

浆料-烧结法制备 $ZrB_2-SiC-B_4C$ 涂层及性能研究

张宝鹏 刘伟 王鹏 于艺 于新民

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

文 摘 通过浆料刷涂-烧结法在 C_f/SiC 复合材料表面制备了 $ZrB_2-SiC-B_4C$ 超高温陶瓷涂层, 研究了浆料中粉末填料、稀释剂的质量分数及高温烧结温度对涂层形貌、成分和相组成的影响。结果表明: 当粉末填料与树脂质量比为 1:1、稀释剂与树脂质量比为 1:2、高温烧结温度为 1 500 °C 时, 在 C_f/SiC 表面可形成致密、结合力强的 $ZrB_2-SiC-B_4C$ 涂层。涂层内部相组织均匀, $Ra < 1 \mu m$, 孔隙率约为 4.2%, 平均拉伸剪切强度约为 5.4 MPa。1 500 °C 等温氧化 30 h 后, 有涂层 C_f/SiC 复合材料的失重率约为 10.7%, 涂层表面形成了完整的含有 ZrO_2-SiO_2 的复合氧化膜, 为基体提供了有效的氧化防护。这说明 C_f/SiC 复合材料表面涂覆 $ZrB_2-SiC-B_4C$ 涂层有望满足高温燃流环境的使用要求。

关键词 复合材料, 浆料-烧结法, 超高温陶瓷涂层

中图分类号: TB332

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2020.03.008

Preparation and Property of $ZrB_2-SiC-B_4C$ Coatings by Slurry Painting-sintering Method

ZHANG Baopeng LIU Wei WANG Peng YU Yi YU Xinmin

(Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract $ZrB_2-SiC-B_4C$ ultra-high temperature ceramic coatings were prepared on C_f/SiC substrate surface by slurry painting-sintering method. The effects of the mass fraction of powder filler, diluent in slurry and the sintering temperature on the microstructure, composition and phases of $ZrB_2-SiC-B_4C$ coating were studied. The results indicate that a dense and well-bonded $ZrB_2-SiC-B_4C$ coating can be obtained on C_f/SiC substrate surface when the mass ratio of powder to resin is 1:1, the mass ratio of diluent to resin is 1:2, and the sintering temperature is 1 500 °C. This coating has uniform phases, low surface roughness of $Ra < 1 \mu m$, low porosity of around 4.2%, and high average tensile shear strength of about 5.4 MPa. After isothermal oxidation at 1 500 °C for 30 h, the weight loss of $ZrB_2-SiC-B_4C$ coated C_f/SiC composite is around 10.7%. An intact ZrO_2-SiO_2 film is formed during the oxidation, which provides the effective anti-oxidation protection. Thus, the $ZrB_2-SiC-B_4C$ coated C_f/SiC composite can be a candidate material for applications in the high temperature combustion flow environment.

Key words Composite, Slurry painting-sintering, Ultra-high temperature ceramic coatings

0 引言

航空航天技术正朝着高马赫数方向发展, 对于高温防护材料的需求日益迫切。 C_f/SiC 复合材料具有密度低、热胀系数小、高温力学性能优异等优点, 常用于航天飞行器热结构部件, 包括燃烧室、机身面板、翼前缘和头锥帽等^[1-3]。其中, 燃烧室中的使用环境特别恶劣: 工作温度超过 2 000 K, 壁面温度高,

热流密度大, 含氧、含水的高速气流冲刷等。此时, 单靠 C_f/SiC 复合材料无法达到燃烧室的使用要求, 需要在 C_f/SiC 材料表面制备抗氧化耐烧蚀涂层进行防护。超高温陶瓷涂层材料具有熔点高、热稳定性好、耐烧蚀等一系列特点, 已被普遍应用于 C_f/SiC 复合材料的高温防护涂层。其中, 超高温陶瓷 ZrB_2 具有高熔点、高硬度、高稳定性等特点, 可作为氧阻挡层材

收稿日期: 2019-08-24

第一作者简介: 张宝鹏, 1991 年出生, 博士, 工程师, 主要从事陶瓷基复合材料相关的工作。E-mail: 1194466017@qq.com

料^[4-5]。纯ZrB₂陶瓷的熔点高、难以烧结,但可以通过添加一定量的SiC来改善其烧结性能和抗氧化性能^[6]。根据文献[7]报道,ZrB₂-SiC基陶瓷涂层抗氧化耐烧蚀性能优异:SiC过渡层结合ZrB₂-SiC阻氧层体系在1 000℃氧化30 h后质量损失为5.3%,在1 500℃氧化10 h后质量损失为3.0%。ZrB₂-SiC涂层在1 727℃/40 s的氧乙炔焰烧蚀条件下,线烧蚀率为4.4 μm/s,质量烧蚀率为6.2 μg/s^[8]。

