

章静婷,向六一,朱赞宇,等.ZrB₂-SiC/Zr-Al-C复合材料的制备与性能[J].湖南科技大学学报(自然科学版),2023,38(4):97-102. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.04.012

ZHANG J T, XIANG L Y, ZHU Z Y, et al. Preparation and Properties of ZrB₂-SiC/Zr-Al-C Composites[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 38(4): 97-102. doi:10.13582/j.cnki.1672-9102.2023.04.012

ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料的制备与性能

章静婷,向六一*,朱赞宇,唐舒,于子轩,张欣

(湖南科技大学材料科学与工程学院,湖南湘潭411201)

摘要:采用放电等离子烧结技术(SPS)制备原位自生纳米层状Zr-Al-C相改性ZrB₂-SiC复合材料,研究不同烧结温度对纳米层状Zr-Al-C相改性ZrB₂-SiC复合材料的物相组成、微观结构和力学性能的影响,并探讨材料的强韧化机制.结果表明:在1500,1600,1700℃烧结温度下,均原位合成了纳米层状Zr-Al-C相,厚度在几十纳米到几百纳米之间;烧结温度从1500℃升高到1700℃时,复合材料的断裂韧性由(4.51±0.04)MPa·m^{1/2}提高至(5.04±0.02)MPa·m^{1/2},维氏硬度由(7.3±1.1)GPa提高至(14.2±1.1)GPa,断裂韧性和维氏硬度分别提高约12%和95%;随着烧结温度的升高,试样的致密度提高,气孔减少,晶粒间结合更紧密,断裂韧性和维氏硬度都逐渐增大.

关键词:硼化锆;Zr-Al-C;原位反应;改性;断裂韧性

中图分类号:TB321 文献标志码:A 文章编号:1672-9102(2023)04-0097-06

Preparation and Properties of ZrB₂-SiC/Zr-Al-C Composites

ZHANG Jingting, XIANG Liuyi, ZHU Zanyu, TANG Shu, YU Zixuan, ZHANG Xin

(School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: ZrB₂-SiC composites modified by nano-layered Zr-Al-C phase are prepared by spark plasma sintering (SPS). The effects of different sintering temperatures on the phase composition, microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites modified by nano-layered Zr-Al-C phase are investigated, and the strengthening and toughening mechanism of the composites is also discussed. Results show that nano-layered Zr-Al-C phase is in situ synthesized at 1500, 1600 and 1700 °C, and the thickness ranges from tens to hundreds of nanometers. With the increase of sintering temperature from 1500 °C to 1700 °C, the fracture toughness of the composites increases from (4.51±0.04) MPa·m^{1/2} to (5.04±0.02) MPa·m^{1/2}, the hardness increases from (7.3±1.1) GPa to (14.2±1.1) GPa, which are increased by about 12% and 95% respectively. With the increase of sintering temperature, the density of the sample increases, the porosity decreases, and the bonding between grains is closer. Therefore, the fracture toughness and hardness increase gradually.

Keywords: Zirconium boride; Zr-Al-C; in situ reaction; modification; fracture toughness

二硼化锆(ZrB₂)作为超高温陶瓷家族的一员,具有最低理论密度、高熔点、高硬度、高导电导热性、适中的膨胀系数和优异的化学稳定性等特点^[1-3].然而,纯ZrB₂陶瓷在高温结构材料中的应用会受到断裂韧性

收稿日期:2022-04-14

修改日期:2023-11-22

基金项目:装备预研国防重点实验室基金资助项目(614291102020717);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40209);湖南省教育厅一般项目资助(20C0810)

*通信作者,E-mail:sixone317@163.com

低、抗氧化性差和抗烧蚀性差的限制^[4-5].此外,由于强共价键和低晶界扩散速率^[6],使得 ZrB₂ 陶瓷的高致密化需要极高的温度(≥2 000 °C),而高温极易导致晶粒粗化,进而产生微裂纹,最终影响材料的力学性能^[7].

