

文章编号: 1000-3851(2011)06-0189-05

碳钢坩埚表面渗铝复合涂层

刘建睿*, 王拴强, 黄卫东

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 以碳钢板为基板材料, 通过表面渗铝和高温化学反应在其表面形成复合保护涂层。研究了反应层厚度与反应温度、时间之间的关系, 并用光学显微镜、XRD 对涂层形貌、相组成进行了表征。实验结果表明: 反应产物层厚度随反应温度、时间的增加而增加; 复合涂层由过渡层和反应产物层组成, 过渡层组成为 Fe_3Al 及少量 Fe_2Al_5 、 $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ 、 Al_2O_3 , 反应产物层组成为 TiB_2 、 MgO 和少量的 Mg_2TiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 Fe_3Al 、 FeAl 、 Ti_2B_5 。

关键词: 碳钢坩埚; 渗铝; 高温化学反应; 复合涂层

中图分类号: TB332; TG146.2

文献标志码: A

Composition coatings on the surface of carbon steel crucible by aluminizing

LIU Jianrui*, WANG Shuanqiang, HUANG Weidong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The composition protective coatings on the surface of carbon steel crucible were prepared by aluminizing and high temperature chemical reaction. The relations between the thickness of reaction product layer and reaction temperature and time were investigated. The microstructures and phase composition of the coating layer were investigated by means of optics microscope and XRD. The experimental results show that the thicknesses of reaction product layers increase with the reaction temperature and time increasing. The composition coatings are composed of transition layer and reaction product layer. The constitution of transition layer are Fe_3Al and small amount of Fe_2Al_5 , $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ and Al_2O_3 . The reaction product layer are consisted of TiB_2 , MgO and small amount of Mg_2TiO_4 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Fe_3Al , FeAl and Ti_2B_5 .

Keywords: carbon steel crucible; aluminizing; high temperature chemical reaction; composition coating

碳钢作为镁及镁合金熔炼用坩埚材料, 具有来源广泛、价格低廉、制造方便、可回收利用等优点, 因而被广泛应用。但在实际使用过程中, 一方面坩埚基体中 Fe 等元素高温溶解、扩散进入镁合金液, 降低了镁合金的耐腐蚀性和力学性能^[1-2]; 另一方面, 受长时间高温金属液的冲击、熔剂和环境气氛等腐蚀及氧化作用, 坩埚壁容易产生脱落、穿透现象, 导致坩埚使用寿命缩短, 使生产成本增加。最大限度地减少坩埚壁的腐蚀和氧化, 延长坩埚使用寿命, 减少熔炼过程坩埚对金属液的污染, 提高镁及镁合金的质量成为实际生产中急需解决的问题。

以不锈钢或其他合金钢制作坩埚, 可以有效解

决坩埚在高温下的腐蚀氧化问题, 但基体中合金元素(如 Cr、Co、Ni 等)对合金液的污染依然存在; 非金属陶瓷材料、石墨等对镁熔体有较好的耐蚀作用, 但陶瓷材料导热性差, 石墨在高温下烧损严重, 不宜单独作为坩埚材料^[3-4]; 在铁基坩埚壁涂刷涂料, 虽然能起到保护坩埚壁和合金性能的作用, 但涂料层易脱落, 保护效果差, 操作复杂^[5]。而利用热化学反应在金属表面制备陶瓷涂层, 可获得性能优异的涂层^[6]。本文作者通过理论分析, 先在碳钢表面渗铝, 然后在已渗铝碳钢表面刷涂由镁、钛、氧化硼等粉料配制的浆料, 经高温反应, 在碳钢表面形成化学结合的复合保护涂层, 对复合

收到初稿日期: 2010-11-01; 收到修改稿日期: 2011-03-29; 网络出版时间: 2011-07-20 14:18:00

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110720.1418.023.html

DOI: CNKI:11-1801/TB.20110720.1418.023

基金项目: 凝固技术国家重点实验室(西北工业大学)自主研究资助课题(29-TP-2009)

通讯作者: 刘建睿, 博士, 副教授, 研究方向: 有色金属材料熔炼及加工 E-mail: ljr@nwpu.edu.cn

涂层厚度与反应温度、时间的关系及其形貌和相组成进行了研究,为炼镁铁坩埚防护提供了参考。

1 涂层材料的选择

根据镁及镁合金在熔炼过程的物理化学特性及工艺条件,对熔炼坩埚涂层材料的要求是:高温条件下不与金属液发生反应,且自身稳定;与金属基体材料具有良好的结合力,温度变化不产生开裂或脱落;导热性好;使用寿命长。金属材料虽然导热性好,但作为表面保护层,高温下不可避免的会引起镁及镁合金成分的变化;某些非金属材料虽然导热性差,但具有高稳定性,可作为涂层材料考虑。

