



硼-碳热还原法合成纳米 SiC-ZrB₂ 复合陶瓷粉体

张兆甫, 沙建军, 王永昌, 代吉祥, 李 建

(大连理工大学 工业装备结构分析国家重点实验室, 航空航天学院, 大连 116024)

摘 要: 以 ZrSi₂、B₄C 和炭黑为原料, 采取硼-碳热还原法, 分别在 1000、1200 及 1400 °C 温度下反应, 合成纳米 SiC-ZrB₂ 复合陶瓷粉体。采用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)及 X 射线衍射(XRD)对复合粉体的显微形貌、物相组成及晶粒尺寸进行表征; 利用热力学计算分析合成过程的反应机理。结果表明: 当温度为 1000 °C 时, 硼-碳热还原反应并不彻底, 粉体中仍存在 ZrSi₂ 未参与反应; 当温度升高到 1200 °C 时, 反应可完全进行, 合成的纳米 SiC-ZrB₂ 复合陶瓷粉体颗粒分布均匀, SiC 粒子尺寸约为 40 nm, ZrB₂ 颗粒尺寸约为 300 nm; 当温度进一步升高到 1400 °C 后, SiC-ZrB₂ 复合粉体中晶粒长大明显, SiC 颗粒附着在 ZrB₂ 颗粒表面, 并且复合粉体出现烧结引起的密实现象。

关键词: ZrB₂; SiC; 硼-碳热还原法; 复合粉体

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Synthesis of nano-sized SiC-ZrB₂ ceramic powder mixture by boro-carbothermal reduction method

ZHANG Zhao-fu, SHA Jian-jun, WANG Yong-chang, DAI Ji-xiang, LI Jian

(State Key Laboratory of Structural Analyses for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Nano-sized SiC-ZrB₂ ceramic powder mixture was synthesized at temperatures of 1000, 1200 and 1400 °C by boro-carbothermal reduction method with ZrSi₂, B₄C and C as raw materials. The morphology, phase composition and crystallite size of the synthesized powder mixtures were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometry (XRD). Thermo kinetics calculation was also carried out to analyze the synthesis mechanism. The results show that the synthesis reaction can not be completed thoroughly, and unreacted ZrSi₂ can be detected in the powder mixtures. At 1200 °C, the reaction occurs completely, and both produced particles, SiC and ZrB₂, distribute homogeneously in the powder mixtures. The mean sizes of SiC and ZrB₂ particles in the powder mixture synthesized at 1200 °C are 40 nm and 300 nm, respectively. At 1400 °C, the agglomeration phenomenon of the ceramic powder mixture appears due to the sintering at high temperature.

Key words: ZrB₂; SiC; boro-carbothermal reduction; ceramic powder mixture

ZrB₂ 陶瓷除了具备高比强度、高比模量、高熔点、耐磨损等一系列优良性能外, 还具有抗氧化、耐烧蚀和热化学稳定性好等特点, 是一种性能优异的超高温

陶瓷材料, 在空天飞行器高热端部件应用方面具有很大的潜力^[1-4]。

然而, 一方面, ZrB₂ 是一种共价键化合物, 其高

熔点和低自扩散系数导致烧结活性差,在制备块体陶瓷时,烧结温度往往高达 2000 °C 以上;另一方面,作为热结构材料,其韧性和抗热冲击性能较差,在一定程度上限制了其应用。

已有的一些研究表明^[5-8]:在 ZrB₂ 陶瓷中加入适量 SiC 不仅可以显著改善 ZrB₂ 的烧结性能,而且制备的 ZrB₂-SiC 复相陶瓷具有更为优异的抗氧化和高温力学性能;同时也发现, SiC 晶粒尺寸对 ZrB₂-SiC 复相陶瓷的力学性能有着显著影响, SiC 晶粒尺寸越大, ZrB₂-SiC 复合材料的强度越低。这是由于在外力作用下,较大的 SiC 晶粒容易导致应力凝集,从而成为复合材料断裂的临界缺陷^[9-11]。