研究表明,添加 SiC 能够显著改善 ZrB₂ 陶瓷的烧结性能、力学性能和抗氧化性能.然而,ZrB₂-SiC 复合材料由于断裂韧性低、抗热震性差等缺点,仍不能满足极端环境下的应用需求^[8-9].AHMADI 等^[2]在 1 900 °C 下合成致密的 ZrB₂-20%SiC 复合材料,其断裂韧性仅为(4.4±0.2) MPa·m^{1/2}.此外,ZrB₂-SiC 陶瓷具有极高的强度和硬度^[10],导致加工难度大,加工成本高,极大地限制其应用范围.为了克服 ZrB₂-SiC 复合材料韧性不足,提高其力学性能的一种方法是仿生叠层增韧,即通过流延法使不同材料层层相叠,另一种方法是添加具有高纵横比的增强相,如石墨、氮化硼(BN)等^[11].

近期,一类层状三元碳化物(MAX)或氮化物(M-N)陶瓷受到材料科学家的广泛重视^[12-13].这类三元化合物与二元过渡金属碳化物(TMCs)相比,具有更优异的综合性能,不仅改善了脆性,而且抗氧化性能也得到了提高.MAX 相材料兼具金属材料 and 陶瓷材料的优良性能,具有高弹性模量、高熔点、耐高温,优良的抗氧化性、耐腐蚀性和化学稳定性等性能.郭启龙等^[14]在 1 800 °C, 20 MPa 条件下,采用放电等离子体烧结法制备不同含量 Zr₂Al₄C₃增韧的 ZrB₂-SiC/Zr₂Al₄C₃ 复合材料,当 Zr₂Al₄C₃的掺入量为 30%(体积分数,下同)时,断裂韧性较 ZrB₂-SiC 材料提高 20%左右.研究表明,增强相的含量、分布状态和尺度对改性陶瓷复合材料的微观结构和力学性能有着十分重要的影响.因此,如何解决增强相晶粒尺寸的细化和均匀分布是一个至关重要的问题.

本文采用葡萄糖高温裂解后在原料粉体颗粒表面包覆薄且均匀的纳米碳壳,通过放电等离子体烧结在高温下原位生成 Zr-Al-C 纳米片改性 ZrB₂-SiC 复合材料,研究不同烧结温度对纳米层状 Zr-Al-C 相改性 ZrB₂-SiC 复合材料的物相组成、微观结构和力学性能的影响,并探讨材料的强韧化机制.

1 试验

1.1 试样制备

以 ZrB₂ 粉(粒径为 0.8 μm,纯度为 99.6%,西北有色金属研究院)、SiC 粉(粒径为 0.5~0.7 μm,纯度为 99%,中国成都艾科化学试剂有限公司)、ZrH₂ 粉(粒径为 1 μm,纯度为 99.9%,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司)、Al 粉(粒径为 3~6 μm,纯度为 99%,秦皇岛一诺高新材料开发有限公司)和葡萄糖粉末(国药集团化学试剂有限公司)为原料.ZrH₂, Al 和葡萄糖的质量比为 1.4 : 1.5 : 1.0, SiC 相和 Zr-Al-C 相的含量分别固定为 20%和 5%.首先,将称量好的 SiC 粉和葡萄糖粉倒入球磨罐,并使用水作为球磨介质, Al₃O₂ 球作为研磨介质,球磨 10 h.混合均匀的浆料置于旋转蒸发器完全干燥后,将粉块置于玛瑙研钵中进行研磨细化,然后将粉末置于底部和周围铺垫有石墨纸的坩锅中,在管式炉中以 Ar 气作为保护气氛,在 5 °C/min 的加热速率下升温至 700 °C 保温 5 h,使葡萄糖完全碳化.再将碳化后的粉末与 ZrB₂ 粉、ZrH₂ 粉和 Al 粉倒入聚乙烯瓶中,使用无水乙醇作为球磨介质, Al₃O₂ 球作为研磨介质,球磨 10 h,最后在旋转蒸发器上干燥.采用放电等离子体烧结法(SPS),分别在烧结温度为 1 500, 1 600, 1 700 °C,压力为 30 MPa 的条件下保温 10 min,原位生成 Zr-Al-C 相改性 ZrB₂-SiC 复合材料.材料烧结参数和原料组成如表 1 所示.

