

硼化锆基复合涂层的研究进展

崔宇航¹, 马玉夺¹, 孙文韦¹, 杨勇¹, 董艳春¹, 王磊¹, 王亮², 王铀³

(1.河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300132; 2.中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899; 3.哈尔滨工业大学 材料科学系, 哈尔滨 150001)

摘要: 综述了 ZrB_2 基复合涂层的制备方法, 并介绍了 ZrB_2 基复合涂层的研究发展趋势。重点介绍了热喷涂在 ZrB_2 基复合涂层制备中的优势, 详细阐述了热喷涂在 ZrB_2 基复合涂层制备中的应用, 并对其进行了总结和展望。其中热喷涂反应合成 ZrB_2 基复合涂层能够解决由于原料熔点过高而造成粉末熔化状态较差的问题, 从而改善涂层的质量并提升涂层的性能。文中指出热喷涂反应合成 ZrB_2 基复合涂层能否达到理想使用要求的关键因素是前驱体粉末的成分设计, 并提出了前驱体粉末的成分设计及优化需考虑的问题。

关键词: 硼化锆; 复合涂层; 热喷涂; 反应合成; 高温; 氧化; 烧蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0036-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.004

Research Progress of ZrB_2 -based Composite Coatings

CUI Yu-hang¹, MA Yu-duo¹, SUN Wen-wei¹, YANG Yong¹,
DONG Yan-chun¹, WANG Lei¹, WANG Liang², WANG You³

(1.School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300132, China; 2.Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201899, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The preparation methods and development trend of ZrB_2 -based composite coating were reviewed. The technical advantages and applications of thermal spraying technology in the preparation of ZrB_2 based composite coating were introduced, summarized and prospected. The reaction synthesis of ZrB_2 based composite coating by thermal spraying can solve the problem of poor melting state caused by the high melting point of raw material and improve the quality and properties of the coating. The design of precursor powder composition is one of the key factors to make the ZrB_2 based composite coating prepared by thermal spraying reaction synthesis to meet the ideal application requirements. The problems to be considered in the composition design and optimization of precursor powder are also put forward.

KEY WORDS: zirconium diboride; composite coating; thermal spraying; reaction synthesis; high temperature; oxidation; ablation

收稿日期: 2019-07-26; 修订日期: 2019-09-02

Received: 2019-07-26; Revised: 2019-09-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51672067); 河北省杰出青年科学基金 (E2018202034); 河北省高层次人才资助项目 (A2016002026); 河北省高校百名创新人才支持计划 (SLRC2017027)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51672067), the Natural Science Foundation of Hebei Province (E2018202034), Foundation for Talent Training Project in Hebei Province (A2016002026), and Foundation for the Top Talents in Universities in Hebei Province (SLRC2017027)

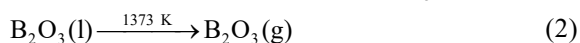
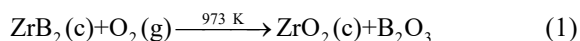
作者简介: 崔宇航 (1994—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为热喷涂先进陶瓷涂层材料。

Biography: CUI Yu-hang (1994—), Female, Doctoral candidate, Research focus: thermal spraying advanced ceramic coatings.

通讯作者: 杨勇 (1980—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂先进涂层材料。E-mail: yangyonghebut@163.com

Corresponding author: YANG Yong (1980—), Male, Doctor, Professor, Research focus: thermal spraying advanced coatings. E-mail: yangyonghebut@163.com

高超声速飞行器前缘和鼻锥所用的材料需具备能够在高动态压力和氧化的环境下提供热保护的能力。由高温点的过渡金属硼化物、碳化物和氮化物组成的超高温陶瓷作为候选材料, 已被广泛研究^[1-3]。其中, ZrB_2 基陶瓷材料由于其密度 (6.09 g/cm^3) 相对较低, 在减轻飞行器的质量方面具有不可比拟的优势, 并且其同时具有高熔点 (3245°C)、高硬度 (23 GPa)、高热导率 ($60 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、化学稳定性好等独特的性能^[2-6]。值得一提的是, ZrB_2 在大约 700°C 开始发生氧化 (反应(1))^[6], 氧化生成连续的液态 B_2O_3 膜覆盖在材料表面, 可以阻挡氧气的渗透, 以抑制进一步的氧化。因此, 在低于 1100°C 的条件下, ZrB_2 具有良好的抗氧化性能, 从而被认为是最有前途的超高温陶瓷之一。



由于 B_2O_3 气体的快速蒸发 (反应(2)), 抗氧化保护性质在 1100°C 以上失效, 只有多孔的 ZrO_2 层保留在表面上^[6]。因此, ZrB_2 在高于 1100°C 的温度下严重降解。这使得 ZrB_2 材料在高温下的应用受到了限制。因而人们对 ZrB_2 材料的研究从单相材料转向了复合材料, 期望 ZrB_2 无论是作为主晶相, 还是第二相, 在充分发挥自身优点同时, 能够与其他材料之间实现优势互补, 以制得综合性能优良的复合材料^[3-4]。经过多年的研究发现, 在 ZrB_2 中引入 SiC 以制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合材料, 可以有效地改善 ZrB_2 陶瓷的高温耐腐蚀性能^[7-10]。 SiC 本身具有熔点高、热稳定性好、硬度高等优点, 当 SiC 在高温氧化性环境中工作时, 表面能生成低透氧的 SiO_2 玻璃膜, 有效阻止氧化反应的进行。适当添加 SiC 可提高 ZrB_2 的高温抗氧化性能, 生成的氧化物外层是富 SiO_2 玻璃, 内层是富 ZrO_2 氧化层。由于外层的玻璃相具有很好的表面浸润性和愈合性能, 可以填充到氧化层的缝隙中, 封闭表层的孔隙, 起到阻氧效果^[11]。因此近年来关于 ZrB_2 的研究多以 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合陶瓷为主^[12-16]。与此同时, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合涂层也逐渐发展起来^[18]。 ZrB_2 基复合涂层是指涂层中以 ZrB_2 为主相, 同时存在一种或多种不同的物质 (如 ZrC 、 SiC 等) 作为第二相的复合涂层。由于其不仅可以保持部件整体的力学性能, 并且大大减轻部件的质量, 还可提高基体材料的抗磨损、抗腐蚀、抗氧化和抗烧蚀性能^[18-22], 因此 ZrB_2 基复合涂层得到了越来越多的重视。

1 硼化锆基复合涂层的制备方法研究现状

随着对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合涂层的制备工艺不断研究, 目前其制备方法主要有: 涂刷法、包埋法、电泳沉积、

