- [52] Bannenberg, N. (1995) Demands of Refractory Material for Clean Production. *Proceedings of UNITECR'95*, Kyoto, 19-22 November 1995, 36-39.
- [53] Pehlke, R.D. and Elliott, J.F. (1960) Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys. I. Thermodynamics. *Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, **218**, 1088-1101.
- [54] Jones, J., Bowman, B. and Lefrank, P.A. (1998) Electric Furnace Steelmaking. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, 525-527.
- [55] Li, B.S., Liu, A.H., Nan, H., *et al.* (2018) Wettability of TiAl Alloy Melt on Ceramic Moulds in Electromagnetic Field. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, **18**, 518-522. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60091-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60091-6)
- [56] Zhu, J., Kamiya, A., Yamada, T., *et al.* (2002) Surface Tension, Wettability and Reactivity of Molten Titanium in Ti Yttria-Stabilized Zirconia System. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)*, **327**, 117-127. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01732-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01732-4)
- [57] Tetsui, T., Kobayashi, T., Kishimoto, A., *et al.* (2012) Structural Optimization of an Yttria Crucible for Melting TiAl Alloy. *Intermetallics*, **20**, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.026>
- [58] Wan, B.B., Zhang, H.R., Ran, C., *et al.* (2018) High-Temperature Wettability and Interactions between NbSi-Based Alloys and Y₂O₃ Ceramics. *Ceramics International*, **44**, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.163>
- [59] 姚建省, 唐定中, 刘晓光, 等. DD6 单晶高温合金与陶瓷型壳的界面反应[J]. 航空材料学报, 2015, 35(6): 1-7.
- [60] 吴茂, 常玲玲, 路新, 等. 粗糙度对金属/陶瓷反应润湿体系高温润湿性的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(7): 25-32.
- [61] 周文斌. 锆熔体与氧化物型壳的界面反应研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [62] Wan, B.B., Zhang, H.R., Gao M, *et al.* (2018) High-Temperature Wettability and Interactions between Hf-Containing NbSi-Based Alloys and Y₂O₃ Ceramics with Various Microstructures. *Materials & Design*, **138**, 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.060>
- [63] Zi, Y., Meng, J., Zou, M.k., *et al.* (2020) Effects of Yttrium on Wettability and Interactions between Molten Superalloy and SiO₂-Based Ceramic Core. *Ceramics International*, **46**, 7324-7335. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.228>
- [64] 陈晓燕, 周亦胄, 张朝威, 等. Hf 对一种高温合金与陶瓷材料润湿性及界面反应的影响[J]. 金属学报, 2014, 50(8): 1019-1024.
- [65] Sanghaleh, A. and Halali, M. (2009) Effect of Magnesium Addition on the Wetting of Alumina by Aluminium. *Applied Surface Science*, **255**, 8202-8206. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.05.044>
- [66] 姚建省, 李鑫, 王丽丽, 等. Al₂O₃ 型壳与 DD6 单晶合金的界面反应[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(3): 840-845.
- [67] Pirowski, Z. (2014) Evaluation of High-Temperature Physicochemical Interactions between the H282 Alloy Melt and Ceramic Material of the Crucible. *Archives of Foundry Engineering*, **14**, 83-90. <https://doi.org/10.2478/afe-2014-0091>
- [68] 姜兰. 用于镍基高温合金熔炼氧化锆耐火材料的研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 上海大学, 2017.

- [69] 冯小欢. 镍合金铸件型壳制备与生产工艺研究[J]. 世界有色金属, 2017(22): 37-38.
- [70] 吴梅柏. Nb 基超高温合金熔炼用坩埚的选择及石墨坩埚惰性涂层的制备[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北工业大学, 2007.
- [71] Li, J.P., Zhang, H.R., Gao, M., *et al.* (2018) High-Temperature Wettability and Interactions between Y-Containing Ni-Based Alloys and Various Oxide Ceramics. *Materials*, **11**, 749-762. <https://doi.org/10.3390/ma11050749>
- [72] 汪宣成, 韩兵强, 魏耀武, 等. 单斜 ZrO₂ 加入量对 CaO 材料性能的影响[J]. 耐火材料, 2019, 53(1): 34-37.
- [73] Chen, G.Y., Li, B.T., Zhang, H., *et al.* (2016) On the Modification of Hydration Resistance of CaO with ZrO₂. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **13**, 1173-1181. <https://doi.org/10.1111/ijac.12606>
- [74] Sun, T.T., Jiang, M., Li, C.H., *et al.* (2011) Modification of CaO Refractories for Melting Titanium Alloys and Its Hydration Resistance. *Advanced Materials Research*, **177**, 502-505. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.177.502>
- [75] 张悦, 李恩军, 李先容, 等. 烧结温度对纯氧化钙性能的影响[J]. 中国陶瓷工业, 2015, 22(3): 13-16.
- [76] Chen, M., Wang, N., Yu, J.K., *et al.* (2007) Effect of Porosity on Carbonation and Hydration Resistance of CaO Materials. *Journal of the European Ceramic Society*, **27**, 1953-1959. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.101>
- [77] Zhou, P.P., Wu, G.Q., Butt, F.K., *et al.* (2019) Preparation of Y₂O₃ Coated CaO Ceramic Cores with Anti-Hydration Performance and High-Interface Stability against Interface Reaction of Ti-6Al-4V Alloys. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **19**, 3420-3428. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16034>
- [78] Xu, T.T., Su, Y., Shi, T., *et al.* (2021) Improving Hydration Resistance of MgO-CaO Ceramics by *in Situ* Synthesized CaZrO₃ Coatings Prepared Using a Non-Hydrolytic Sol. *Ceramics International*, **47**, 2165-2171. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.054>
- [79] Liu, S.k, Wei, Y.W., Li, B.R., *et al.* (2021) Microstructural and Hydration Resistance Study of CaO with Powder Surface Modification by Al Coupling Agents: Alkoxy Type and Phosphate Type. *Ceramics International*, **47**, 18699-18707. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.203>
- [80] Lin, C.C., Chang, Y.W., Lin, K.L., *et al.* (2008) Effect of Yttria on Interfacial Reactions between Titanium Melt and Hot-Pressed Yttria/Zirconia Composites at 1700 °C. *Journal of the American Ceramic Society*, **91**, 2321-2327. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02428.x>
- [81] 鲁飞, 刘树峰, 孙良成, 等. 氧化钇陶瓷的热压烧结和耐蚀行为[J]. 稀土, 2016, 37(5): 142-146.
- [82] Xiang, G., Liu, X., Liu, W., *et al.* (2020) Multifunctional Optical Thermometry Based on the Stark Sublevels of Er³⁺ in CaO-Y₂O₃: Yb³⁺/Er³⁺. *Journal of the American Ceramic Society*, **103**, 2540-2547. <https://doi.org/10.1111/jace.16939>