



h-BN/ZrO₂复合材料的制备与抗钢液侵蚀机制研究

汤贝贝¹,陈毛¹,钱凡²,陈勇强^{1*}

(1. 郑州大学材料科学与工程学院,河南 郑州 450001; 2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司,河南 洛阳 471039)

摘要: h-BN/ZrO₂(六方氮化硼/氧化锆)复合材料因综合性能优异,是一种具有应用前景的高温材料,尤其是在薄带连铸连轧工艺中作为一种优异的侧封材料具有独特的优势。然而,作为侧封板的BN-ZrO₂复合陶瓷在服役过程中经常因被钢水腐蚀而失效。因此,提高h-BN/ZrO₂复合材料的耐磨性、耐腐蚀性、抗热震性具有重要现实意义。在常规烧结工艺中,烧结助剂主要是通过提高离子扩散系数、活化表面能,或者形成液相提高传质速率来影响陶瓷材料的性能,进而促进烧结致密化。为了提高BN/ZrO₂复合陶瓷的力学性能和耐腐蚀性能,采用放电等离子烧结(SPS)工艺,通过加入不同的烧结助剂,制备出不同h-BN/ZrO₂复合材料。通过对比不同h-BN/ZrO₂复合材料抗钢液侵蚀过程,研究了氧化锆(ZrO₂)晶型和含量及添加剂种类对复合材料微观结构和物理性能的影响,分析了烧结助剂对SPS烧结过程的作用机理。同时,还研究了不同h-BN/ZrO₂复合材料对钢水的耐腐蚀性。结果表明,ZrO₂的耐腐蚀性能远高于BN(氮化硼)。对不含添加剂的h-BN/ZrO₂复合材料,侵蚀80 min后,其侵蚀层厚度明显增大,达到40 μm左右,且侵蚀层与基体层之间没有过渡层。说明,h-BN/ZrO₂复合材料的侵蚀损伤主要是由h-BN的高温氧化挥发造成的,而钢液中分布的B和N元素是由BN氧化分解引起的,而钢液中的氧起着关键性的作用。SiO₂和La₂O₃作为添加剂时,试样存在明显的过渡层,钢液较容易进入基体;Al₂O₃和MgO作为添加剂时,侵蚀层和基体之间的过渡层存在明显的孔洞,侵蚀层对钢液的阻碍作用较强。合理调控添加剂,可以形成侵蚀层、过渡层和基体层。通过对不同h-BN-ZrO₂复合陶瓷抗腐蚀性能的研究,明确了不同h-BN-ZrO₂复合陶瓷在钢液中的侵蚀机理,为制备高性能且具有优异抗侵蚀性能的h-BN/ZrO₂复合材料提供了理论借鉴和工艺参考。(专精特新·特殊环境材料服役行为专辑十五之六)

关键词: h-BN/ZrO₂复合材料;薄带连铸;侧封板;烧结助剂;放电等离子烧结;氧化锆晶型;耐腐蚀性;致密化

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2025)03-0459-08

引文格式:汤贝贝,陈毛,钱凡,等. h-BN/ZrO₂复合材料的制备与抗钢液侵蚀机制研究[J]. 材料研究与应用,2025,19(3): 459-466.

TANG Beibei, CHEN Mao, QIAN Fan, et al. Study on the Preparation and Anti-Steel Liquid Erosion Mechanism of h-BN/ZrO₂ Composite Materials[J]. Materials Research and Application, 2025, 19(3): 459-466.

0 引言

侧封板是在铸造辊两端添加的密封装置,目的是在两辊之间形成液态金属熔池。侧封板材料必须具有适当的热震稳定性、热导率、耐腐蚀性、强度、润滑性和耐磨性。在众多侧封材料中,BN陶瓷由于一系列优异的性能成为最有前途的材料之一^[1-3]。其中,h-BN/ZrO₂复合材料具有优异的综合性能,目前是薄带钢连续铸造侧封坝研究和应用的热点^[4]。然而,h-BN材料的应用受到其烧结能力差、抗氧化性低和力学性能低的限制^[5-6]。在以往的研究中发现,添加ZrO₂可以提高BN基陶瓷的耐腐蚀性和耐

磨性^[7-8]。然而,BN基陶瓷较差的烧结性能也是实际应用中的潜在障碍,由于其B—N键中的强sp²共价键和相当低的自扩散系数,即使通过高压和高温烧结也难以获得致密材料^[9-10]。

六方氮化硼(h-BN)陶瓷具有极高的熔点、高的抗热震性、良好的化学惰性。然而,特殊的石墨状层状结构和较差的烧结活性导致其固有强度较低^[11]。ZrO₂因固有的高强度和高韧性(应力诱导其结构从四方单斜转变),是一种很有前途的可提高h-BN复合材料韧性和强度的添加剂^[12-13]。在放电等离子烧结(SPS)工艺中,当ZrO₂添加量为30%时,样品