C_f/SiC复合材料表面超高温涂层的制备技术主要有化学气相沉积法(CVD)^[9]、等离子喷涂(PS)^[10]、刷涂-烧结法^[11]等。与CVD和PS技术相比,浆料刷涂-烧结法的工艺成本低,操作简单可控,对基体表面和设备要求低,且不受基体形状和尺寸限制,具有工业应用前景。目前,刷涂-烧结法制备ZrB₂基涂层的难点在于涂层内部孔隙率高,涂层与基体的结合力较弱,因此需要对浆料成分配比、浆料黏度、烧结温度等工艺进行研究和优化。此外,ZrB₂的热胀系数与C_f/SiC复合材料相差较大,为了减小涂层与基体间的热胀系数差异,在ZrB₂涂层中加入B₄C和SiC来降低涂层的热胀系数。本文通过浆料刷涂-烧结法在C_f/SiC复合材料表面制备ZrB₂-SiC-B₄C复相陶瓷涂层,研究浆料中粉末填料、稀释剂的质量分数及高温烧结温度对涂层形貌、成分和相组成的影响,并对优化后涂层的结合强度和高温抗氧化性能进行表征和分析。

1 实验方法

1.1 原料

碳纤维增强陶瓷基复合材料(尺寸为30 mm×25 mm×10 mm,密度~1.8 g/cm³),酚醛树脂(固含量≥55%,黏度范围0.8~1.1 Pa·s),自制;纳米B、Si、ZrB₂粉末由中国科学院过程工程研究所提供;六次甲基四胺和乙二醇的规格采用分析纯。

1.2 试样制备

陶瓷基复合材料表面ZrB₂-SiC-B₄C涂层的制备过程包括如下步骤:

(1)用砂纸打磨C_f/SiC复合材料表面,随后使用丙酮将表面擦洗干净,除去表面杂物;

(2)将纳米B、Si、ZrB₂混合粉末与酚醛树脂按一定质量比进行混合,再加入一定量的六次甲基四胺固化剂和乙二醇稀释剂后,进行机械搅拌和超声分散,使粉末均匀溶解在浆料中;

(3)使用油画笔刷蘸取浆料,在试样表面均匀刷涂浆料;

(4)将刷涂后的试样置于烘箱中,在100℃下保温4 h,进行浆料的固化;

(5)将固化后的带涂层样品放置于高温炉内,在

氩气环境中升至特定温度并保温2 h,样品随炉冷却后取出。

按照上述流程,通过调整工艺参数,制备出如表1所示的几类陶瓷涂层。

表1 C_f/SiC材料表面ZrB₂-SiC-B₄C涂层技术状态
Tab. 1 States of different ZrB₂-SiC-B₄C coatings on C_f/SiC composite surface

序号	粉末与树脂质量比	稀释剂与树脂质量比	烧结温度/℃	序号	粉末与树脂质量比	稀释剂与树脂质量比	烧结温度/℃
1	3:7	1:2	1500	7	1:1	1:2	800
2	1:1	1:2	1500	8	1:1	1:2	1000
3	7:3	1:2	1500	9	1:1	1:2	1200
4	1:1	1:4	1500	10	1:1	1:2	1500
5	1:1	1:2	1500	11	1:1	1:2	1700
6	1:1	1:1	1500				

1.3 性能测试

采用场发射-扫描电子显微镜(FE-SEM, Quanta-200F, FEI)观察各涂层表面及截面微观形貌,同时进行能谱分析(EDS)。对涂层进行XRD分析(Smartlab, 0.02°/step, Cu-Kα, 10°~90°),研究物相变化。对涂层抛光截面的5幅扫描电镜照片进行处理后,采用常用的图像分析法计算涂层的平均孔隙率。采用电子式拉力试验机对涂层进行拉伸剪切测试,参考GB/T 7174—2008,进行5组平行测试,研究涂层结合性能。