熔覆、热喷涂等。

1.1 涂刷法

涂刷法是指将原料按一定比例混合成浆料, 再将浆料涂刷于基底材料表面后烧结, 从而获得涂层的工艺技术。涂刷法具有成本低、设备要求低、涂层厚度可控等优点^[18]。Yang 等^[23]以 ZrB_2 和聚碳硅烷 (PCS) 为原料, 采用涂刷法在 C/SiC 基体上涂刷了一层均匀的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层, 该涂层在氧乙炔火焰的烧蚀条件下对基体有一定的保护能力。蔡育仕^[24]采用涂刷法在 C/C 复合材料表面制备超高温陶瓷 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层。考察了组分配比、浆料的球磨时间对超高温陶瓷涂层抗氧化性能的影响, 并对其抗氧化性能进行了测试。结果表明, 当 ZrB_2 、 SiC 摩尔比为 $4:1$, 混合粉体、胶粘剂、稀释剂的体积比为 $1:1:1$, 球磨时间为 4 h 时, 所得超高温陶瓷涂层性能最佳。复合材料表面涂层的界面结合强度为 1.98 MPa , 经 1300°C 静态氧化 30 min 后, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 超高温陶瓷涂层的宏观、微观形貌良好, C/C 复合材料整体保持完好, 氧化质量损失率仅为 0.43% , 强度保留率为 97.4% 。虽然以上研究利用涂刷法能够制备出 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层, 对基体有一定的保护作用, 但烧蚀条件下仅 15 s 涂层就已失效, 抗烧蚀性能有待提高。另外, 由于提高涂刷法制备涂层的致密度, 需做烧结处理, 而 ZrB_2 、 SiC 等材料的熔点过高, 导致烧结温度也相应较高。因此, 如何降低烧结温度是一难题。

1.2 包埋法

包埋法是将涂层原料粉末或含有目标涂层成分的混合粉末放在基体材料周围, 并在一定温度下保温, 涂层原料粉末之间或者原料粉末与基体之间发生复杂的物理化学反应, 从而形成涂层的一种方法。Pourasad 等^[25]首先通过包埋胶结技术在基体表面制备功能梯度 SiC 层, 然后在已制备的梯度 SiC 层表面通过 Zr 、 Si 和 B_4C 混合粉末的原位反应制备 SiC-ZrB_2 涂层。对涂层试样在 1773 K 空气中进行了 10 h 等温氧化和热震实验。研究发现, 在石墨涂层界面可观察到 $650 \mu\text{m}$ 厚的梯度层, 在第一层涂层上形成了 SiC-ZrB_2 涂层。 SiC-ZrB_2 涂层能有效地提高石墨的抗氧化性能, 氧化质量增加率为 1.7% , 而 SiC 涂层的质量损失为 63.2% 。 SiC-ZrB_2 涂层具有良好的保护性能, 这归因于 ZrSiO_4 热稳定相的形成。随着研究的深入, 研究者们发现致密的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层虽然具有良好的耐高温腐蚀性, 但陶瓷材料的固有脆性使得 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的断裂韧性较低以及抗热震性能较差, 这限制了其在工程中的应用。为了提高 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的热循环性能, 研究者们尝试了采用包埋法制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层, 并将二茂铁^[26]、 MgO ^[27]等作为添加剂引入到涂层中。其原理为: 添加剂的引入可以使涂层中的孔隙数量有限地增加, 有效缓解发生热冲击时产

生的应力,从而提高涂层的热循环寿命。Wang 等^[26]在 ZrB_2 、Si 及石墨粉的复合粉中,加入二茂铁作为添加剂,采用包埋的方法制备了 ZrB_2 -SiC 涂层。当二茂铁的加入量为 3% (质量分数) 时,其高温氧化性能达到最佳。在 1500 °C 至室温这一温度范围内,经过 15 次的热冲击循环试验后,涂层仍有 96.2% 的质量保留;在 1500 °C 经过 19 h 的氧化后,其质量损失仅为 0.2%。Zhou 等^[27]以 MgO 作为添加剂,采用同样的方法制备了 ZrB_2 -SiC 涂层。研究发现, MgO 的加入提高了涂层的热循环性能。当涂层中所加入 MgO 的质量分数为 7% 时,在 1500 °C 至室温这个温度范围内,经过 15 次热冲击循环后,涂层有 98.8% 的质量剩余,热循环性能优异。该研究中采用包埋法制备出的涂层很薄,涂层平均厚度仅约为 30 μm ,最厚的涂层也仅有 120 μm 左右。由于涂层的性能与厚度密切相关,因此使用包埋法制备涂层时,如何提高涂层厚度是一需要解决的问题。

1.3 电泳沉积技术

悬浮于溶液中的带电粒子在电场作用下发生定向移动的现象称之为电泳。悬浮液中带荷电的固体陶瓷微粒在电场作用下发生定向移动,并在电极表面沉积的现象称之为电泳沉积。电泳沉积技术是一种温和的表面涂覆方法,可避免高温过程引起的相变和脆裂,有利于增强基底金属与陶瓷涂层之间的结合力,近年来广泛应用于制备各种功能陶瓷/金属复合材料^[28]。Li 等^[29-30]在 SiC-Si 包覆碳/碳复合材料上,采用包固、电泳沉积和包埋三步工艺,制备了 SiC 纳米线增韧 $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrC}$ 涂层。研究发现,纳米线的引入提高了 $\text{SiC-ZrB}_2\text{-ZrC}$ 涂层的抗氧化性能,在 1500 °C 等温氧化 210.5 h 后,涂层的质量损失从 4.49% 下降到 0.27%。同时引入纳米线可显著提高涂层的抗热震性。经 30 次热循环后,其质量损失从 11.13% 下降到 0.52%。纳米线能有效地减轻热冲击产生的热应力,提高涂层的韧性,使裂纹尺寸减小。

1.4 熔覆工艺

熔覆技术是对材料表面进行改性的技术,能够显著提高基底材料的硬度、耐磨、耐腐蚀等性能。其基本原理是将涂层粉末置于基底材料表面,再利用高能等离子束或高能激光束辐射基底材料表面,使涂层材料与基底材料表面层同时熔化,凝固后形成涂层与基底材料结合良好的表面层^[31-32]。熔覆技术的优点是熔覆速度快、熔覆层性能稳定、工艺参数可控、加工精度高。

陈建敏等^[33]利用 NiCr 粉和 ZrB_2 粉末通过激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCr 涂层和 NiCr- ZrB_2 复合涂层。结果表明: NiCr- ZrB_2 复合涂层主要由 [Ni, Ti] 固溶体、 Cr_2Ti 、 ZrB_2 、 ZrB 、 Ni_3Cr_2 、 Ti_2Cr 、 TiB_2 和 TiB 相组成;涂层与基体呈冶金结合,厚约 0.7~1.0 mm,