在 ZrB₂ 中添加 SiC 纳米粉可以明显改善 ZrB₂-SiC 复合材料的性能,但仍存在不足之处^[12]。主要是在 SiC 纳米粉的引入过程中,多采用湿法球磨的物理混合方法。由于纳米粒子的分散性差,球磨后 SiC 粒子团聚严重,导致局部组分不均匀,在一定程度上影响了复合材料的性能。此外,以 ZrOCl₂·8H₂O、H₃BO₃ 和四乙氧基硅烷为原料, CAO 等^[13]采用溶胶凝胶结合硼-碳热还原法合成了 ZrB₂-SiC 复合粉体,但该工艺过程较为复杂。采用大气燃烧合成法^[14-15],可以制备亚微米尺度的 ZrB₂-SiC 复合粉体,但由于 Zr 对氧的敏感性,制备过程中很容易形成氧化物杂质,导致粉体烧结困难。因此,采用简单工艺获得组分均匀、粒度小的复合粉体,是制备性能优异 ZrB₂-SiC 陶瓷复合材料的一个关键前提。

为此,本文作者以 ZrSi₂、B₄C 及炭黑为原料,利用工艺简单的固相硼-碳热还原法,合成了纳米 SiC-ZrB₂ 复合粉体。采用 X 射线衍射(XRD)对复合粉体的物相组成及晶粒尺寸进行了表征分析;采用场发射扫描电镜(FE-SEM)及能谱分析(EDS)观察和测定了复合粉体的显微形貌和成分;最后,利用热力学计算分析了合成过程的反应机理。

1 实验

1.1 粉体合成

以 ZrSi₂(平均粒径 2 μm,纯度>99.5%)、B₄C(平均粒径 6 μm,纯度>98%)、炭黑(平均粒径 75 μm,纯度>99%)为原料,采用精度为 0.1 mg 的电子分析天平,将 ZrSi₂、B₄C、C 按照摩尔比为 2:1:3 配料。

将混合粉末与无水乙醇按体积比 1:1 混合,装入行星式高能球磨机进行机械球磨。研磨罐为硬质合金,研磨介质为 WC 磨球,球料质量比约为 10:1,球磨机

转速为 250 r/min,球磨时间为 30 h。球磨后,粉体经旋转蒸发器干燥,再用玛瑙研钵进一步研磨,使干燥的粉体分散良好。

称取一定量研磨后的粉体,装入坩埚并置于管式炉中,以约 10 °C/min 的速率加热升温,分别在 1000、1200 和 1400 °C 下保温 1 h,进行 ZrB₂-SiC 复合粉体的合成反应。整个合成过程中,真空度约为 10 Pa。

1.2 表征方法

采用 X 射线衍射(XRD, PANalytical/Empryan 型)对合成的复合粉体进行物相分析,并对每种物相采用衍射强度最高的特征峰计算其晶粒尺寸。测试用管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 20°~80°,扫描速度 5 (°)/min。采用场发射扫描电镜(FE-SEM, Nova Nano SEM450 型),观察了复合粉体粒径与形貌,利用能谱分析(EDS)对粉体中物相的元素进行了测定。

2 结果与分析

2.1 复合球磨后不同温度下合成粉体的显微形貌

图 1 所示为粉体的 SEM 像。由图 1 可以看出,反应前及不同温度反应后,粉体的显微形貌差异显著。图 1(a)所示为高能球磨后的粉体 SEM 像。由于球磨过程中研磨球的猛烈撞击和反复摩擦撕裂作用,粉体微观形貌呈片状或絮状。如此获得的复合粉体颗粒比表面积显著增加,将有利于合成反应的进行。图 1(b)所示为 1000 °C 反应后粉体的显微形貌。对比球磨后粉体(见图 1(a)),1000 °C 下合成的粉体中,絮状颗粒明显减少,但仍残留着部分片状颗粒,且粉体粒度大小不一。说明在该温度下,细小的颗粒之间,原子易于扩散发生反应,但大颗粒的反应进行的并不充分。图 1(c)所示为 1200 °C 反应后粉体的显微形貌。其粉体形貌与球磨后的完全不同,同时复合粉体颗粒尺寸趋于均匀。当反应温度升高至 1400 °C 后,合成复合粉体的颗粒尺寸显著增大,出现了一定程度的固相烧结现象(见图 1(d))。这说明在此温度下反应生成的粉体出现了晶粒长大和固相烧结现象,这不利于高质量粉体的制备。