使用高温管式炉对C_f/SiC、有ZrB₂-SiC-B₄C涂层的C_f/SiC复合材料在1 500℃静态空气中进行氧化实验。每隔一段时间从炉中取出试样,空冷至室温后,用精度0.1 mg的电子天平称重。利用式(1)计算试样氧化质量变化率:

$$\Delta m = (m_1 - m_0) / m_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中,Δm为质量变化率,m₀与m₁分别为试样氧化前和氧化后的质量。

2 结果与讨论

2.1 粉末比例对涂层的影响

在高温烧结过程中,纳米B粉、Si粉会与树脂裂解后产生的碳源发生反应,分别生成B₄C和SiC。因此,粉末填料与树脂的比例对涂层形貌、成分有较大影响。采用了配比(粉末与树脂质量比)为3:7、1:1、7:3的浆料,依次通过刷涂、固化和高温烧结制备了涂层,图1是不同粉末/树脂比例下烧结态涂层的表面宏观形貌。结果表明:使用配比为3:7的浆料制备涂层后表面出现大量裂纹。根据文献[11-12]报道,原因主要是浆料中树脂含量过高,经过高温处理后,

过量的树脂发生裂解并释放CO、CH₄等小分子气体,导致涂层内部孔隙增多,最终发展为大量裂纹。采用配比为7:3的浆料制备的涂层表面疏松,说明此时浆料中的粉末过量,导致高温烧结后涂层内残余了部分粉末。采用成分配比为1:1的浆料时,经过高温烧结后在基体表面生成了硬质陶瓷涂层,涂层表面均匀、无明显裂纹,且没有残余粉末产生。因此,优选出粉末填料与树脂的质量比为1:1。

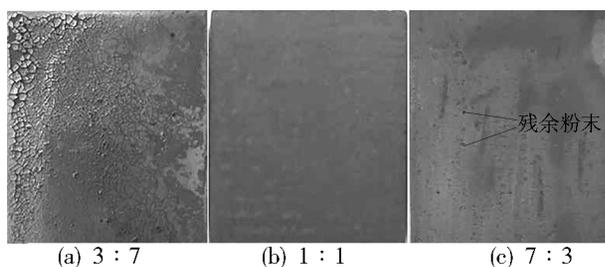


图1 不同粉末与树脂比例下烧结态涂层表面宏观形貌

Fig. 1 Surface macrostructures of high-temperature sintered coatings with different ratio between powder and resin

2.2 稀释剂比例对涂层的影响

在浆料配制过程中,稀释剂主要用于控制浆料的黏度。若浆料黏度过大,则不易涂刷,涂刷后表面粗糙度大;若浆料黏度太小,尽管在涂刷时浆料自流平比较充分,但经过高温烧结后涂层成分、状态可能不均匀,涂层厚度较低。此外,稀释剂应具有较低的挥发性,否则在涂刷过程中,随着稀释剂的挥发,浆料黏度逐渐升高,涂层厚度、粗糙度等难以控制。乙二醇是一种常用稀释剂,沸点约为197.3℃,在室温环境下挥发性较低,选用乙二醇作为浆料稀释剂。图2给出了不同稀释剂比例下固化态及高温烧结后涂层表面的宏观形貌。由图1(b)和图2可知,经过涂刷后,涂层可以平整的铺展在基体表面,说明浆料对于C_f/SiC基体的浸润性良好。当稀释剂与树脂比例为1:4时,从固化态涂层表面可以观察到明显的涂刷痕迹,随着稀释剂的比例提高到1:2和1:1,固化态涂层表面的涂刷痕迹基本消失,表明在

涂刷过程中,适当提高稀释剂比例有利于提高涂层的均匀性,同时降低涂层的表面粗糙度。

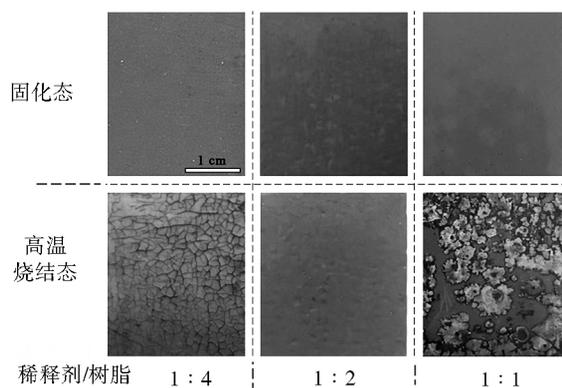


图2 不同稀释剂与树脂比例下固化态及高温烧结后涂层表面宏观形貌

Fig. 2 Surface macrostructures of cured and high-temperature sintered coatings with different ratio between diluent and resin

