

特约专栏

六方氮化硼(h-BN)基复合陶瓷研究与应用的最新进展

段小明, 杨治华, 王玉金, 陈磊, 田卓, 蔡德龙, 贾德昌, 周玉
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 六方氮化硼(h-BN)基复合陶瓷的力学性能、高温耐热性、抗热震性、耐烧蚀性能、介电透波性能、抗熔融金属侵蚀性能和可加工性等十分优异, 而且还可以通过晶粒排列的组织化赋予明显各向异性, 在航空航天、电子、冶金、机械、能源等领域具有重要应用前景, 因此受到各国材料科技工作者和工业界的重视。现阶段, 六方氮化硼基复合陶瓷材料在航天器高温透波用天线窗盖板、抗离子溅射的霍尔推进器通道等关键多功能耐热构件和薄板连铸用陶瓷侧封板等复杂苛刻高温构件等方面已获得成功应用。从制备工艺、性能特点与损伤机制以及应用等3个方面系统总结和评述了六方氮化硼基复合陶瓷材料国内外的研究进展, 展望了其今后的主要研究及发展方向。

关键词: 六方氮化硼; 复合陶瓷; 制备; 性能; 损伤机制; 应用

中图分类号: TQ174.75 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)10-0770-12

Research and Application Progress of Hexagonal Boron Nitride (h-BN) Based Composite Ceramics

DUAN Xiaoming, YANG Zhihua, WANG Yujin, CHEN Lei, TIAN Zhuo,
CAI Delong, JIA Dechang, ZHOU Yu
(Institute for Advanced Ceramics, School of Materials Science and Engineering,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Hexagonal boron nitride (h-BN) based composite ceramics present excellent mechanical properties, high-temperature resistance, thermal shock resistance, ablation resistance, dielectric and electromagnetic wave transparency performance, molten metal erosion resistance, machinability, etc. Furthermore, the flake-shaped grains of h-BN can be arranged parallel to form textured structure, which can be endowed with obviously anisotropic properties. So h-BN based composite ceramics have found many important applications in the field of aerospace, electronics, metallurgy, machinery, energy, etc., thus much attention is paid by both industry and academia on materials science and technology. At present, h-BN based composite ceramics have been successfully applied as multi-functional heat resistance components and high-temperature structure components used in harsh environments, such as high-temperature antenna window cover plate of spacecraft, ion channel components of Hall thruster, side sealing plates for thin roll strip continuous caster. In this paper, recent progress of preparation process, performance characteristics and damage mechanisms, application of h-BN based composite ceramics are systematically summarized and reviewed. At the end, their relevant research and development direction in the future are prospected.

Key words: hexagonal boron nitride; composite ceramics; preparation; properties; failure mechanisms; applications

1 前言

六方氮化硼(h-BN)是一种典型的氮化物陶瓷, 具

有耐高温、高导热、自润滑、电绝缘、耐腐蚀等特性, 在冶金、机械、电子等工业领域均具有广阔的应用前景。氮化硼(Boron Nitride)是由B原子和N原子按照摩尔比1:1、质量比43.6:56.4构成的化合物, 在某些方面与由碳单质构成的石墨和金刚石具有非常相似的特征。根据晶体结构, 氮化硼可以分为4种类型: 六方氮化硼(h-BN)、纤锌矿结构氮化硼(w-BN)、菱方氮化硼(r-BN)和立方氮化硼(c-BN), 其中h-BN和c-BN最为常见, 应用最广泛^[1]。近几年, 国内相关单位开发出了

收稿日期: 2015-05-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372050, 51225203, 50772137, 51321061, 50902030)

第一作者: 段小明, 男, 1977年生, 副研究员

通讯作者: 贾德昌, 男, 1969年生, 教授, 博士生导师, Email: dejia@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.10.04

氮化硼纤维,其一般为非晶态或具有与 h-BN 近似的晶体结构,是一种优良的强韧化材料,氮化硼纤维增强陶瓷基复合材料(BN_f/SiO_2 、 $\text{BN}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 等)具有较好的综合性能^[2-6]。

h-BN 属于六方晶系, $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (No. 194) 空间群。h-BN 有白石墨之称,与石墨是等电子体(即价电子数和原子数相同的分子、离子或原子团,有些等电子体化学键和构型类似,可用以推测某些物质的构型和预示新化合物的合成和结构)。h-BN 具有类似石墨的层状结构,每一层由 B, N 原子相间排列成六角环状网络,这些六角形原子层沿 c 轴方向按 ABABAB 方式排列。层内原子之间呈很强的共价结合,所以结构紧密;层间为分子键结合,易被剥离开。h-BN 晶体呈现出明显的各向异性特点,在平行于层片和垂直于层片的方向,力学、热学、电学性能均有较大的差异。

六方层片状的晶体结构赋予了 h-BN 陶瓷诸多特殊性能,如良好的润滑性、电绝缘性、导热性和耐化学腐蚀性等,且具有吸收中子的能力;此外, h-BN 还可以作为 SiO_2 、 Si_3N_4 等陶瓷材料的添加相,用以改善基体陶瓷材料的抗热震性、可加工性、润滑和减磨特性等。但 h-BN 陶瓷本身也存在一系列的不足,如烧结困难、强度低、抗氧化性差等,难以获得具有较好综合性能的单相材料,一般需通过加入增强、增韧的第二相以及有助于烧结的烧结助剂,制备成 h-BN 基复合陶瓷来改进性能,以适应不同的服役条件^[8-9]。本文从制备工艺、性能与损伤机制以及在航天器多功能防热和高温构件等方面的工程应用等 3 个方面系统总结和评述了国内外六方氮化硼(h-BN)基复合陶瓷材料的研究进展。

2 h-BN 基复合陶瓷材料的制备方法

h-BN 在惰性气氛条件下很稳定,因而给其烧结带来了较大的困难,一般需通过高温、加压来获得较好的致密化效果,此外也可以通过添加相关的烧结助剂、增强第二相等来改进材料的性能。h-BN 陶瓷及其复合材料的常用制备方法包括:热压烧结(Hot-pressing Sintering)、无压烧结(Pressureless Sintering)、反应热压烧结(Reaction Hot-press Sintering)和放电等离子体烧结(Spark Plasma Sintering)等。

热压烧结是最早应用于 h-BN 陶瓷及其复合材料制备的方法,也是现阶段大多数 h-BN 陶瓷及其复合材料的制备方法。层片状的 h-BN 粉体在烧结过程中易于形成卡片房式结构,这是阻碍 h-BN 基复合陶瓷致密化的主要原因。热压过程中施加的压力足够大时,可以破坏这种卡片房式结构,使片状 h-BN 晶粒重新排列,获得

高致密度的 BN 基复合陶瓷。因此,烧结压力是影响热压烧结制品性能的重要因素,一般随着烧结压力的增加,能够获得更为致密的材料并具有良好的力学性能^[10-11]。此外,热压过程中如果有液相存在,也有利于层片状 h-BN 晶粒的重新排列,促进复合陶瓷的致密化,因此通过添加烧结助剂以及进行复合化是改善 h-BN 陶瓷烧结特性的有效途径^[12-14]。Xu Yin 等^[15]以 h-BN、 ZrO_2 为原料,以 Y_2O_3 作为 ZrO_2 的稳定剂, Al_2O_3 、 CaO 为烧结助剂,采用热压烧结方法在 1 200 °C 的较低温度制备了 h-BN/ ZrO_2 复合陶瓷,同时有少量的 ZrB_2 和 ZrB 相生成,随着原始粉体中 ZrO_2 比例的增加,烧结性能得到了明显的提高,不含 ZrO_2 的试样致密度仅为 77.5%,而当 ZrO_2 含量为 20% 时,致密度可提高到 94.1%。Duan Xiaoming 等^[16]在 h-BN 中引入 Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 作为增强相,同时添加 SiO_2 作为烧结助剂,制备了 $\text{ZrO}_{2p}(3\text{Y})/\text{BN}-\text{SiO}_2$ 复合陶瓷,结果表明随烧结温度的提高和 ZrO_2 含量的增加,复合陶瓷的致密度和力学性能均有较大幅度的提高,1 700 °C 烧结 ZrO_2 含量为 20% (体积分数)的样品致密度可达 96.6%。总体来说,热压烧结制备的 h-BN 陶瓷及其复合材料致密度较高,性能较为优良。但该方法的效率较低,烧结压力等也受到所用模具的限制,难以制备大尺寸、复杂形状的构件。