为进一步观察分析复合粉体中 ZrB₂ 及 SiC 颗粒形貌、尺寸及分布,对 1200 °C 及 1400 °C 下合成的粉体,进行了高倍 SEM 观察分析。图 2(a)所示为 1200 °C 下合成粉体的高倍显微形貌。可见粉体主要由饼状颗粒和细小颗粒组成,且细小颗粒附着在饼状颗粒上。分别对两种不同形貌的颗粒进行 EDS 元素分析,结果表明:饼状颗粒主要组成元素为 Zr 和 B,且摩尔比接近

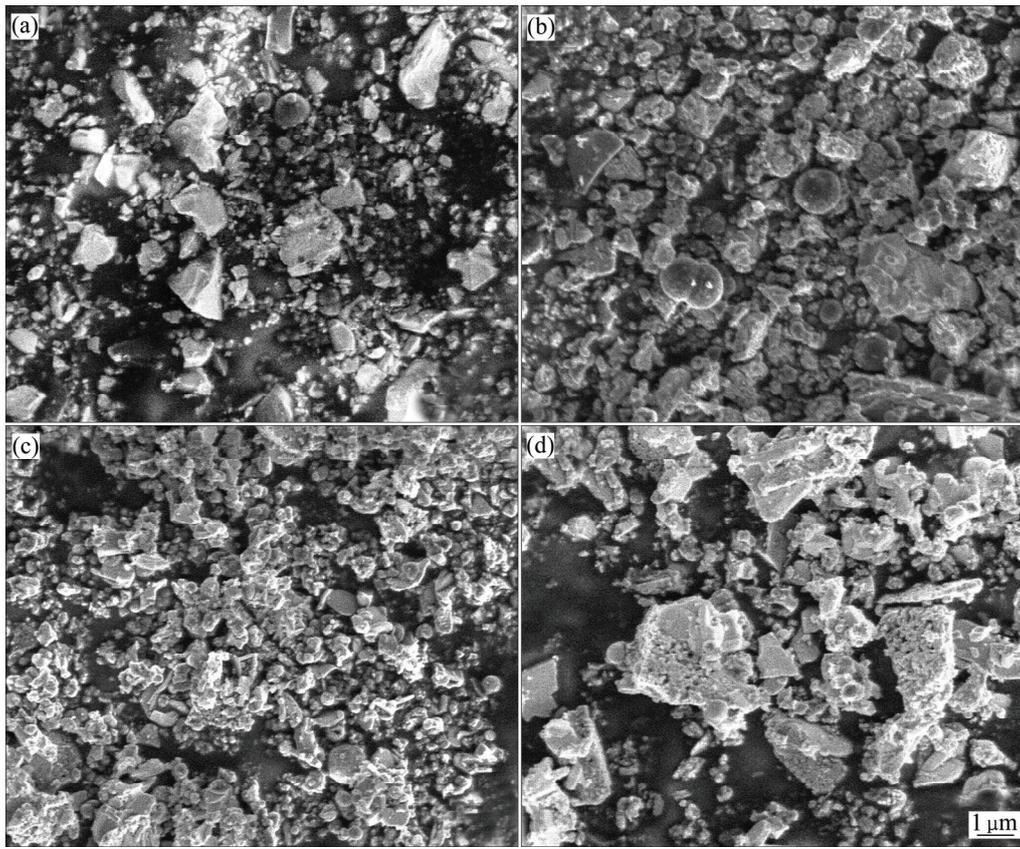


图 1 球磨后及不同温度下合成粉体的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of powder mixtures as-milled and synthesized at different temperatures: (a) As-milled; (b) Sintered at 1000 °C; (c) Sintered at 1200 °C; (d) Sintered at 1400 °C