将不同稀释剂比例下的固化态涂层放置于高温炉中,在1500℃保温烧结2h后,涂层表面呈现较大差异。当稀释剂与树脂比例为1:4时,烧结态涂层表面出现大量肉眼可见的裂纹,可能原因是浆料黏度较大,涂刷后涂层偏厚,在高温处理过程中涂层内部产生的热应力较大,最终导致涂层开裂。比例提高至1:2时,烧结态涂层表面状态均匀、平整,没有明显裂纹或残余粉末。进一步提高稀释剂比例至1:1后,尽管固化态涂层表面最光滑,但经过烧结后涂层呈现出非常不均匀的状态,浅色区域为高温处理后形成的陶瓷涂层,而在周围深灰色区域范围内基本没有形成所需涂层。造成这种结果的主要原因是稀释剂过量,导致浆料黏度过低,浆料中粉末和树脂的含量较低。在表面涂刷时,粉末和树脂不能完全、均匀的覆盖基体表面。高温下稀释剂挥发后,在基体表面无法形成完整涂层。上述结果表明,稀释剂与树脂比例为1:2时涂层表面状态较好。

2.3 高温烧结温度对涂层的影响

图3给出了不同烧结温度下涂层表面及截面的微观形貌。

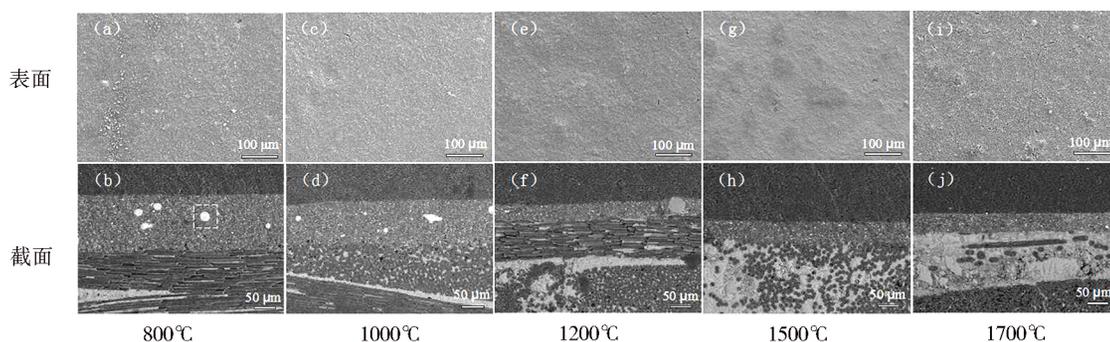


图3 不同烧结温度下涂层表面及截面微观形貌

Fig. 3 Surface and cross-section microstructures of coatings with different sintering temperature

浆料经过刷涂和固化后,在C_r/SiC基体表面以内部填充粉末的固化树脂的形式存在,经过高温处理后,粉末与树脂裂解后产生的碳源发生反应并形成陶瓷涂层。因此,高温烧结温度决定了涂层内部的相组成。

从各涂层表面微观形貌可以观察到,在800~1500℃高温热处理条件下,涂层表面孔隙较少,基本没有裂纹,当烧结温度达到1700℃时,涂层内晶粒的体积发生收缩,表面出现明显裂纹,孔隙率增大。从截面形貌上看,在800~1200℃下形成的涂层内部均出现了尺寸较大的圆形颗粒,如图3(b)中方形区域所示。图4给出了该区域的元素能谱面扫描分布,结果显示涂层内部大颗粒的主要成分是Si,可能原因是热处理温度较低,导致填充的Si粉没有完全与裂解C发生反应,当温度升至1500℃时,涂层内部未发现残余Si粉。此外,经过1500℃高温处理后,根据图3(h)中的截面形貌可以测量出涂层厚度约为50 μm, Ra < 1 μm,说明涂层表面平整、均匀。