收稿日期:2024-11-12

基金项目:国家自然科学基金项目(52202072);河南省自然科学基金项目(242300421056)

作者简介:汤贝贝,硕士研究生,研究方向为BN/ZrO₂复合材料制备侧封板。E-mail:beibeitang2023@163.com。

通信作者:陈勇强,博士,副教授,研究方向为冶金功能耐火材料。E-mail:chenyq@zzu.edu.cn。

在1800℃下烧结时可获得最佳综合性能,其抗折强度和断裂韧性分别可以达到157.88 MPa和3.22 MPa·m⁻²,同时材料的热导率、热膨胀系数及抗热震性均能达到最优的配合。随着温度的变化,ZrO₂不仅能发生晶型转变,而且导电性也会发生变化。h-BN/ZrO₂复合材料中ZrO₂含量对复合材料的SPS工艺过程有重要影响。然而,ZrO₂相变对h-BN/ZrO₂复合材料致密化和性能的影响尚不清楚。虽然ZrO₂可提高BN基材的耐磨性和抗侵蚀性,但其高温相变也严重制约h-BN/ZrO₂复合材料的可靠性。调控ZrO₂含量和相变是设计和制备高性能h-BN/ZrO₂复合材料及连铸用侧封板的重要基础。

通常,h-BN陶瓷是通过热压烧结或热等静压烧结工艺制备的,但伴随着制造时间长及能源消耗严重,以及热压烧结工艺和设备复杂、模具材料要求高且易损坏、能耗高、生产效率低和生产成本高。此外,还可采用烧结助剂和二次助剂的方法来促进烧结和致密化^[14],如Al₂O₃、Y₂O₃、SiO₂、MgO、硅铝氧氮聚合材料及其混合物^[15-16],但是低熔点烧结助剂的引入会降低高温耐受性、抗热震性、导热性等^[17]。近年来,SPS作为一种先进的烧结技术已被成功地用于制造复合陶瓷,其是一种新型的环保材料制备技术,具有快速烧结速度、低烧结温度、节能、操作方便、产品性能优良且稳定等诸多突出优点^[18]。SPS已应用于微晶玻璃^[19]、透明CaF₂陶瓷^[20]和一些复合陶瓷^[21]等陶瓷领域,在提高热电性能和粘接质量、减少晶界杂质偏析方面取得了显著成果^[22]。

SPS是在相对低温和高压条件下,通过电流和压力的双重作用对陶瓷、金属和复合材料进行烧结。首先将原料粉末置于石墨模具中,然后通过脉冲直流电对其加热。脉冲直流电除了提供热量外,还会产生等离子体,而等离子体对粒子表面具有清洁作用,从而促进烧结。与传统的热等压烧结方法相比,SPS具有更快的加热和冷却速率,以及减少了加工时间和能耗^[23-24]。通过SPS工艺可快速制备出高密度的BN/ZrO₂复合陶瓷,然而在没有添加烧结助剂情况下,BN/ZrO₂复合材料的密度和性能提高有限。烧结助剂可以通过降低烧结温度、促进晶粒生长和提高烧结密度来影响陶瓷材料的性能^[25-26],但其对SPS技术制备的BN/ZrO₂复合材料的烧结机制和性能的影响尚未被研究。研究烧结助剂对SPS技术制备的BN陶瓷烧结过程的影响,不仅可以提高对SPS过程的理解,而且还使烧结出极端耐火材料成为可能。

本研究采用SPS工艺,在烧结温度1800℃下制备了含有不同烧结助剂的BN/ZrO₂复合材料。同时,还研究了不同烧结助剂对BN/ZrO₂复合陶瓷微观结构和物理性能的影响,并探讨了烧结助剂在SPS烧结过程中的作用机制。此外,还探讨和讨论了h-BN/ZrO₂复合材料在熔融钢中的腐蚀机制。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原材料为h-BN(99.9%纯度,粒度≤5 μm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国)、ZrO₂(99.5%纯度,粒度≤3 μm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国)、SiO₂(99.7%纯度,尺寸≤100 nm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国)、La₂O₃(99.9%纯度,粒度≤100 nm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国)、Al₂O₃(99.99%纯度,粒度≤100 nm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国)、MgO(99.9%纯度,粒度≤100 nm,上海阿拉丁生化技术有限公司中国),设计了3个不同添加量的h-BN/ZrO₂复合材料试样(见表1)。

表1 原料配比表
Table 1 Raw material ratio table

Sample	含量 w/%					
	h-BN	ZrO ₂	SiO ₂	La ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
BZ	70.0	30.0	—	—	—	—
BZ-AM	65.6	28.1	—	—	5.8	0.5
BZ-SL	68.6	29.4	1.6	0.4	—	—
BZ-AMSL	64.2	27.5	1.6	0.4	5.8	0.5

