

# 自蔓延法制备球形 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合等离子喷涂粉末

张博康<sup>1</sup>, 张晓梅<sup>1</sup>, 李江涛<sup>2</sup>, 杨增朝<sup>2</sup>, 宁先进<sup>1</sup>, 王全胜<sup>1</sup>

(1.北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081;

2.中国科学院理化技术研究所, 北京 100190)

**摘要:** **目的** 为提高  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合等离子喷涂粉末的致密度。**方法** 采用  $\text{Zr-B}_4\text{C-Si}$  体系, 使用自蔓延高温合成 (SHS) 技术和感应等离子球化 (IPS) 技术制备了球形  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合粉末, 并对其相结构和微观形貌等进行了表征。**结果** 采用 SHS 技术合成出的多孔  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合陶瓷, 其 SiC 质量分数为 12.10%, 由等轴颗粒构成, 颗粒粒径均  $<5\ \mu\text{m}$ 。经 IPS 处理后, 粉末松装密度由  $1.62\ \text{g/cm}^3$  提高到  $1.88\ \text{g/cm}^3$ , 其中直径  $<25\ \mu\text{m}$  的粉末为球形或椭球形, 直径  $>25\ \mu\text{m}$  的粉末则保留了球化前的不规则形状, 但粉末轮廓变得平滑。粉末中 SiC 质量分数降低为 6.64% (体积分数为 11.89%), 粉末表层 SiC 质量分数降低为 5.63%, 部分 SiC 颗粒重新分布在  $\text{ZrB}_2$  颗粒的间隙处, 并且粉末中出现  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  的共晶或伪共晶组织。**结论** 使用 SHS 技术能够制备出两相分布相对均匀、颗粒细小的  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合陶瓷, 虽然其含有较多孔洞, 但颗粒之间相互接触部位的结合比较紧密。IPS 处理后, 粒径  $<25\ \mu\text{m}$  的  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合粉末的致密度和球形度获得了显著提高, 粉末中 SiC 在 IPS 过程中的部分分解导致其含量未能达到最佳范围。

**关键词:**  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合粉末; 自蔓延高温合成; 感应等离子球化; 致密度; 球形度; 共晶组织

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0104-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.015

## Spherical $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Composite Plasma Spraying Powder by Self-propagating High-temperature Synthesis

ZHANG Bo-kang<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-mei<sup>1</sup>, LI Jiang-tao<sup>2</sup>, YANG Zeng-chao<sup>2</sup>,  
NING Xian-jin<sup>1</sup>, WANG Quan-sheng<sup>1</sup>

(1.School of Material Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2.Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the density of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite plasma spraying powder. Spherical  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite powders were prepared by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and induction plasma spheroidization (IPS) from  $\text{Zr-B}_4\text{C-Si}$  system and the phase structures and micro-morphology were characterized. The porous  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite ceramics synthesized by SHS and with the content of SiC of 12.10% were composed of equiaxed particles with particle size less than  $5\ \mu\text{m}$ . After IPS, the apparent density of the powders increased from  $1.62\ \text{g/cm}^3$  to  $1.88\ \text{g/cm}^3$ . The powders with diameter less than  $25\ \mu\text{m}$  were spherical or ellipsoidal, while the larger ones with diameter more than  $25\ \mu\text{m}$  retained irregular shape be-

收稿日期: 2019-01-08; 修订日期: 2019-03-12

Received: 2019-01-08; Revised: 2019-03-12

作者简介: 张博康 (1993—), 男, 硕士, 主要研究方向为等离子喷涂。

Biography: ZHANG Bo-kang (1993—), Male, Master, Research focus: plasma spraying.

通讯作者: 宁先进 (1974—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为冷喷涂。邮箱: nxj@bit.edu.cn

Corresponding author: NING Xian-jin (1974—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: cold spraying. E-mail: nxj@bit.edu.cn

fore spheroidization, but the outline became smooth. The content of SiC decreased to 6.64% (percentage of capacity was 11.89%), while SiC content in the surface layer of the powders decreased to 5.63%. Some SiC particles were redistributed in the interstices of ZrB<sub>2</sub> particles, and the eutectic or pseudoeutectic structure of ZrB<sub>2</sub>-SiC appeared in the powders. Therefore, ZrB<sub>2</sub>-SiC composite ceramics with uniform distribution of ZrB<sub>2</sub> and SiC can be prepared by SHS. Although there are many holes in them, the bonding between particles is tight. After IPS, the densification and sphericity of the powders with diameter less than 25 μm have been significantly improved. Partial decomposition of SiC in the powders during IPS results in that the content fails to reach the optimum range.