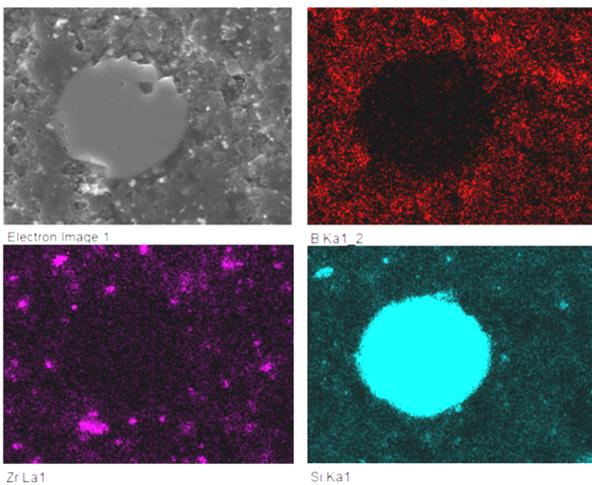


图4 选区能谱面扫描

Fig. 4 EDS mappings of the selected area

对1500℃热处理后涂层的截面形貌进行了图像处理,代表图如图5所示。其中,黑色区域代表涂层内部孔隙,白色区域代表涂层致密区域。根据图像法测得涂层的平均孔隙率(即黑色区域面积分数)约为4.2%。

对不同温度处理后的涂层进行了XRD分析,结

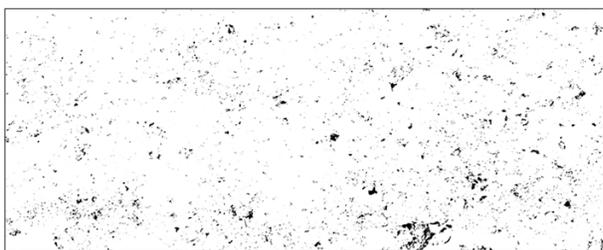


图5 ZrB₂-SiC-B₄C涂层孔隙分布图

Fig. 5 Pore distribution of the ZrB₂-SiC-B₄C coating

果如图6所示。在800~1200℃,Si的特征峰持续存在,这与图4中Si颗粒的形貌和成分结果相符。随着烧结温度的提高,Si的峰值逐渐降低。当烧结温度达到1500℃时,XRD曲线中B和Si的特征峰消失,表明涂层内B和Si完全陶瓷化,而ZrB₂则保留在涂层中,最终形成ZrB₂-SiC-B₄C复相涂层。当烧结温度提高到1700℃时,涂层XRD曲线与1500℃处曲线的特征峰基本一致,说明相组成没有发生改变。由于在1700℃下涂层内部裂纹和孔隙率增大,因此,优选1500℃作为涂层烧结温度。

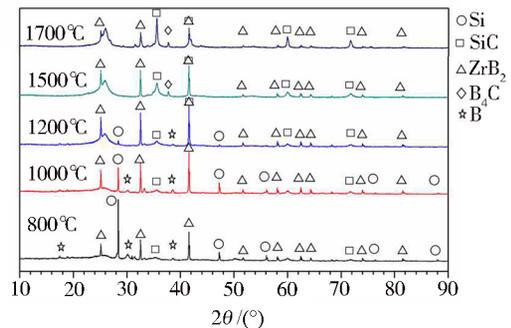


图6 不同温度烧结处理后涂层表面XRD

Fig. 6 XRD results of coatings with different sintering temperatures

2.4 涂层结合性能

由于C_r/SiC复合材料表面涂层在使用过程中常受到燃流、粒子冲刷作用,主要承受拉伸和剪切应力。文献[11,13]中已报道的该类涂层结合性能的测试方法主要是划痕法。使用小刀在优选ZrB₂-SiC-B₄C涂层表面刻划,涂层上仅会出现很浅的划痕,用碳化硅砂纸打磨涂层后,涂层表面不会产生裂纹或发生剥落现象。优化后ZrB₂-SiC-B₄C涂层的拉伸剪切强度约为5.4 MPa。

图7给出了拉伸剪切测试后ZrB₂-SiC-B₄C涂层的内部形貌。

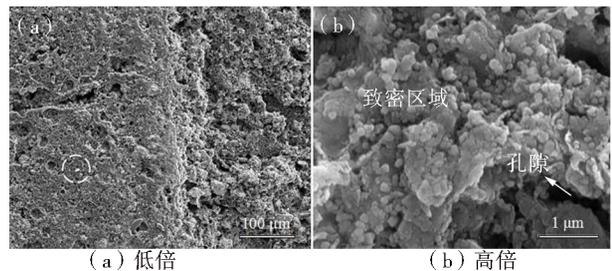


图7 拉剪测试后ZrB₂-SiC-B₄C涂层内部形貌

Fig. 7 Microstructures of the ZrB₂-SiC-B₄C coating after tensile shear tests

从断面低倍形貌可以观察到,在拉剪测试中涂层从内部发生断裂,涂层表面凹凸不平。对图7(a)中的圆形区域进行放大,如图7(b)所示,在涂层致密

区域内晶粒尺寸很小且结合紧密,几乎没有孔洞;而在旁边的孔隙处,涂层发生断裂并形成凹坑,这说明涂层内部的孔洞和裂纹缺陷处是涂层内部结合的薄弱区域。由于涂层内部的孔隙率较低(~4.2%),因此该涂层的拉伸剪切强度相对较高。