1.2 实验方法

为了获得均匀混合的粉末混合物,将初始粉末与乙醇和Al₂O₃球混合(Al₂O₃球与粉的质量比设定为3:1),其中球磨混合时间为24 h、转速为300 r·min⁻¹。将混合浆料在100℃下干燥10 h,随后将干燥的粉末置于玛瑙臼中以进一步研磨。将研磨粉末混合物放入圆柱形石墨模具中,并用碳纸将粉末与模具隔开。采用SPS法,在30 MPa的压力下,以100℃·min⁻¹升温速率在1800℃温度下烧结5 min,最终获得样品。放电等离子设备由ZZSM有限公司制造,型号为SPS-300T40KA。样品的耐腐蚀性在1800℃的气氛炉中进行测试,用于测试的合金为304不锈钢,其主要成分列于表2。

表2 304不锈钢组成成份
Table 2 304 stainless steel composition

Component	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	N	Fe
w/%	0.032 0	18.110 0	9.560 0	0.210 0	1.630 0	0.012 0	0.001 8	0.003 5	余量

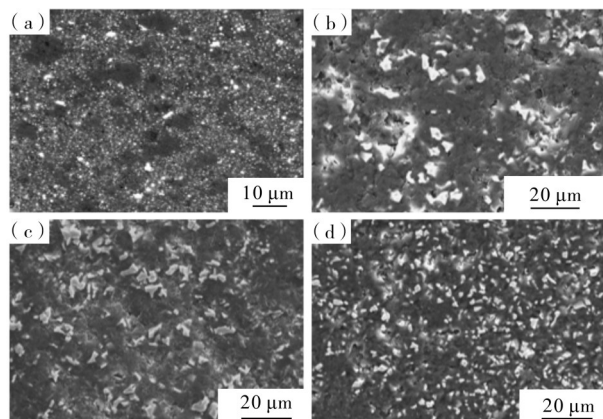
1.3 微观组织结构与表征

采用阿基米德法,按照 GB/T2997—2015 标准测定试样的表观孔隙率。采用三点弯曲法,室温下按 GB/T3001—2007 标准测定试样的抗弯强度。采用视觉高温相变仪器(TA-16A,CTJZH,中国),测定试样与钢液的接触角。采用激光闪光分析仪(LFA 427,NETZSCH,德国),在 25 °C 下测定试样的导热系数。采用 X 射线衍射仪(XRD-6100,SHIMADZU,日本),其中 2θ 范围为 10° — 90° 、扫描速率为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 、CuK α 为辐射源,以及配备能量色散分析(EDS,QUANTAX200-3,BRUKER 公司,德国)显微镜和 TEM(JEOM 2100,JEOL,日本)显微镜,对试样进行微观结构观察和相分析。

2 结果与讨论

2.1 相组成和显微结构

图 1 为不同 h-BN/ZrO₂ 复合材料经 SPS 烧结后的显微结构。从图 1(a) 可见,BZ 试样中 ZrO₂ (白色颗粒) 均匀地嵌入片状结构的 h-BN 基体中,没有明显的孔隙率。这是由于在烧结过程中,h-BN 的晶粒尺寸比原始颗粒显著增加,一些晶粒甚至可以增加到约 10 μm ,说明 SPS 能在短时间内促进 h-BN 晶粒的快速生长,但对 ZrO₂ 没有明显影响。由于没有添加烧结助剂,晶粒之间不会形成低熔玻璃相,表明 BZ 样品具有良好的高温力学性能。从图 1(b—d) 可见,当添加烧结助剂在 1 800 °C 下烧结时,样品可以获得相对致密的基体,ZrO₂ 分散在 BN 基体中,而 BZ-AM 样品内部分布有许多空隙且主要集中在晶界处(见图 1(b))。这是因为 MgO 和 Al₂O₃ 在



(a)—BZ;(b)—BZ-AM;(c)—BZ-SL;(d)—BZ-AMSL。

图 1 不同 h-BN/ZrO₂ 复合材料在 1 800 °C 烧结的 h-BN/ZrO₂ 陶瓷的 SEM 图像

Figure 1 SEM images of h-BN/ZrO₂ ceramics sintered at 1 800 °C for different h-BN/ZrO₂ composites

1 800 °C 下烧结时不易形成液相,不能有效扩散,容易留下空隙。如果烧结助剂能在烧结过程中形成液相,其不仅能填补晶粒中看到的空隙,还能促进传质过程,从而有效提高材料的密度。