1.1 热力学分析

非金属材料中的 TiB₂、MgO、ZrB₂、SiC、石墨等具有熔点高,抗氧化、耐腐蚀的特点^[7-8],基本满足熔镁铁质坩埚涂层材料的要求。但 SiC、石墨中一般含有游离态的 SiO₂,其与镁熔体发生反应,降低合金质量,因而不适合用作熔镁铁坩埚涂层材料。MgO 对镁熔体呈惰性,不会造成熔体污染^[3],被用作镁熔体净化过滤材料;Ti、B、Zr 能与镁熔体中的 Fe 发生作用而具有除铁功能,且对合金具有晶粒细化作用^[9-11]。因此,即使有微量 TiB₂、ZrB₂ 进入镁合金液中也有利于镁合金质量的提高。TiB₂ 比 ZrB₂ 韧性好,抗拉强度大,故实验选择 TiB₂ 与 MgO 作为坩埚涂层材料,MgO、TiB₂ 的特性参数见表 1。

以 TiB₂、MgO 作为坩埚涂层材料时,在镁及镁合金熔炼条件下,TiB₂ 和 MgO 可能与镁合金熔体中的主要合金元素 Mg、Al、Zn 等发生如下反应:

3MgO(s)+2Al(l)=3Mg(l)+Al₂O₃(s)

1

MgO(s)+Zn(l)=Mg(l)+ZnO(s)

2

TiB₂(s)+Mg(l)=MgB₂(s)+Ti(s)

3

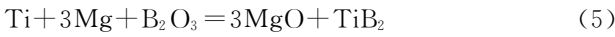
TiB₂(s)+Al(l)=AlB₂(s)+Ti(s)

4

根据相关热力学数据^[13],上述各反应在 680~830 ℃ 之间的自由能 Δ*G*^θ (kJ·mol⁻¹) 分别为 119.63~117.48、246.54~246.30、239.33~228.82、249.94~249.82,均大于零,由此可以认为 TiB₂、MgO 对镁及镁合金具有良好的化学稳定性。

TiB₂、MgO 一般呈粉末状,很难直接与金属基材结合形成致密且结合紧密的均匀保护层,一般需等离子喷涂或激光熔敷等特殊方法才能实现。但 TiB₂ 在空气中加热到 1100 ℃ 以上时严重氧化;MgO 蒸汽压高,喷射时在高温作用下会在颗粒表面形成气态隔离膜,使颗粒间很难粘结而形成致密的涂层。而用热化学反应法可在金属表面直接得到目标涂层,该方法克服了金属与非金属之间不润湿、不黏附的缺陷,其工艺简单,无需特殊设备,具有成本低廉、涂层质量好等优点^[6,14]。

本实验中采用 Mg、Ti、B₂O₃ 粉作原材料,与粘结剂混合成浆料后涂敷于金属材料表面,经 100 ℃ 干燥,然后升温至 830~910 ℃,按下式进行高温化学反应:



形成目标产物 TiB₂、MgO,从而得到目标化合物的复合涂层。

1.2 热膨胀系数估算

涂层与基材间结合力大小直接影响其热稳定性,而基材表面涂层的热稳定性可在一定程度上用涂层材料和基体材料之间的热膨胀系数差值大小来判断。一般认为金属与陶瓷材料热膨胀系数差值在 ±2×10⁻⁶ K⁻¹ 时,涂层具有良好的热稳定性^[16]。用复合材料物性参数调和平均数模型对目标涂层材料热膨胀系数作估算,分析其与碳钢之间的结合情况。物理性能参数调和平均数模型表示如下:

1/P=φ_a/P_a+φ_b/P_b

(6)

式中: *P*—材料的物理性质;φ—某种材料所占体积分数。下标 *a*、*b* 分别代表不同的材料。表 2 列出了相关材料的线性热膨胀系数。可以看出,按式(5)反应 Mg 过量 15% 所得产物中 TiB₂ 与 MgO 的质量比为 7:14 形成的复合涂层,其热膨胀系数与 20[#] 钢中马氏体、Fe₃Al 非常接近。如果能将目标涂层与 20[#] 中的马氏体或 Fe₃Al 结合可形成热稳定性好的涂层。实际上作为炼镁坩埚材料,碳钢物相不可能长时间处于马氏体态,而碳钢基体中又不含 Fe₃Al 物相,但 Fe 与 Al 可在一定条件下形成非常