**KEY WORDS:** ZrB<sub>2</sub>-SiC composite powder; self-propagating high-temperature synthesis; induction plasma spheroidization; density; sphericity; eutectic structure

C/C 复合材料在超过 450 ℃ 的含氧气氛下会发生氧化反应<sup>[1-3]</sup>, 在其表面制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层可以有效提高材料的高温抗氧化性, 满足其在超高温应用领域的要求<sup>[4-7]</sup>。该涂层的制备方法主要有刷涂法、包埋法和等离子喷涂等方法<sup>[8-9]</sup>。目前多采用喷雾造粒法对微米、亚微米级 ZrB<sub>2</sub>、SiC 粉末进行团聚, 来制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合等离子喷涂粉末。然而, 在等离子喷涂中, 粉末的致密度会对涂层的致密度和结合强度造成影响。王佳文等人<sup>[10]</sup>采用 ZrB<sub>2</sub>-SiC 团聚粉末, 借助大气等离子喷涂 (APS) 工艺制备了厚度约为 200 μm 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层, 涂层与 C/C 基体的结合强度仅为 5.72 MPa。为了提高该粉末的致密度和结合强度, 柳彦博<sup>[11]</sup>采用感应等离子球化 (IPS) 设备对其进行了致密化处理, 并在 APS 过程中采用等离子射流场控制装置, 最终制备出孔隙率为 8.76%、结合强度为 13.12 MPa 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层。

鉴于在 IPS 处理以及 APS 过程中, 部分飞行方向与射流轴线夹角太大的粉末会迅速脱离高温区而无法获得足够的热量, 使其芯部熔化, 最终成为涂层中的夹渣<sup>[11]</sup>。本文拟采用自蔓延高温合成 (SHS) 技术和 IPS 技术来制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合等离子喷涂粉末。自蔓延高温合成 (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS), 也称燃烧合成 (Combustion Synthesis, CS), 是一种利用自身放热 (化学反应) 使反应持续进行, 最终合成所需材料或制品的技术<sup>[12]</sup>。Roberta 等人<sup>[13]</sup>采用 Zr-B<sub>4</sub>C-Si 体系制备了 SiC 体积分数为 25% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末,  $d_{50}=(2.51\pm0.02)\mu\text{m}$ 。吴雯雯等人<sup>[14]</sup>使用相同的体系, 在大气环境下制备出了 SiC 容量百分比为 25.21%、粒径<1 μm 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末。Iatsyuk 等人<sup>[15]</sup>采用 Zr-B-Si-C 体系, 使用自蔓延加压法合成了 SiC 质量分数为 25% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末。相比于喷雾造粒法, SHS 技术能够使 ZrB<sub>2</sub> 和 SiC 颗粒实现冶金结合, 有利于在 IPS 及 APS 过程中, 热量由粉末表面向芯部的传导。因此, 联合 SHS 和 IPS 技术有望制备出更高致密度的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合等离子喷涂粉末, 以进一步降低 ZrB<sub>2</sub>-SiC 涂层的孔隙率, 并提高其结合强度。

# 1 试验

## 1.1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合陶瓷的制备

本文所用原料为允研新材料 (上海) 有限公司生产的 Zr 粉 (1~80 μm)、B<sub>4</sub>C 粉 (1~30 μm)、Si 粉 (1~3 μm)、α-SiC 粉 (1~10 μm) 以及山东贝斯特化工有限公司生产的 N330 炭黑。首先, 取出适量液封在去离子水中的 Zr 粉, 根据二者的质量和体积计算出 Zr 粉的质量。再按设计的比例称取其余粉末, 设计配比见表 1。

表 1 原料与产物成分设计及绝热反应温度  
Tab.1 Composition designs of raw material powders and products and adiabatic reaction temperature