平均硬度约为 1000 $\text{HV}_{0.2}$,是纯钛基材的 5.3 倍,也明显高于 NiCr 涂层 (780 $\text{HV}_{0.2}$)。惠浚等^[34-35]以 Zr、Fe、 B_4C 混合粉末为原料,采用等离子熔覆技术,在 Q235 低碳钢表面原位反应合成了 ZrB_2 、ZrC 增强的 Fe 基复合涂层。结果表明:涂层主要物相为 ZrB_2 、 $\alpha\text{-Fe}$ 、ZrC、 Fe_2B 和 Fe_3C ,其中的 ZrB_2 呈现针棒状和花瓣状,ZrC 呈现规则的颗粒状; ZrB_2 -ZrC/Fe 涂层与 Q235 钢基体之间呈冶金结合,且结合强度较高;涂层的显微硬度可达 Q235 钢基体的 7.3 倍。王振延等^[36]利用 $\text{Zr-B}_4\text{C-Fe}$ 体系通过氩弧熔覆技术,在 Q345D 钢表面制备了晶粒分布均匀、与基体结合良好、没有缺陷的 ZrC- ZrB_2 增强铁基复合涂层。涂层中 ZrB_2 颗粒呈针状,ZrC 颗粒呈块状或花瓣状,均弥散分布。分析研究涂层的显微组织和耐磨性能发现:复合涂层组织的显微硬度呈连续分布,显微硬度从表层到基体逐层降低,表层显微硬度最大可达到 1200 $\text{HV}_{0.1}$ 。复合涂层显示出较好的耐磨性,是基体的 9.86 倍。在室温干滑动摩擦条件下,涂层具有优异的耐磨性能。

2 热喷涂技术制备硼化锆基复合涂层的研究现状

热喷涂技术是一种将涂层材料(粉末或丝材)送入某种热源(电弧、燃烧火焰、等离子体等)中熔化,并利用高速气流将其喷射到基体材料表面形成涂层的工艺^[7]。热喷涂技术主要以火焰喷涂和等离子喷涂为主。火焰喷涂包含氧乙炔火焰喷涂、超音速火焰喷涂等;等离子喷涂包含大气等离子喷涂、真空离子喷涂、保护气氛等离子喷涂等。涂层与基体间的结合强度是评价涂层质量的一项重要指标。研究发现,热喷涂涂层与基体之间的结合方式多为由范德瓦尔斯力引起的物理结合,而当基体达到一定温度时,涂层与基体间也可以出现化学结合。因此,做好喷涂前对基体表面的预处理工作,提高粉末的飞行速度和热焐值,选择合理的喷涂工艺参数以及喷涂打底层等,均为提高涂层与基体间结合强度的有效方法^[20]。热喷涂涂层具有耐磨损、耐腐蚀、耐高温和隔热等优良性能,并能对磨损、腐蚀或加工超差引起的零件尺寸减小进行修复,在航空航天、机械制造、石油化工等领域中得到了广泛的应用。由于热喷涂具有操作工艺简便、可喷涂涂层不受限制、适应性强、经济效益好等优点^[21-22],因此研究者们也一直在探索使用热喷涂法获得性能优异的 ZrB_2 基复合涂层。

2.1 直接喷涂制备硼化锆基复合涂层

Aliasgarian 等^[37]通过气氛保护等离子喷涂的方式在 SiC 涂覆的石墨材料上喷涂了一层 ZrB_2 -SiC 涂层,并通过氧乙炔火焰对涂层的烧蚀性能进行了测

试。经测试, SiC 涂层的质量烧蚀系数和线性烧蚀系数分别为 2.17×10^{-3} g/s 和 2.3×10^{-3} mm/s, 而 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的分别为 1.67×10^{-3} g/s 和 0.04×10^{-5} mm/s, $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层明显提高了基体的抗烧蚀性能。王佳文等^[38]自制了一种 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 团聚粉, 将其作为原料, 采用大气等离子喷涂的方式在 C/C 复合材料的表面喷涂了一层 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合涂层, 并用氧-丙烷流在 1600、1700、1800 °C 的温度下进行烧蚀性能检测实验。实验发现, 在经过 600 s 的烧蚀时间后, 所得涂层的质量烧蚀率分别为 9.42×10^{-5} 、 2.04×10^{-4} 、 1.04×10^{-3} g/s, 表明用等离子喷涂方式制备的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层抗烧蚀性能良好。

Zhang 等^[39]以 SiC 涂覆的 C/C 复合材料作基体, 采用超音速等离子喷涂的方法在其表面涂覆了一层 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层, 并用氧乙炔焊炬在不同的热通量下对涂层的烧蚀性能进行了研究。结果表明, SiC/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 多层涂层的厚度约 60 μm , 致密度高。经涂覆后

的 C/C 复合材料在 2400 kW/m² 的热通量下烧蚀 60 s 后, 其质量烧蚀率和线性烧蚀率分别为 0.4×10^{-3} g/s 和 0.6 mm/s。在 4200 kW/m² 热通量下烧蚀 60 s 后, 涂层才会失效。在 2400 kW/m² 热通量下, 涂层表现出良好的抗烧蚀性能。研究人员分析这可能是由于形成了一层致密 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 层, 它作为热障层减少了氧气的向内扩散。之后 Zhang 等^[40]又制备了 60% $\text{ZrB}_2\text{-20%SiC-20%ZrC}$ (体积分数) 的复合粉末, 并采用超音速气氛等离子喷涂 (SAPS) 在含有 SiC 涂层包覆的 C/C 复合材料表面制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 涂层。该涂层能够承受热通量为 2400 kW/m² 的氧乙炔炬火焰烧蚀 200 s。研究发现, 在烧蚀 120 s 后, 涂层表现出三层结构, 包括多孔 ZrO_2 层、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 薄层和 SiC 贫化层, 而在烧蚀 150 s 之后, 它变成两层结构 (ZrO_2 重结晶层和 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 层)。随着烧蚀时间的增加, SiC 内涂层几乎被消耗, 并且 ZrO_2 层和 C/C 之间出现间隙。烧蚀示意图如图 1 所示。

