

BN 对 AlN 耐火材料烧结性能及抗钛熔体侵蚀性能的影响

张生庭¹, 张卫文¹, 李 宁², 赵 超², 王 智¹

(1. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641)

(2. 华中科技大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要: 以新型耐火材料 AlN 为基体, 添加不同含量的高活性 h-BN 及烧结助剂 Y_2O_3 , 在 1850 °C 保温 4 h 下无压烧结制备出无氧、易加工的 AlN/BN 耐火复合陶瓷, 分析了该复合陶瓷的显微组织, 研究了其与 TiAl 熔体的界面润湿规律及界面反应。结果表明, BN 颗粒的加入可以有效填充 AlN 颗粒间隙, 促进复合陶瓷的烧结致密化, 当添加质量分数 5% BN 颗粒时, 复合陶瓷致密度达到最高, 为 89.24%。复合陶瓷的组织由 AlN、BN 及钇铝酸盐 $Y_4Al_2O_9$ 组成, 其中 $Y_4Al_2O_9$ 主要分布在 AlN 颗粒界面处。BN 颗粒可以降低复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面润湿性, 其中含 5% BN 的复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面润湿角约为 136°, 表明二者润湿较差, 复合陶瓷表现出良好的化学惰性。界面反应实验发现复合陶瓷具有良好的抗 TiAl 熔体侵蚀性能, 其与 TiAl 熔体的界面平整清晰, 界面层厚度为 9.5 μm , 未发生明显元素扩散, 表明了 AlN/BN 复合陶瓷是一种极具潜力的钛合金熔炼用耐火材料。

关键词: 氮化铝; 六方氮化硼; 耐火复合陶瓷; 界面润湿角; 界面反应

中图分类号: TU54⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2919-07

钛及钛合金具有质量轻、强度高、韧性好、耐腐蚀性优异等优点, 广泛应用于航空航天、汽车工业、生物医用部件、海洋工程等领域^[1-2]。然而钛及钛合金高温化学活性高, 熔融态下易与熔炼用坩埚、铸造用型壳等耐火材料发生化学反应, 造成合金污染^[3]。开发新型熔炼和铸造用耐火材料, 获得兼具抗冲击、耐腐蚀、高温化学惰性的坩埚或型壳, 是实现钛合金高品质、低成本制造的关键技术之一。

目前国内外研究学者对钛合金熔炼用耐火材料展开了大量研究, 主要包括: Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等氧化物坩埚^[4-8]; $CaZrO_3$ 、 $BaZrO_3$ 等钙钛矿系陶瓷^[9-10]; AlN、BN、石墨等非氧化物耐火材料^[11-14]。研究表明, 几乎所有的氧化物陶瓷都与钛熔体发生反应, Y_2O_3 是其中相对较好的耐火材料, 但其抗热震性差, 易使合金产生 Y_2O_3 颗粒夹杂, 且价格昂贵^[7]; $BaZrO_3$ 等钙钛矿结构材料, 耐腐蚀性优异, 但在钛熔体长时间的冲刷作用下会被浸渗、溶解, 造成铸锭污染^[9]; 氮化物材料耐高温、抗热冲击, 兼具高温化学惰性, 是目前熔炼用最具潜力的耐火材料之一。Kartavykh 等^[11]研究表明, AlN 坩埚熔炼钛合金表现出良好的性

能, 二者相互作用层厚度很小, 钛合金铸件无污染, 铸锭组织均匀。AlN 坩埚的瓶颈问题是成本高、难以烧结致密、难以加工、大规格坩埚制备困难; 而 BN 耐火度高、耐腐蚀性好, 同时质地柔软、易机加工。因此, 结合 AlN 和 BN 材料的优点, 有望制备出组织致密、易加工、耐腐蚀的陶瓷材料^[15]。

国内外研究学者在原有单体耐火材料的基础上, 通过掺杂改性、表面涂层等手段, 开发了一系列复合耐火材料, 主要复合添加剂为吉布斯自由能低的 $BaZrO_3$ 、 CaO 、 Y_2O_3 ^[16-20], 如张胤等^[17]以 $BaZrO_3$ 、 Y_2O_3 复合粉末为原料, 通过粉末冶金工艺制备得到 $BaZrO_3/Y_2O_3$ 复合坩埚, 基于该坩埚制备 TiAl 锭的氧质量分数为 0.09%, 符合工业化 TiAl 铸锭的氧含量要求; Gomes 等^[18]采用 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 多层耐火坩埚, 浇铸在不同熔模铸壳内制备出 TiAl 合金铸件, 发现该复合型壳抗热震性及力学性能良好, 具有较好的耐钛熔体腐蚀性能; 魏超等^[20]以 EC95 (质量分数 95% Al_2O_3) 为基体材料, 以 $BaZrO_3$ 为表面层材料, 通过蜡模成型法制备出 $BaZrO_3$ 基复合型壳, 研究发现该复合型壳与钛合金熔体没有明