1:2, 说明该颗粒是 ZrB₂ 相(见图 2 (b)); 细小颗粒主要为 SiC 相(见图 2(c)), 其中 Zr 和 B 元素的出现是由于 SiC 粒子细小且附着在 ZrB₂ 上引起的。由于粉体合成反应过程是以颗粒与颗粒之间接触为主, 并以颗粒为核心进行反应。因此, ZrB₂ 与 SiC 颗粒分布均匀, 没有出现明显的颗粒聚集现象。同时在 1200 °C 合成的粉体中, ZrB₂ 颗粒的尺寸约为 300 nm, SiC 颗粒尺寸约为 40 nm(见图 2(c)中插图), 说明 ZrB₂ 的生长速率要比 SiC 的快。图 2(d)所示为 1400 °C 下合成粉体的高倍显微形貌。在 1400 °C 反应温度下, 复合粉体颗粒的形貌及分布均发生了明显的变化, 大部分 ZrB₂ 颗粒呈不规则形状, 且颗粒之间尺寸差异较大, 说明 ZrB₂ 颗粒生长具有各向异性特点。同时, 粉体呈现了明显的固相烧结现象, 固相烧结导致了粉体颗粒密实, 在 ZrB₂ 颗粒团的外表面上, 附着细小的 SiC 颗粒。这些 SiC 颗粒的存在会抑制原子沿 ZrB₂ 晶界的扩散, 从而在一定程度上对 ZrB₂ 晶粒的生长起抑制作用^[16]。在 1400 °C 下, ZrB₂ 颗粒尺寸相对于 1200 °C 时合成的有所增大, 但依然小于 1 μm。

2.2 复合粉体的 XRD 表征

图 3 所示为球磨后及在不同温度下合成复合粉体的 XRD 谱。由图 3 可以看出, 球磨后的粉体中除了 ZrSi₂ 衍射峰外, 还发现有 WC 及 ZrO₂ 峰出现, 但其衍射峰都较宽且很弱, 说明其为微量存在。此外, 未见明显的 C 及 B₄C 衍射峰。WC 出现是在球磨过程中, 由于 WC 磨球的磨损而引入, 通过精细称量球磨前后粉体的质量, WC 的引入量约为 5%(质量分数)。ZrO₂ 峰主要是由球磨前后 ZrSi₂ 颗粒表面氧化所致。

当温度为 1000 °C 时, 粉体的主要衍射峰仍为 ZrSi₂, 同时, 也发现了 ZrB₂ 及 WSi₂ 的衍射峰, 表明部分 ZrSi₂ 参与了化学反应。这也是 ZrSi₂ 衍射峰强度变弱的原因。而 WSi₂ 成分应为 WC 参与反应所生成, 但需注意, 此时粉体中仍存在微量的 WC 及 ZrO₂。

当合成温度升高到 1200 °C 时, 可观察到 ZrB₂、WSi₂ 及 SiC 3 种相的衍射峰, ZrB₂ 衍射峰强且尖锐突出, 说明 ZrB₂ 生成量大幅提高。未观察到 ZrSi₂ 的衍射峰, 表明 ZrSi₂ 完全参与了反应, 可以获得纯度较高的 SiC-ZrB₂ 粉体, 这也与图 2(a)~(c)中所分析的结果