表 1 原料组成及烧结参数

原料组成	烧结参数			简写
	温度/°C	压力/MPa	保温时间/min	
ZrB ₂ -SiC/Zr-Al-C(5%)	1 500	30	10	ZSC1
	1 600	30	10	ZSC2
	1 700	30	10	ZSC3

1.2 性能表征

通过德国蔡司(Sigma HD)扫描电子显微镜及能谱仪对 ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料的微观形貌与结构进行观察和分析.采用日本理学(Ultima IV)X 射线多晶粉末衍射仪对 ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料进行物相分析.采用单边切口梁(SENB)法测定复合材料的断裂韧性,试样尺寸为 22 mm×2 mm×4 mm,切口宽度为

0.2 mm,深度为 2 mm,跨距为 16 mm,加载速率为 0.05 mm/min,测试设备为 Instron-1186 电子万能测试机.采用 HVS-5 数显小负荷维氏硬度计测量试样的维氏硬度,每个试样测 5 个点并取平均值.

2 结果与讨论

图 1 为在不同温度(1 500, 1 600, 1 700 °C)下,SPS 烧结原位生成 Zr-Al-C 相改性 ZrB₂-SiC 复合材料的 XRD 图谱.由图 1 可知:所有制备样品的主要相成分为 ZrB₂ 相,其次是 SiC 相,并伴随着少量的 Zr₂Al₃C₅, Zr₂Al₄C₅, Zr₃Al₄C₆, ZrC, ZrAl₃ 和 Zr₄Al₃ 相.检测到 ZrC 的存在是由于高温和压力导致部分 Al 粉挥发,少量 ZrC 相剩余.

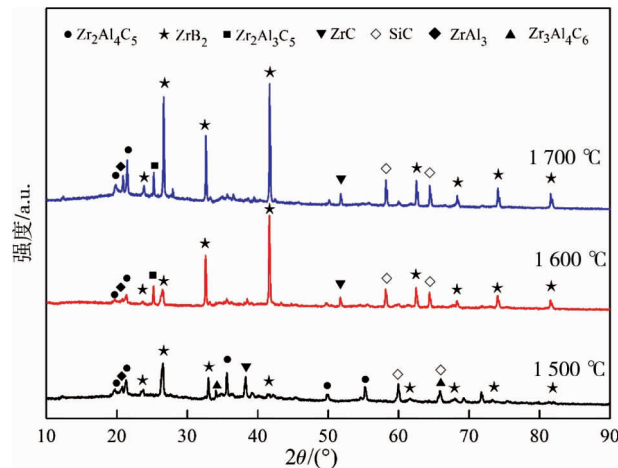
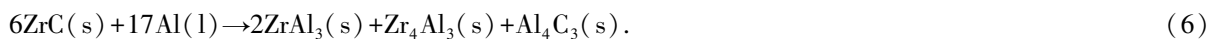


图 1 不同烧结温度下试样 XRD 图谱分析

Zr-Al-C 相合成的反应路径可以用式(1)~式(10)来描述^[15].

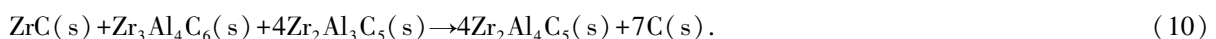
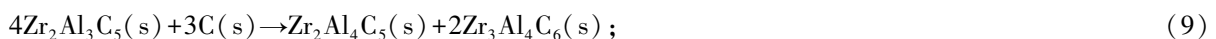


首先,在 660 °C 时 Al 粉熔化(见式(1)),然后在 660~900 °C 发生一系列反应,形成 Zr-Al 金属间化合物(ZrAl₃, Zr₄Al₃)和 Al₄C₃ 化合物.

其次,在高温条件下(900~1 300 °C),碳会在 Zr-Al 金属间化合物中扩散形成三元化合物 Zr₂Al₃C₅ 和二元化合物 Al₄C₃ 等碳化物,如式(7)和式(8)所示.



最后,当温度达到 1 300 °C 以上时,Zr₂Al₃C₅, Zr₃Al₄C₆, ZrC 和碳反应生成 Zr₂Al₄C₅(1 300~1 600 °C 见式(9),1 600~1 900 °C 见式(10)).