无压烧结的工艺比较简单,效率高,生产成本低,可以烧结形状复杂的制品,适合于批量化生产,但所得制品的致密度相对低、力学性能较差。Wang T 等^[17]采用亚微米级的 h-BN 粉体,在 2 100 °C 采用无压烧结的方法制备了 h-BN 陶瓷,其室温弯曲强度为 30.7 MPa,1 600 °C 时在 N_2 气氛下的高温弯曲强度可达 57.2 MPa,且具有高的热导率和较好的抗热震性。为了消除 h-BN 中由于卡片房式结构引起的缺陷,可通过添加一定含量的烧结助剂来改善烧结性能^[18]。雷玉成等^[19-20]以质量分数为 20% 的 Al_2O_3 和 Y_2O_3 混合物作为添加剂,形成低共熔化合物,在烧结过程中形成液相,无压制备出密度为 1.74 g/cm³ 的 h-BN-YAG (或 $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$) 复合陶瓷。

反应烧结是指原始粉体在高温下通过化学反应生成最终所需产物的烧结过程,该方法在 h-BN 基复合陶瓷的制备中也获得了成功的应用,但由于 h-BN 难以致密,反应烧结的过程一般均施加一定的压力,因此严格意义上说是反应热压烧结。张国军等^[21-23]分别采用铝硼酸盐($9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)和氮化硅为硼源和氮源,在 1 600 ~ 1 800 °C 范围内通过反应热压烧结获得了 mul-lite-BN 复相陶瓷,反应后所得的两相界面结合良好,通过 TEM 可以观察到在复合陶瓷中存在着各向同性结晶完整的莫来石细小晶粒(尺寸低于 1 μm)和长度约 200 nm、

厚度约 60 ~ 80 nm 的 h-BN 片晶。翟凤瑞等^[24]以 h-BN 为基体材料, ZrO_2 、 AlN 、 B_2O_3 和 Si 等为改性剂, 采用反应热压烧结工艺制备 BN-ZrB₂-ZrO₂ 复相陶瓷, 研究了烧结温度对 BN 基复相陶瓷物相组成、致密化、微观结构及力学性能的影响。结果表明: 提高烧结温度可促进 ZrB₂ 相的形成, 烧结后的复合陶瓷中出现 SiAlON 相; 随烧结温度升高, 样品相对密度、抗弯强度和断裂韧性都呈现先升高后降低趋势, 烧结温度为 1 900 °C 时材料的相对密度最高, 可达为 95.2%。Wu Wenwen 等^[25]采用 ZrH_2 、 Si_3N_4 和 B_4C 作为原料, 通过反应热压烧结的方法制备了 ZrB_2 -SiC-BN 复合陶瓷, 所用的反应方程式为 $4\text{ZrH}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{B}_4\text{C} = 4\text{ZrB}_2 + 3\text{SiC} + 4\text{BN} + 4\text{H}_2$, 通过再向原料粉体中加入 ZrB_2 和 SiC, 可以调整最终反应产物的 h-BN 含量(0 ~ 30%), 使复合陶瓷具有较好的可加工性。王玉金等^[26]以 h-BN 粉、 ZrO_2 粉、 B_4C 粉(或 B_2O_3 粉)和 C 粉为原料, 采用反应热压烧结工艺成功制备了 (ZrB_2 - ZrO_2)/BN 复合陶瓷, 研究中发现以 B_4C 为硼源可以获得所需要的复合陶瓷; 而以 B_2O_3 为硼源时, 由于烧结过程中 B_2O_3 的挥发影响复合陶瓷的物相。此外, 通过 AlB_2 与 N_2 反应也可以制备出 AlN -BN 复合陶瓷, 所对应的方程式为 $\text{AlB}_2 + 1.5\text{N}_2 = \text{AlN} + 2\text{BN}$, 一般认为该反应是分为两步进行的, 首先是在 1 000 °C 左右时 AlB_2 与 N_2 反应生成 AlN 和 $\text{Al}_{1.67}\text{B}_{22}$, 继续提高烧结温度至高于 1 400 °C, $\text{Al}_{1.67}\text{B}_{22}$ 与 N_2 继续反应生成 AlN 和 BN ^[27]。

放电等离子体烧结与热压烧结的方法类似, 也是通过高温和单向压力的作用使材料致密化, 但是其加热是通过脉冲电流产生的等离子体来实现的, 因此能够使粉末快速烧结致密, 是一种高效的制备方法。Wang Yucheng 等^[28]对放电等离子体烧结 h-BN 的温度场分布的研究发现, 烧结过程中升温速率对温度场分布的均匀性有较大的影响。该方法现已应用到包括 h-BN 在内的多种陶瓷及其复合材料的制备, 所获得材料的性能较热压烧结有进一步的提升^[29-30]。但是受设备条件的限制, 现阶段仍难以制备尺寸较大、形状复杂的试样或构件。

3 h-BN 基复合陶瓷的性能及损伤机制

h-BN 具有耐高温、高热导、绝缘性好、自润滑、低硬度以及可加工性好等一系列特点, 但由于烧结性差导致力学性能低, 在很多领域限制了其应用。因此, 现阶段的研究大多集中在对 h-BN 陶瓷及其复合材料性能改善等方面^[31-33]。

3.1 力学性能

纯 h-BN 陶瓷的力学性能较低, 一般可通过加入一定

含量的第二相颗粒或烧结助剂形成复合陶瓷进行强韧化, 常用的添加相包括氧化物陶瓷(SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、mullite、YAG 等)、氮化物陶瓷(AlN 、 Si_3N_4 等)以及碳化物陶瓷(SiC 、 B_4C 等)。通过上述物相的添加以及烧结工艺的改进, 可以有效地改善 h-BN 陶瓷的弹性模量、抗弯强度、断裂韧性等力学性能, 以满足作为结构件的使用要求。

Wen Guangwu 等^[34]对热压烧结法制备 SiO_2 /h-BN 复合陶瓷材料的研究发现, 在该系列材料中致密化、熔融氧化硅析晶和制品成型等难题都迎刃而解, 而且成分可以在很宽范围内连续调节。当 h-BN 含量为 60% 时, 其抗弯强度和断裂韧性都达到了最大值, 分别为 246 MPa 和 $2.87 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (图 1)。Zhang Zuotai 等^[35]采用热压烧结法制备 MgAlON -BN 复合陶瓷材料, 当 BN 含量达到 15%(体积分数)时复合陶瓷的维氏硬度可达到 6.82 GPa, 断裂韧性可达到 $3.64 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 此复合陶瓷具有较好的机械加工性能。Zhang G J 等^[36]以 $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ - B_2O_3 为原料采用反应热压烧结法制备了具有高强度、低弹性模量以及显著提高应变的 mullite-BN 复合陶瓷。与单相的莫来石陶瓷相比较, 1 800 °C 条件下反应热压制备的复合陶瓷弯曲强度、弹性模量、断裂应变分别为前者的 1.64 倍(540 MPa)、70%(153 GPa)和 2.34 倍(3.53×10^{-3})。Cai Delong 等^[37]以 h-BN 和 MAS(镁铝硅酸盐, Mg-Al-Si-O)为原料通过热压烧结制备了一种具有优良力学性能的新型 BN-MAS 复合陶瓷材料。MAS 可以通过液相烧结方式有效地促进复合陶瓷致密化, 而层片状 h-BN 颗粒对复合陶瓷起到了强韧化的作用。h-BN 和 MAS 的协同作用, 使得该复合陶瓷材料的力学性能和烧结性能均优于各自纯相的陶瓷材料。当复合陶瓷中 MAS 的含量为 50%(质量分数)时, 其弯曲强度和断裂韧性存在着最优值, 分别为 $213 \pm 25 \text{ MPa}$ 和 $2.49 \pm 0.35 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

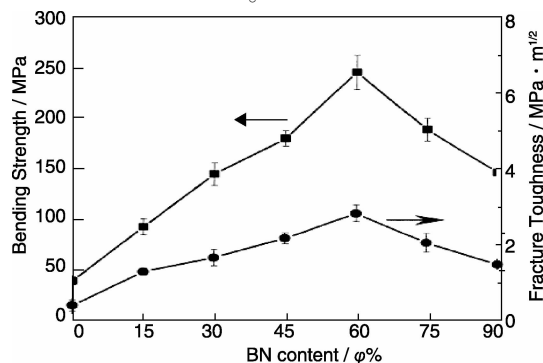


图 1 SiO_2 /h-BN 复合陶瓷的抗弯强度和断裂韧性^[34]