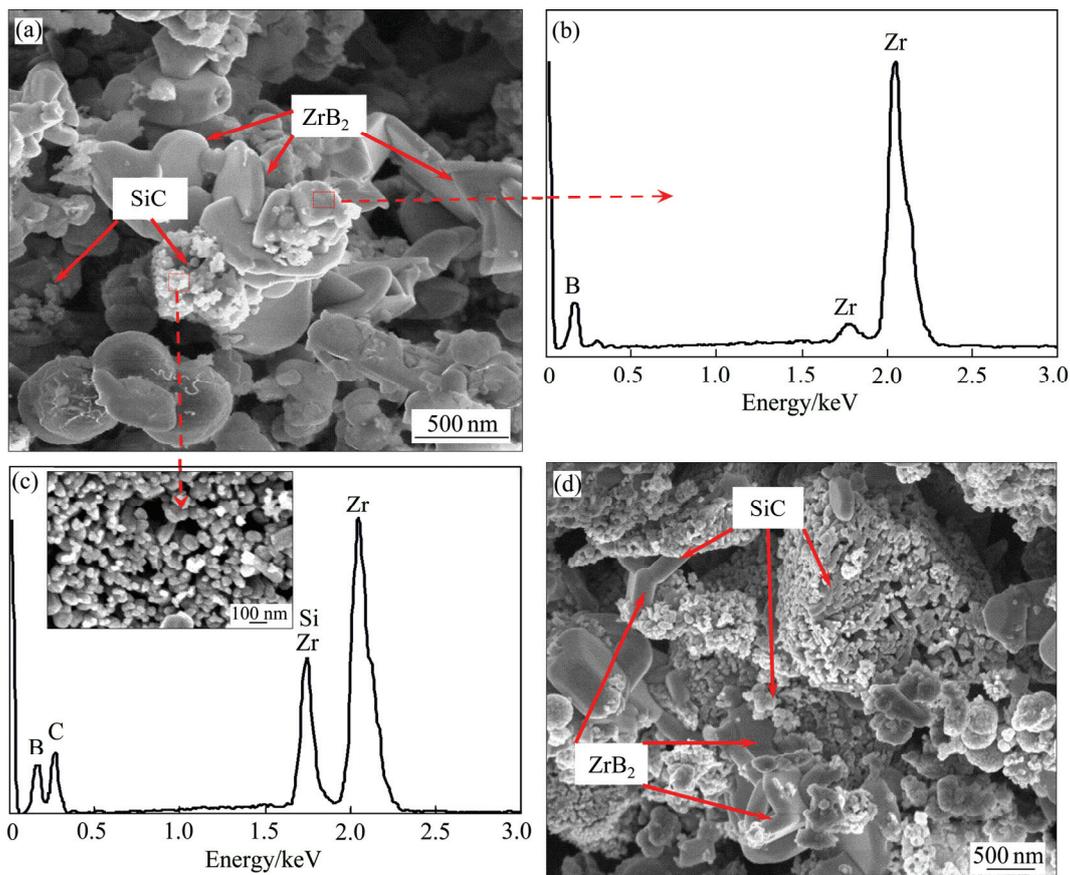


图2 复合粉体的高倍SEM像及EDS谱

Fig. 2 High magnification SEM images and EDS patterns of powder mixtures: (a) Sintered at 1200 °C; (b) EDS pattern for ZrB₂ particles; (c) EDS pattern for SiC particles; (d) Sintered at 1400 °C

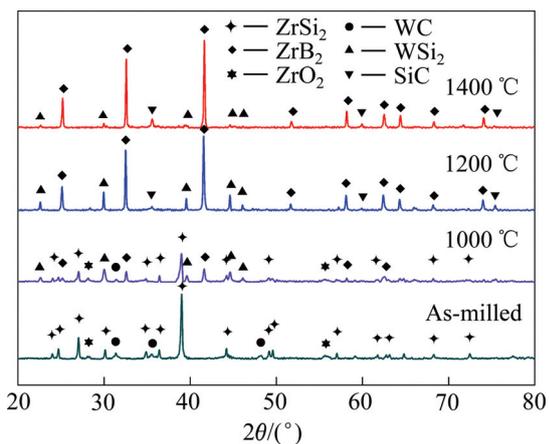


图3 复合粉体的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of powder mixtures synthesized at different temperatures

一致。

当合成温度升高至 1400 °C 时,所观察到的衍射峰与 1200 °C 时的基本相同,只是 ZrB₂ 及 SiC 衍射峰进一步增强,这主要是由生成物的晶化程度提高和晶

粒长大所引起。这些结果都与图 1 和图 2 中所观察到的现象相吻合。

为了定量描述生成物中 ZrB₂ 和 SiC 晶粒尺寸随温度的变化关系,采用下述的 Scherrer 公式计算了 ZrB₂ 和 SiC 的平均晶粒尺寸(*D*):

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{1}$$

式中: λ 为 Cu K α 射线的波长($\lambda=0.154$ nm); β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; K 为常数,一般取值 0.89。分别选取 ZrB₂ 的衍射峰($2\theta=41.6^\circ$)和 SiC 的衍射峰($2\theta=35.5^\circ$),通过对衍射峰拟合后,可获得两个特征峰在不同温度下的半高宽。