图 2 为不同 h-BN/ZrO₂ 复合材料的 X 射线衍射图谱。从图 2 可见,试样 BZ 中 h-BN 和 ZrO₂ 相的对应峰分别为 h-BN (JCPDS No. 73-2095) 和 ZrO₂ (JCPDS No. 83-0944)。试样 SZ 由于在烧结过程中没有使用烧结助剂,因而没有观察到其他相。h-BN 相的峰强度在烧结前没有明显的规律性,烧结后存在有序化。一般情况下,有序化转变可以通过面积来判断。样品 BZ-SL 中 BN 和 ZrO₂ 的衍射峰强度明显高于其他两个样品。这可能是由于由 SiO₂ 和 La₂O₃ 组成的二元系统易于形成液相,液相的存在改变了晶粒之间的质量传递形式,从蒸发-凝结质量传递变为溶解-沉淀质量传递,促进了质量传递过程,使 BN 晶粒和 ZrO₂ 晶粒完全生长,相应的衍射峰强度也得到增强。由于 BZ-AM 样品颗粒之间难以形成液相,MgO 和 Al₂O₃ 晶体不易导电,而主要是在晶界表面富集,激活晶界并改变晶界迁移速率,同时抑制晶粒的生长,因此其衍射峰的强度相对较弱。添加 4 种烧结助剂的 BZ-AMSL 的衍射峰的强度略大于 BZ-AM,但低于 BZ-SL,介于两者之间。

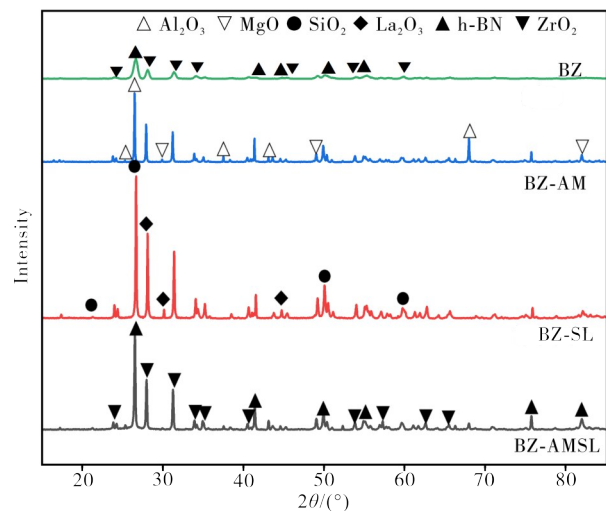
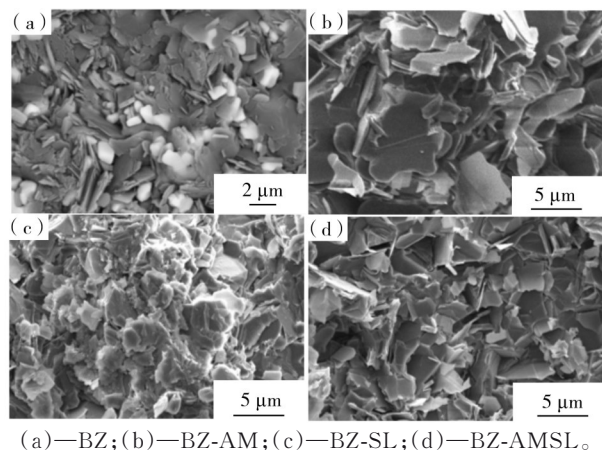


图 2 不同 h-BN/ZrO₂ 复合材料(烧结于 1 800 °C)的 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of different h-BN/ZrO₂ composite materials (sintered at 1 800 °C)

图 3 为不同 h-BN/ZrO₂ 复合材料通过 SPS 在 1 800 °C 烧结的断口微观形貌。由于 SPS 工艺的烧结时间比传统烧结工艺要短得多,并且 ZrO₂ 分散在晶界中可以抑制 BN 相晶粒的生长,因此 BN 的平均晶粒尺寸比热压的其他 h-BN/ZrO₂ 样品小。BZ 样

品的断口形貌如图3(a)所示,当烧结温度超过1800℃,BN晶粒继续长大并相互融合,这将导致形成封闭的气孔。由于没有添加添加剂,这些气孔不能被低熔点液相填充,导致样品中缺陷的增加,最终导致材料强度下降。BZ-AM样品的断裂不均匀(见图3(b)),层状BN晶粒交织形成卡片房式结构,明显是晶间断裂,难形成致密结构,这可能与晶粒之间的大孔隙有关。因此,在断裂过程中容易沿着晶粒间的缝隙开裂,导致断裂韧性低。对于BZ-SL样品,在烧结过程中形成了液相,液相加速了质量传递过程并促进了晶粒重排,因而样品内部相对致密,当发生断裂时通常发生穿晶断裂,所以断裂不均匀(见图3(c))。BZ-AMSL样品的烧结助剂为



(a)—BZ;(b)—BZ-AM;(c)—BZ-SL;(d)—BZ-AMSL。
图3 不同h-BN/ZrO₂复合材料通过SPS在1800℃烧结的断口微观形貌

Figure 3 Fracture microstructure of different h-BN/ZrO₂ composites sintered at 1800 °C by SPS

混合添加,其断裂表面相对平整(见图3(d)),层状BN已经重新沿着某一方向规则排列,断裂时不仅存在沿晶断裂而且还存在穿晶断裂,整体呈现出解离断裂的外观(见图3(d)),这可能是各种烧结助剂共同作用的结果。液相烧结助剂促进了晶粒生长和晶粒重排,而高熔点相富集在层间,抑制晶粒生长,因此BZ-AMSL样品具有优异的综合性能。