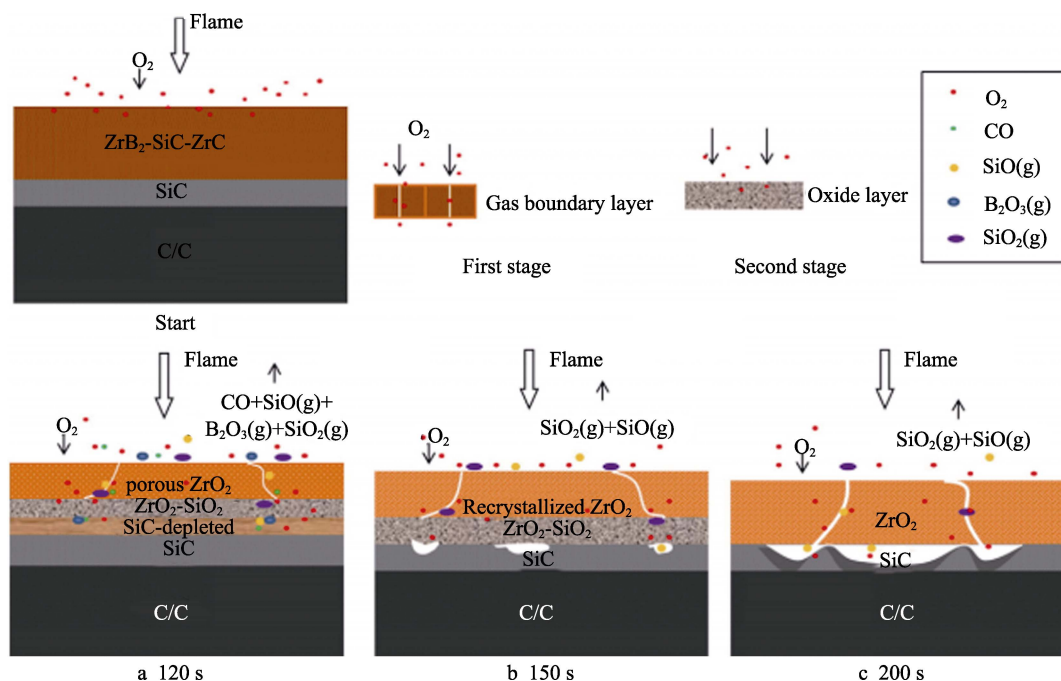


图 1 多层涂层烧蚀过程中氧扩散的示意

Fig.1 Schematic diagram of oxygen diffusion in ablation process of multilayer coatings

在以上研究中, 研究者们重点研究了 SiC 对 ZrB_2 基复合涂层抗烧蚀性能的影响, 而对于涂层在高温下力学性能的研究鲜有报道。然而, 除耐高温腐蚀性能外, 高温下应用的涂层应具备良好的高温力学性能, 以保证其功能的实现。因此在今后的研究中, 对于 ZrB_2 基复合涂层的高温力学性能的研究将成为不可忽视的一个方向。

2.2 热喷涂反应合成硼化锆基复合涂层

热喷涂制备 ZrB_2 基复合涂层的研究始终存在一个难题, 即 ZrB_2 、 ZrC 、SiC 均属于高熔点物质, 在

热喷涂过程中极易出现未熔或半熔融状态的组织, 导致涂层的致密性较差, 从而直接影响涂层的性能。基于上述问题, 研究者们尝试采用热喷涂反应合成的方法来制备硼化锆基复合涂层。热喷涂反应合成是一种将原位合成技术与热喷涂技术相结合的喷涂工艺。它综合了原位合成技术^[41-42]以及热喷涂技术的优点, 采用该方法制备涂层具有制备成本低、工艺过程简单、涂层组织细小且结构均匀致密、与基体结合良好的优势。

Hu 等^[43]采用原位反应一步法制备了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 梯度涂层。采用真空等离子喷涂 (VPS) 技术在

C/C 复合材料上预先制备 Si-ZrB_2 复合涂层, 并通过热处理制备出 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 梯度涂层。在 $1300\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内, 对 Si-ZrB_2 涂层样品进行了热处理, 并研究梯度涂层的形成机理。采用 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 火焰对梯度涂层进行烧蚀性能测试, 并与单层 SiC 涂层进行对比试验。结果表明, 在热处理 ($1800\text{ }^\circ\text{C}$) 过程中, ZrB_2 颗粒由于流动性好, 被滞留在涂层的近表面, 而液态 Si 则渗透到基体中。涂层中 ZrB_2 含量由内到外逐渐增加, 形成了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 梯度涂层。与简单 SiC 涂层相比, $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ 梯度涂层具有更好的抗烧蚀性能。梯度涂层能承受 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 火焰 ($2500\text{ }^\circ\text{C}$ 以上) 至少 300 s , 可以防止 C/C 复合材料的烧蚀。

也有研究者采用 $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 复合粉末作为前驱体, 利用反应(3)来原位合成 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ ^[44-45]。



Zhang 等^[46]采用等离子喷涂技术, 利用 $\text{Co-Zr-B}_4\text{C}$ 体系合成的 SHS 粉末, 成功地在镁合金基体上制备了 ZrC-ZrB_2 陶瓷复合涂层。涂层具有优异的耐磨性, 并与基体结合良好。研究了自蔓延高温合成 (SHS) 过程中 $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 体系产物的反应行为和微观结构。结果表明: 随着 Co 含量的增加, 燃烧温度单调下降, 点火延迟时间先减小后增大。最终产物由 ZrC 、 ZrB_2 的主要相和 ZrCo_3B_2 、 BCO_2 的次要相组成。 ZrCo_3B_2 是在 SHS 冷却阶段由合成的 ZrB_2 与 Co 反应形成的, 所以无论 Co 含量多少、是否预热和 $\text{Zr/B}_4\text{C}$ 摩尔比大小, 都不可避免地导致 ZrCo_3B_2 的存在。当 Co 的质量分数增加到 $40\%\sim 50\%$ 时, ZrC 和 ZrB_2 颗粒的晶粒尺寸减小到 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下。Xu 等^[45]采用自蔓延高温合成法 (SHS) 在 $\text{Ni-Zr-B}_4\text{C}$ 体系中成功制备了 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC/Ni}$ 复合粉末, 并以该粉末作为前驱体, 通过等离子喷涂技术在镁合金基体上制备了 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC/Ni}$ 金属陶瓷涂层。研究发现: 涂层呈层状和多孔结构, 除副产物 ZrO_2 外, 主要由 ZrB_2 、 ZrC 和 Ni 组成。涂层与基体结合良好, 结合强度高达 16.27 MPa 。随着 Ni 含量的增加, 涂层的耐磨性先提高后降低。在原料粉末中添加 $30\%\text{Ni}$ 后, 涂层的显微硬度最高 ($(525.02\pm 96.08)\text{HV}_{0.1}$), 耐磨性最好。Guo 等^[46]通过 Ti/SiC(SCS-6)/Ti 片夹杂 $\text{Zr+B}_4\text{C}$ 粉末层, 然后进行反应热压烧结 (RHPS) 制备了包含 SiC(SCS-6)/Ti 和 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 陶瓷的复合材料, 并研究了烧结温度 ($1250\sim 1400\text{ }^\circ\text{C}$) 对复合材料组织结构和力学性能的影响。对于在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的样品, 在基质中和纤维周围观察到富 Ti 区, 但是在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的样品中没有观察到富 Ti 区。与在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 处理的样品相比, 在 $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理的样品表现出较高的抗弯强度和较高的抗损伤能力。经过一系列的研究发现, $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 体系能够用于反应喷涂以制备 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 涂层, 但 Zr 的熔点高达 $1852\text{ }^\circ\text{C}$, 这导致喷涂粉末熔化状态较差, 从而降低