图 4 所示为根据式(1)计算的 ZrB₂ 和 SiC 晶粒尺寸随温度的变化关系。由图 4 可知, ZrB₂ 和 SiC 的晶粒尺寸都随温度的升高而增大, ZrB₂ 的晶粒尺寸明显大于 SiC,且随温度增加更快(见图 4 中曲线的斜率)。在 1200 °C 和 1400 °C, ZrB₂ 的晶粒尺寸分别为 75 nm 和 89 nm,而 SiC 的晶粒尺寸分别为 33 nm 和 38 nm。此外,在 1200 °C 以上,由于大量 SiC 的生成, ZrB₂ 的

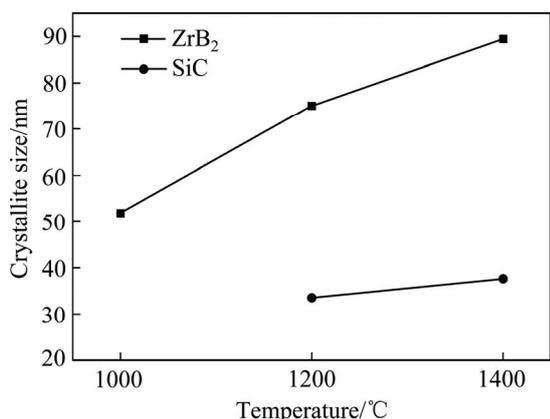


图 4 ZrB₂ 和 SiC 平均晶粒尺寸随温度的变化关系
 Fig. 4 Relationship between temperature and crystallite size of ZrB₂ and SiC in powder mixtures

晶粒尺寸增长速率在一定程度上变缓, 这与图 2(d)中所观察分析的现象一致, 即 SiC 颗粒附着在 ZrB₂ 颗粒的表面, 在一定程度上抑制了 ZrB₂ 晶粒的生长。

2.3 反应机理分析

以 ZrSi₂、B₄C 及炭黑为原料, 利用硼-碳热还原法, 合成 SiC-ZrB₂ 复合粉体的基本反应方程式如式(2)所示:



由于生成物是通过 ZrSi₂、B₄C 及炭黑原料之间的原子扩散反应而形成, 因此, 通过反应(2)合成的粉体尺寸较小。

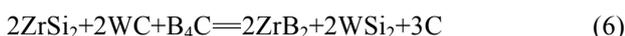
此外, 根据图 3 中 XRD 谱分析可知, 经球磨后复合粉体中含有微量 WC 和 ZrO₂, 而 ZrO₂ 为 ZrSi₂ 表面氧化所致, 将会影响硼-碳热还原反应(2)的进行^[17]; ZrO₂ 可以与 B₄C 及 C 之间发生类似反应(2)的硼-碳热还原反应(3)^[18]:



同时 1000 °C 以上, 复合粉体还出现了 WSi₂ 衍射峰。对于 WSi₂ 相的产生, 本文作者在之前的研究中指出^[19], ZrSi₂ 与 WC 在高温条件下将发生置换反应(4):



由文献[20]可知, ZrC 与 B₄C 混合加热条件下将通过反应(5)生成 ZrB₂, 反应式(6)是反应式(4)和(5)的组合:



根据反应方程式, 利用热力学计算, 可以确定反应进行的方向及条件。当物质的 Gibbs 自由能(ΔG)为负值时, 反应能够进行。式(7)为标准 Gibbs 自由能计算公式:

$$\Delta G^\ominus = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

式中: ΔG[⊖] 为标准 Gibbs 自由能; ΔH 为物质的焓差; T 为热力学温度; ΔS 为物质的熵差。而对于反应(3)中有气态 CO 产生, 考虑气体分压对反应产生的影响, 采用式(8)作为 Gibbs 自由能计算公式:

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln(p_{\text{CO}} / p^\ominus) \quad (8)$$

式中: ΔG[⊖] 为标准 Gibbs 自由能; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; p_{CO} / p[⊖] 为 CO 分压与标准大气压之比, 而本实验中真空管式炉中压力为 10 Pa。