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家重点研发计划 (2020YFB2008300, 2020YFB2008301, 2020YFB2008305); 广东省自然科学基金 (2020A1515011242); 广东省国际科技合作领域粤港澳大湾区国际科技创新中心建设基金 (2021A0505050002); 高端外国专家引进计划 (G2021163004L)

作者简介: 张生庭, 男, 1997 年生, 硕士生, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641, E-mail: 2960293189@qq.com

显的反应层, 仅伴有极少的元素向金属内部渗透。上述研究证明, Y_2O_3 、 $BaZrO_3$ 等材料性能优异, 可与普通耐火材料复合或用于涂层原料来制备复合坩埚, 但其对合金带来的氧污染以及本身的抗热震性较差等问题仍未解决。采用氮化物基复合陶瓷制备耐火材料, 可以从根本上解决钛合金的氧污染问题^[5,11], 但这方面的研究报道较少。

基于氮化铝的高强度、优异耐蚀性及抗热震性和氮化硼的自润滑、高耐热性及易加工性, 采用粉末冶金工艺制备出无氧、易加工、耐腐蚀的新型氮化铝基复合耐火材料。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)等手段, 研究了氮化铝基复合耐火材料与钛铝合金的界面反应, 揭示其耐腐蚀机理, 为制备高品质钛合金提供参考。

1 实验

实验以高纯 AlN 粉末为基体, 选用 h-BN 粉末(粒度约 1.5 μm)作为复合活性剂、 Y_2O_3 粉末(粒度约 4.5 μm)作为烧结助剂、PVB(聚乙烯醇缩丁醛树脂)无水乙醇溶液作为有机粘结剂, 通过粉末冶金方法制备 AlN/BN 复合耐火材料, 其化学成分如表 1 所示。其中, 基体 AlN 粉末颗粒的粒径分布如图 1 所示, 其粒径 D_{50} 为 5.1 μm ; 烧结助剂 Y_2O_3 的作用是与 AlN 颗粒表面的氧化铝发生反应, 生成低熔点的晶间液相钇铝酸盐, 在促进烧结致密的同时, 降低 AlN 晶格的氧含量^[21]; 复合添加剂 h-BN 粉末具有类石墨层状结构, 它可通过微裂纹化或裂纹-晶粒交互作用, 对材料起到增韧作用, 使材料易于加工, 但材料的强度随 BN 含量的增加而降低^[22]。本研究 BN 复合质量分数为 0%~20%, 熔炼用钛合金采用纯度为 99.9% 的 TiAl 合金 (Ti-49Al, at%)。

基于粉末冶金方法, 经过配料、混料、成型、烧结四大工艺, 制备不同 BN 含量的 AlN/BN 复合耐火陶瓷。其中, 混料工艺: 混料机 8 h 混匀、真空干燥箱 4 h 干燥; 成型工艺: 采用四柱框架式油压机在 200 MPa/ 2 min 条件下将混合粉体压制成 $\Phi 30\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的陶瓷片; 烧结工艺: 在马弗炉中对陶瓷片进行 600 $^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 排胶处理, 除净生坯片内的有机粘结剂, 采用型号为 HP-12 $\times 12 \times 12$ (美国 Centorr Vacuum Industries) 的热压炉在氮气环境下进行烧结, 烧结温度 1850 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 4 h, 烧结曲线如图 2 所示。采用水冷铜坩埚真空电弧熔炼炉制备得到熔炼用 Ti-49Al(at%)母合金, 制成尺寸为 $\Phi 10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的圆柱状 TiAl 锭备用。

表 1 AlN/BN 复合陶瓷成分设计

Table 1 Composition design of AlN/BN composite ceramics

(w/%)			
BN	Y_2O_3	PVB	AlN
0~20	5	2	Bal.