涂层质量。同时由于 Zr 单质的价格较高, 因此存在成本较高的问题。

一些研究者们采用了廉价的氧化物作为原料^[47-48], 设法通过还原反应^[49-50]来合成 ZrB_2 、 ZrC 等物质。Zhang 等^[47]利用 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 复合粉, 采用反应等离子喷涂的方法制备出含 ZrB_2 的复合涂层。研究发现: 采用纳米 ZrO_2 原料制备的涂层硬度明显高于用微米 ZrO_2 原料制备的涂层, 其原因是涂层中形成了致密且均匀分布的增强相 ZrB_2 。采用等离子喷涂纳米 $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 复合粉末制备的涂层具有较高的韧性。Zhang 所用的原料粉制备的涂层中, ZrB_2 的含量较少, 只能作为增强相, 并且涂层中剩余了 Al 单质, 这对涂层的耐高温腐蚀性能是不利的。这使我们意识到采用反应合成的方法制备 ZrB_2 基复合涂层, 原料粉的成分设计是能否制备出性能优异的涂层的关键。反应合成法制备 ZrB_2 基复合涂层所采用的前驱体粉末的成分需满足以下条件: 喷涂得到的涂层中 ZrB_2 为主相; 喷涂过程中不产生对涂层性能有害的副产物。

3 硼化锆基复合涂层的成分优化

近年来的研究中, 大量的强韧相被用于提高 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层的强度和韧性。如颗粒、晶须和纤维等^[51-52]。 ZrC 是一种耐高温磨损的材料, 在高温下性能稳定, 具有很高的熔点和硬度^[53]。作为强化相, ZrC 能够阻碍位错的滑移, 稳定晶界和亚晶界, 从而有效提高材料磨损抗力和强度, 尤其在提高材料的高温蠕变性能方面有很好的应用前景。将适量的 ZrC 作为弥散相引入到 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 涂层中制备 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 复合涂层, 可以提高涂层的高温力学性能^[45]。因此近年来 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-SiC}$ 复合涂层的研究引起了很多研究者的关注。

Guo 等^[54]采用激光熔覆方法, 以 Al 、 Zr 和 B_4C 粉末为原料, 在 AZ91D 镁合金上原位合成了 $\text{ZrC-Al}_3\text{Zr}$ 增强复合涂层。研究发现, 在 10% 、 20% 和 $30\%(\text{Zr-B}_4\text{C})$ 涂层中, 均合成了颗粒状的 ZrC 增强相, 而后者中只有棒状的 Al_3Zr 。当 Zr 的质量分数为 10% 时, 因 Zr 含量较低, Al_3Zr 被 $\text{Al}_{9.83}\text{Zr}_{0.17}$ 取代, 多数 ZrC 和 Al_3Zr 的大小 $< 3\text{ }\mu\text{m}$ 。复合涂层中还检测到 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 $\alpha\text{-Mg}$ 、 AlB_2 和 Al_3Mg_2 。在该研究中, 由于 $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 在原料粉末中的占比较低, 制备的涂层中并非以 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 为主相, $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 只作为增强颗粒分布于涂层中。这为 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 复合涂层的成分优化提供了研究思路, 调整 $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 在复合粉末中的占比, 使 $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 在体系作为主要成分, 而 Al 作为添加剂。这样可以制备出 $\text{ZrB}_2\text{-ZrC}$ 为主相的复合涂层, 涂层中可能出现的副产物为 Al_3Zr , 而 Al_3Zr 具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性, 并且可以作为涂层的增强相, 提高涂层的力学性能。

陈湜^[55]利用放热弥散反应法(XD法)合成了 Al-ZrO₂-B、Al-ZrO₂ 系铝基复合材料,并分析了这两种体系反应机理:Al-ZrO₂ 系中,Al 液化与 ZrO₂ 形成固-液界面,并在界面处发生反应生成 α -Al₂O₃ 和活性 Zr 原子,Zr 原子扩散进入 Al 基体,反应生成 Al₃Zr;Al-ZrO₂-B 体系中,B 与 Al 反应生成 AlB₂,升温至 840 °C 左右,AlB₂ 与 ZrO₂ 结合生成 α -Al₂O₃ 和 ZrB₂。袁运站^[56]利用同样的方法合成了 Al-ZrO₂-C、Al-ZrO₂ 系铝基复合材料,通过 SEM 等方法,分析了材料的结构与性能的关系,并探究了反应原理。Al-ZrO₂-C 体系反应过程中,液态 Al 首先与 ZrO₂ 反应生成 α -Al₂O₃ 和活性 Zr 原子,活性 Zr 原子通过扩散进入液态 Al 中,形成 Al₃Zr 或与 C 反应生成 ZrC。最终,Al₃Zr 逐渐转变为稳定的 ZrC。陈湜和袁运站的研究证明了利用 Al-ZrO₂-B/C 体系制备 ZrB₂/ZrC 的可行性,将该反应体系粉末用于反应喷涂则可以制备出 ZrB₂-ZrC 复合涂层。

Tu Rong 等^[57]测定了 ZrC-ZrB₂-SiC 复合材料的共晶成分和共晶温度。研究发现,ZrC-ZrB₂-SiC 是以 20%ZrC-30%ZrB₂-50%SiC(摩尔分数)为共晶成分(如图 2 所示),共晶温度为 2550 K 的三元共晶体系。ZrC-ZrB₂-SiC 三元共晶组织由棒状 SiC 相和 ZrC 相均匀分散在 ZrB₂ 基体中组成,如图 3 所示。ZrC-ZrB₂-SiC 共晶复合材料的显微硬度和断裂韧性均高于固相烧结法制备的二元和三元复合材料,并且具有良好的微

观结构和良好的力学、电学和热性能。ZrC-ZrB₂-SiC 复合材料的电导率为 10⁵~10⁶ S/m,随温度的升高而降低,共晶复合材料的电导率最高。ZrC-ZrB₂-SiC 复合材料的热导率随 ZrB₂ 的增加和 ZrC 含量的降低而增大,共晶复合材料的热导率为 60~85 W/(K·m)。另外也有学者测定了 ZrB₂-ZrC 的共晶温度为 2660 °C,ZrB₂-SiC 的共晶温度为 2270 °C^[58]。