表 1 TiB₂、MgO 的性能参数^[12]
Table 1 Properties of TiB₂ and MgO

Materials	Melting point/℃	Heat conductivity(20℃)/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Maximal use temperature in reducing atmosphere/℃	Mohs hardness	Density/ (g·cm ⁻³)	Specific thermal capacity/ (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)
MgO	2800	6.98	2300	5~6	3.58	1.193
TiB ₂	2980	24.28	>2000	>9	4.45	0.628

表 2 MgO、TiB₂、FeAl、Fe₃Al、Fe、20[#] 钢和反应(5)产物复合物的热膨胀系数
Table 2 Thermal expansion coefficient of MgO, TiB₂, FeAl, Fe₃Al, Fe, 20[#] steel and products in reaction (5)

Materials	MgO	TiB ₂	FeAl	Fe ₃ Al	Fe	20 [#] steel		Products* in reaction (5)
						Austenite	Martensite	
Thermal expansion coefficient/(×10 ⁻⁶ K ⁻¹)	13.5	6.4	12.3	11.5	12.1	23	11.5	11.44

* : The data is calculated in excess of 15% Mg.

稳定的 Fe₃Al 金属间化合物。因此, 可通过在 20[#] 钢表面渗 Al 形成 Fe₃Al 过渡层, 然后在过渡层表面形成 TiB₂、MgO 复合保护层, 缩小涂层与基体间的热膨胀系数差值, 改善两者之间结合力, 提高复合涂层的热稳定性。

2 实 验

2.1 原材料

试验采用熔镁坩埚常用的 20[#] 碳钢板, 切割成 10 mm×15 mm×30 mm 的尺寸; 金属铝锭, 质量分数≥99.8%; Mg 粉, 100~150 μm, 质量分数≥99.0%; Ti 粉, 70~100 μm, 质量分数≥99.6%; B₂O₃ 粉, 75~100 μm, 质量分数≥98.0%; SiC 粉, 75 μm, 质量分数≥99.5%; 正己烷, 质量分数≥98.0%(密度: 0.658~0.660 g/cm³); 酚醛树脂。

镁是极活泼的元素, 为防止反应过程中氧化烧损, 按反应(5)中的比例配制浆料时, 镁粉过量 15%, 并在反应层外表面刷涂防氧化浆料。反应层、防氧化浆料由粉料和粘结剂组成, 粘结剂由酚醛树脂和正己烷按质量比 1:1.8 配成。反应层粉料按质量比 Ti:B₂O₃:Mg=1:1.5:1.75 的比例配制, 控制所得反应产物中 TiB₂ 与 MgO 的质量比接近 7:14; 防氧化层粉料用 SiC 粉。反应层浆料质量配比为粉料:粘结剂=1:1; 防氧化层浆料质量配比为 SiC:粘结剂=15:11。

2.2 实验过程

将铝在 SiC 陶瓷坩埚中熔化, 于 710~720 °C 将已除油、除锈、活化、干燥等处理的碳钢试样块浸入铝熔体中 5 min, 然后取出试样块, 自然冷却至室温, 清除渗铝后试样表面多余的纯铝层。在已渗铝的碳钢表面刷涂反应原材料浆料(厚度约为

0.5~1 mm), 室温固化, 再刷涂防氧化浆料(厚度约为 0.5~1 mm), 于箱式电阻炉内 100 °C 固化 30 min, 然后分别升温到 830、870、910 °C, 在各温度下分别进行 2、4、6 h 反应后取出试样块自然冷却, 清除表面防氧化层及浮渣; 未经渗铝低碳钢表面直接刷涂反应浆料和防氧化浆料。对试样横截面用体积分数 4% 硝酸乙醇溶液擦蚀 3~5 s, 观察微观形貌, 测量涂层厚度, 用 XRD 分析涂层组成。

3 结果及分析

3.1 复合涂层厚度与反应温度、时间的关系

在反应温度分别为 830、870、910 °C 条件下, 复合涂层厚度随反应温度、时间的变化见表 3。可以看出, 在相同温度下, 随反应时间的延长, 涂层厚度逐渐增加, 其中 910 °C 时随时间延长涂层厚度变化不大。温度越高、反应时间越长, 形成的涂层厚度越大。在相同的反应时间下, 从 830 °C 到 910 °C, 随着温度的提高, 涂层的厚度逐渐增大, 其中反应 2 h 涂层厚度增加约 83.7%, 反应 4 h 涂层厚度增加约 49.5%, 反应 6 h 涂层厚度增加 32.8%。