Serial numbers of schemes	Raw material/%	Estimated product/%	Adiabatic reaction temperature/℃
1	Zr: 68.62 B <sub>4</sub> C: 20.82 Si: 10.56	ZrB <sub>2</sub> : 74.80 SiC: 25.20	3130
2	Zr: 56.57 B <sub>4</sub> C: 17.13 Si: 8.71 SiC: 17.59	ZrB <sub>2</sub> : 55.15 SiC: 44.85	2440
3	Zr: 56.57 B <sub>4</sub> C: 17.13 Si: 21.02 C: 5.28	ZrB <sub>2</sub> : 55.15 SiC: 44.85	2770

将配好的粉末煮沸后静置至室温, 再和无水乙醇按质量比 3 : 1 倒入真空球磨罐中, 将直径为 10、5、3 mm 的氧化锆磨球按质量比 2 : 1 : 1 进行混合, 把 2 倍于原料粉末质量的氧化锆磨球放入真空球磨罐, 最后将 Ar 气充入真空球磨罐, 以防止 Zr 粉被氧化。采用南京南大仪器厂生产的 QM-3SP4 行星式球磨机, 以 300 r/min 的转速对原料粉末进行 10 h 湿混, 再用上海申生科技有限公司生产的 1-5 L 级旋蒸仪对其进行干燥。

将大约 30 g 混好的原料粉末倒入 φ30 mm 的不锈钢模具中, 采用油压机将粉末压成粉坯, 然后放入反

反应釜中,将接有电极的钨丝放在粉坯上,关闭反应釜,利用真空泵将釜内气压降至 30 Pa 以下,再充 Ar 气至  $1 \times 10^5$  Pa,重复 3 次该操作后通过焊机给钨丝通电,引燃粉坯。20 min 后打开反应釜,即可得到反应产物。

## 1.2 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末的制备

用研钵将陶瓷块体研成碎片,然后称取 200 g 陶瓷碎片和 500 g 氧化锆磨球一并放入聚氨酯球磨罐中进行干磨,转速为 300 r/min。每球磨 5 min 暂停一次,采用标准检验筛筛出粒径 < 74 μm 的粉末,然后将等

质量的陶瓷碎片补充进球磨罐后继续球磨,最终得到不规则的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末。

## 1.3 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末的球化处理

采用加拿大 TEKNA 公司生产的 30 kW IPS 系统对粉末进行球化处理。其基本过程为:呈不规则形貌的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末经送粉器进入感应等离子体喷枪,被感应等离子体加热后发生熔化或部分熔化,在表面张力作用下,粉末由不规则形状变成球形,球化参数见表 2。

表 2 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合粉末感应等离子球化处理工艺参数

Tab.2 Induction plasma spheroidization parameters of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite powders

Plate voltage/kV	Plate current/A	Sheath gas(Ar) flow(SLPM)	Carrier gas(Ar) flow(SLPM)	Reactor pressure/MPa	Speed of powder feeder/(rad·min <sup>-1</sup> )
6.5	4.5	60	5	0.076	4.5

## 1.4 粉末样品表征

采用荷兰 Phenom World 公司生产的 PHENOM G2 PRO 型台式扫描电子显微镜对粉末进行形貌观察。采用日本电子株式会社生产的 JSM-7001F 型热场发射扫描电子显微镜和英国牛津公司生产的 INCA X-MAX 型电制冷能谱仪对 IPS 处理前粉末截面进行形貌观察和能谱分析。采用高新技术株式会社生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜与英国牛津公司生产的 NDRDLYS-S 型能谱分析仪对 IPS 处理后粉末截面进行形貌观察和能谱分析。采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert PRO MPD 型多晶 X 射线衍射分析仪(XRD)对粉末的相结构进行表征,并采用 K 值法对物相含量进行计算。考虑到 IPS 处理后粉末表面和内部成分会有差别,因此对部分样品进行研磨,并分别在研磨前后进行物相分析。采用美国 Beckman Coulter 公司开发的 LS 13 320 激光粒度分析仪对粉末粒度分布进行测试分析。采用霍尔流量计对粉末的流动性和松装密度进行测试。

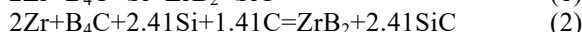
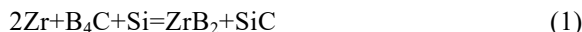
# 2 结果及分析