随着烧结温度的逐渐升高,Zr₂Al₄C₅ 相的峰值反而逐渐降低,并出现 Zr₃Al₄C₆ 相.由式(7)~式(9)可知:在温度为 900~1 300 °C 时,碳元素会在金属间化合物 ZrAl₃, Zr₄Al₃ 中扩散形成三元化合物 Zr₂Al₃C₅ 相,当温度继续升高到 1 300 °C 以上时,碳元素会继续在 Zr₂Al₃C₅ 相晶间扩散反应转化为 Zr₂Al₄C₅ 和 Zr₃Al₄C₆ 相.与 1 500 °C 下烧结的试样不同的是,1 600 和 1 700 °C 烧结温度下的样品中检测到少量 Zr₂Al₃C₅ 相的存在,原因是在高温条件下,Zr₂Al₄C₅ 发生相变或其他组织发生结构变化造成的^[16].此外,1 600 和 1 700 °C 烧结温度下的样品中未检测到 Zr₃Al₄C₆ 相的存在,Zr₂Al₄C₅ 相的峰值较高,这是由于当温

度在 1 600 °C 以上时, $Zr_3Al_4C_6$ 相会继续反应全部转化为 $Zr_2Al_4C_5$ 相(式(10)). 试验表明: 所有制备样品中主要合成的 MAX 相均为 $Zr_2Al_4C_5$ 相, 并且伴随少量 $Zr_2Al_3C_5$ 相和 $Zr_3Al_4C_6$ 相. 此外, 随着烧结温度的升高, $Zr_3Al_4C_6$ 相的峰值逐渐减弱或消失, 出现了 $Zr_2Al_3C_5$ 相的特征峰, 这是由于高温下 $Zr_3Al_4C_6$ 相会分解产生 $Zr_2Al_3C_5$ 相.

图 2 为在 1 500 °C, 30 MPa 的条件下, SPS 烧结的 ZrB_2 -SiC/Zr-Al-C 陶瓷复合材料(ZSC1)的断口形貌. 由图 2a 可知: ZSC1 样品烧结未完全致密, 晶粒间孔隙较多. 此外, 由于 Zr-Al-C 相的添加量较少, 因此形成的 Zr-Al-C 相也较少, 在 SEM 下看到的分散在基体间的 Zr-Al-C 相较少. 图 2b 和图 2c 为 Zr-Al-C 相层片的微观结构. 由图 2b 和图 2c 可知: Zr-Al-C 相的尺寸极小, 厚度在几十纳米左右, 呈现出多层且具有一定纵横比的板条状结构, 当裂纹扩展过程中遇到板条状 Zr-Al-C 相时, 裂纹会发生偏转作用, 使得在材料的断裂或者破坏过程中需要消耗更多的能量, 因而可以有效地提高材料的断裂韧性.

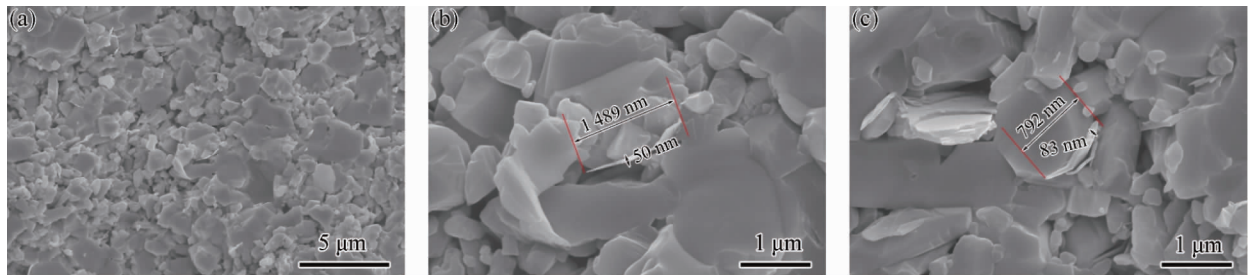


图 2 1 500 °C 烧结温度下 ZrB_2 -SiC/Zr-Al-C 试样断口表面的 SEM 图

图 3 是在 1 600 °C, 30 MPa 的条件下, SPS 烧结的 ZrB_2 -SiC/Zr-Al-C 陶瓷复合材料(ZSC2)的断口形貌. 由图 3a 可知: ZSC2 样品的烧结较为致密, 孔隙较少, 此温度下形成的片层状 Zr-Al-C 化合物的数量相对于 ZSC1 样品更多, 在晶粒间出现许多尺度较小且具有一定纵横比的片层状晶相, 厚度在 100~300 nm 左右. 可知 ZSC2 样品中 Zr-Al-C 相的尺度大于 ZSC1 样品, 这可能是由于烧结温度的升高, 晶粒长大. 此外, 烧结温度的提高还能够使复合材料的气孔更少、致密度更高.