Fig. 1 Bending strength and fracture toughness of SiO_2 /h-BN composite ceramics^[34]

Jia Dechang 等^[38]还以非晶 SiO_2 和(或)硅溶胶为烧结助剂,以 AlN 为增强相,冷等静压后在 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 无压烧结制备了 h-BN 基复合陶瓷,系统研究了硅溶胶与 SiO_2 粉末的比例以及 AlN 含量对 BN 基复合陶瓷综合性能的影响。该系列 BN 基复合陶瓷的室温抗弯强度最大值为 $71.3 \pm 0.6\text{ MPa}$, SiO_2 以粉末形式引入的复合陶瓷的抗弯强度明显高于以纯溶胶形式引入的。 AlN 体积分数为 10%、 SiO_2 以粉末形式引入的复合陶瓷抗弯强度在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 以前基本保持不变,但当温度升高到 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时,抗弯强度不下降反而升高, $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时的抗弯强度可达 $98.5 \pm 4.0\text{ MPa}$,与室温相比,升幅达 38.1%。

与其他大多数材料有所区别的是, h-BN 基复合陶瓷的力学性能并不是随着温度升高而单调下降的。田卓等^[39]研究了在 h-BN/ SiO_2 体系中添加 AlN 后所得新型 Sialon 增强 h-BN 复合陶瓷在不同温度下的力学性能,发现温度低于 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,其弯曲强度随着温度的增加而升高,如图 2 所示,其影响因素是多方面的。首先,复合陶瓷在热压烧结后降温的过程中,由于体积的收缩会在试样内部产生一定的内应力,并且在试样内部保留下来,在高温性能测试的过程中,随着温度的升高,试样内部的内应力逐渐得到缓解,降低了由于内应力的存在而对材料力学性能的影响。其次,烧结后复合陶瓷基体中依旧存在熔石英相,在升温的过程中局部区域的熔石英发生软化,降低了材料内部的脆性,改善了材料对裂纹的容忍性,进而提高了材料的强度。最后,熔石英分布于片层结构的 BN 颗粒之间,二者具有良好的界面强度,在断裂时层片状的 BN 从熔石英中拔出,起到了一定的桥联的作用,同样有助于材料力学性能的提高。当温度超过 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 时,已达到熔石英的软化点,局部区域基体颗粒之间的结合强度减弱,在受到外加载荷时会在黏滞处发生滑移,进而对材料的高温力学性能产生不利的影响。

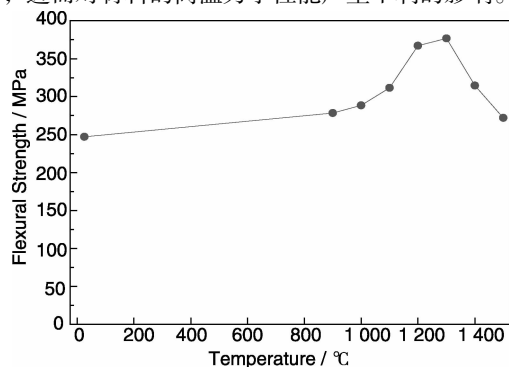


图 2 Sialon 增强的 h-BN 复合陶瓷的抗弯强度随温度变化曲线^[39]

Fig. 2 Flexural strength as a function of temperature of Sialon/h-BN composite ceramics^[39]

基于 h-BN 基复合陶瓷良好的高温力学性能,可以将其用于高温承载结构件,具有广阔的工程应用前景。哈工大特种陶瓷研究所采用 h-BN 和 Mullite 复合制成功力学性能试验机的高温夹具,耐热性、抗热震性和抗氧化性良好,且具有很好的机械加工性能,替代试验机原带的进口夹具,使用寿命显著提高,成本也大幅度降低。

3.2 抗热震性与热震损伤机制

由于 h-BN 具有较低的热膨胀系数、较高的热导率,所以其承受热冲击的能力相当优良,材料反复经受强烈热震也能保持不被破坏。例如,热压 h-BN 试样在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温环境中保温 20 min 后,立即移入空气中冷却或用风扇冷却至室温,再送回高温环境中,如此反复循环数百次也可保持材料不开裂破坏,只是强度受到一定影响,其强度损失率取决于 h-BN 的纯度以及试样的尺寸,但最高仅为 30%。对于 h-BN/ SiO_2 复合陶瓷,在空气中当热震温差从 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 增加到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,其残余强度与热震前的强度相比提高了 38.3%,这主要是由于表面 h-BN 氧化生成 B_2O_3 ,有一定愈合裂纹的作用。再向其中引入 AlN 后,在热震温差范围内,复合陶瓷经热震后其残余强度均呈现下降的趋势。而残余强度的降低主要是由于复合陶瓷中不同物相热膨胀系数差异而导致的内应力失配^[40]。而将 h-BN 作为第二相引入到其它高性能陶瓷,例如 SiC 或 Si_3N_4 基体中时,一方面可以降低材料的弹性模量,有利于抗热震性的提高;另一方面由于基体 SiC 或 Si_3N_4 与第二相 h-BN 的热膨胀系数相差较大,热失配作用导致 h-BN 晶粒发生晶间脱层,在复相陶瓷材料内产生许多微孔,这些微孔的存在可以有效缓解由于高温引起的热膨胀作用,从而极大地改善材料的抗热震性^[41]。

3.3 抗烧蚀性能与烧蚀损伤机制

由于 h-BN 在氧化性气氛中稳定性较差,其使用温度不高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。因此纯 BN 陶瓷在含氧环境下的抗烧蚀性能也较差, h-BN 是典型的热分解和热氧化产生气态型烧蚀的材料,主要烧蚀产物是硼的氧化物 (BO 、 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3),且其随着压力的升高氧化物组分的比例也有所改变^[42-43]。为了改善 h-BN 陶瓷的抗烧蚀性能,以及提高其烧蚀性能, Tian Zhuo 等^[44]引入 SiO_2 、 AlN 作为烧结助剂和添加相,通过反应热压烧结制备出了具有较高致密度的 Sialon 增强的 BN 基复合陶瓷。在氧-乙炔火焰下烧蚀的结果表明(见图 3),随着烧蚀时间的增加,试样表面烧蚀迹象逐渐明显,当烧蚀时间为 10 s 时,火焰只在试样表面留下白色的烧蚀痕迹;而随着烧蚀时间增加到 20 s 后,在火焰的烧蚀中心区逐渐有烧蚀坑的出

现, 这是由氧-乙炔焰的高温 and 燃气流高速冲刷所导致的; 当时间继续增加到 30 s 或 60 s 后, 试样的烧蚀中心区逐渐变大, 并且在烧蚀的边缘区域逐渐有白色的固体颗粒出现。而经过 60 s 烧蚀的试样边缘则发现有一层透明的玻璃相的存在, 除此之外还有鳞片状的物质生成。在此过程中, h-BN 基复合陶瓷的损伤主要伴随着氧化、升华以及机械剥蚀。

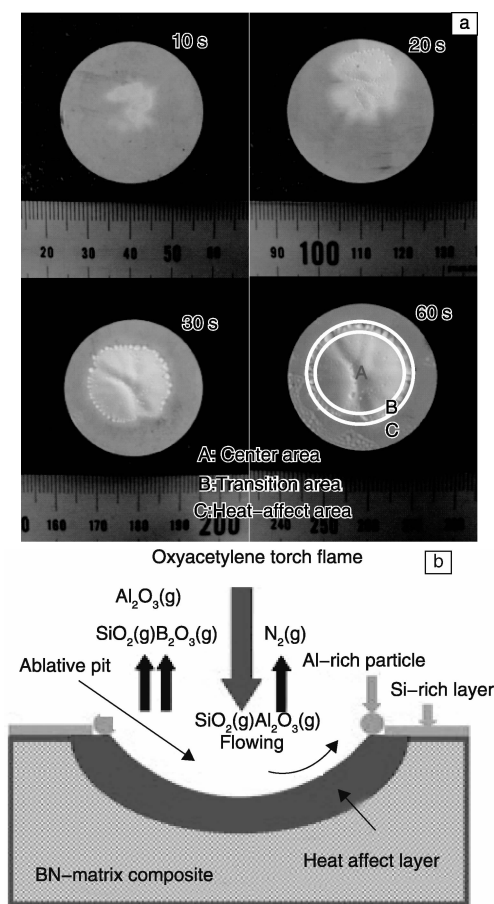


图 3 Sialon 增强的 h-BN 复合陶瓷经氧-乙炔焰烧蚀不同时长后试样宏观形貌(a)及烧蚀机制示意图(b) [44]