2.5 涂层抗氧化性能

图8为C_f/SiC复合材料有无涂层试样在1500℃下的等温氧化曲线。可以看出,无涂层C_f/SiC试样在氧化初期(0~7h)质量急剧损失,在10h时质量损失率达到46.0%。在10~30h内试样的质量有一定增长,主要原因是基体内部的SiC持续氧化并形成了SiO₂。而有涂层的C_f/SiC复合材料在0~30h内样品质量保持相对稳定,在30h时质量损失率约为10.7%,与无涂层C_f/SiC相比质量损失率显著降低。因此,在C_f/SiC表面引入ZrB₂-SiC-B₄C涂层可显著改善其抗氧化性能。

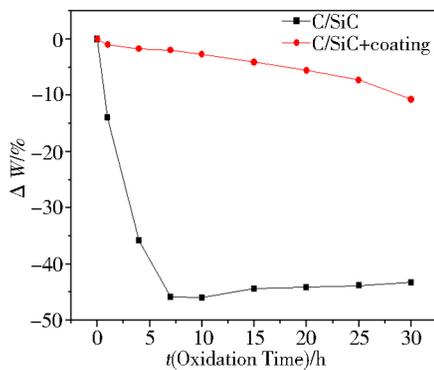
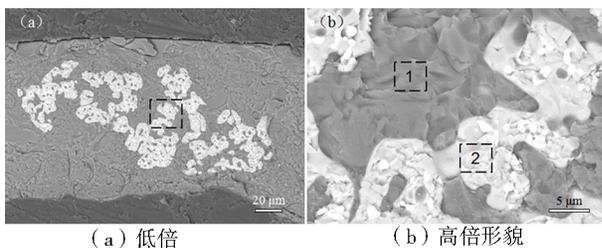


图8 1500℃大气环境下C_f/SiC有无涂层试样的等温氧化曲线

Fig. 8 Isothermal oxidation curves of C_f/SiC and C_f/SiC with ZrB₂-SiC-B₄C coating in air at 1500 °C

图9为有涂层的C_f/SiC复合材料试样在1500℃大气环境下氧化30h后的截面微观形貌。



(a) 低倍 (b) 高倍形貌

图9 C_f/SiC复合材料涂层在1500℃氧化30h后的截面

Fig. 9 Cross-sectional morphologies of coated C_f/SiC composites after oxidation at 1500 °C for 30 h

从图9(a)中可以观察到氧化后的涂层完整、致密,且基本没有裂纹产生。对放大后的图9(b)中不同区域进行了能谱分析,结果如表2所示。1区灰色部分的主要成分为Si、O;2区白色部分的主要成分为Zr、O,并含有一定的Si。根据文献[14]报道,在1500℃下ZrB₂-SiC-B₄C涂层氧化生成ZrO₂、SiO₂等氧化物。

表2 C_f/SiC复合材料表面涂层氧化后EDS分析结果

Tab. 2 EDS analysis results of the coated C_f/SiC composites after oxidation

元素	区域1	区域2
O	48.37	27.48
Si	45.59	3.71
Zr	6.04	68.82

如式(2)所示,SiO₂与ZrO₂反应后生成高温稳定性好的ZrSiO₄,ZrSiO₄相弥散分布于SiO₂玻璃态中,并对其起钉扎作用^[15-16],二者共同抑制氧组元向复合材料内部渗入,为基体提供有效的氧化防护。



3 结论

采用浆料刷涂-烧结法在C_f/SiC复合材料表面制备了ZrB₂-SiC-B₄C超高温陶瓷涂层,研究了浆料内填充粉末、稀释剂的质量分数及高温烧结温度对涂层形貌、成分和相组成的影响,并对参数优化后的ZrB₂-SiC-B₄C涂层进行了结合强度和高温抗氧化性能研究。结论如下:

(1)当粉末填料与树脂质量比为1:1,稀释剂与树脂质量比为1:2,高温烧结温度为1500℃时,在C_f/SiC表面可形成致密ZrB₂-SiC-B₄C陶瓷涂层;

(2)涂层内部相组织均匀,Ra<1 μm,孔隙率约为4.2%。涂层结合强度较高,平均拉伸剪切强度约为5.4 MPa;

(3)在1500℃下氧化30h后,有涂层C_f/SiC材料的失重率约为10.7%,涂层表面形成了完整的含有ZrO₂-SiO₂的复合氧化膜,为基体提供了有效的氧化防护。

参考文献

[1] 张立同. 纤维增韧碳化硅陶瓷复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社,2009.

ZHANG L T. Fiber-reinforced silicon carbide ceramic composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

[2] 孙同臣,于新民,王涛,等. 钎组元改性C_f/SiC的制备及烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺,2015,45(4):35-39.

SUN T C, YU X M, WANG T, et al. Preparation and anti-ablation property of C_f/SiC composites modified by zirconium element[J]. Aerospace Materials & Technology, 2015, 45 (4) : 35-39.

[3] HALD H. Operational limits for reusable space transportation systems due to physical boundaries of C/SiC materials [J]. Aerospace Science and Technology, 2003 (7) : 551-559.

[4] PI H, FAN S, WANG Y. C/SiC-ZrB₂-ZrC composites fabricated by reactive melt infiltration with ZrSi₂ alloy [J]. Ceramics International, 2012, 38(8) : 6541-6548.

- [5] 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.
- [6] 周海军,冯倩,阚艳梅,等. 渗硅工艺制备 ZrB_2 -SiC涂层的微观结构与抗氧化性能[J]. 无机材料学报,2013(10):1158-1162.
- ZHOU H J, FENG Q, KAN Y M, et al. ZrB_2 -SiC coatings prepared by vapor and liquid silicon infiltration methods: microstructure and oxidation resistance property [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013(10) : 1158-1162.
- [7] ZHANG W Z, ZENG Y, GBOLOGAH L, et al. Preparation and oxidation property of ZrB_2 - $MoSi_2$ /SiC coating on carbon/carbon composites[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7) : 1538-1544.
- [8] ZOU X, FU Q, LIU L, et al. ZrB_2 -SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226: 17-21.
- [9] XIONG X, WANG Y L, LI G D, et al. HfC/ZrC ablation protective coating for carbon/carbon composites [J]. Corrosion Science, 2013, 77: 25-30.
- [10] ZHANG Y L, HU H, ZHANG P F, et al. SiC/ ZrB_2 -SiC-ZrC multilayer coating for carbon/carbon composites against ablation[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 300: 1-9.
- [11] 张响,陈招科,熊翔. C/C-SiC复合材料表面 ZrB_2 基陶瓷涂层的制备及高温烧结机理[J]. 材料工程, 2015, 43(3): 1-6.
- ZHANG X, CHEN Z K, XIONG X. Preparation and high-temperature sintering mechanism of ZrB_2 ceramic composite coating for C/C-SiC composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(3): 1-6.
- [12] 温海明,董绍明,丁玉生. C_f /SiC复合材料SiC/ Yb_2SiO_5 抗氧化复合涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(9): 1850-1853.
- WEN H M, DONG S M, DING Y S. SiC/ Yb_2SiO_5 multilayer coatings for oxidation protection of C_f /SiC composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(9): 1850-1853.
- [13] LIU F, LI H J, GU S Y, et al. Spraying power influence on microstructure and bonding strength of $ZrSi_2$ coating for SiC coated carbon/carbon composites [J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 6619-6625.
- [14] 王馨爽,陈招科,熊翔,等. C/C复合材料 ZrB_2 -SiC基陶瓷涂层的微观结构及氧化机理[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(8): 1670-1678.
- WANG X S, CHEN Z K, XIONG X, et al. Microstructure and oxidation mechanism of ZrB_2 -SiC ceramic coating on C/C composite material [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(8): 1670-1678.
- [15] ZENG Y, ZHANG W Z, XIONG X. Anti-oxidation mechanisms of the SiC/ ZrB_2 - $MoSi_2$ coating on the carbon/carbon composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010(3) : 50-55.
- [16] ZHOU T, XIE Z F. Research progress of preparation of zirconium boride ceramics [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32: 2434-2439.