## 2.1 ZrB<sub>2</sub>-SiC 合成方案的选定

在 ZrB<sub>2</sub> 中加入 20%~30% 的 SiC 可以明显改善其在高温环境下(1100 ℃以上)的抗氧化性,且破坏其高温稳定性<sup>[16-18]</sup>。因此,本文首先设计出方案 1(如表 1)来制备 SiC 容量百分比为 25.20% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 复合陶瓷。考虑到 SiC 在 IPS 和等离子喷涂过程中会发生分解<sup>[19]</sup>而有所损失,于是又设计了方案 2 和方案 3,以增加 SiC 的初始含量。

在 SHS 过程中,Zr 首先与 B<sub>4</sub>C 反应生成 ZrB<sub>2</sub> 和游离的 C 原子,然后 Si 再和游离的 C 原子反应生成 SiC<sup>[20]</sup>。方案 1 和方案 2 的反应方程式如式 1 所示,

方案 3 的反应方程式如式 2 所示。



所得产物的 XRD 分析结果如图 1 所示。由图 1 曲线 a 可知,采用方案 1 能够合成出主相 ZrB<sub>2</sub> 和次相 β-SiC,且产物中还有少量的 Si。由图 1 曲线 b 可知,采用方案 2 能够合成出主相 ZrB<sub>2</sub>、次相 β-SiC 以及少量 ZrSi<sub>2</sub>,产物中还含有未参与反应的 α-SiC 和少量的 Si。由图 1 曲线 c 可知,采用方案 3 能够合成出主相 ZrB<sub>2</sub>、次相 β-SiC 以及少量 ZrSi<sub>2</sub>,产物中同样含有少量的 Si。

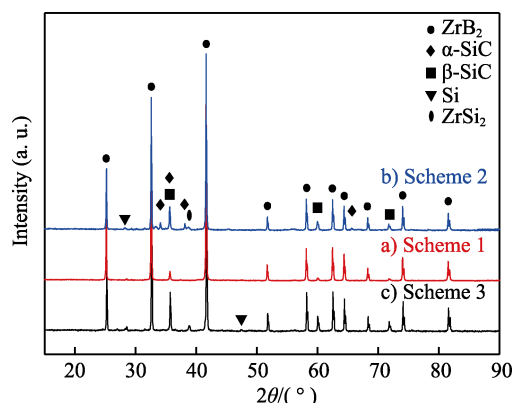


图 1 燃烧合成产物 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of SHS products

采用三种方案所得到的产物经研磨后的 BSE 照片如图 2 所示。粉末中亮度较高的区域是 Zr 元素的富集区;亮度较低的则是 Si 元素的富集区。根据图 2a、3a,并结合能谱分析可知,采用方案 1 制备出的复合陶瓷由富含 ZrB<sub>2</sub> 的白色颗粒和富含 SiC 的灰色颗粒结合构成,灰色颗粒弥散分布在白色颗粒之间,并且结合良好,构成产物的颗粒粒径均 < 5 μm。根据图 2b 并结合能谱分析可知,采用方案 2 合成出的 ZrB<sub>2</sub> 为颗粒状,粒径可达 60 μm。此外,由于 SiC 具有疏



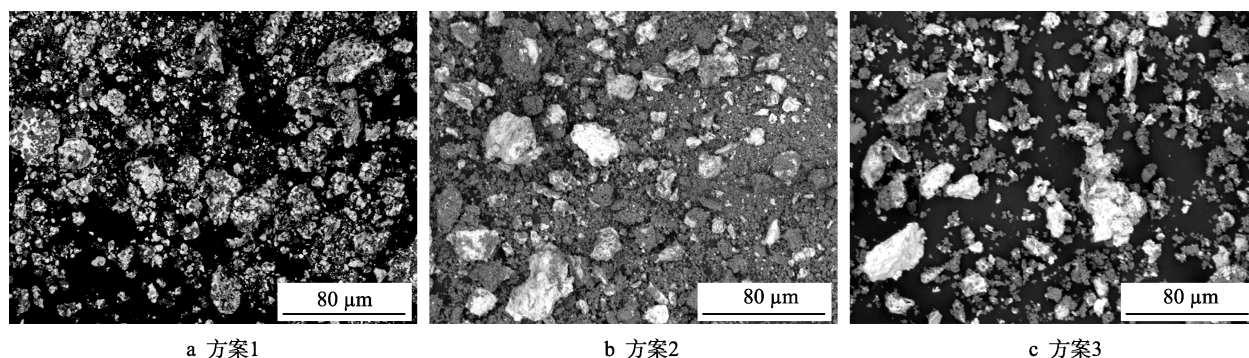


图 2 SHS 产物破碎后的 BSE 照片

Fig.2 BSE images of SHS products after crushing: a) scheme 1; b) scheme 2; c) scheme 3