2.2 物理性能

添加剂通常用于改善烧结材料的致密化,并降低烧结所需的温度或压力,从而加快处理时间并改善材料性能。表3为在1800℃下SPS的不同样品的物理性能。由表3可知,未添加任何烧结助剂的样品BZ及添加了MgO和Al₂O₃烧结助剂的样品BZ-AM,二者在烧结过程中不会形成液相,传质能力相对较弱,因此在1800℃烧结时的弯曲强度分别为157.88和155.24 MPa。而均添加了SiO₂、L₂O₃的样品BZ-SL和BZ-AMSL,在烧结过程中极易形成液相或低共熔相,从而加快了烧结速率,使材料具有比较高的弯曲强度。BZ-SL在1800℃烧结后可达到196.8 MPa的弯曲强度,显著高于其他的样品。在添加烧结助剂后,样品的孔隙率显著降低,特别是BZ-SL的表观孔隙率达到了0.42%,这比没有添加烧结助剂的样品显著降低。此时,样品的硬度和弯曲强度也显著提高。由于添加了烧结助剂,烧结过程得到进一步促进,材料的强度增加。然而,添加烧结助剂对玻璃相的存在有负面影响,导致材料的断裂韧性显著下降。BZ-AMSL的断裂韧性仅为1.89 MPa·m^{1/2},这显著低于BZ的3.22 MPa·m^{1/2}。

表3 1800℃下通过放电等离子烧结(SPS)烧结的不同样品的物理性能

Table 3 Physical properties of different samples sintered by spark plasma sintering (SPS) at 1800 °C

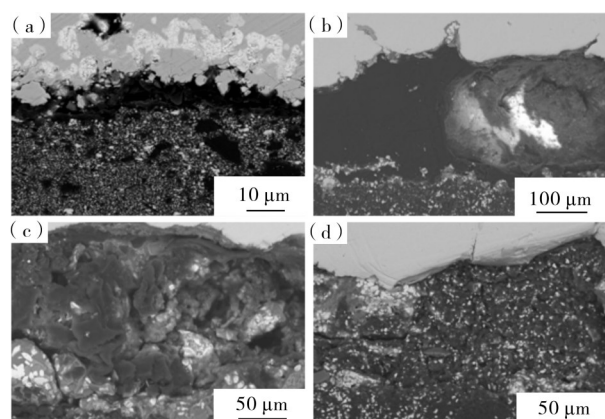
Sample	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	Apparent porosity/%	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Hardness/GPa
BZ	157.88±12.55	3.22±0.56	1.83±0.18	13.8	0.84±0.11
BZ-AM	155.24±9.12	2.91±0.12	1.63±0.19	14.3	1.94±0.18
BZ-SL	196.31±13.12	2.23±0.16	0.42±0.05	16.1	1.72±0.14
BZ-AMSL	178.11±11.26	1.89±0.09	0.75±0.03	12.1	2.93±0.24

2.3 腐蚀特性和机理

图4为不同h-BN/ZrO₂复合材料被侵蚀80 min后的SEM图。从图4可见:未添加烧结助剂的样品,其靠近钢液部分基体中的ZrO₂出现沿着传热方向明显长大的趋势,而腐蚀层处主要聚集的是ZrO₂大晶粒,且腐蚀层开始出现大的孔洞;加入烧结助剂后的样品,基体中的二氧化锆晶粒尺寸没有出现明显长大趋势,但是钢液与BN基体之间的侵蚀层则完全被空隙所填充,部分二氧化锆晶粒富集在晶界

处。造成这种现象的原因可能是晶粒间的玻璃相在高温下不稳定,在受到钢液侵蚀容易从基体中析出并在晶界处聚集长大。当这些氧化物颗粒长大到一定尺寸时对界面的吸附性降低,很容易被钢液冲刷掉而在界面处留下较大的空隙。在高密度试样的侵蚀过程中,钢水的渗透速度较慢。随着侵蚀时间增加到80 min,侵蚀界面的腐蚀层的厚度基本达到最大值,界面层宽度进一步增大。随着BN的氧化,界面区域逐渐变得多孔,钢水逐渐渗入其中。随着侵

蚀时间延长,氧气扩散到基体中的深度增加,多孔区域的厚度增加(见图4(a))。氧化锆的腐蚀损失缓慢,当氧化锆悬浮层增加时,早期裸露就会增加,从而被钢液冲刷掉在界面处留下较大的空隙。而BZ-AM在钢液与腐蚀层之间出现了新的界面层(见图4(b)),该界面层由熔点较低的MgO、Al₂O₃和ZrO₂三元相形成,起到隔绝钢液的作用,从而提高BN/ZrO₂复合材料的抗侵蚀性能。对于BZ-SL样品(见图4(c)),ZrO₂保留在界面处并未形成明显聚集的大颗粒,可能与样品的低孔隙率及受到SiO₂的影响有关。BZ-AMSL具有较好的耐腐蚀性(见图4(d)),腐蚀层内无明显孔隙,这不仅与样品密度高有关,还与Al₂O₃和MgO稳定相的存在有关。