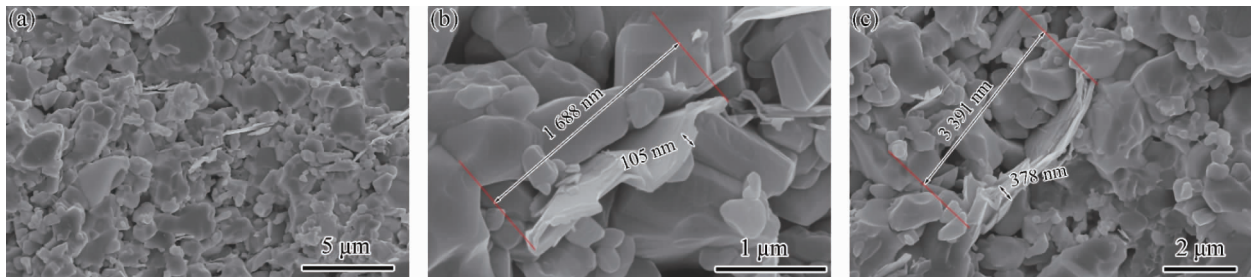


图 3 1 600 °C 烧结温度下 ZrB_2 -SiC/Zr-Al-C 试样断口表面的 SEM 图

图 4 是在 1 700 °C, 30 MPa 的条件下, SPS 烧结的 ZrB_2 -SiC/Zr-Al-C 陶瓷复合材料(ZSC3)的断口形貌. 由图 4 可知: 1 700 °C 条件下烧结的复合材料比 1 500 和 1 600 °C 烧结的复合材料更加致密, 气孔较少. 相比于 ZSC1 和 ZSC2 样品, ZSC3 样品可以观察到更多层片状的 Zr-Al-C 相均匀地分布在 ZrB_2 -SiC 基体晶粒间, 并未发现晶粒的团聚现象. 由图 4b 和 4c 可知: 这些 Zr-Al-C 晶粒的厚度为 300~500 nm. 结果表明, 随着温度的升高, Zr-Al-C 相的晶粒尺寸也逐渐增加. 晶粒尺寸随着温度的升高逐渐增大, 主要是因为温度越高, 原子的扩散系数就越大, 原料粉体和中间相的活性也越大, 三元 Zr-Al-C 相的界面迁移速度增大, 因而晶粒长大的速度也随之增加. 在烧结时间相同的条件下, 材料的烧结温度越高, 所制备材料的晶粒尺寸越大^[17], 计算公式如式(11)所示.

$$d^2 - d_0^2 = ke^{-Q/RTt} \quad (11)$$

式中: d 为晶粒长大尺寸; d_0 为晶粒原始尺寸; Q 为激活能; T 为温度; t 为时间; k , R 为常数.

此外, 裂纹在扩展过程中遇到层片状 Zr-Al-C 相时, 会造成裂纹的偏转、桥联以及分支, 消耗大量的能量, 对提高材料的断裂韧性起到极大的促进作用^[18]. 由图 4b 可知: ZSC3 复合材料的断裂方式以沿晶断裂为主,

并伴随着部分穿晶断裂共同作用的复合断裂模式,这种变化的原因是由于裂纹沿着 Zr-Al-C 相层与层间的弱界面扩展^[19].Zr₃Al₄C₆ 相和 Zr₂Al₄C₅ 相有着相同的层状晶体结构,因此,Zr₃Al₄C₆ 相的力学性能与 Zr₂Al₄C₅ 相接近^[20].所以,Zr₃Al₄C₆ 相对复合材料显微组织和力学性能的影响可认为与 Zr₂Al₄C₅ 相相同^[21].