松多孔结构, 只有部分  $\text{SiC}$  附着在  $\text{ZrB}_2$  颗粒表面, 而大部分  $\text{SiC}$  则没有和  $\text{ZrB}_2$  颗粒结合。将图 2c 和图 2b 进行对比可见, 采用方案 3 与方案 2 合成的产物具有相似的形貌。

在 SHS 过程中, 固体颗粒之间的有限接触限制了反应物之间的物质交换, 因此反应中出现的液相在 SHS 过程中起着重要作用<sup>[21]</sup>。与方案 1 相比, 方案 2 原料中的  $\alpha\text{-SiC}$  以及方案 3 原料中的碳黑均充当了稀释剂, 它们不仅降低了绝热反应温度, 而且由于其熔点较高, 所以会阻碍物质交换, 并且降低燃烧波的传播速率, 导致热量大量流失。尽管三种方案都能合成出  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{SiC}$ , 但只有方案 1 实现了两种物质的结合。因此, 本文将只针对方案 1 进行后续研究。

图 3a 为方案 1 产物表面的高倍 BSE 照片。如图所示, 粉末中的灰色颗粒和白色颗粒分别在一定范围

内聚集分布。这是由于在 SHS 过程中, 各元素只能在局部实现传质和扩散, 因此其分布情况较多为反应前的状态。根据能谱分析结果可知, 绝大部分颗粒中既含  $\text{ZrB}_2$ , 也含  $\text{SiC}$ 。例如图 3a 中 1 号颗粒大部分为白色, 而在表层嵌有灰色斑块; 2 号颗粒的亮度既不同于其下方的白色颗粒, 也不同于其左右的灰色颗粒, 而是介于两者之间; 而在图 3c 中 3 号部位, 深灰色颗粒中嵌有河流状的浅灰色物质, 其形貌保留了合成过程中液体流动的状态。由图 3b 可见, 产物中含有较多孔洞。这很可能是因为在合成过程中,  $\text{B}_4\text{C}$  和  $\text{Zr}$  粉表面的  $\text{ZrO}_2$  反应所生成的  $\text{CO}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  气体<sup>[14]</sup>以及  $\text{Si}$  蒸气逸出时留下的。此外, 反应中如果没有生成足够的液相, 也可能形成孔洞。不过由图 3c 可以看出, 颗粒之间相互接触部位的结合比较紧密。

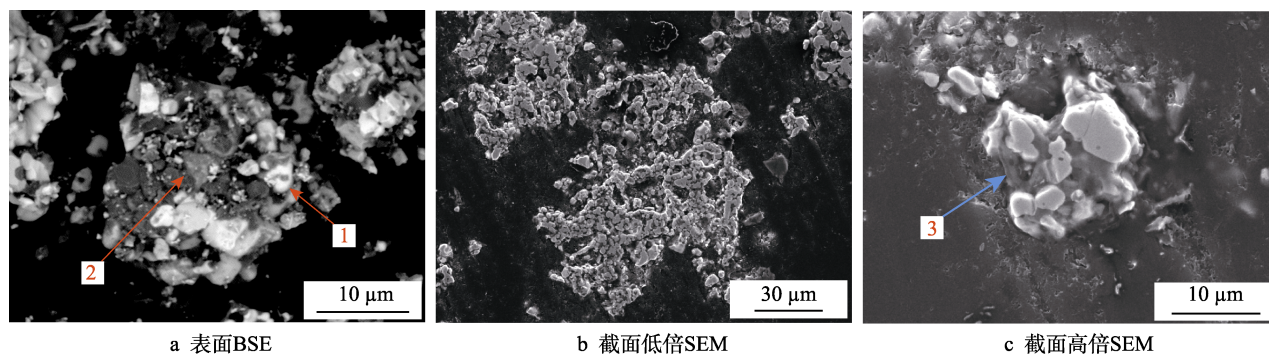


图 3 方案 1 产物破碎后的表面及截面图

Fig.3 Images of surfaces and cross sections of products after crushing by scheme 1: a) BSE image of surfaces; b) SEM image of cross sections at low magnification; c) SEM image of cross sections at high magnification