(a)—BZ;(b)—BZ-AM;(c)—BZ-SL;(d)BZ-AMSL。

图4 不同h-BN/ZrO₂复合材料(烧结于1 800 ℃)被侵蚀80 min后的显微结构的背散射电子SEM图

Figure 4 Backscattered electron SEM images of the microstructure of different h-BN/ZrO₂ composites (sintered at 1 800 ℃) after being etched for 80 min

图5为不同样品的腐蚀深度随腐蚀时间变化的函数关系。当BZ-AM样品被熔融钢腐蚀10 min时,腐蚀层的深度超过了100 μm,随着腐蚀时间的增加,腐蚀深度呈指数级增加。这是因为BN陶瓷被熔融钢液氧化腐蚀,该过程的主要反应可以用下式表示^[27]。



BZ-AM样品的高孔隙率使熔融钢液可轻易地腐蚀基体,在腐蚀过程中ZrO₂和MgO/Al₂O₃颗粒倾向于聚集形成大颗粒而无法形成一个致密的屏障层,在腐蚀的初始阶段由反应产生的N₂填充了晶粒间隙以隔离熔融钢,随着N₂的逸出隔离层被破坏,腐蚀速率加快。BZ-SL样品具有高密度,当基体被熔融钢液腐蚀后,残留的氧化物(如ZrO₂)在界面处形成屏障层以保护基底,因此随着腐蚀时间的增加

腐蚀深度呈抛物线形变化。同样,BZ-AMSL不仅具有高密度,而且含有更多稳定的氧化物,因此其具有最强的耐腐蚀性,当腐蚀时间超过80 min时,腐蚀深度仅为114 μm。

本文对不同h-BN/ZrO₂复合材料在钢液中形成腐蚀层的厚度进行了研究,在相同的侵蚀试验条件下,对不同侵蚀时间内得到的侵蚀层厚度进行对比分析,以得到不同样品在钢水中的腐蚀规律。图5为陶瓷在不同腐蚀时间的腐蚀深度,腐蚀层的厚度是通过Digital Micrograph软件测量得到的。如上所述,h-BN/ZrO₂复合材料被钢液的侵蚀过程属于反应控制机制,反应速度主要由钢水中的氧含量和钢水与h-BN/ZrO₂复合材料基体的接触面积控制。此外。样品的侵蚀层厚度呈现初期快速增加,达到一定厚度后转变为缓慢增加,具有抛物线规律。从图5可以看出,高密度样品的抗冲蚀性能明显高于高孔隙率样品。通过对比其他工艺制备的BN/ZrO₂复合陶瓷的抗侵蚀性能,SPS工艺制备的BN陶瓷具有更好的耐蚀性,相同的侵蚀条件下所残留的侵蚀深度是其他工艺制备样品的一半。目前,已开发了一些物理和经验模型来描述陶瓷基复合材料的腐蚀过程。h-BN/ZrO₂复合材料被钢液的侵蚀过程的动力学速率规律可由方程式 $d_c = k_1 t + k_p \sqrt{t}$ 表示。其中, d_c 为腐蚀层的厚度、 k_1 及 k_p 分别为线性速率常数和抛物线速率常数、 t 为腐蚀时间。

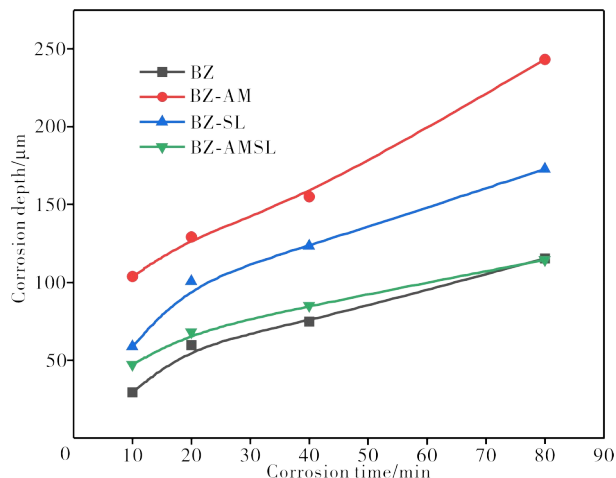


图5 不同h-BN/ZrO₂复合材料(烧结于1 800 ℃)的腐蚀层厚度随腐蚀时间的变化

Figure 5 The variation of the corrosion layer thickness in different h-BN/ZrO₂ composites (sintered at 1 800 ℃) with corrosion time

3 结论

采用火花等离子烧结(SPS)快速制备了无添加剂和有添加剂的致密h-BN/ZrO₂(质量分数30%)复

合陶瓷。SPS工艺制备的复合陶瓷晶粒的微观结构更细、更均匀。通过分析不同h-BN/ZrO₂复合材料的抗钢液侵蚀过程,明晰h-BN、ZrO₂和添加剂与钢液的相互作用机制,阐明h-BN/ZrO₂复合材料侵蚀损毁机制。