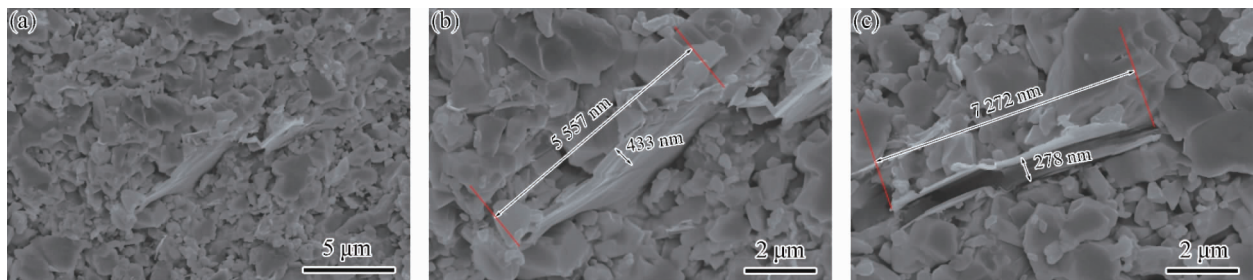


图4 1700 °C 烧结温度下 ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 试样断口表面的 SEM 图

ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料在 1500, 1600, 1700 °C 的条件下,烧结试样的断裂韧性分别为(4.51±0.04), (4.64±0.31) 和(5.04±0.02) MPa·m^{1/2}.随着烧结温度的升高,复合材料的断裂韧性逐渐增加.当烧结温度从 1500 °C 升高到 1700 °C 时,ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料的断裂韧性提高了约 12%.随着烧结温度的升高,所制备试样的致密度更高,气孔率越低,纳米层状 Zr-Al-C 相的含量也越多,裂纹的偏转作用越明显,从而使得断裂韧性更好.另外,相比没有 Zr-Al-C 相改性的 ZrB₂-SiC 复合材料(断裂韧性为 4.49 MPa·m^{1/2})^[22],原位引入纳米层状 Zr-Al-C 化合物后,其断裂韧性提高了 12.2%.这是由于在断裂过程中,裂纹在纳米层状 Zr-Al-C 相的层与层之间发生偏转,延长了裂纹的扩展路径,消耗更多的断裂功,因此,能显著提高复合材料的断裂韧性.

图5 为不同烧结温度的条件下,ZSC1, ZSC2 和 ZSC3 样品的维氏硬度.由图5可知:随着烧结温度的增加,复合材料的维氏硬度逐渐增大.当烧结温度从 1500 °C 升高到 1700 °C 时,ZrB₂-SiC/Zr-Al-C 复合材料的维氏硬度从(7.3±1.1) GPa 增加到(14.2±1.1) GPa.由图2~图4可知:在 1500 °C 烧结温度的条件下,试样的致密度较低,气孔较多,所以材料的维氏硬度较低;烧结温度升高后,试样的致密度明显提高,气孔较少,维氏硬度显著增加.

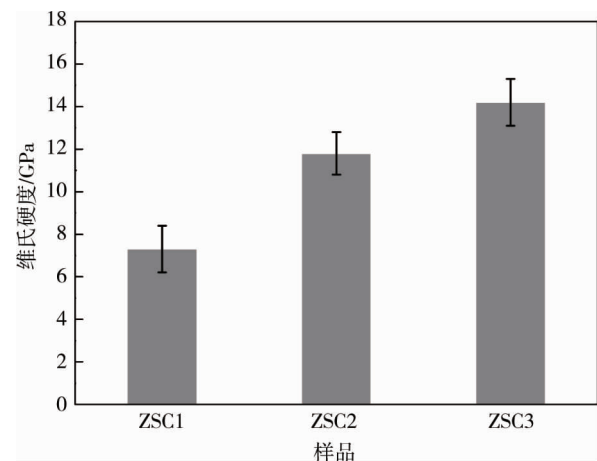


图5 ZSC1, ZSC2 和 ZSC3 样品的维氏硬度

3 结论

1) 以葡萄糖为碳源,采用碳包覆和放电等离子烧结技术(SPS)成功制备了原位自生纳米层状 Zr-Al-C 相改性 ZrB₂-SiC 复合材料.主要生成的 MAX 相均为 Zr₂Al₄C₅ 相,并伴随着少量 Zr₂Al₃C₅ 相和 Zr₃Al₄C₆ 相.

2) 烧结温度从 1500 °C 提高到 1700 °C 时,断裂韧性从(4.51±0.04) MPa·m^{1/2} 增加到(5.04±0.02) MPa·m^{1/2},提高了约 12%,维氏硬度从(7.3±1.1) GPa 增加到(14.2±1.1) GPa.随着温度的升高,试样的致密度增大,气孔减少,晶粒间的结合更紧密,断裂韧性和维氏硬度都逐渐增加.