由热力学手册给出的热力学数据, 通过计算可得到 ΔG[⊖] 及 ΔG 与温度 T 的关系, 结果如图 5 所示。可以看出, 在 1000 °C 至 1400 °C 区间内, 式(2) Gibbs 自由能恒为负值, 达到反应条件后, 反应易于进行。而式(3)的 Gibbs 自由能随温度升高迅速下降, 从热力学角度说明, 反应在高于 1000 °C 的情况下, 将易于进行。由于在 1200 °C 合成的粉体中已无 ZrO₂ 残余(见图 3), 这就证明了制备过程中式(3)消耗掉了微量的 ZrO₂。

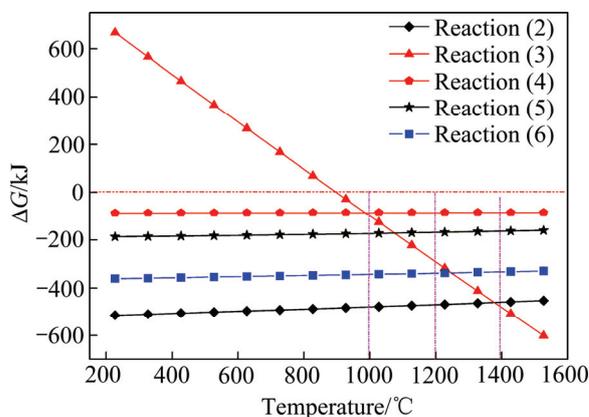


图 5 不同反应吉布斯自由能随温度的变化
 Fig. 5 Relationship between Gibbs free energy and sintering temperatures

对于式(4)和(5)及组合反应式(6), 其 Gibbs 自由能恒为负值, 但组合反应式(6)具有更低的 Gibbs 自由能, 说明对于同样的反应物, 式(6)在温度区间内更可能进行, 这也是本研究中最终复合粉体中出现了微量 WSi₂ 但并不含 ZrC 的原因。

综上所述可知, 在 1000 °C 条件下, 由于 ZrO₂ 氧化层的存在, 硼-碳热还原式(2)被限制, 使得其不能

迅速进行。当反应温度升高至 1200 °C 以上, ZrO_2 通过式(3)被完全消耗, 有利于式(2)的迅速进行, 并发生完全反应, 生成纳米 $SiC-ZrB_2$ 复合粉体。尽管式(6)会导致微量的 WSi_2 生成, 但相关研究发现, 微量 WSi_2 能有效提高 ZrB_2 材料的抗氧化性能^[21]。

3 结论

1) 以 $ZrSi_2$ 、 B_4C 及 C 为原料, 分别在 1000、1200 及 1400 °C 温度下, 采用硼-碳热还原法反应合成了纳米 $SiC-ZrB_2$ 复合陶瓷粉体。1000 °C 时反应不彻底, 粉体中仍含有未反应 $ZrSi_2$; 当温度升高到 1200 °C 时, 反应完全进行, 制备的 ZrB_2 与 SiC 颗粒分布均匀; 而温度升高至 1400 °C 后, 复合粉体出现团聚烧结现象。

2) 合成的 $SiC-ZrB_2$ 复合陶瓷粉体中, 粉体平均晶粒尺寸随合成反应温度升高而增长, 且 ZrB_2 晶粒生长速度明显大于 SiC 的, 但复合粉体中 SiC 的生成可减缓 ZrB_2 的晶粒生长; 在 1200 °C 反应条件下, 可制备 SiC 颗粒尺寸约 40 nm、 ZrB_2 颗粒尺寸约 300 nm 的 $SiC-ZrB_2$ 复合陶瓷粉体。

3) 热力学计算表明: 在合成 $SiC-ZrB_2$ 粉体过程中, 1000 °C 时, 由于温度较低及 $ZrSi_2$ 表面 ZrO_2 氧化层的存在, 硼-碳热还原法反应进行缓慢且不完全; 随着温度升高, ZrO_2 被相应的反应消耗后, 有利于硼-碳热还原反应快速进行, 制备出纳米 $SiC-ZrB_2$ 复合陶瓷粉体。