(1)以h-BN/ZrO₂复合材料为研究对象,对在1800℃,烧结压力为30MPa时制备的不同样品进行对比研究,探索不同烧结助剂对h-BN/ZrO₂材料性能和微观结构的影响规律。添加SiO₂和La₂O₃作为烧结助剂时,能显著提高材料的致密度和抗折强度,但是会对材料的断裂韧性和抗热震性产生不良影响。而添加Al₂O₃和MgO作为烧结助剂时,样品可以获得较好的抗热震性,但是热膨胀系数显著提高。当混合添加烧结助剂时可以获得较高的硬度2.93GPa。因此,可以根据材料的用途选择合适的烧结助剂。

(2)使用烧结助剂能够促进SPS的烧结过程,得到致密度和强度都相对较高的样品,但是烧结助剂的增加会导致样品的断裂韧性的下降,尤其是液相烧结助剂的影响尤为明显。复合添加多种烧结助剂,能够获得综合性能较优的样品,而且材料的硬度明显升高。

(3)ZrO₂的晶粒尺寸显著小于BN。BN和ZrO₂晶格之间可以形成一个相干界面,这可以抑制BN晶粒的生长。因此,获得了均匀且致密的微观结构。ZrO₂的电阻率较低,能够促进SPS烧结过程,而且二氧化锆在升温 and 降温过程中会发生晶型转变,从而使样品的致密度和抗折性能提高。但是,当二氧化锆过量时会起到不良影响。

(4)钢液对BN陶瓷的侵蚀主要是通过对BN基体的氧化分解进行的,基体中的ZrO₂在侵蚀界面处富集,对钢液起到隔绝作用,从而起到抗侵蚀的效果。样品的侵蚀深度随时间呈现出抛物线规律,而且样品越致密,抗侵蚀效果越好,而加入烧结助剂能够提高材料的致密度。

参考文献:

- [1] DUAN X, YANG Z, CHEN L, et al. Review on the properties of hexagonal boron nitride matrix composite ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15): 3725-3737.
- [2] 刘孟,宋仪杰,徐晓虹,等.薄带连铸用BN基侧封板材料的性能研究及应用[J].耐火材料,2015,49(5): 357-360.
- [3] NIU B, ZHONG L, HAO W, et al. First-principles study of the anisotropic thermal expansion and thermal transport properties in h-BN [J]. Science China Materials, 2020, 64(4): 953-963.
- [4] KUMAR A, THAPLIYAL V, ROBERTSON D G C, et al. Kinetics of corrosion of BN-ZrO₂-SiC ceramics in contact with Si-killed steel [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(5): 1596-1603.
- [5] LIU Z, ZHAO S, YANG T, et al. Improvement in mechanical properties in AlN-hBN composites with high thermal conductivity [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10: 1317-1325.
- [6] ZHANG Y, SUN S K, GUO W M, et al. Optimal preparation of high-entropy boride-silicon carbide ceramics [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10: 173-180.
- [7] QIAN F, LONG H, LI W, et al. Corrosion resistance of BN-ZrO₂ ceramics with different additives by molten steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29: 1101-1109.
- [8] KUMAR A, THAPLIYAL V, ROBERTSON D G C, et al. Kinetics of corrosion of BN-ZrO₂-SiC ceramics in contact with Si-killed steel [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98: 1596-1603.
- [9] ZHANG Z, DUAN X, QIU B, et al. Microstructure evolution and grain growth mechanisms of h-BN ceramics during hot-pressing [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40: 2268-2278.
- [10] CI L, SONG L, JIN C, et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains [J]. Nature Materials, 2010(9): 430-435.
- [11] YANG H, FANG H, YU H, et al. Low temperature self-densification of high strength bulk hexagonal boron nitride [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 854.
- [12] CHEN L, HUANG Y, WANG Y, et al. Effect of ZrO₂ content on microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of (ZrB₂+3Y-ZrO₂)/BN composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2013, 573: 106-110.
- [13] ZHANG F, MAO C, WANG H, et al. Effect of ZrO₂ on sintering behavior and properties of h-BN/ZrO₂ composites by spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2022, 48(23): 34877-34884.
- [14] QIU B, DUAN X, ZHANG Z, et al. Microstructural evolution of h-BN matrix composite ceramics with La-Al-Si-O glass phase during hot-pressed sintering [J]. Journal of Advanced Ceramics, 2021, 10: 493-501.
- [15] ZHANG Z, DUAN X, QIU B, et al. Anisotropic properties of textured h-BN matrix ceramics prepared using 3Y₂O₃-5Al₂O₃-(4MgO) as sintering additives [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019,