3) 复合材料断裂方式呈现穿晶断裂和沿晶断裂共同作用的复合断裂模式,显著改善了复合材料的力学性能.

参考文献:

- [1] MONTEVERDE F, GUICCIARDI S, BELLOSI A. Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 346(1/2):310-319.

- [2] AHMADI Z, ZAKERI M, HABIBI-YANGJEH A, et al. A novel $ZrB_2-C_3N_4$ composite with improved mechanical properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17):21512–21519.
- [3] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, et al. Refractory Diborides of zirconium and hafnium[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5):1347–1364.
- [4] WEI C C, ZHANG Z Y, XUE Y L, et al. Toughening and ablation mechanism of Si_3N_4 short fiber toughened ZrB_2 -based ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(13):5425–5435.
- [5] ZOLI L, MEDRI V, MELANDRI C, et al. Continuous SiC fibers- ZrB_2 composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(16):4371–4376.
- [6] KIM S, CHAE J M, LEE S M, et al. Change in microstructures and physical properties of ZrB_2 -SiC ceramics hot-pressed with a variety of SiC sources[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2):3477–3483.
- [7] ZHU M C, ZHANG L, LI N, et al. Microstructures and mechanical properties of reactive spark plasma-sintered ZrB_2 -SiC-MoSi₂ composites[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(19):27401–27408.
- [8] XIANG L Y, CHENG L F, SHI L, et al. Mechanical and ablation properties of laminated ZrB_2 -SiC/BN ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 638:261–266.
- [9] LI G, HAN W B, WANG B L. Effect of BN grain size on microstructure and mechanical properties of the ZrB_2 -SiC-BN composites[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1):401–405.
- [10] ZHANG X H, XU L, DU S Y, et al. Fabrication and mechanical properties of ZrB_2 -SiCw ceramic matrix composite[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6/7):1058–1060.
- [11] HOU Y, HU P, ZHANG X H, et al. Effects of graphite flake diameter on mechanical properties and thermal shock behavior of ZrB_2 -nanoSiC-graphite ceramics[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41:133–137.
- [12] LI G, HAN W B, WANG B L. Effect of BN grain size on microstructure and mechanical properties of the ZrB_2 -SiC-BN composites[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(1):401–405.
- [13] BARSOUM M W, EKLUND P. The $M_{n+1}AX_n$ Phases: The Precursors for MXenes[M]//ANASORI B, GOGOTSI Y. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Berlin: Springer, 2019:15–35.
- [14] 郭启龙,曹万智,甘季中,等. $Zr_2Al_4C_5$ 化合物增韧 ZrB_2 -SiC 陶瓷 SPS 制备及性能的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(S1):187–191.
- [15] ZHANG R B, CHEN G Q, HAN W B. Synthesis, mechanical and physical properties of bulk $Zr_2Al_4C_5$ ceramic[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119(1/2):261–265.
- [16] 王洪禹.Cr 掺杂对 $Zr_2Al_4C_5$ 陶瓷组织及性能的影响[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2012.
- [17] 卢金文,赵永庆,葛鹏,等.Ti-Mo 系钛合金 β 晶粒长大规律及晶粒尺寸对硬度的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(11):2269–2273.
- [18] 安娜,邵康宸.C/C 复合材料 ZrB_2 -SiC 涂层的微观结构及烧蚀性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2020, 49(4):71–73.
- [19] YU L, PAN L M, YANG J, et al. In situ synthesis, mechanical properties, and oxidation resistance of $(SiC+ZrB_2)/Zr_3[Al(Si)]_4C_6$ composites[J]. *Corrosion Science*, 2016, 110:182–191.
- [20] HE L F, BAO Y W, WANG J Y, et al. Mechanical and thermophysical properties of Zr-Al-Si-C ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(2):445–451.
- [21] GUO Q L, LI J G, SHEN Q, et al. Preparation and characterization of ZrB_2 -SiC- $Zr_2Al_4C_5$ composites by spark plasma sintering-reactive synthesis (SPS-RS) method[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 558:186–192.
- [22] ZHU S M, FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, et al. Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(11):3660–3663.