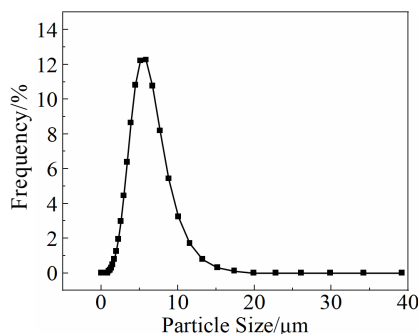


图 1 AlN 基体颗粒的粒径分布

Fig.1 Particle size distribution of AlN matrix particles

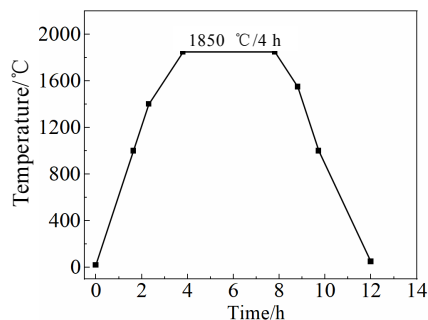


图 2 AlN/BN 复合陶瓷烧结工艺曲线

Fig.2 Sintering process curve of AlN/BN composite ceramics

界面反应实验在真空熔炼炉中进行。将圆柱状 TiAl 锭置于复合陶瓷片上, 一起放入真空熔炼炉中; 炉膛抽高真空后, 采用高纯氩气洗气两次; 在流动氩气保护下, 加热至钛铝锭熔化, 熔炼温度为 1600 $^{\circ}\text{C}$, 保温 30 min; 随后, 熔体在陶瓷片上随炉冷却, 取出后对样品做进一步的表征分析。

采用阿基米德排水法测试复合陶瓷的烧结致密度; 采用 XPert Pro 型 X 射线衍射仪分析复合陶瓷的物相组成; 采用 NOVA NANOSEM 430 扫描电镜及其配备的能谱仪(EDS)观察分析复合陶瓷的微观形貌、复合陶瓷与钛合金的界面形貌及元素分布; 通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP)测试合金中耐火陶瓷组成元素的含量; 基于感应熔化落滴法, 通过熔体落滴装置, 利用高速摄像机观察钛铝熔体-复合陶瓷体系的界面润湿角变化; 基于 $AA = VV$, 即第二相的体积分数(VV)等于其面积分数(AA), 利用 Image-Pro

Plus 6.0 图像分析软件进行第二相（晶间相、孔洞等）定量分析。

2 结果与讨论

2.1 BN 添加量对 AlN/BN 复合陶瓷致密度及显微组织的影响

AlN 强度高、硬度大、自扩散系数小, 导致固相烧结比较困难。通过添加稀土金属氧化物或碱金属氧化物等烧结助剂来形成晶间液相, 可以降低 AlN 的烧结温度, 促进烧结致密化^[23]。AlN 陶瓷烧结常用的烧结助剂有 Y_2O_3 、CaO; CaO 易水解, 保存困难; Y_2O_3 稳定性好, 耐钛熔体腐蚀性优异。因此, 选用 Y_2O_3 作为复合陶瓷的烧结助剂。通过高温常压烧结, 研究 BN 添加量对 AlN/BN 复合陶瓷的致密度、物相组成及显微组织的影响。

图 3a 为不同 BN 含量的 AlN/BN 复合陶瓷的致密度。由图可知, 添加 BN 可以有效提高无压烧结 AlN 陶瓷的致密度, 但添加质量分数超过 10% 后, 复合陶瓷的致密度呈明显下降趋势。其中, 添加 5% BN 的复合陶瓷致密度最高, 为 89.24%; 而未添加 BN 的陶瓷致密度较低, 只有 81.25%。图 3b 为不同 BN 含量的 AlN/BN 复合陶瓷的 XRD 图谱。由图可见, 添加 BN 并未改变 AlN 基体的原有物相结构, 所有添加 BN 的陶瓷试样均只包含 AlN、h-BN 和钇铝酸盐($Y_4Al_2O_9$)晶间相 3 种物相, 且衍射峰尖锐, 说明这 3 种物相的结晶性较好; 同时, 随着 BN 添加量的增加, h-BN 主衍射峰的峰强随之增加, 但峰宽未发生明显变化。钇铝酸盐($Y_4Al_2O_9$)是一种晶间液相, 其主要产生原理为^[21]: $2Y_2O_3 + Al_2O_3 = Y_4Al_2O_9$, 即烧结助剂 Y_2O_3 与基体 AlN 表面的 Al_2O_3 及其他杂质发生反应, 生成的一种分布在 AlN 晶界的低熔点钇铝酸盐液相, 润湿 AlN 颗粒, 在降低烧结温度、促进烧结致密的同时起到降低 AlN 氧含量、净化 AlN 晶格的作用。

图 4 为不同 BN 含量的 AlN/BN 复合陶瓷断面 SEM 照片。由图 4 可明显看到, 未添加 BN 的陶瓷组织疏松, 孔洞较大且呈连续带状分布, 孔隙率约为 12%; 添加 BN 的复合陶瓷组织均匀, 未观察到连续的孔洞存在, 高活性微细 BN 有效填充于 AlN 颗粒间隙, 提高了陶瓷致密度。同时发现, 当 BN 添加量过多(>10%)时, 基体组织上观察到 BN 团聚现象(图 4 黄色虚线区域), 且随着 BN 含量的增加, BN 团聚数量增多, 单个团聚面积减小, 这是因为 BN 颗粒细小、质地柔软, 当其含量较多时, 不易分散而出现团聚现象。BN 团聚块分隔了 AlN 基体, 导致 AlN 基体断续、