Fig. 3 Macromorphologies of Sialon/h-BN composite ceramics by oxy-acetylene flame ablation for different time (a) and the ablation mechanism schematic diagram (b) [44]

采用液氧-煤油发动机对 h-BN 基复合陶瓷样片进行烧蚀, 试验中分别采用高状态(较高燃烧压力和余氧系数, 较大的火焰与平板夹角(30°))和低状态来进行考核, 烧蚀前后的宏观形貌如图 4 所示。经烧蚀后的样品没有出现裂纹, 表明样件在液氧-煤油发动机急剧温升的条件下具有良好的抗热冲击性。低状态烧蚀的样件表面宏观烧蚀现象并不十分明显, 而经高状态烧蚀后样件表面在火焰烧蚀区域有白色的物质出现, 同时样件的边缘区域有白色玻璃相出现。样件在两种状态下的烧蚀速率也有显著差别, 表明烧蚀状态对于 h-BN 基复合陶瓷的烧蚀性能具有显著的影响。

3.4 介电性能与高温介电性能衰减机制

h-BN 陶瓷具有好的热稳定性及介电性能, 在常温下其介电常数和介电损耗角正切值分别可以达到 3.2 和 0.2×10^{-3} 。但美国空军实验室对 h-BN 介电性能的研究发现, h-BN 在再入条件下发生了由绝缘体向半导体转变的现象。这项研究引起了各军事强国的重视, 我国也积极开展这方面的研究 [43,45-48]。Clemens Steinborn 等 [49] 通过将 t 相乱层状的 BN 和结晶完好的 h-BN 粉体 SPS 烧结制备出块体陶瓷, 并就致密度、物相组成、显微结构等对电阻率的影响进行了系统研究, 他们认为影响电阻率的主要因素是晶界相的数量和性质。

研究结果表明, 在从 1 700 K 到 2 200 K 的温升范围内, 介电损耗增加两个数量级, 而当表面温度继续升高至烧蚀温度 ($3\,300 \pm 150$ K) 时, 介电损耗会再增加 3 个数量级 [43]。曾昭焕 [50] 研究了高温下 h-BN 介电损耗异常增大的原因, 认为 h-BN 材料天线窗的信号衰减取决于天线窗的表面电导; 表面电导又正比于天线窗介电防热材料的介电损耗角正切。它们都与表面峰值温度的平方成正比, 与平行于透射方向的温度梯度成反比。BN 是升华材料, 升华温度 3 000 °C, 其热导率也较大, 故再入时其烧蚀表面温度高, 沿厚度方向的温度分布梯度小, 因而其高温介电性能不好。Ting Zhang 等 [51] 研究认为, 在 X 波段条件下 h-BN 陶瓷高温介电损耗异常增大(如图 5)的原因主要与其电子结构、缺陷以及杂质等因素相关。

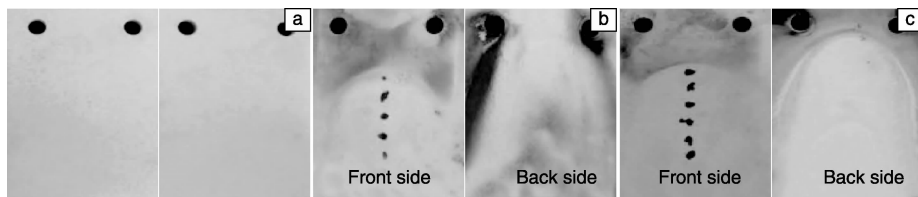


图 4 h-BN 基复合陶瓷样片经液氧-煤油发动机烧蚀前后的形貌变化: (a) 烧蚀前, (b) 低状态烧蚀后, (c) 高状态烧蚀后

Fig. 4 Macromorphologies of h-BN based composite ceramics by liquid oxygen-kerosene engine ablation: (a) before ablation, (b) after ablation with low status, and (c) after ablation with high status

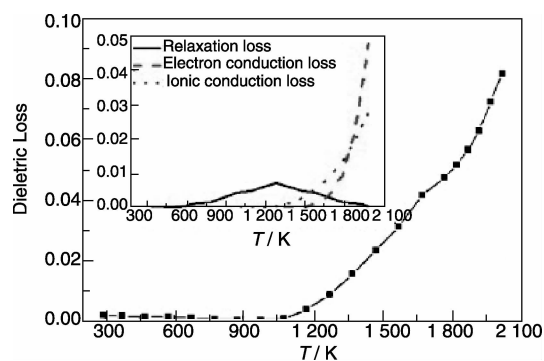


图 5 X 波段条件下 h-BN 陶瓷的介电损耗随温度的变化^[51]

Fig. 5 Dielectric loss variation with temperature of h-BN ceramic on X-band^[51]

Wen Guangwu 等^[34]研究了热压烧结法的 h-BN/SiO₂ 复合陶瓷在高温介电下的应用,发现了 SiO₂ 和 h-BN 具有良好的化学相容性, SiO₂ 的存在除了可以提高 h-BN 的烧结性能和抗热震性能外,还能够降低表面烧蚀温度,从而减低其高温条件下介电损耗异常增大。BN 与 SiO₂ 复合是减小再入时 BN 天线窗天线信号衰减的行之有效的方法。作者研制的该系列 h-BN 基复合陶瓷试样,在同条件下与 2.5D-SiO₂/SiO₂ 复合材料在电弧加热器上进行测试,结果表明 h-BN 基复合陶瓷的抗烧蚀及高温透波性能均具有明显优势。

3.5 抗熔融金属侵蚀性能与损伤机制

h-BN 具有高温化学稳定性良好、对凝固物的剥离性好、与钢水等熔融金属不浸润等优点,常应用于熔化金属的坩埚、输送液体金属的管道以及铸钢的模具等领域。但对 BN 及其复合材料的抗钢水侵蚀性能的研究较少,文献报道仅局限于 Sialon-BN、AlN-BN、TiN-BN 以及 ZrO₂-BN 复合陶瓷材料体系。对 Sialon-BN 系复合陶瓷,钢水中的溶解氧与试样中 Sialon 和 BN 反应生成 SiO₂、Al₂O₃ 和 B₂O₃,产物 SiO₂ 又会被钢液侵蚀掉, B₂O₃ 挥发或溶解于钢水中^[52-53]。胡友根^[54]研究 TiB₂-AlN-BN 的侵蚀过程中发现, TiB₂ 和 TiO₂ 的抗腐蚀能力强,有效阻止了钢渣和钢水对保护管的侵蚀。但对于 TiB₂-TiN-BN 复合陶瓷,由于 TiB₂ 的存在增加了材料与钢水之间的润湿性,同时与钢水中的溶解氧发生反应,降低了复合陶瓷的抗钢水侵蚀性能^[55]。钢水中的溶解氧是造成大部分材料发生侵蚀的主要因素,采用氧化物作为 h-BN 材料的增强相将有效地提高复合陶瓷的抗钢水侵蚀性能。ZrO₂-BN 复合陶瓷在侵蚀过程中在侵蚀界面处形成了富锆的侵蚀残留层,并且较为致密,阻挡了钢水向材料内部的渗透,提高了 h-BN 复合陶瓷的抗钢水侵蚀性能^[33,56-57],增加 ZrO₂ 含量可有效地提高 h-BN 复合陶瓷的抗钢水侵蚀性能,不同 ZrO₂ 含量复合陶瓷的侵蚀后的截面组织形貌见图 6。