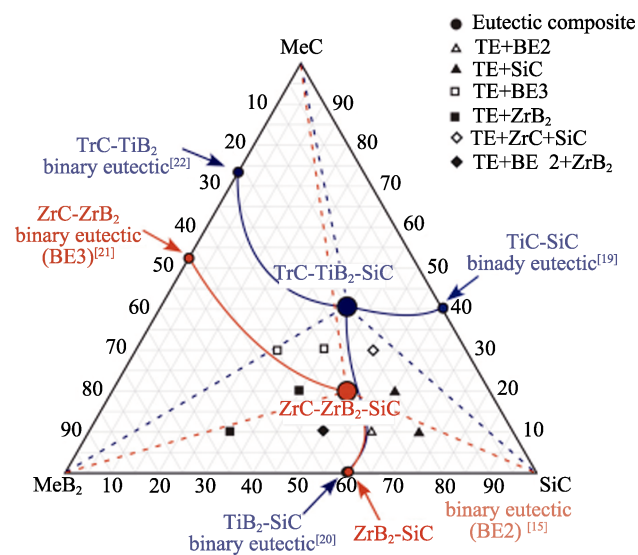


图 2 ZrC-ZrB₂-SiC 和 TiC-TiB₂-SiC 三元体系的相图
Fig.2 Phase diagram of ZrC-ZrB₂-SiC and TiC-TiB₂-SiC ternary system

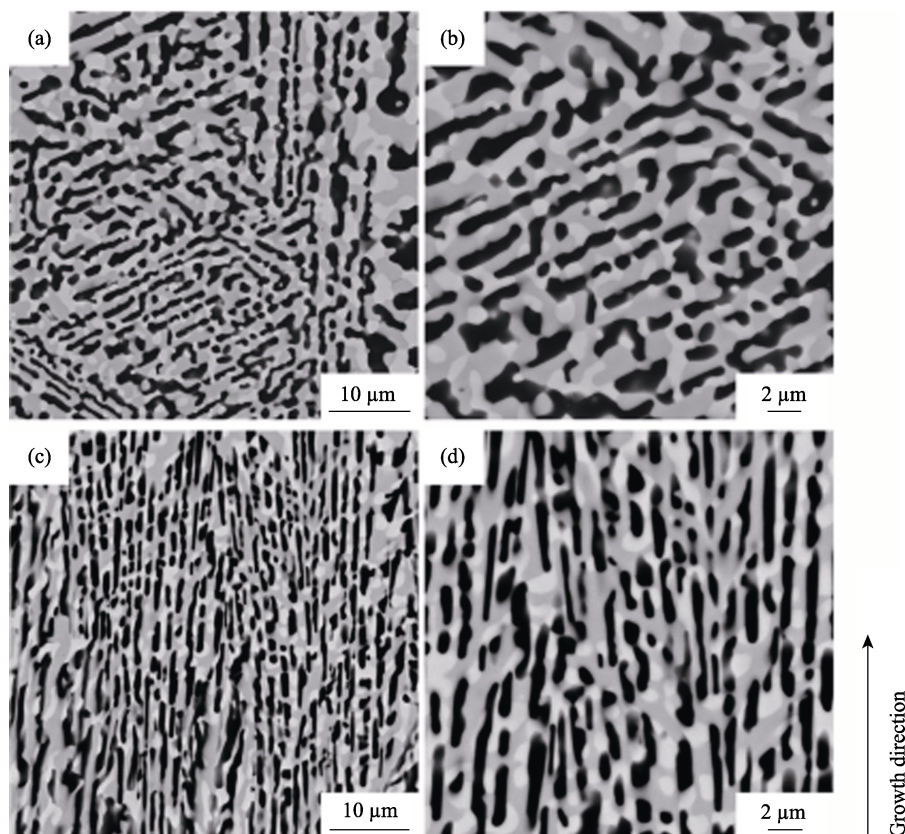


图 3 20%ZrC-30%ZrB₂-50%SiC 共晶复合材料的 SEM 照片
Fig.3 SEM image of 20%ZrC-30%ZrB₂-50%SiC eutectic composites

这一系列的研究所得出的结论对 ZrB_2 基复合涂层的成分设计具有重要的指导意义。无论选择哪种反应体系的粉末作为前驱体, 对其成分配比进行调控, 使最终得到的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 成分比例接近三元共晶成分点, 那么就有可能在 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 涂层中得到共晶组织。这对涂层质量和性能的提高具有重要意义。

4 结 语

ZrB_2 基复合涂层具有优异的力学性能以及良好的耐高温腐蚀性, 成为近年来的研究热点。 ZrB_2 基复合涂层的研究中, 相比于其他成分的复合涂层, $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 复合涂层的耐高温腐蚀性能更为优异, 具有广阔的应用前景。相比于其他方法, 采用热喷涂法制备 ZrB_2 基复合涂层具有操作工艺简便、原料不受限制、涂层厚度可控、适应性强、经济效益好等优势。其中热喷涂反应合成 ZrB_2 基复合涂层能够解决原料熔点过高而造成的熔化状态较差的问题, 从而改善涂层的质量, 提升涂层的性能。因此采用热喷涂反应合成的方法制备出达到理想性能要求的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 复合涂层将成为未来的研究重点。

热喷涂反应合成 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 复合涂层的关键在于前驱体的成分设计及优化。目前研究中可行的反应体系有: $\text{Zr-B}_4\text{C}$ 体系、 $\text{Al-ZrO}_2\text{-B/C}$ 体系、 $\text{Al-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系等。在未来的研究中, 无论采用哪种反应体系制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 复合涂层, 前驱体的成分设计均需考虑以下两点问题: 1) 目标产物 ZrB_2 、 ZrC 等在涂层中须作为主相; 2) 副产物的存在不应影响涂层的性能, 且含量应控制在合理范围内。提高反应的转化率是解决以上问题的一条途径。反应转化率的提高可以从原料的成分配比、粉末的粒径、喷涂的工艺参数以及添加剂等方面来进行研究。

参考文献:

- [1] ZHANG C, JIA Y J, CHEN M M, et al. High temperature oxidation resistance of La_2O_3 -modified $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating for SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 765: 37-45.
- [2] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90: 1347.
- [3] 王天奇, 周立娟, 张泳昌. 二硼化锆涂层材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(6): 5-8.
WANG T Q, ZHOU L J, ZHANG Y C. Research progress of zirconium boride coating material[J]. China ceramics, 2013, 49(6): 5-8.
- [4] 熊金松, 王玺堂. ZrB_2 在无机非金属材料中的应用现状[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2006(3): 229-232.
XIONG J S, WANG X T. Application of ZrB_2 in inorganic nonmetallic materials[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural science edition), 2006(3): 229-232.
- [5] JAYASEELAN D D, ZAPATA-SOLVAS E, BROWN P, et al. In situ formation of oxidation resistant refractory coatings on SiC-Reinforced ZrB_2 ultra high temperature ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1247-1254.
- [6] FENG X Q, WANG X, LIU Y, et al. Pursuing enhanced oxidation resistance of ZrB_2 ceramics by SiC and WC codoping[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018(38): 5311-5318.
- [7] ABDOLLAHI A, EHSANI N, VALEFI Z. High temperature ablation-oxidation performance of SiC nanowhisker toughened-SiC/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ultra-high temperature multilayer coatings under supersonic flame[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 745: 798-809.
- [8] CHENG C Y, LI H J, FU Q Q, et al. A SiCnw/PyC-toughened $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating for protecting Si-SiC coated C/C composites against oxidation[J]. Applied surface science, 2018, 457: 360-366.
- [9] ZHANG M Y, LI K Z, SHI X H, et al. Effects of SiC interphase on the mechanical and ablation properties of C/C-ZrC- $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ composites prepared by precursor infiltration and pyrolysis[J]. Materials and design, 2017, 122: 322-329.
- [10] HU C L, TANG S F, PANG S Y, et al. Long-term oxidation behaviors of C/SiC composites with a SiC/UHTC/SiC three-layer coating in a wide temperature range[J]. Corrosion science, 2019, 147: 1-8.
- [11] WALKER L S, CORRAL E L. Self-generating high-temperature oxidation-resistant glass-ceramic coatings for C-C composites using UHTCs[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014(97): 3004-3011.
- [12] 李友芬, 王德伟, 王舒凡, 等. 二硼化锆及其在耐火材料中应用[J]. 现代技术陶瓷, 2006(3): 26-29.
LI Y F, WANG D W, WANG S F, et al. Application of zirconium diborate in refractory[J]. Advanced ceramics, 2006(3): 26-29.
- [13] YAO X Y, LI H J, ZHANG Y L, et al. A SiC/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ /SiC oxidation resistance multilayer coating for carbon/carbon composites[J]. Corrosion science, 2012(57): 148-153.
- [14] 刘国玺, 郭在在, 燕东明, 等. 二硼化锆超高温陶瓷的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2012, 35(1): 102-106.
LIU G X, GUO Z Z, YAN D M, et al. Research and development of ZrB_2 ultra-high temperature ceramics[J]. Ordnance material science and engineering, 2012, 35(1): 102-106.

- 102-106.
- [15] ASL M S, FARAHBAKHSI I, NAYEBI B. Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened ZrB_2 -SiC ceramic composite prepared by hot pressing[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(1): 1950-1958.
- [16] FARAHBAKHSI I, AHMADI Z, ASL M S. Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB_2 -SiC ceramic doped with nano-sized carbon black[J]. *Ceramics international*, 2017(43): 8411-8417.
- [17] SCITI D, GUICCIARDI S, SILVESTRONI L. SiC chopped fibers reinforced ZrB_2 : Effect of the sintering aid[J]. *Scripta materialia*, 2011, 64(8): 769-772.
- [18] 张天助, 陈招科, 熊翔. C/C 复合材料 ZrB_2 -SiC 基陶瓷涂层制备及烧蚀性能研究[J]. *中国材料进展*, 2013, (11): 659-664.
- ZHANG T Z, CHEN Z K, XIONG X. Preparation and ablation behavior of ZrB_2 based coatings on C/C composites[J]. *Materials China*, 2013(11): 659-664.
- [19] WANG P, LI S J, WEI C C, et al. Microstructure and ablation properties of SiC/ ZrB_2 -SiC/ ZrB_2 /SiC multilayer coating on graphite[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2019, 781: 26-36.
- [20] 周庆生, 李俊兰, 阙月琴, 等. 热喷涂涂层结合机理的研究[J]. *机械科学与技术*, 1990(3): 39-44.
- ZHOU Q S, LI J L, KAN Y Q, et al. Study on bonding mechanism of thermal spraying coating[J]. *Mechanical science and technology for aerospace engineering*, 1990 (3): 39-44.
- [21] LI C, NIU Y, LIU T, et al. Effect of WB on oxidation behavior and microstructure evolution of ZrB_2 -SiC coating [J]. *Corrosion science*, 2019, 155: 155-163.
- [22] FENG X Q, WANG X, LIU Y, et al. Oxidation behaviour of plasma-sprayed ZrB_2 -SiC coatings[J]. *Ceramics international*, 2019, 45: 2385-2392.
- [23] YANG X, ZHANG P H, WANG Y, et al. ZrB_2 -SiC ceramics coating for C/SiC composites: Microstructure and anti-ablation mechanism[J]. *Journal of alloys compounds*, 2018, 750: 857-862.
- [24] 綦育仕. 用于 C/C 复合材料的 ZrB_2 -SiC 超高温陶瓷涂层的研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- QI Y S. Reserching of ZrB_2 -SiC ultra high temperature ceramic coating for C/C compsites[D]. Jinan: University of Jinan, 2016.
- [25] POURASAD J, EHSANI N. In-situ synthesis of SiC- ZrB_2 coating by a novel pack cementation technique to protect graphite against oxidation[J]. *Journal of alloys compounds*, 2017, 690: 692-698.
- [26] WANG P, ZHOU C L, ZHANG X H, et al. Oxidation protective ZrB_2 -SiC coatings with ferrocene addition on SiC coated graphite[J]. *Ceramics international*, 2016, 42(2): 2654-2661.
- [27] ZHOU C L, WANG P, CHEN Z W, et al. Thermal cycling resistance of ZrB_2 -SiC coatings with MgO additive on SiC coated graphite[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(2): 2496-2500.
- [28] 张建民, 杨长春, 石秋芝, 等. 电泳沉积功能陶瓷涂层技术[J]. *中国陶瓷*, 2000(6): 36-40.
- ZHANG J M, YANG C C, SHI Q Z, et al. Electrodeposition functional ceramic coating technology[J]. *China ceramics*, 2000(6): 36-40.
- [29] LI L, LI H J, LI Y Y, et al. A SiC- ZrB_2 -ZrC coating toughened by electrophoretically-deposited SiC nanowires to protect C/C composites against thermal shock and oxidation[J]. *Applied surface science*, 2015, 349: 465-471.
- [30] LI L, LI H J, YIN X M, et al. Microstructure evolution of SiC- ZrB_2 -ZrC coating on C/C composites at 1773 K under different oxygen partial pressures[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2016, 687: 470-479.
- [31] 吴王平, 王晓杰, 王智尧, 等. 激光熔覆陶瓷涂层研究[J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(1): 13-19.
- WU W P, WANG X J, WANG Z Y, et al. Laser cladding ceramic coating[J]. *Journal of ceramics*, 2017, 38(1): 13-19.
- [32] 林程, 狄姣, 车显飞, 等. 激光熔覆涂层的研究现状[J]. *中国陶瓷*, 2017, 53(4): 1-6.
- LIN C, DI J, CHE X F, et al. Research progress about laser cladding coatings[J]. *China ceramics*, 2017, 53(4): 1-6.
- [33] 陈建敏, 郭纯, 姚润钢, 等. 激光熔覆 NiCr- ZrB_2 复合涂层结构及高温摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(4): 313-319.
- CHEN J M, GUO C, YAO R G, et al. Microstructure and high temperature tribological properties of NiCr- ZrB_2 composite coating[J]. *Tribology*, 2012, 32(4): 313-319.
- [34] 惠泷. 熔覆电流对等离子熔覆 ZrB_2 -ZrC 铁基复合涂层组织与性能的影响[J]. *世界有色金属*, 2016(16): 105-107.
- HUI L. Effect of cladding current on microstructure and properties of ZrB_2 -ZrC/Fe composite coating produced by plasma cladding[J]. *World nonferrous metals*, 2016(16): 105-107.
- [35] 惠泷, 崔洪芝, 宋晓杰, 等. 等离子熔覆 ZrB_2 -ZrC/Fe 复合涂层组织及耐磨性[J]. *复合材料学报*, 2017, 34 (11): 2500-2508.
- HUI L, CUI H Z, SONG X J, et al. Microstructure and wear resistance of in-situ synthesized ZrB_2 -ZrC/Fe composite coating produced by plasma cladding[J]. *Acta materiae compositae sinica*, 2017, 34(11): 2500-2508.
- [36] 王振延, 周立文. 氩弧熔覆原位自生 ZrC - ZrB_2 颗粒增强金属基涂层的组织与性能[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(3): 74-77.
- WANG Z Y, ZHOU L W. Microstructure and wear resistance of In-situ synthesis ZrC - ZrB_2 particulate reinforced metal matrix composite coating by argon arc cladd-