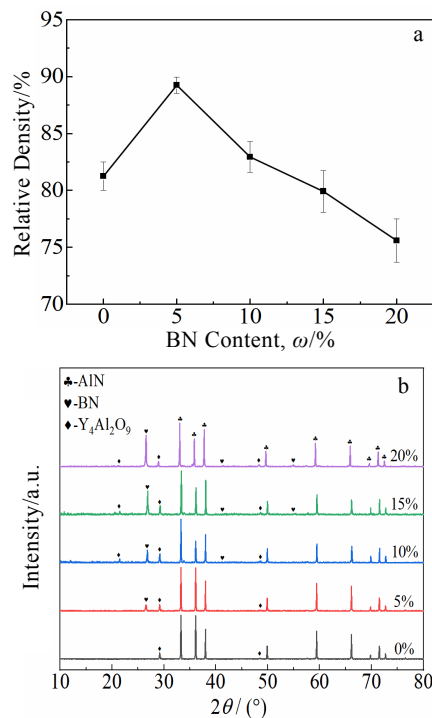


图3 不同 BN 含量的 AlN/BN 复合陶瓷的烧结致密度和 XRD 图谱

Fig.3 Sintering relative density (a) and XRD patterns (b) of AlN/BN composite ceramics with different BN contents

不均匀、间隙较多, 从而大大降低了复合陶瓷的致密度。由图 4b 可知, 添加 5% BN 的复合陶瓷组织均匀、颗粒完整清晰、孔隙较少(孔隙率约 5%), 钇铝酸盐($Y_4Al_2O_9$)液相分布于 AlN 晶界, 促进了 AlN 颗粒间的结合。在图 4 中, 部分颜色较暗的空位是陶瓷颗粒断裂后留下的空穴, 并非孔洞。利用 Image-Pro Plus 6.0 图像分析软件对 AlN/BN 复合陶瓷组织中的孔洞进行定量统计, 结果如图 4f 所示。可以看到, 复合陶瓷组织中的孔洞量随 BN 添加量的增加先降低后增加, 反之, 复合陶瓷致密度随 BN 添加量的增加先增加后降低, 与图 3a 所示规律一致。

2.2 AlN/BN 复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面润湿

界面润湿角 θ 的大小可以反映熔体与耐火陶瓷的相互润湿与渗透的难易程度^[24]。当润湿角 $\theta < 90^\circ$ 时, 存在毛细力作用, 熔体与陶瓷间润湿效果明显, 熔体自发渗入陶瓷; 当润湿角 $\theta > 90^\circ$ 时, 熔体与陶瓷间润湿不明显, 熔体需借助外力才能渗入陶瓷^[25]。润湿角 θ 越大, 熔体与陶瓷间的反应扩散越不易发生。耐火陶瓷与钛熔体间的界面润湿角度大, 二者润湿性差, 是其作为钛合金熔炼用耐火材料的前提条件。

图 5 为不同 BN 含量的复合陶瓷与 TiAl 合金熔体的界面润湿形貌随熔体保温时间的变化, 图中角度标注为左、右界面润湿角, 分析时取其平均值。观察润湿形貌发现, 未添加 BN(AlN-0(BN))时, TiAl 熔体在 AlN 陶瓷上经历了从方形状、倒锥状、椭球状到扁椭球状的形态转变, 润湿角随熔体形态变化不断降低; 但添加 5% BN(AlN-5(BN))的复合陶瓷, TiAl 熔体仅经历了从方形状、倒锥状到椭球状的形态转变, 未出现扁椭球状形态, 润湿角降低幅度远低于 AlN 陶瓷;

同时发现, 当保温时间为 150 s 时, 由于表面张力作用, TiAl 熔体在复合陶瓷表面发生了较强的收缩, 对复合陶瓷基本不润湿, 二者的界面反应程度低, 反映出复合陶瓷具有良好的耐熔体腐蚀性能。由图可知, 添加 5% BN 的复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面平衡润湿角约为 136° , 大于未添加 BN 的 AlN 陶瓷与 TiAl 熔体的界面平衡润湿角(约 107°)。TiAl 熔体与复合陶瓷的界面平整干净, 未出现凹陷、坍塌等不良现象, 表明 AlN/BN 复合陶瓷具有较高的强度和反应惰性。