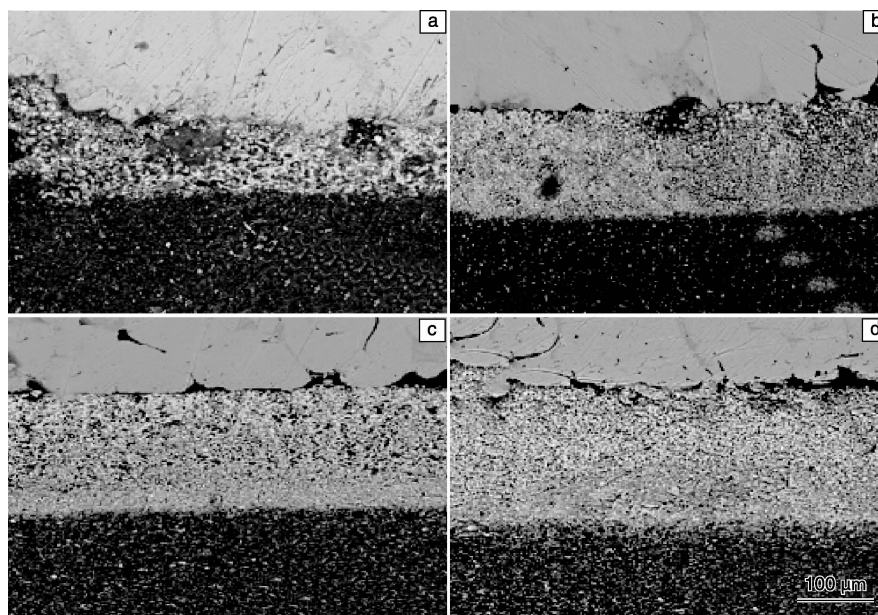


图 6 不同 ZrO₂ 含量(体积分数)的 ZrO₂/BN 复合陶瓷材料在 1 600 °C 钢水中侵蚀后的截面组织形貌^[57]: (a)10%, (b)20%, (c)30%, (d)40%

Fig. 6 Cross section morphologies of ZrO₂/BN composite ceramics with different ZrO₂ contents (volume fraction) after corrosion in 1 600 °C molten steel^[57]: (a)10%, (b)20%, (c)30%, (d)40%

3.6 织构化 h-BN 陶瓷的各向异性

h-BN 的晶体结构以及其粉体的层片状形貌使其能够在应力场或电磁场的作用下形成定向排列,并具有典型的各向异性的特点,极大地扩展材料的适用范围,增加设计的灵活性和使用的可靠性,因此受到越来越多研究者的重视并加以研究。Zhang Guojun 等^[58-59]通过注浆成型、放电等离子体烧结的方法制备了织构 h-BN 陶瓷,在不同方向上的热导率相差接近 2 倍,呈现出典型的各向异性。Duan Xiaoming 等^[10-11,60]采用结晶良好的层片状 h-BN 粉体,使用 mullite 作为烧结助剂,在 1 900 °C 不同

压力下(10 ~ 30 MPa)热压烧结了 h-BN 复合陶瓷,结果表明 mullite 在烧结过程中是以液相形式存在,能够有效地促进扩散并提供 h-BN 晶粒在压力下转向的环境。压力使 h-BN 晶粒的定向程度显著增加,对烧结样品不同方向的 XRD 分析以及计算得到的取向性因子结果表明,随着烧结压力的增加,晶粒定向排列的程度也越来越明显,且该系列材料的晶粒定向排列程度高,取向性因子的绝对值高达 2 161,是现阶段关于烧结多晶 h-BN 复合陶瓷公开报道的最高值。该材料也呈现出典型的各向异性特征(图 7)。

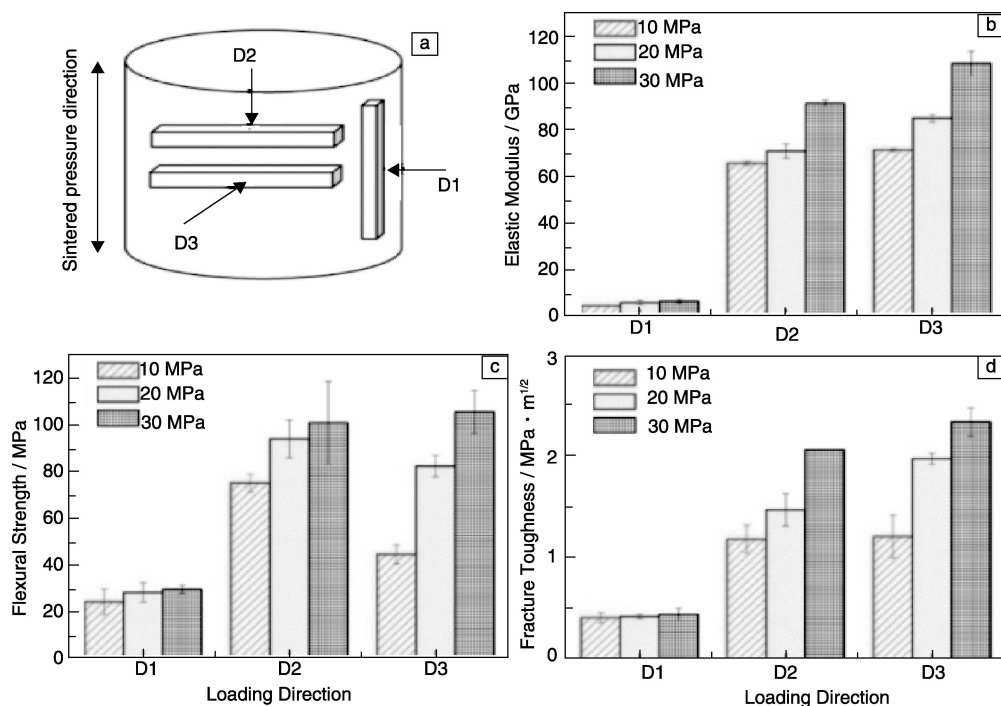


图 7 织构 h-BN 基复合陶瓷力学性能各向异性^[10]: (a) 测试试样取样示意图; (b) 弹性模量; (c) 抗弯强度; (d) 断裂韧性

Fig. 7 Anisotropic mechanical properties of textured h-BN composite ceramics^[10]: (a) schematic diagram of sampling direction, (b) elastic modulus, (c) flexural strength, and (d) fracture toughness

4 h-BN 基复合陶瓷的应用

h-BN 陶瓷及其复合材料一直以来被大量应用于高温耐火材料领域,如 TiB₂-AlN-BN 复合陶瓷蒸发舟、Si₃N₄-BN 分离环、特种金属高温电解槽、高温坩埚、铸造用型壳等。随着研究的深入以及应用需求的扩展,该系列复合陶瓷材料的性能有了较大程度的改进,应用领域也日益拓宽。本文将列举近些年 h-BN 陶瓷及其复合陶瓷材料在多功能航天隔热和高温结构等苛刻服役环境下的几种典型应用。

4.1 天线窗盖板

天线罩是保护航空航天飞行器天线系统免受外部环

境影响的结构物,既要求其具有良好的电磁波穿透特性,还要求具有较高的机械性能,能够经受外部恶劣环境的作用。此外,应用于高速飞行器的天线罩还要具有耐高温、防隔热、抗烧蚀、抗热震等特性,以满足服役的要求。在实际设计及应用情况下,有时并不需要天线罩整体透波,只需选择在安装天线的区域能够透波即可,因此可以在这些部位安装具有透波特性的天线窗盖板等构件。h-BN 具有高的热稳定性和低的介电损耗,是适合于制造高温天线罩的材料之一,但其硬度低、抗雨蚀能力差,兼之烧结困难,限制了其应用。此外, h-BN 的热导率较大,无法满足天线罩保护内部电子器件的要求,因此,需要对其进行改性^[61-62]。

采用氮化硅、氧化硅等对氮化硼陶瓷进行复合化, 在改进烧结特性的同时还可以兼具各成分的优势, 得到能够满足高马赫数飞行条件下对天线罩材料防热、承载、透波等性能要求的材料。张伟儒等^[63]用陶瓷粉末高温烧结工艺制备了 Si_3N_4 -BN 天线罩材料, 其常温介电常数为 4.0, 室温抗弯强度为 160 MPa。郭文利将化学方法合成的 BN 引入 Si_3N_4 纳米陶瓷中, 由于 BN 热膨胀系数小, 介电性能优异, 使得复合陶瓷具有良好的热物理性能和介电性能。哈工大特种陶瓷研究所用热压烧结法制备了 BN 颗粒增强熔石英高

温天线罩材料, 既改善了 BN 材料的烧结性能和抗热震性, 使烧蚀表面温度从 3 300 °C 降低到 2 200 ~ 2 400 °C, 增大了沿透射方向的温度梯度, 改善了高温介电性能, 同时又提高了熔石英的强度、断裂韧性和耐烧蚀性能^[34], 图 8 为利用该系列材料制备的具有复杂形状的 h-BN 基复合陶瓷天线窗盖板构件, 能够满足承载、防热、透波的结构功能一体化要求。此外, 现阶段也有大量的工作集中在通过氮化硼颗粒、纤维等对其他高温透波陶瓷的透波、抗热震、可加工等性能进行改进和优化, 已收到良好的效果。