- ing[J]. China surface engineering, 2011, 24(3): 74-77.
- [37] ALIASGARIAN R, NADERI M, MIRSALEHI S E, et al. The ablation behavior of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating prepared by shrouded plasma spray on SiC-coated graphite[J]. Journal of alloys compounds, 2018, 742: 797-803.
- [38] 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[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 103-110.
- WANG J W, LIU M, DENG C M, 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.
- [39] ZHANG Y L, HU Z X, LI H J, et al. Ablation resistance of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ coating prepared by supersonic atmosphere plasma spraying for SiC-coated carbon/carbon composites [J]. Ceramics international, 2014, 40(9): 14749-14755.
- [40] ZHANG Y L, HU H, ZHANG P F, et al. SiC/ $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -ZrC multilayer coating for carbon/carbon composites against ablation[J]. Surface & coatings technology, 2016 (300): 1-9.
- [41] LI L, LI H J, SHEN Q L, et al. Oxidation behavior and microstructure evolution of SiC-ZrB₂-ZrC coating for C/C composites at 1673 K[J]. Ceramics international, 2016, 42(11): 13041-13046.
- [42] WU R R, WANG R F, ZHAO H L. Research status and prospects of in-situ synthesis technology in composite materials[J]. Foundry, 2013, 62(8): 740-743.
- [43] HU C, NIU Y, HUANG S S, et al. In-situ fabrication of $\text{ZrB}_2\text{-SiC/SiC}$ gradient coating on C/C composites[J]. Journal of alloys compounds, 2015, 646: 916-923.
- [44] ZHANG M, ZOU B, XU J, et al. Reaction behavior, microstructure and application in coating of in situ ZrC-ZrB₂ ceramic composites powders from a Co-Zr-B₄C system[J]. Mater design, 2015(81): 65-72.
- [45] XU J Y, ZOU B L, ZHAO S M, et al. Fabrication and properties of ZrC-ZrB₂/Ni cermet coatings on a magnesium alloy by atmospheric plasma spraying of SHS powders[J]. Ceramics international, 2014, 40(10): 15537-15544.
- [46] GUO S Q. Effects of processing temperature on microstructures and mechanical behaviours of reactive hot-pressed SiC, (SCS-6)/Ti/ZrB₂-ZrC hybrid composites[J]. Journal of European Ceramic Society, 2016, 36(16): 3851-3861.
- [47] ZHANG Q, YANG Y, REN X X, et al. Microstructure and properties of composite coatings prepared by plasma spraying $\text{ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}$ composite powders[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 740: 124-131.
- [48] LIU X H, CHENG B Z, LI S P. Preparation of $\text{ZrB}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite powder and its applications[J]. Diamond & abrasives engineering, 2009(6): 66-69.
- [49] MISHRA S K, DAS S K, SHERBACOV V. Fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ in situ composite by SHS dynamic compaction: A novel approach[J]. Composites science and technology, 2007(67): 2447-2453.
- [50] MISHRA S K, BHOPLE A, PASWAN S. Microstructure, hardness, toughness and oxidation resistance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrB}_2$ composite with different Ti percentages prepared by in-situ SHS dynamic compaction[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2014(43): 7-12.
- [51] FANG C, HU P, DONG S, et al. Design and optimization of the coating thickness on chopped carbon fibers and sintering temperature for $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Cf}$ composites prepared by hot pressing[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019(39): 2805-2811.
- [52] YUKI K, YUTARO A, MAMOTU Y, et al. Oxidation and recession of plain weave carbon fiber reinforced $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ in oxygen-hydrogen torch environment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019(39): 2812-2823.
- [53] PAN X H, NIU Y R, LIU T, et al. Ablation behaviors of ZrC-TiC coatings prepared by vacuum plasma spray: Above 2000 °C [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019(39): 3292-3300.
- [54] GUO Y, ZHANG Y Q, LI Z Y, et al. Microstructure and properties of in-situ synthesized ZrC-Al₃Zr reinforced composite coating on AZ91D magnesium alloy by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2018, 334: 471-478.
- [55] 陈湜. Al-ZrO₂、Al-ZrO₂-B 系原位反应技术制备铝基复合材料[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- CHEN S. Aluminum matrix composites fabricated by in-situ reaction technology in Al-ZrO₂, Al-ZrO₂-B systems [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2009.
- [56] 袁运站. Al-ZrO₂、Al-ZrO₂-C 系铝基复合材料的制备、反应机理及性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2007.
- YUAN Y Z. Fabrication reaction mechanism and property of aluminium matrix composites in the Al-ZrO₂ and Al-ZrO₂-C systems[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2007.
- [57] TU R, XIAO B, ZHANG S, et al. Mechanical, electrical and thermal properties of ZrC-ZrB₂-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018(38): 3759-3766.
- [58] GUO S Q. In situ synthesis, physical and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-ZrC-WB}$ composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019(39): 3283-3291.