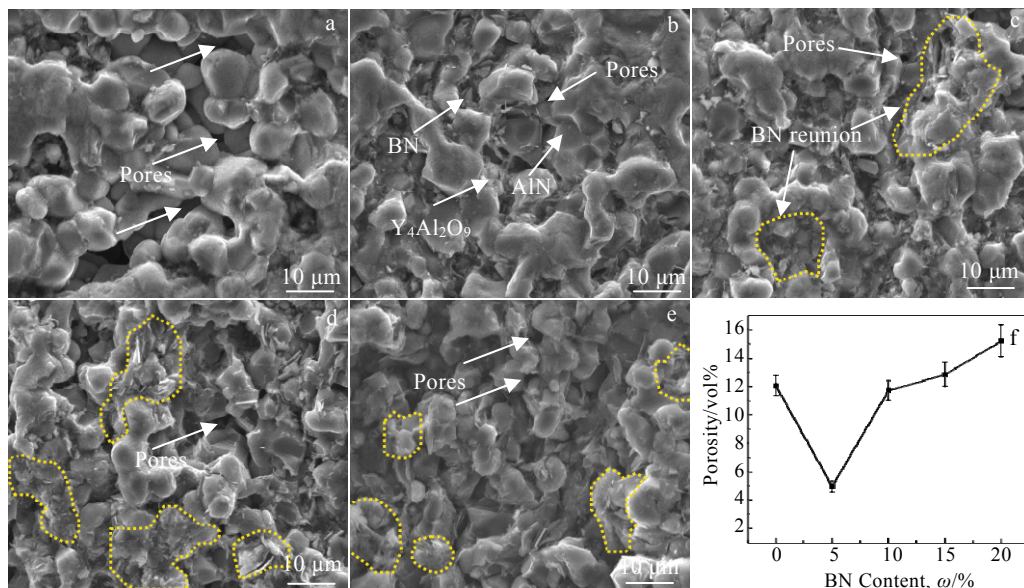


图 4 不同 BN 含量的 AlN/BN 复合陶瓷的显微形貌及孔隙率

Fig.4 Morphologies (a-e) and porosity (f) of AlN/BN composite ceramics with different BN contents: (a) 0% BN, (b) 5% BN, (c) 10% BN, (d) 15% BN, and (e) 20% BN

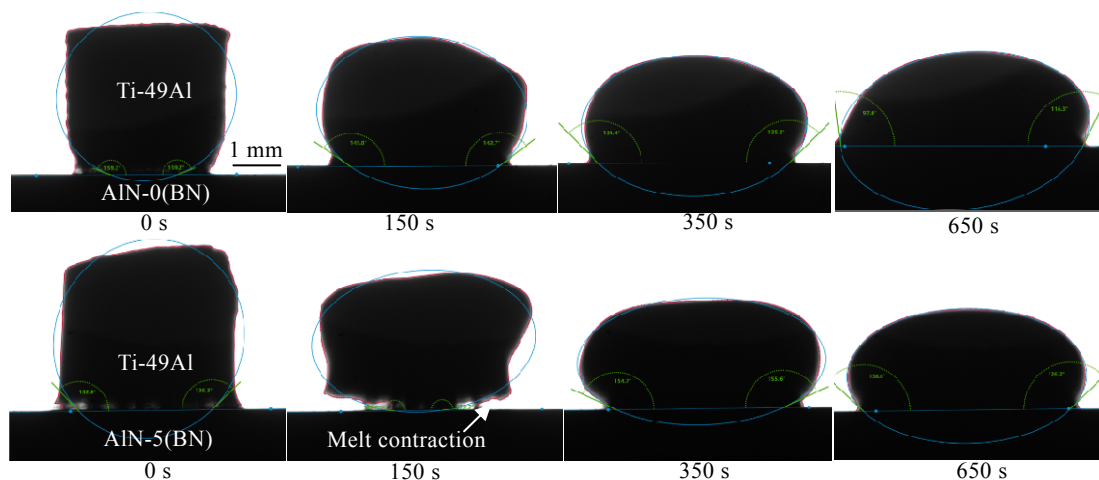


图 5 复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面润湿形貌随熔体保温时间的变化

Fig.5 Wetting morphology variation of the interface between composite ceramics and TiAl melt with the melt holding time

图6所示为不同BN含量的复合陶瓷与TiAl合金熔体的界面润湿角随熔体保温时间的变化。一般情况下,熔体与陶瓷耐火材料的界面润湿反应可分为非反应性润湿(物理润湿)、反应性润湿(化学润湿)、平衡态(稳态)3个阶段^[26]。由图6可知,在初期的非反应性润湿阶段,由于钛熔体对陶瓷表面微纳结构十分敏感,陶瓷-合金的界面润湿角波动较大,但均大于90°,TiAl熔体对复合陶瓷不润湿。这说明,通过对耐火陶瓷进行适当的表面处理,可以改善初期阶段钛熔体对耐火陶瓷的物理润湿性,有效阻止钛熔体向耐火陶瓷发生物理渗透。在中期的反应性润湿阶段,发现复合陶瓷与TiAl熔体的润湿角均不断下降。这是因为随着反应的进行,TiAl熔体在陶瓷表面以球冠形进行铺展,与复合陶瓷发生特定的吸附、化学反应^[4],特别是高活性的钛元素在界面处富集,与陶瓷材料发生化学反应,改变了界面原有结构,从而改变了其与复合陶瓷的润湿性。在后期阶段,复合陶瓷与TiAl熔体间的物理润湿、化学润湿及化学反应均达到平衡,润湿角渐趋稳定。添加5%BN的AlN/BN复合陶瓷最终以约136°的润湿角达到稳态,表现出更好的耐钛熔体侵蚀性能。