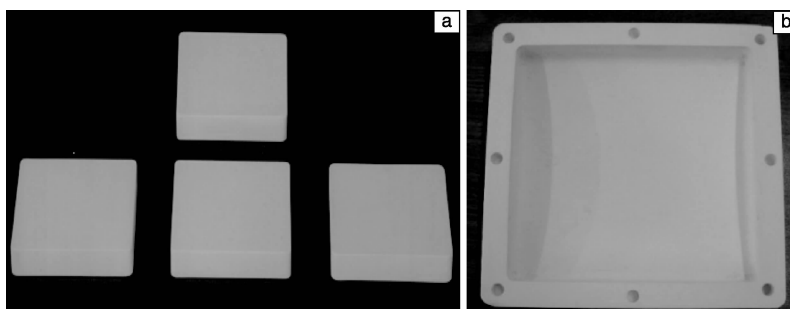


图 8 h-BN 基复合陶瓷天线窗盖板用于电弧加热器烧蚀试验的试片(a)和天线窗样件(b)

Fig. 8 h-BN based composite ceramic antenna window cover plate used for arc heater ablation testing (a) and antenna window component(b)

4.2 霍尔推进器通道

霍尔推进器是一种典型的电推进装置, 其利用电能将惰性气体推进剂电离成等离子体, 并在通道内进行的放电过程中加速离子从而产生推力, 其具有比冲高、工作时间长且飞行器有效负载小等优点, 现已成功应用于多个卫星和深空探测器上的轨道插入、轨道转移、姿态控制、轨道保持和降轨等飞行任务, 因此其具有长时、不连续的工作特点, 这就要求通道材料具有相关的特点: ①良好的耐热性, 能够经受高于 1 000 °C 的等离子体温度; ②良好的隔热性能, 可保护内部的磁极, 防止温度过高影响正常工作; ③良好的抗热震性, 防止频繁开关机过程而引起热冲击损坏; ④良好的绝缘性能, 保证在工作过程中不会在通道上产生电流的传导而影响电磁场

的分布; ⑤适宜的二次电子发射特性, 能够使工作状态下等离子体电荷保持稳定; ⑥易于机械加工, 可以将材料加工成合适构件; ⑦良好的抗等离子体侵蚀性能, 保证通道长时间有效并可可靠的工作。而 h-BN 陶瓷是最为合适的制备通道构件的材料。

俄罗斯、日本、美国以及欧盟都在霍尔推进器用 h-BN 系列陶瓷通道材料研究方面开展了大量的工作, 并在相关航天飞行器上获得成功应用。近些年, 我国相关高校及科研院所也开展了霍尔推进器通道用材料及其构件的研制, 已对相关 h-BN 基复合陶瓷的溅射性能进行了研究, 初步揭示了复合陶瓷成分、制备工艺等因素对其力学、热学、溅射性能的影响规律^[60,64-66]。哈工大特种陶瓷研究所与先进动力技术研究所合作, 在透波 h-BN 基

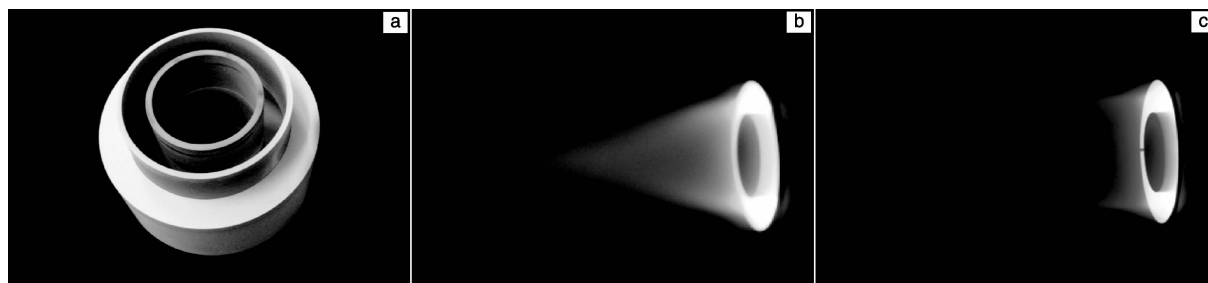


图 9 霍尔推进器通道陶瓷构件(a)及其在 Xe(b)、Kr(c)不同惰性气体工质下点火放电照片

Fig. 9 Ceramics channel components of Hall Thruster (a) and the photos of discharge with Xe (b) and Kr (c)

复合陶瓷研究的基础上,从 2005 年开始对霍尔推进器用 h-BN 基复合陶瓷通道构件进行了系统的研究,开发出了能够满足不同工质(Xe、Kr)霍尔推进器通道使用要求的样件,其具有合适的二次电子发射系数,且质轻、抗热震、耐离子侵蚀,可保证推力器稳定运行,已在地面模拟试验舱中稳定运行 10 年,累计达 4 000 h;某型号相关产品已通过了地面力学模拟环境及点火试验考核,正在准备进行空间环境的试验考核。中科院沈阳金属研究所也开发了可用于霍尔推进器通道的 h-BN 基复合陶瓷构件,在某飞行器上通过了试验验证。

4.3 薄板连铸用侧封板

薄带连铸技术是一种新型的薄带钢生产工艺,与传统热轧工艺相比,具有设备投资少、生产工序简单、能耗小、产品成本低等优点。侧封板是为了能在铸辊之间形成液态金属熔池而在铸辊两端添加的防漏装置,它能起到约束金属液体,促进薄带成型,保证薄带边缘质量等作用^[67-68]。

侧封板在实际使用过程中可能存在的问题包括:结晶辊与侧封板之间存在相对滑动而造成侧封板磨损;侧封板因受到钢水侵蚀而易熔损;侧封板温度分布不均匀,在侧封板内部产生热应力;连铸过程中侧封板始终与结晶辊处于压紧状态,受到外界压应力的作用。因此,侧封板材料必须具备以下性能,以适应较为苛刻的使用要求:①良好的抗热震性能;②优异的耐磨性能,但硬度要适中,与结晶辊的摩擦相容性好,不能过度磨损结晶辊;③优异的抗钢水侵蚀性能;④对凝固物的剥离性好,与钢水等熔融金属不浸润;⑤具有较低的热导率;⑥良好的高温体积稳定性和高温强度,热变形量小^[69-70]。

侧封板材料经历了传统耐火材料、熔融石英、氧化锆等多种材质后,现在已开始使用 h-BN 复合陶瓷,主要利用了 h-BN 高温自润滑、热膨胀系数低、抗热震性能和高温化学稳定性良好、与钢水等熔融金属不浸润等优良特性,而且 h-BN 是非碳质化合物,对钢液无二次污染和增碳作用,使 h-BN 成为侧封板材料最有潜力的候选材料体系。

日本、美国、俄罗斯、德国等冶金技术强国均对 h-BN 复合陶瓷侧封板进行过系统的研究,形成了 Sialon-BN、 Si_3N_4 -BN、 AlN -BN、 ZrO_2 -BN 等多个系列材料,但其材料组分和制备工艺一直处于严格保密状态。二十世纪初期,我国宝钢、中科院上海硅酸盐研究所等也针对侧封板的应用背景逐步开展了 h-BN 复合陶瓷的研究,哈工大特种陶瓷研究所采用反应热压烧结工艺代替传统热压工艺,降低了复合陶瓷中的低熔点相含量,提高了 h-BN 复合陶瓷的抗钢水侵蚀性能,并在 1 600 °C 成功制备

出致密度较高的 h-BN 复合陶瓷,初步满足了侧封板的服役环境要求,并已完成工况条件下的试验测试(如图 10)。

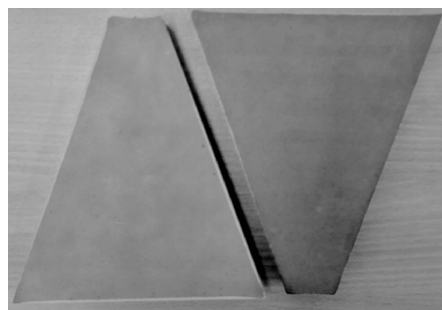


图 10 h-BN 基复合陶瓷侧封板样件

Fig. 10 Side components made by h-BN based composite ceramics

5 结 语

h-BN 作为典型的陶瓷材料,已受到越来越多的重视并在多个领域获得成功应用,今后一段时期内,对于 h-BN 陶瓷及其复合材料的研究将集中在以下几个方面:

(1)通过现有工艺的改进和优化,如新方法、新工艺的开发,烧结助剂的设计以及第二相、晶须、纤维等复合,在改善 h-BN 基复合陶瓷的烧结特性的同时实现显微组织结构的调控和力学、热学、介电等性能的进一步优化,以获得具有理想综合性能的材料;

(2)开发系列化的 h-BN 基复合陶瓷大尺寸、复杂形状构件的成型、烧结、加工方法,实现低成本制备和规模化生产,促进其在更多领域的推广应用;

(3)对 h-BN 基复合陶瓷及构件在高温、热震、烧蚀、侵蚀、溅射、辐射等极端环境及其耦合作用条件下的损伤机理及失效机制进行系统研究,为其在航空航天、化工冶金、能源、电子、环境等方面的推广应用提供进一步理论指导和数据支撑;

(4)开展新型纳米级 h-BN 材料(氮化硼烯、氮化硼纳米管等)的合成、表征及其在强韧化和改性 h-BN 基复合陶瓷以及相关功能领域的应用研究。

参考文献 References

- [1] Haubner R, Wilhelm M, Weissenbacher R, et al. Boron Nitrides—Properties, Synthesis and Applications[J]. *Structure and Bonding*, 2002, 102: 1–45
- [2] Zou Chunrong(邹春荣), Zhang Changrui(张长瑞), Xiao Yongdong(肖永栋), et al. 高性能透波陶瓷纤维的研究现状和展望[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐通报)*, 2013 (02): 274–279.

- [3] Yang Hui(杨辉), Zhang Mingxia(张铭霞), Tang Jie(唐杰), et al. 防热材料用氮化硼纤维的制备及其在空间技术领域中的应用[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2005(04): 62–65.
- [4] Wan Kaiyu(王开宇). *Structure Characterization of Two Boron Nitride Fibers and Preparation by PAS and Properties of $\text{BN}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ Composite Ceramics*(两种 BN 纤维的结构表征及 $\text{BN}_f/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷的 PAS 制备与性能)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [5] Li Duan(李端). *Preparation and Properties of Boron Nitride Fiber Reinforced Wave-Transparent Ceramic Matrix Composites*(氮化硼纤维增强陶瓷基透波复合材料的制备与性能研究)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [6] Li D, Zhang C, Li B, et al. Preparation and Properties of Unidirectional Boron Nitride Fibre Reinforced Boron Nitride Matrix Composites via Precursor Infiltration and Pyrolysis route[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(28): 8 169–8 173.
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Boron_nitride.
- [8] Lipp A, Schwetz K A, Hunold K. Hexagonal Boron Nitride: Fabrication, Properties and Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1989, 5(1): 3–9.
- [9] Jia D, Zhou L, Yang Z, et al. Effect of Preforming Process and Starting Fused SiO_2 Particle Size on Microstructure and Mechanical Properties of Pressurelessly Sintered BN_p/SiO_2 Ceramic Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(10): 3 552–3 560.
- [10] Duan X, Wang M, Jia D, et al. Anisotropic Mechanical Properties and Fracture Mechanisms of Textured h-BN Composite Ceramics[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2014, 607: 38–43.
- [11] Duan X, Jia D, Wu Z, et al. Effect of Sintering Pressure on the Texture of Hot-Press Sintered Hexagonal Boron Nitride Composite Ceramics[J]. *Scripta Mater*, 2013, 68(2): 104–107.
- [12] Ye Naiqing(叶乃清), Zeng Zhaoqiang(曾照强), Hu Xiaoping(胡晓清), et al. BN 基复合陶瓷致密化的主要障碍[J]. *Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷), 1998(01): 7–10, 22.
- [13] Trice R W, Halloran J W. Investigation of the Physical and Mechanical Properties of Hot-Pressed Boron Nitride/Oxide Ceramic Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(9): 2 563–2 565.
- [14] Ertug B, Boyraz T, Addemir O. Microstructural Aspects of the Hot-Pressed Hexagonal Boron Nitride Ceramics with Limited Content of Boron Oxide[J]. *Materials Science Forum*, 2007, 554: 197–200.
- [15] Xu Y, Ma T, Wang X, et al. High Temperature Oxidation Resistance of Hot-Pressed h-BN/ ZrO_2 Composites[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7 PART B): 11 171–11 176.
- [16] Duan Xiaoming(段小明), Jia Dechang(贾德昌), Yang Yi(杨易), et al. ZrO_2 含量对 $\text{ZrO}_2(3\text{Y})/\text{BN}-\text{SiO}_2$ 复合材料的力学及抗热震性能的影响[J]. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺), 2011, 19(S1): 42–45.
- [17] Wang T, Jin 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*, 2014, 114(5): 273–276.
- [18] Zhang Tianwen(张天文), Zhang Ning(张宁), Liu Huan(刘欢), et al. 无压烧结制备氮化硼复合陶瓷的研究进展[J]. *Materials Review*(材料导报), 2014(17): 141–144.
- [19] Lei Yucheng(雷玉成), Bao Xudong(包旭东), Liu Jun(刘军), et al. 液相烧结六方氮化硼陶瓷[J]. *Journal of Jiangsu University(Nature Science Edition)*(江苏大学学报(自然科学版)), 2005(04): 357–360.
- [20] Lei Yucheng(雷玉成), Bao Xudong(包旭东), Liu Jun(刘军), et al. 六方氮化硼无压烧结研究[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*(兵器材料科学与工程), 2005(04): 20–23.
- [21] Zhang G J, Yang J F, Ando M, et al. Nonoxide – Boron Nitride Composites: In Situ Synthesis, Microstructure and Properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(14): 2 551–2 554.
- [22] Zhang G J, Ohji T, Kanzaki S. Reaction Synthesized Boron Nitride-Containing Composites (BNCC) [J]. *Key Engineering Materials*, 2007(280–283): 1 385–1 390.
- [23] Zhang G J, Kita H, Kondo N, et al. Reactive Hot-Pressed Alumina-Boron Nitride Composites with Y_2O_3 Sintering Additive[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(8): 2 246–2 248.
- [24] Zhai Fengrui(翟凤瑞), Yi Zhongzhou(易中周), Xu Ruomeng(徐若梦), et al. 烧结温度对 $\text{BN}-\text{ZrB}_2-\text{ZrO}_2$ 复相陶瓷结构与性能的影响[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报), 2014(12): 1 491–1 495.
- [25] Wu W W, Estili M, Nishimura T, et al. Machinable $\text{ZrB}_2-\text{SiC}-\text{BN}$ Composites Fabricated by Reactive Spark Plasma Sintering[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 582: 41–46.
- [26] Wang Yujin(王玉金), Cui Lei(崔磊), Jia Dechang(贾德昌), et al. 反应热压烧结 $\text{BN}-\text{ZrB}_2-\text{ZrO}_2$ 复合材料的显微组织与力学性能[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2009(S2): 470–474.
- [27] Kuftyrev R Y, Belyakov A V, Kuznetsova I G. Preparation Methods for Composite Ceramic Materials Based on $\text{AlN}-\text{BN}$ (Review) [J]. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2013, 54(2): 141–148.
- [28] Wang Y C, Fu Z Y, Wang W M, et al. Temperature Field Distribution in Spark Plasma Sintering of BN[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2002, 17(2): 19–21.
- [29] Wei Zanding(魏鎔钉). *Study on Properties of Spark Plasma Sintered $\text{AlN}/\text{nano-BN}$ Composites Ceramics*($\text{AlN}/\text{nano-BN}$ 复相陶瓷的 SPS 制备与性能研究)[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.