- 39: 1788-1795.
- [16] QIU B F, DUAN X M, ZHANG Z, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of h-BN composite ceramics with Y₂O₃-AlN addition by liquid-phase sintering [J]. *Rare Metals*, 2020, 39: 555-561.
- [17] WANG T B, JIN C C, YANG J, et al. Physical and mechanical properties of hexagonal boron nitride ceramic fabricated by pressureless sintering without additive [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2015, 114: 273-276.
- [18] KENNY J, MCDONALD N, BINNER J, et al. Low temperature synthesis and spark plasma sintering of a boron carbide with a low residual carbon content [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42: 383-391.
- [19] ALI S, HAKEEM A S, ERIKSSON M, et al. A novel approach for processing CaAlSiON glass-ceramics by spark plasma sintering: Mechanical and electrical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42: 96-104.
- [20] WANG P, HUANG Z, MORITA K, et al. Influence of spark plasma sintering conditions on microstructure, carbon contamination, and transmittance of CaF₂ ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42: 245-257.
- [21] YUNUS M, KUMAR R, MAJI B C, et al. An optimized method for synthesizing phase-pure Ti₃AlC₂ MAX-phase through spark plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42: 354-363.
- [22] MUNIR Z A, ANSELM-TAMBURINI U, OHYANAGI M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method [J]. *Journal of Materials Science*, 2006, 41: 763-777.
- [23] KLIMCZYK P, WYZGA P, CYBORON J, et al. Phase stability and mechanical properties of Al₂O₃-cBN composites prepared via spark plasma sintering [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 104: 107762.
- [24] MONTON A, MAURY F, CHEVALLIER G, et al. Densification of surface-modified silicon carbide powder by spark-plasma sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41 (15) : 7543-7551.
- [25] JIA D, ZHOU L, YANG Z, et al. Effect of preforming process and starting fused SiO₂ particle size on microstructure and mechanical properties of pressurelessly sintered BNp/SiO₂ ceramic composites [J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2011, 94(10): 3552-3560.
- [26] MEN J, LI B, LI J, et al. Amorphous liquid phase induced synthesis of boron nitride nanospheres for improving sintering property of h-BN/ ZrO₂ composites [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(6): 8031-8038.
- [27] NICKEL K G. Ceramic matrix composite corrosion models [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1699-1704.

Study on the Preparation and Anti-Steel Liquid Erosion Mechanism of h-BN/ ZrO₂ Composite Materials

TANG Beibei¹, CHEN Mao¹, QIAN Fan², CHEN Yongqiang^{1*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039, China)

Abstract: The h-BN/ZrO₂ composite material, known for its excellent overall performance, is a promising high-temperature material, especially as an excellent side-sealing material in the thin strip continuous casting and rolling process. However, the BN-ZrO₂ composite ceramic often fails due to molten steel-induced erosion when used as a side-sealing plate. Therefore, it is of significant practical importance to enhance the wear resistance, corrosion resistance, and thermal shock resistance of h-BN/ ZrO₂ composite materials. In conventional sintering processes, sintering additives primarily affect ceramic performance by increasing ionic diffusion coefficients, activating surface energy, or forming liquid phases to improve mass transfer rates, thereby promoting sintering densification. By adding different sintering additives and using the spark plasma sintering (SPS) process, the erosion resistance of different BN/ZrO₂ composite materials against molten steel was compared. The study investigated the effects of zirconia crystal form and content, as well as the types of additives, on the microstructure and physical properties of the composite materials, along with analyzing the mechanisms of action of the sintering additives during the SPS sintering process. Additionally, the corrosion resistance of different BN/ZrO₂ composite materials against molten steel

was studied, with the expectation that the SPS process can produce BN composite ceramics with high mechanical properties and corrosion resistance. The results indicate that zirconia exhibits significantly higher corrosion resistance than boron nitride. For the BN/ZrO₂ composite material without additives, the thickness of the eroded layer significantly increased, reaching about 40 μm after 80 min of erosion. There was no transition layer between the eroded layer and the substrate layer, indicating that the erosion damage of the h-BN/ZrO₂ composite material is primarily caused by the high-temperature oxidation and volatilization of h-BN. The distribution of B and N elements in the steel originates from BN oxidative decomposition, with dissolved oxygen playing a key role. Specimens with BSiO₂ and La₂O₃ additives developed an obvious transition layer, and it is easier for the steel to enter into the matrix. Specimens with Al₂O₃ and MgO additives exhibited obvious pores between the erosion layer and the matrix. The erosion layer is a stronger obstacle to the steel. Reasonable regulation of additives can form erosion layer, transition layer and matrix layer. This study clarified the molten steel erosion mechanisms of different BN-ZrO₂ composite ceramics, providing theoretical guidance for the fabricating high-performance h-BN/ZrO₂ composites with excellent erosion resistance.

Keywords: h-BN/ZrO₂ composites; thin strip continuous casting; side sealing plate; sintering additives; discharge plasma sintering; zirconia crystalline form; corrosion resistance; densification