2.3 AlN/BN 复合陶瓷与 TiAl 熔体的界面反应

将界面反应实验得到的复合陶瓷-TiAl合金样品沿纵截面切开,对其进行镶样处理,通过扫描电镜观察分析复合陶瓷-TiAl合金的界面形貌及元素分布。图7所示为AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金的界面形貌及EDS线扫描。由图可知,AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金的界面平整干净、界线清晰,Ti、Al、N主要元素含量在界面处陡变,复合陶瓷组成元素N、B、Y未明显向合金侧扩散,界面反应层宽度约9.5 μm。图8为AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金熔体的界面元素分布EDS面扫描结果。结果同样表明,AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金的界面平整清晰,Ti、Al、N等主要元

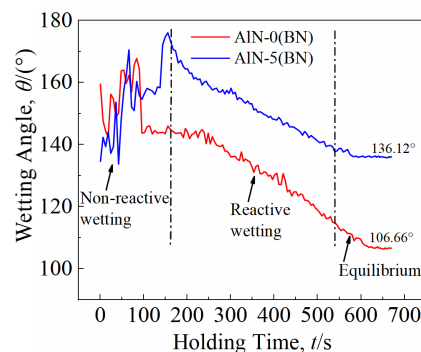


图6 复合陶瓷与TiAl熔体的界面润湿角随熔体保温时间的变化

Fig.6 Wetting angle variation of the interface between composite ceramics and TiAl melt with the melt holding time

素含量在界面两侧梯度对比鲜明,无明显的元素扩散。合金侧可观察到少量的Y元素分布,说明合金产生了微量的钇铝颗粒夹杂。传统的Al₂O₃、ZrO₂、CaO等氧化物耐火材料与钛合金的反应层宽度70~300 μm^[5],界面反应程度较大,耐火陶瓷往往被熔体侵蚀并缓慢溶解,对钛合金的污染较重。而AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金的界面反应层宽度在10 μm以内,相比之下,对钛合金的污染程度更低,表现出更好的抗钛熔体侵蚀性能。

图9为AlN/BN复合陶瓷与TiAl合金熔体的界面层BSE像,表2为图9中对应位置的EDS点分析。结果表明,AlN/BN复合陶瓷在熔炼TiAl合金后组织完好无损,颗粒之间结合紧密,未被熔体侵蚀,AlN、BN、钇铝化合物等颗粒清晰可辨。高活性Ti元素在界面附近富集,与复合陶瓷组成元素N、B等发生反应,生成了钛的氮化物及硼化物TiN、TiAlB₂,如图9中位置点2、3所示。TiAlB₂及TiN均属于强硬相,在界面处聚集长大形成坚固的薄层,有效阻挡了Ti元素

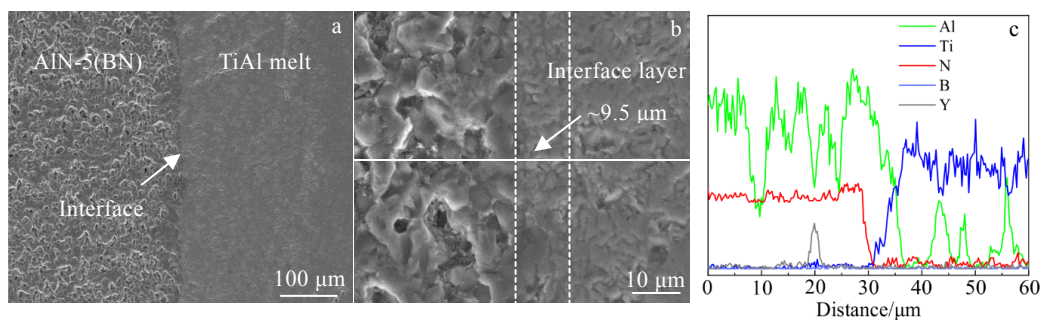


图7 AlN/BN复合陶瓷与TiAl熔体界面的SEM形貌及EDS线扫描

Fig.7 SEM morphologies of AlN/BN composite ceramic (a-b) and EDS line scanning through the interface layer between AlN/BN and TiAl melt (c)