- [30] Jia Tiekun(贾铁昆), Wang Weimin(王为民). 原位反应合成 AlN-BN 复合材料的工艺研究[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学学报), 2006(01): 1-3.
- [31] Zhang G J, Ando M, Ohji T, et al. High-Performance Boron Nitride-Containing Composites by Reaction Synthesis for the Applications in the Steel Industry[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(2): 162-171.
- [32] Eichler J, Uibel K, Lesniak C. Boron Nitride (BN) and Boron Nitride Composites for Applications under Extreme Conditions[J]. *Advances in Science and Technology*, 2011, 65: 61-69.
- [33] Eichler J, Lesniak C. Boron Nitride (BN) and BN Composites for High-Temperature Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(5): 1 105-1 109.
- [34] Wen G, Wu G L, Lei T Q, et al. Co-Enhanced SiO₂-BN Ceramics for High-Temperature Dielectric Applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(12): 1 923-1 928.
- [35] Zhang Z, Teng L, Li W. Mechanical Properties and Microstructures of Hot-Pressed MgAlON-BN Composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(1): 319-326.
- [36] Zhang G J, Yang J F, Ando M, et al. Mullite-Boron Nitride Composite with High Strength and Low Elasticity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(2): 296-298.
- [37] Cai D, Yang Z, Duan X, et al. A Novel BN-MAS System Composite Ceramics with Greatly Improved Mechanical Properties Prepared by Low Temperature Hot-Pressing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 633(1): 194-199.
- [38] Yan Yan(严妍). *The Influence of SiO₂ and AlN on the Properties of BN Matrix Composites*(SiO₂ 及 AlN 对 BN 基复合材料性能的影响)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [39] Tian Zhuo(田卓), Jia Dechang(贾德昌), Duan Xiaoming(段小明), et al. BN 基复合陶瓷高温力学性能[J]. *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺), 2014(01): 1-6.
- [40] Tian Zhuo(田卓), Duan Xiaoming(段小明), Yang Zhihua(杨治华), et al. AlN 添加量对 BN 基复合陶瓷热学性能与抗热震性的影响[J]. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报), 2014(05): 503-508.
- [41] Yang Gangbin(杨刚宾), Zhang Zhanying(张战营), Qiao Guan-jun(乔冠军), et al. 纳米 BN 复合 SiC 材料的抗热震性研究[J]. *China's Refractories*(耐火材料), 2008(01): 44-46, 50.
- [42] Yu Jijun(俞继军), Jiang Guiqing(姜贵庆), Li Zhongping(李仲平). 烧蚀条件下氮化硼材料表面的产物分析[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2008(04): 18-21.
- [43] Li Zhongping(李仲平). 热透波机理及热透波材料进展与展望[J]. *Materials China*(中国材料进展), 2013(04): 193-202, 242.
- [44] Tian Z, Duan X, Yang Z, et al. Ablation Mechanism and Properties of In-Situ SiAlON Reinforced BN-SiO₂ Ceramic Composite under an Oxyacetylene Torch Environment[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7 PART B): 11 149-11 155.
- [45] Li Jingang(李金刚), Cao Maosheng(曹茂盛), Zhang Yong(张永), et al. 国外透波材料高温电性能研究进展[J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2005(02): 59-62.
- [46] Yan Liansheng(闫联生), Li Hejun(李贺军), Cui Hong(崔红). 高温陶瓷透波材料研究进展[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2004(02): 14-16.
- [47] Sun Yingbao(孙银宝), Zhang Yumin(张宇民), Han Jiecai(韩杰才). 耐高温透波材料及其性能研究进展[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2008(03): 11-14.
- [48] Chen Xiaolin(陈小林). *Study on the Dielectric Properties of h-BN Ceramic for Wave Transmission at High Temperature*(高温透波介质 h-BN 陶瓷介电性能建模研究)[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2007.
- [49] Steinborn C, Herrmann M, Keitel U, et al. Correlation between Microstructure and Electrical Resistivity of Hexagonal Boron Nitride Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(6): 1 225-1 235.
- [50] Zeng Zhao-huan(曾昭焕). 氮化硼的高温介电性能[J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 1993(02): 17-21.
- [51] Zhang T, Wu M, Zhang S, et al. High Temperature Dielectric Loss of h-BN at X Band and Its Dependence on the Electron Structure, Defects and Impurities[J]. *Solid State Science*, 2010, 12(9): 1 599-1 602.
- [52] Zhen Qiang(甄强), Ding Weizhong(丁伟中), Li Wenchao(李文超). O'-Sialon-BN 复合材料在钢液中的侵蚀机理[J]. *Chinese Journal of Material Research*(材料研究学报), 2001(05): 571-576.
- [53] Bao Hong(包宏), Zhen Qiang(甄强), Li Wenchao(李文超). O'-Sialon/BN 和 O'-Sialon/ZrO₂ 复合材料抗熔融金属和保护渣侵蚀[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学学报), 2001(04): 311-315.
- [54] Hu Yougen(胡友根). 钢水连续测温用 BN-AlN-TiB₂ 复合陶瓷热电偶保护管[J]. *Journal of Nanchang University(Engineering & Technology Edition)*(南昌大学学报(工科版)), 2001(01): 14-17.
- [55] Amadeh A, Heshmati-Manesh S, Labbe J C, et al. Wettability and Corrosion of TiN, TiN-BN and TiN-AlN by Liquid Steel[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21(3): 277-282.
- [56] Chen L, Wang Y, Rao J, et al. Influence of ZrO₂ Content on the Performances of BN-ZrO₂-SiC Composites for Application in the Steel Industry[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(1): 184-191.
- [57] Chen L, Wang Y, Yao M, et al. Corrosion Kinetics and Corrosion Mechanisms of BN-ZrO₂-SiC Composites in Molten Steel[J]. *Corrosion Science*, 2014(89): 93-100.
- [58] Xue J X, Liu J X, Xie B H, et al. Pressure-Induced Preferential Grain Growth, Texture Development and Anisotropic Properties of

- Hot Pressed Hexagonal Boron Nitride Ceramics[J]. *Scripta Mater*, 2011, 65(11): 966–969.
- [59] Ni D W, Zhang G J, Kan Y M, *et al.* Textured h-BN Ceramics Prepared by Slip Casting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(5): 1 397–1 404.
- [60] Duan X, Ding Y, Jia D, *et al.* Ion Sputtering Erosion Mechanisms of h-BN Composite Ceramics with Textured Microstructures[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 613: 1–7.
- [61] Song Maili(宋麦丽), Fu Likun(傅利坤). 高性能耐高温陶瓷透波材料的研究进展[J]. *Materials Review*(材料导报), 2012(S1): 226–229.
- [62] Li Duan(李端), Zhang Changrui(张长瑞), Libin(李斌), *et al.* 氮化硼透波材料的研究进展与展望[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2010(05): 1072–1078, 1085.
- [63] Zhang Weiru(张伟儒), Wang Chonghai(王重海), Liu Jian(刘建), *et al.* 高性能透波 Si_3N_4 -BN 基陶瓷复合材料的研究[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), 2003(03): 3–6.
- [64] Zhou Y, Duan X, Jia D, *et al.* Mechanical Properties and Plasma Erosion Resistance of ZrO_{2p} (3Y)/BN- SiO_2 Ceramic Composites under Different Sintering Temperature, IOP Conference Series [J]. *Materials Science and Engineering*, 2011(18): 202 003
- [65] Duan X M, Jia D C, Zhou Y, *et al.* Mechanical Properties and Plasma Erosion Resistance of $\text{BN}_p/\text{Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 Composite Ceramics[J]. *Journal of Central South University*, 2013, 20(6): 1 462–1 468.
- [66] Duan X, Jia D, Meng Q, *et al.* Study on the Plasma Erosion Resistance of ZrO_{2p} (3Y)/BN- SiO_2 Composite Ceramics[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 46: 130–134.
- [67] Di Hongshuang(邸洪双). 薄带连铸技术发展现状与展望[J]. *Henan Metallurgy*(河南冶金), 2005(01): 3–7, 47.
- [68] Liu Pengju(刘鹏举), Zhao Binyuan(赵斌元), Tian Shouxin(田守信), *et al.* 薄带连铸侧封技术的研究现状及发展趋势[J]. *China's Refractories*(耐火材料), 2008(04): 294–298.
- [69] Zhang Jieyu(张捷宇), Zhao Shunli(赵顺利), Fan Junfei(樊俊飞), *et al.* 双辊薄带连铸侧封板热应力模拟及试验研究[J]. *Journal of Baotou University of Iron and Steel Technology*(包头钢铁学院学报), 2006(02): 116–118.
- [70] Li Fuqin(李福琴). 双辊薄带连铸机的侧封[J]. *Shanghai Steel & Iron Research*(上海钢研), 1987(04): 41–49.

(编辑 惠 琼)