REFERENCES

- [1] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, ZAYKOSKI J A. Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1347-1364.
- [2] LI H J, YAO X Y, ZHANG Y L, YAO D J, WANG S L. Anti-oxidation properties of ZrB_2 modified silicon-based multilayer coating for carbon/carbon composites at high temperatures[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(7): 2094-2099.
- [3] YANG H J, ZHAO Y T, CHEN G, ZHANG S L, CHEN D B. Preparation and microstructure of in-situ $(ZrB_2+Al_2O_3+Al_3Zr)_p/A356$ composite synthesized by melt direct reaction[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 571-576.
- [4] 方舟, 傅正义, 王皓, 王为民, 张清杰. ZrB_2 陶瓷的制备和烧结[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 11(1): 53-58.
- [5] FANG Zhou, FU Zheng-yi, WANG Hao, WANG Wei-min, ZHANG Qing-jie. Preparation and sintering of ZrB_2 ceramics[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 11(1): 53-58.
- [6] HWANG S S, VASILIEV A L, PADTURE N P. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB_2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 464(1/2): 216-224.
- [7] KARLSDOTTIR S N, HALLORAN J W. Oxidation of ZrB_2-SiC : Influence of SiC content on solid and liquid oxide phase formation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(2): 481-486.
- [8] ZAMHARIR M J, ASL M S, VAFA N P, KAKROUDI M G. Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of $ZrB_2-25vol\%$ SiC UHTCs[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(5): 6439-6447.
- [9] 付景莹, 高栋, 张跃, 宋扬, 石晓斌. ZrB_2-SiC 陶瓷基复合材料抗氧化性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, S2: 898-901.
- [10] FU Jing-ying, GAO Dong, ZHANG Yue, SONG Yang, SHI Xiao-bin. Oxidation resistance performance of ZrB_2-SiC ceramic matrix composites[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, S2: 898-901.
- [11] ZHU S, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Influence of silicon carbide particle size on the microstructure and mechanical properties of zirconium diboride-silicon carbide ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27(4): 2077-2083.
- [12] REZAI E A, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2-SiC [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(8): 2735-2744.
- [13] ZHANG S C, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Mechanical properties of sintered ZrB_2-SiC ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(5): 893-901.
- [14] GUO S Q, YANG J M, TANAKA H, KAGAWA Y. Effect of thermal exposure on strength of ZrB_2 -based composites with nano-sized SiC articles[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(14): 3033-3040.
- [15] CAO Y, ZHANG H, LI F, LU L, ZHANG S. Preparation and characterization of ultrafine ZrB_2-SiC composite powders by a combined sol-gel and microwave boro/carbothermal reduction method[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(6): 7823-7829.
- [16] WU W W, ZHANG G J, KAN Y M, WANG P L. Combustion synthesis of ZrB_2-SiC composite powders ignited in air[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(16): 1422-1424.
- [17] KRISHNARAO R V, ALAM M Z, KUMAR D D, BHANU P V V. Synthesis of ZrB_2-SiC composite powder in air furnace[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 15647-15653.

- [16] KIM S W, CHAE J M, LEE S M, OH Y S, KIM H T, JANG B K. Change in microstructures and physical properties of ZrB₂-SiC ceramics hot-pressed with a variety of SiC sources[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3477-3483.
- [17] LEE S H, CHOI S Y, KIM H D, ZHANG G J. ZrB₂-SiC Nano-powder mixture prepared using ZrSi₂ and modified spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(4): 1051-1054.
- [18] GUO W M, ZHANG G J. Reaction processes and characterization of ZrB₂ powder prepared by boro/carbothermal reduction of ZrO₂ in vacuum[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(1): 264-267.
- [19] SHA J J, WEI Z Q, LI J, ZHANG Z F, YANG X L, ZHANG Y C, DAI J X. Mechanical properties and toughening mechanism of WC-doped ZrB₂-ZrSi₂ ceramic composites by hot pressing[J]. *Materials & Design*, 2014, 62: 199-204.
- [20] OH H C, LEE S H, CHOI S C. Two-step reduction process and spark plasma sintering for the synthesis of ultra fine SiC and ZrB₂ powder mixtures[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 42: 132-135.
- [21] SILVESTRONI L, MERIGGI G, SCITI D. Oxidation behavior of ZrB₂ composites doped with various transition metal silicides[J]. *Corrosion Science*, 2014, 83: 281-291.

(编辑 龙怀中)