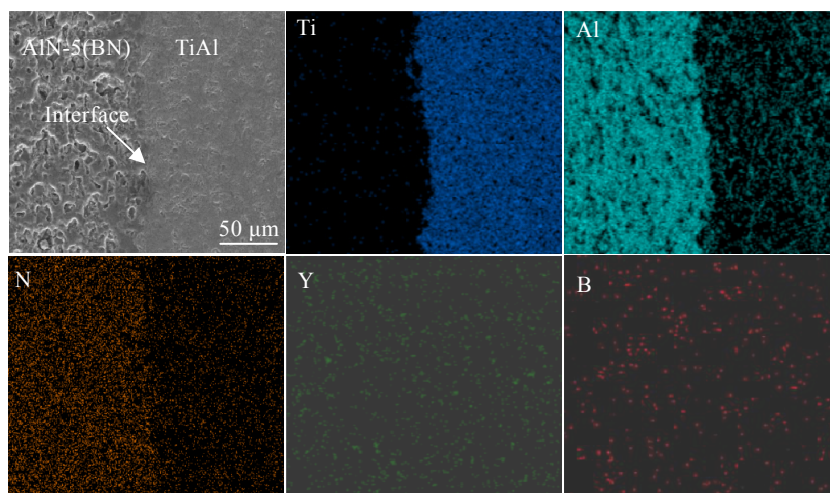


图 8 AlN/BN 复合陶瓷与 TiAl 熔体界面的 SEM 形貌及 EDS 元素面分布

Fig.8 SEM morphology of AlN/BN composite ceramics and EDS element mappings of the interface between AlN/BN and TiAl melt

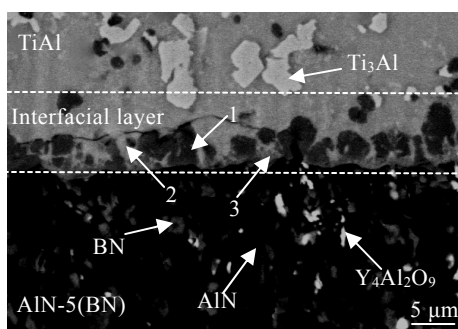


图 9 AlN/BN 复合陶瓷与 TiAl 熔体界面 BSE 像

Fig.9 BSE image of the interface between AlN/BN composite ceramics and TiAl melt

表 2 图 9 中不同位置点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of different points in Fig.9 (at%)

Point	Ti	Al	N	B	O	Possible phase
1	3.73	48.43	44.03	2.12	1.69	AlN
2	47.39	6.11	45.72	0.78	-	TiN
3	21.06	23.73	4.78	49.14	1.29	TiAlB ₂

的侵蚀渗透和陶瓷颗粒的溶解扩散, 这是 AlN/BN 复合陶瓷与 TiAl 合金熔体的界面平整清晰、反应层厚度较小的主要原因。同时发现, 在长时间的熔体作用下, AlN 颗粒仍出现了微量的溶解现象, 在界面区域(Point 1)以及离开界面合金侧 15 μm 范围观察到溶解的 AlN 颗粒。总体而言, AlN/BN 复合耐火陶瓷与钛熔体的界面反应较弱, 主要界面区域的宽度小于 10 μm, 表现出优异的抗钛熔体侵蚀性能。

3 结论

1) 以高强度 AlN 粉末与高活性 BN 粉末为原料、

微细 Y₂O₃ 颗粒为烧结助剂、PVB 无水乙醇溶液为粘结剂, 在 1850 °C 保温 4 h 下无压烧结制备出无氧、易加工的 AlN/BN 复合耐火陶瓷。BN 能有效提高 AlN 的烧结性能, 添加 5% BN 的复合陶瓷表面光滑, 组织致密, 且无明显 BN 团聚。

2) 复合陶瓷与 TiAl 合金熔体的平衡润湿角约为 136°, 大于未添加 BN 的 AlN 陶瓷与 TiAl 合金熔体的平衡润湿角(约 107°), 表明添加 BN 可以显著提升 AlN 耐火材料与 TiAl 熔体的化学惰性和耐熔体腐蚀性能。

3) 将复合陶瓷与 TiAl 合金进行界面反应实验, 发现二者界面平整干净、界线清晰, 界面层宽度为 9.5 μm, 陶瓷组成元素较少向界面一侧 TiAl 合金区域扩散, 表明 AlN/BN 复合陶瓷可以作为钛合金感应熔炼用的潜在耐火材料。