## 2.2 IPS 对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合粉末的影响

IPS 处理后的  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合粉末的 XRD 测试结果如图 4 所示。结合图 1a 可知, 粉末在 IPS 处理后没有生成新的物相, 并依然含有少量的  $\text{Si}$ ,  $\text{SiC}$  质量分数由 12.10%降为 6.64% (体积分数为 11.89%), 粉末表层  $\text{SiC}$  则下降为 5.63%。这是因为粉末在经过等离子体球化时,  $\text{SiC}$  受热分解为  $\text{C}$  和  $\text{Si}$  蒸气, 由于粉末表层温度比芯部高, 因此表层  $\text{SiC}$  的分解会更为剧烈。

粉末经 IPS 处理后的表面形貌如图 5 所示。由图 5a 可见, 球化后直径  $<25\ \mu\text{m}$  的粉末为球形或椭球形, 直径  $>25\ \mu\text{m}$  的粉末虽然保留了球化前的不规则形状, 但粉末的轮廓变得平滑, 且部分粉末表面附着有絮状物。结合上述 XRD 分析结果推断, 球化时粉末中  $\text{SiC}$  分解所产生的  $\text{Si}$  蒸气在到达温度较低的区域时, 在粉末表面发生了凝结或凝华, 最终形成絮状物。将图 5b 与图 2a 对比可见, 白色颗粒的尺寸和形状没有发生明显变化。灰色颗粒熔化后重新分布在白



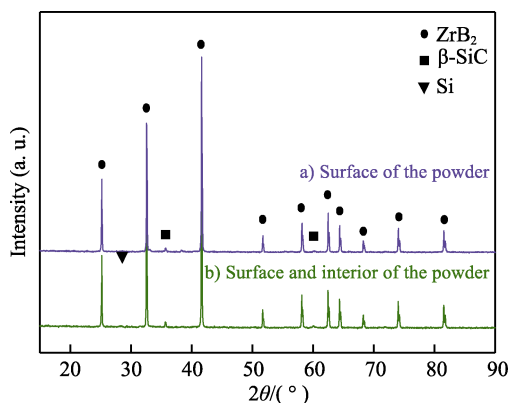


图4 球化后  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合粉末 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite powder after IPS

色颗粒的间隙处,提高了粉末的致密度。经测量,IPS处理后粉末的粒径分布在  $8\sim 78\ \mu\text{m}$ ,松装密度由处理前的  $1.62\ \text{g/cm}^3$  提高到  $1.88\ \text{g/cm}^3$ 。

图6为IPS处理后粉末截面的SEM照片。由图6a可见,处理后球形粉末的致密度大幅提高,颗粒之间的结合更为致密。粉末在经过等离子体时,表层和熔点较低的区域率先熔化。在表面张力的作用下,未熔化颗粒发生扭转和位移,粉末向内收缩使孔洞愈合<sup>[11]</sup>。图6b为图6a中矩形区域的高倍照片。在图片的中心区域发现SiC呈线状和点状分布在 $\text{ZrB}_2$ 中,结合 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 伪二元相图(如图7所示)可以判断出,该区域组织为 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 的共晶或伪共晶组织,该组织在IPS处理前并未发现。

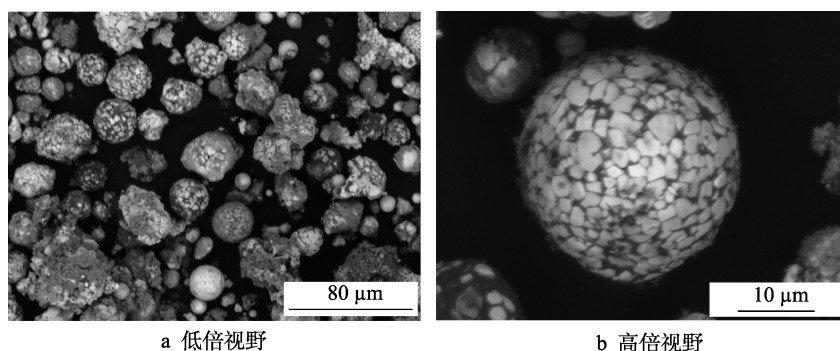


图5 IPS后粉末表面形貌BSE照片

Fig.5 BSE images of power surfaces after IPS: a) low magnification; b) high magnification