由热力学分析知, 反应(5)在较低温度下可以进行。然而从反应动力学考虑, 温度对反应速度的影响显著。由 Arrhenius 方程 $k=A\exp(-E/RT)$ 可知, 当常数 R 、表观因子 A 、活化能 E 不变时, 其反应常数 k 随温度的升高而大幅度增加。即在相同时间内, 温度越高, 反应进行的程度越大, 涂层的厚度越大。而在温度为 910 °C 时, 随时间延长涂层厚度变化不大, 可能因为反应物的量有限, 大部分在 2 h 内已反应完毕, 随时间增长可供反应进行的反应物量少, 涂层厚度增长不大。

表 3 反应产物层的厚度与温度、时间关系
Table 3 Relationship between the thickness of reaction product layer and temperature and time

	830°C			870°C			910°C		
	2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h	2 h	4 h	6 h
Coating thickness/μm	117.15	145.55	187.3	159.45	176.80	218.45	215.25	217.55	248.8

3.2 复合涂层的形貌

图 1 是试样块在 910 ℃、6 h 条件下形成的复合涂层的微观形貌照片。从图 1(a)可以看出，其横截面由反应产物层、过渡层、碳钢基板三部分组成，基体主要由铁素体和渗碳体构成。各层之间界面毗连不平齐，反应产物层与过渡层间连接呈波浪状，过渡层与碳钢基板界面间呈齿状，过渡层部分延伸到基板，且各层之间结合致密、均匀。从图 1(b)可以看出，横截面由反应产物层和碳钢基板两部分构成。反应产物层和基板之间有明显缝隙，且产物层断裂不完整。其中图 1(b)中产生裂缝的主要原因是反应产物层与基板间热膨胀系数之差很大，使得两者在反应后的冷却过程中产生分离，从而导致产物层与基板间出现明显裂缝。这验证了前文所估算的热膨胀系数。

3.3 复合涂层的相组成

对碳钢渗铝、渗铝后刷涂浆料反应后的试样表面分别进行 XRD 分析，结果如图 2 所示。可见，

碳钢渗铝试样块表面主要由 Fe_3Al 、 Fe_2Al_5 、 $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ 、 Al_2O_3 等相组成(图 2(a))；渗铝后刷涂浆料反应后的试样表面主要由 TiB_2 、 MgO 、 Mg_2TiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 Fe_3Al 、 FeAl 、 Ti_2B_5 等相组成(图 2(b))。

从 XRD 分析结果可知，碳钢渗铝后得到的物相以 $\text{Fe}-\text{Al}$ 金属间化合物为主，而渗铝后刷涂浆料反应后的试样表面除了原来的 Fe_3Al 存在外，出现了新相 TiB_2 、 MgO 、 Mg_2TiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 FeAl 、 Ti_2B_5 等，其中 TiB_2 、 MgO 是目标产物，与 Fe_3Al 、 FeAl 过渡层具有相近的热膨胀系数，改善了涂层与基体间热膨胀系数差异，提高了两者之间的结合力，这与图 1(a)相吻合。经高温反应所得产物比目标涂层化合物 TiB_2 、 MgO 多出的 FeAl 、 Fe_3Al 、 Mg_2TiO_4 、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 相，其熔点分别是 1250~1400、1540、1706、1360 ℃，密度为 5.50、6.72、3.20、2.91 g/cm^3 ，这些化合物在镁及镁合金熔炼温度范围内均有一定的化学稳定性，因此不