参考文献 References

- [1] Kaur M, Singh K. *Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 102: 844
- [2] Anil Kumar V, Gupta R K, Prasad M *et al. Journal of Materials Research*[J], 2021, 36(3): 689
- [3] Uwanyuze R S, Kanyo J E, Myrick S F *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 865: 158 558
- [4] Zhao Chao(赵超), Wang Ruyuan(王如愿), Pan Kejia(潘科嘉) *et al. Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2022, 67(11): 1155
- [5] Fashu S, Lototskyy M, Davids M W *et al. Materials & Design*[J], 2020, 186: 108 295
- [6] Lin Xiude(林秀德), Xue Xiangyi(薛祥义), Zhong Hong(钟宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料)*

- 料与工程)[J], 2013, 42(8): 1568
- [7] Renjie C, Ming G, Hu Z *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2010, 210(9): 1190
- [8] Liu Hongyu(刘鸿羽), Chai Hao(柴皓), Lou Yanchun(娄延春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 890
- [9] He Jin(贺进), Wei Chao(魏超), Li Mingyang(李明阳) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(6): 1505
- [10] Klotz U E, Legner C, Bulling F *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2019, 103(1): 343
- [11] Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Zollinger J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2009, 116(1): 300
- [12] Zhang Qiang(张蔷), Zhou Xing(周星), Liu Hongbao(刘宏葆) *et al. Journal of Shanghai University, Natural Science Edition*(上海大学学报, 自然科学版)[J], 2008, 14(5): 537
- [13] Kartavykh A V, Tcherdyntsev V V, Zollinger J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2010, 119(3): 347
- [14] Szkliniarz W, Szkliniarz A. *Metals*[J], 2021, 11(4): 669
- [15] Jin H, Wang W, Gao J *et al. Materials Letters*[J], 2006, 60(2): 190
- [16] Yuan C, Cheng X, Holt G S, *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(3): 4129
- [17] Zhang Yin(张胤), Feng Qisheng(冯齐胜), Chen Guangyao(陈光耀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(3): 988
- [18] Gomes F, Puga H, Barbosa J *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(14): 4922
- [19] Li Kai(李凯), Xiong Fuhao(熊富豪), Chen Guangyao(陈光耀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3548
- [20] Wei Chao(魏超), Li Mingyang(李明阳), Chen Guangyao(陈光耀) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2016, 36(4): 390
- [21] Yang P, Wang L, Zhao W *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(6): 8431
- [22] Jin H, Wang W, Gao J *et al. Materials Letters*[J], 2006, 60(2): 190
- [23] Wang Chao(王超), Peng Chaoqun(彭超群), Wang Richu(王日初) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2009, 27(1): 62
- [24] Liu X, Dong H, Lv X *et al. Composite Interfaces*[J], 2018, 25(8): 713
- [25] Wu Liangce(吴良策), Gao Ming(高明), Tang Xiaoxia(唐晓霞) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(11): 1037
- [26] Liu Aihui, Li Bangsheng, Nan Hai *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2008, 37(6): 956

Effect of BN on Sintering Property and Titanium Melt Erosion Resistance of AlN Refractories

Zhang Shengting¹, Zhang Weiwen¹, Li Ning², Zhao Chao², Wang Zhi¹

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: AlN/BN refractory composite ceramics, which is oxygen-free and easy to process, were prepared by pressure-free sintering at 1850 °C for 4 h with a new type of refractory material AlN as the matrix, adding different contents of high-activity h-BN and sintering assistant Y₂O₃. The microstructure of the composite ceramics was analyzed, and the wetting behavior and interfacial reaction between the composite ceramic and TiAl melt were studied. The results show that the addition of BN particles can effectively fill the gap of AlN particles and promote the sintering densification of composite ceramics. When adding 5wt% BN particles, the density of the composite ceramics reaches the highest of 89.24%. The microstructure of the composite ceramics is composed of AlN, BN and yttrium aluminate Y₄Al₂O₉ that is mainly distributed at the interface of AlN particles. The interfacial wettability between the composite ceramics and the TiAl melt is reduced by addition of BN particles. The interfacial wettability angle of the composite ceramic containing 5wt% BN and the TiAl melt is about 136°, indicating that the composite ceramics and TiAl melt are poorly wetted and the composite ceramics exhibit good chemical inertia. The interfacial reaction experiments show that the composite ceramics have good corrosion resistance to TiAl melt. The interface between the composite ceramics and TiAl melt is smooth and clear, the thickness of the interfacial layer is only 9.5 μm, and no obvious element diffusion occurs. It indicates that AlN/BN composite ceramics are a potential refractory for titanium alloy melting.

Key words: aluminum nitride; h-Boron nitride; refractory composite ceramics; interface wetting angle; interface reaction

Corresponding author: Wang Zhi, Ph. D., Professor, National Engineering Research Center of Near-Net-Shape Forming for Metallic Materials, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, E-mail: wangzhi@scut.edu.cn