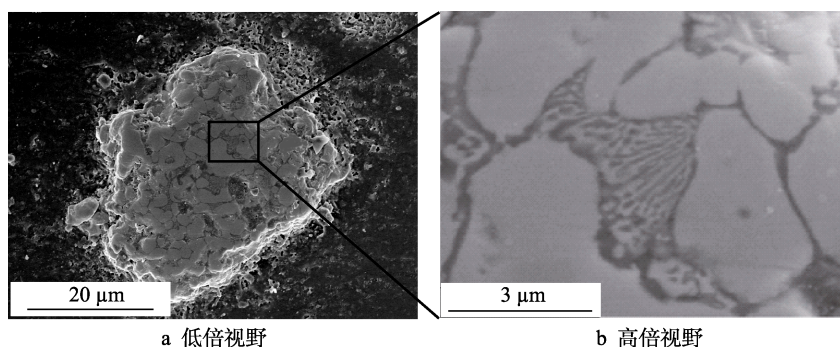


图6 IPS处理后粉末截面SEM照片

Fig.6 SEM images of powder cross section after IPS: a) low magnification; b) high magnification

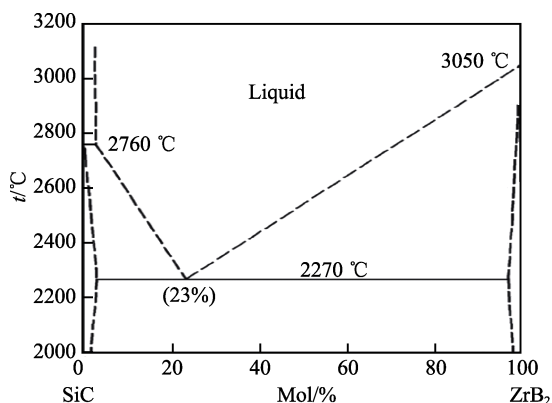


图7  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  伪二元相图<sup>[22]</sup>  
Fig.7 Pseudo-binary phase diagram of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ <sup>[22]</sup>

### 3 结论

1) 采用  $\text{Zr-B}_4\text{C-Si}$  体系,使用SHS技术制备出两相分布相对均匀、颗粒细小的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合陶瓷,虽然其含有较多孔洞,但颗粒之间相互接触部位的结合比较紧密。

2) 向 $\text{Zr-B}_4\text{C-Si}$ 体系中添加一定量的SiC或碳黑会阻碍产物中 $\text{ZrB}_2$ 与SiC的结合。

3) IPS处理后,粒径 $<25\ \mu\text{m}$ 的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合粉末的致密度和球形度获得了显著提高。