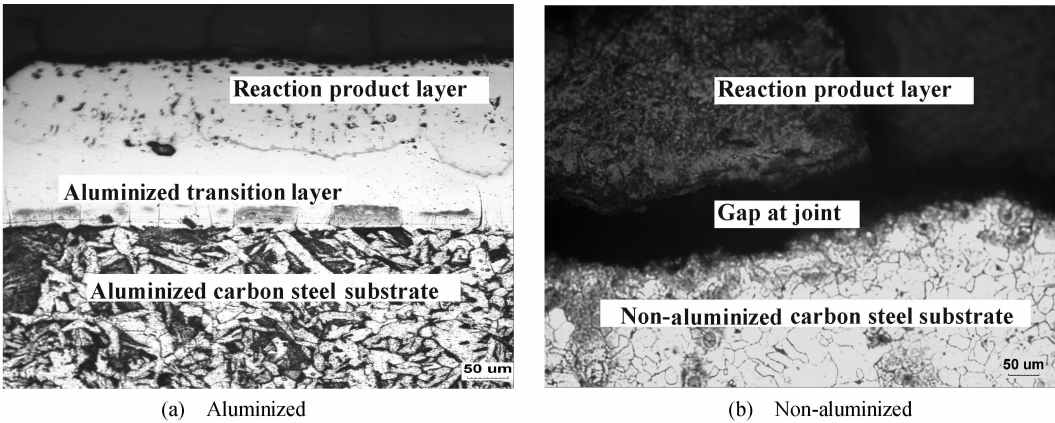


图 1 渗铝和未渗铝碳钢表面形成涂层的横截面显微照片

Fig.1 Microstructures of cross-sections for the coatings formed on aluminized and non-aluminized mild steel surface

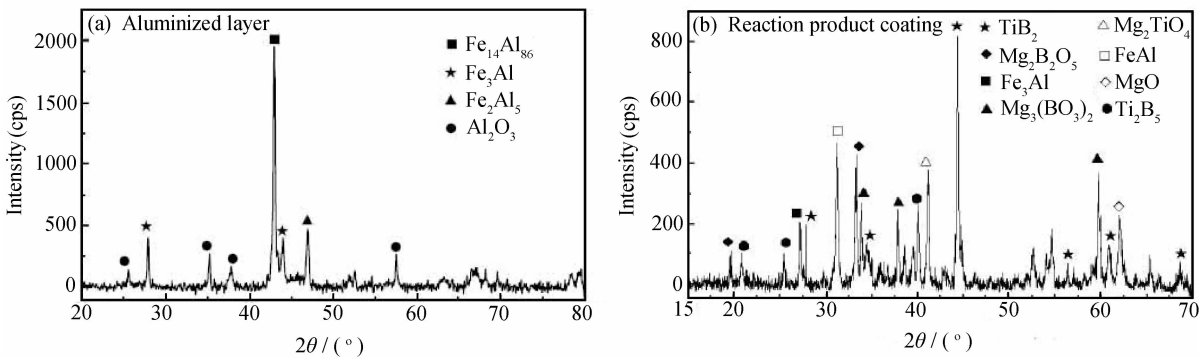


图 2 碳钢表面渗铝层和渗铝后反应所得产物层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of aluminized layer on carbon steel and reaction product coating on aluminized steel surface

影响涂层的使用性能。

采用该法在碳钢坩埚表面形成复合涂层,然后进行多次镁及镁合金熔炼,经过检测镁及镁合金中的 Fe 元素含量,多次试验结果表明镁及镁合金中 Fe 含量基本没有变化,表明该复合涂层能有效阻止碳钢坩埚基体中 Fe 元素的溶出。700 ℃ 与室温之间的反复热冲击实验表明,该复合涂层没有出现裂纹和脱落现象,具有较好的抗热冲击性能,即涂层与基体有较好的结合力。

4 结 论

(1) 采用质量比 $Ti : B_2O_3 : Mg = 1 : 1.5 : 1.75$ 的配比进行高温化学反应,所形成的产物层中 TiB_2 与 MgO 的质量比接近 7 : 14,该涂层材料理论上的热膨胀系数与碳钢渗铝后形成的过渡层热膨胀系数相近,二者可良好结合;该涂层材料在 650~850 ℃ 范围内对镁及镁合金有良好的化学稳定性,用作熔镁铁质坩埚防护涂层时,既可以降低铁坩埚污染合金液,又能提高坩埚使用寿命。

(2) 在渗铝后的碳钢表面刷涂反应材料浆料、防氧化浆料,100 ℃ 固化后,经高温化学反应,成功制得了与基体结合致密的复合涂层。复合涂层厚度随反应温度、时间的增加而增加。

(3) 碳钢表面形成的复合涂层由基体、过渡层和反应产物层三部分组成,最外侧的反应产物层主要由 TiB_2 、 MgO 及少量的 Mg_2TiO_4 、 $Mg_2B_2O_5$ 、 Fe_3Al 、 $FeAl$ 、 Ti_2B_5 等高熔点相组成,这些化合物在镁及镁合金熔炼温度范围(680~830 ℃)内具有一定的化学稳定性,可用作熔镁铁坩埚防护涂层。

参考文献:

- [1] 陈虎魁,刘建睿,沈淑娟,等. 熔镁铁坩埚对镁液的溶铁污染及防护措施 [J]. 铸造技术, 2004, 25(9): 910-912.
Chen Hukui, Liu Jianrui, Shen Shujuan, et al. Mechanism and prevention method for the dissolution of iron crucible for magnesium melting in molten magnesium [J]. Foundry Technology, 2004, 25(9): 910-912.
- [2] 王益志. 杂质对镁合金高纯镁合金耐腐蚀性能的影响 [J]. 铸造, 2001, 50(2): 61-66.
Wang Yizhi. Influence of impurities on the anticorrosion of high purity magnesium alloys [J]. Foundry, 2001, 50(2): 61-66.
- [3] 陈虎魁,刘建睿,沈淑娟,等. 熔炼镁及镁合金用坩埚材料化学稳定性的热力学分析 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(12): 1921-1925.
Chen Hukui, Liu Jianrui, Shen Shujuan, et al. Thermodynamic analysis for the chemical stability of crucible materials for melting magnesium and its alloy [J]. Raremetal Materials and Engineering, 2005, 34(12): 1921-1925.
- [4] 樊静波,王鸿泉,胡恩典,等. 用复合材料制造炼镁还原罐的技术进展 [J]. 材料保护, 2003, 36(4): 9-10.

- Fan Jingbo, Wang Hongquan, Hu Endian, et al. Composite materials technology for manufacturing reducing retort of magnesium smelting [J]. Materials Protection, 2003, 36(4): 9-10.
- [5] 彭德林,邢大伟. 坩埚涂料的研制与使用 [J]. 特种铸造及有色金属, 1999(S1): 97-98.
Peng Delin, Xing Dawei. Research and application of a kind of crucible coating [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 1999(S1): 97-98.
- [6] 杨 芳,李智超. 热化学反应法制备 MgO 基陶瓷涂层的研究 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(8): 140-145.
Yang Fang, Li Zhichao. Study on Mg-based ceramic coating prepared by thermochemical reaction [J]. Hot Working Technology, 2010, 39(8): 140-145.
- [7] 曾 毅,张武装,熊 翔. C/C 复合材料 $SiC/ZrB_2 - MoSi_2$ 复合涂层的抗氧化机制 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(3): 50-55.
Zeng Yi, Zhang Wuzhuang, Xiong Xiang. Anti-oxidation mechanisms of the $SiC/ZrB_2 - MoSi_2$ coating on the carbon/carbon composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 50-55.
- [8] 李月英,彭丽华,张 驰,等. TiB_2 颗粒增强钛基复合材料抗氧化性能 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(2): 72-76.
Li Yueying, Peng Lihua, Zhang Chi, et al. Oxidation properties of TiB_2/Ti composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(2): 72-76.
- [9] 陈晶阳,关绍康,林敦文,等. Al_3Ti_4B 中间合金对 $Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn$ 合金显微组织和性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(3): 478-484.
Chen Jingyang, Guan Shaokang, Lin Dunwen, et al. Effects of Al_3Ti_4B master alloy on microstructure and properties of $Mg-7Al-0.4Zn-0.2Mn$ alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(3): 478-484.
- [10] Hassan S F, Gupta M. Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345: 246-251.
- [11] 杨光昱,郝启堂,介万奇,等. 微量 Ti 对 $Mg-9Al$ 合金显微组织和性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(3): 380-384.
Yang Guangyu, Hao Qitang, Jie Wanqi, et al. Influence of trace Ti on the microstructure and properties of $Mg-9Al$ magnesium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, 34(3): 380-384.
- [12] 顾立德. 特种耐火材料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- [13] 梁英教,车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
- [14] 马 壮,魏宝佳,李智超. 金属表面热化学反应法陶瓷涂层研究现状及工艺名称商榷 [J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(5): 990-993.
Ma Zhuang, Wei Baojia, Li Zhichao. Actuality of research on thermo-chemically formed ceramic coating and the discussion on this technique name [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(5): 990-993.
- [15] 方 舟,王 皓,傅正义. $Zr-B_2O_3-Mg$ 体系自蔓延高温合成 ZrB_2 陶瓷粉末 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 755-758.
Fang Zhou, Wang Hao, Fu Zhengyi. ZrB_2 ceramic powder in $Zr-B_2O_3-Mg$ system prepared by self-propagating high-temperature synthesis [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(6): 755-758.
- [16] 王零森. 特种陶瓷 [M]. 长沙: 中南工业大学出版, 1993: 138.