4) 粉末中SiC在IPS过程中的部分分解导致其含量未能达到最佳范围。

## 参考文献:

- [1] JEONG E, KIM J, CHO S H, et al. New application of layered silicates for carbon fiber reinforced carbon composites[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2011, 17(2): 191-197.
- [2] WANG L, FU Q, ZHAO F, et al. Constructing self-healing  $\text{ZrSi}_2\text{-MoSi}_2$  coating for C/C composites with enhanced oxidation protective ability[J]. Surface & coatings technology, 2018, 347: 257-269.
- [3] WANG Chang-cong, LI Ke-zhi, HUO Cai-xia, et al. Oxidation behavior and microstructural evolution of plasma sprayed  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$  coating on carbon/carbon composites[J]. Surface and coatings technology, 2018, 348: 81-90.
- [4] 周海军, 张翔宇, 高乐, 等.  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  超高温陶瓷涂层的抗烧蚀性能研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 256-260.  
ZHOU Hai-Jun, ZHANG Xiang-yu, GAO Le, et al. Ablation properties of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ultra-high temperature ceramic coatings[J]. Journal of inorganic materials, 2013, 28(3): 256-260.
- [5] ZHAO B, ZHANG Y, LI J, et al. Morphology and mechanism study for the synthesis of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  powders by different methods[J]. Journal of solid state chemistry, 2013, 207: 1-5.
- [6] QU Q, HAN J, HAN W, et al. In situ synthesis mechanism and characterization of  $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$  ultra high-temperature ceramics[J]. Materials chemistry & physics, 2008, 110(2-3): 216-221.
- [7] ZHANG L, KUROKAWA K. Effect of SiC addition on oxidation behavior of  $\text{ZrB}_2$  at 1273 K and 1473 K[J]. Oxidation of metals, 2016, 85(3-4): 311-320.
- [8] 张天助, 陈招科, 熊翔. C/C 复合材料  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  基陶瓷涂层制备及烧蚀性能研究[J]. 中国材料进展, 2013, 32(11): 22-32.  
ZHANG Tian-zhu, CHEN Zhao-ke, XIONG Xiang. Preparation and ablative behavior of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  based coatings on C/C composites[J]. Materials China, 2013, 32(11): 22-32.
- [9] 付前刚, 张佳平, 李贺军. 抗烧蚀 C/C 复合材料研究进展[J]. 新型炭材料, 2015, 30(2): 97-105.  
FU Qian-gang, ZHANG Jia-ping, LI He-jun. Advances in the ablation resistance of C/C composites[J]. New carbon materials, 2015, 30(2): 97-105.
- [10] 王佳文, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂制备  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  涂层及其抗氧-丙烷焰流烧蚀性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 103-110.  
WANG Jia-wen, LIU Min, DENG Chun-ming, et al. Ablation-resistance of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  coating under oxygen-propane torch flame prepared by atmospheric plasma spraying[J]. China surface engineering, 2016, 29(4): 103-110.
- [11] 柳彦博. 等离子喷涂  $\text{ZrB}_2\text{/SiC}$  涂层微结构控制与抗烧蚀性能表征[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- LIU Yan-bo. The microstructure controlling and anti-ablation characterization of  $\text{ZrB}_2\text{/SiC}$  coating deposited by APS[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [12] 谭小桩, 贾光耀. 自蔓延高温合成技术的发展与应用[J]. 南方金属, 2005, 24(5): 5-9.  
TAN Xiao-zhuang, JIA Guang-yao. Development and application of self-propagating high temperature synthesis[J]. Southern metals, 2005, 24(5): 5-9.
- [13] LICHERI R, ROBERTO O, MUSA C, et al. Spark plasma sintering of UHTC powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis[J]. Journal of materials science, 2008, 43(19): 6406-6413.
- [14] WU Wen-wen, ZHANG Guo-jun, KAN Yan-mei, et al. Combustion synthesis of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composite powders ignited in air[J]. Materials letters, 2009, 63(16): 1422-1424.
- [15] IATSYUK I V, POGOZHEV Y S, LEVASHOV E A, et al. Combustion synthesis of high-temperature  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38: 2792-2801.
- [16] 文波, 马康智, 倪立勇, 等. 低压等离子喷涂  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合涂层烧蚀机理研究[J]. 热喷涂技术, 2016, 8(3): 30-35.  
WEN Bo, MA Kang-zhi, NI Li-yong, et al. The research on ablation mechanism of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  coating prepared by low pressure plasma spraying (LPPS)[J]. Thermal spray technology, 2016, 8(3): 30-35.
- [17] HAN Jie-cai, HU Ping, ZHANG Xing-hong, et al. Oxidation-resistant  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  composites at 2200 °C[J]. Composites science & technology, 2008, 68(3-4): 799-806.
- [18] WILLIAM G F. Thermodynamic analysis of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  oxidation: Formation of a SiC-depleted region[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 90(1): 143-148.
- [19] 王海燕. 碳化硅/硅纳米异质结阵列的制备和物质性研究[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2017.  
WANG Hai-yan. Preparation and study of material properties of SiC/Si nanoheterojunction arrays[M]. Beijing: China Water & Power Press, 2017.
- [20] 徐少辉. 等离子喷涂工艺参数对  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  涂层组织及结合强度的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.  
XU Shao-hui. Effects of plasma spraying technology parameter on microstructure and bonding strength of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  coating[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2017.
- [21] 韩杰才, 王华彬, 杜善义. 自蔓延高温合成的理论与研究方法[J]. 材料科学与工程学报, 1997, 15(2): 20-25.  
HAN Jie-cai, WANG Hua-bin, DU Shan-yi. The theory and research method of self-propagating high temperature synthesis[J]. Materials science & engineering, 1997, 15(2): 20-25.
- [22] LONNÉ Q, GLANDUT N, LEFORT P. Surface densification of porous  $\text{ZrB}_2\text{-39% SiC}$  ceramic composites by a laser process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32: 955-963.