复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第26卷 第4期 8月 2009年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0095-07

纳米SiC晶须和SiC颗粒混合增韧ZrB_2陶瓷性能

王海龙[1]，汪长安*[2]，张 锐[1]，黄 勇[2]，许红亮[1]，卢红霞[1]
（1. 郑州大学 材料科学与工程学院，郑州 450001；2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084）

摘 要： 分别采用纳米SiC晶须(SiC_W)、SiC颗粒(SiC_P)及SiC_W与SiC_P共同增韧ZrB_2陶瓷，在1950℃、20 MPa压力、氩气气氛下热压烧结制备了致密的SiC/ZrB_2陶瓷材料。研究了SiC_W和SiC_P的添加量对于SiC/ZrB_2陶瓷材料的显微结构、力学性能的影响，并分析了SiC_W和SiC_P对ZrB_2陶瓷力学性能影响的协同作用和增韧机制。结果表明：含15 vol%SiC_W的复合材料的韧性达到8.08 MPa·$m^{1/2}$，含15 vol%SiC_P的复合材料的韧性达到8.515 MPa·$m^{1/2}$，共同添加15 vol%SiC_W和15 vol%SiC_P的复合材料的韧性最高达到9.03 MPa·$m^{1/2}$。SiC/ZrB_2复合材料强度和韧性提高的原因在于SiC_W和SiC_P抑制ZrB_2晶粒长大，促进ZrB_2的致密化，此外，SiC_W和SiC_P的协同作用也有助于材料韧性的提高。

关键词： SiC/ZrB_2；超高温陶瓷；强韧化；晶须增韧
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Properties of ZrB_2 ceramics reinforced by SiC nanowhiskers and SiC particles

WANG Hailong[1], WANG Chang'an*[2], ZHANG Rui[1], HUANG Yong[2], XU Hongliang[1], LU Hongxia[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. The State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: SiC/ZrB_2 composites reinforced by SiC nanowhiskers(SiC_W) and SiC particles(SiC_P) were prepared by a hot-pressing process at 1950℃ under 20 MPa in a flow argon atmosphere. The effects of SiC_W and SiC_P on microstructures, mechanical properties of SiC/ZrB_2 composites were investigated. The results showed that the fracture toughnesses of SiC/ZrB_2 composites with 15 vol% of SiC_W and with 15 vol% of SiC_P were 8.08 MPa·$m^{1/2}$ and 8.515 MPa·$m^{1/2}$, respectively. The fracture toughness of the SiC/ZrB_2 composites with both 15 vol% of SiC_W and 15 vol% of SiC_P reached 9.03 MPa·$m^{1/2}$. SiC_W and SiC_P effectively improved the densification of SiC/ZrB_2 composites, and limited the coarsening of ZrB_2 grains, which was in favor of improving the bending strength and fracture toughness of the SiC/ZrB_2 composites. Furthermore, the synergistic effect of SiC_W and SiC_P favored the increase of the toughness.

Keywords: SiC/ZrB_2; ultra high temperature ceramics(UHTC); reinforcement; whisker toughening

超高温陶瓷材料(UHTCs)是指能够承受2000℃以上的超高温度，具有比强度大、比刚度高、抗氧化性强、抗热冲击强度高、硬度高等特点的一类材料。可以在超音速飞机、大气载入、火箭推进等特殊环境中使用。二硼化锆(ZrB_2)是六方晶系C32型的准金属结构化合物，同时拥有金属键和共价键，所以具有高熔点(3245℃)、高强度、高硬度和优良的导电、导热、耐腐蚀、捕集中子等性能[1-3]，使其成为超高温陶瓷的热门侯选材料之一。但是，由于其熔点较高及共价键的特性，使得这种材料的制备极其困难，并且本身的强度和韧性相对不高，在空气中高于1100℃易氧化生成B_2O_3而挥发，从而限制了其在高温等苛刻环境下的应用。因此，对于ZrB_2及其复合材料的烧结工艺、力学性能和抗氧化性能的研究成为近年来的研究热点[4-6]。热压烧结是制备ZrB_2陶瓷最常用的方法，但是一般的热压烧结温度在2000～2300℃之间，对设备的要求较高。通过添加烧结助剂可以降低ZrB_2的烧结

收稿日期： 2008-07-01；**收修改稿日期：** 2008-11-24
基金项目： 国家"973"计划(5133102-4)
通讯作者： 汪长安，教授，博士生导师，主要从事新型陶瓷复合材料的研究 E-mail：wangca@mail.tsinghua.edu.cn

温度，提高其烧结致密性。常用的烧结助剂有低熔点金属(Ni、Fe)和一些氮化物(AlN 和 Si_3N_4)[7-9]，但是由于引入了低熔点的物相从而影响到了 ZrB_2 陶瓷的高温性能。Monteverde 等人[10]曾采用 SPS (Spark plasma sintering)新型烧结工艺成功制备出高致密性的 ZrB_2 基陶瓷，但是由于制备条件的限制，使得该研究成果尚未达到推广应用阶段。关于提高 ZrB_2 陶瓷抗氧化性也有一些报道[11-15]，主要采用添加碳化物和氮化物来提高 ZrB_2 的抗氧化性，然而如何提高在超高温(～2000℃)条件下 ZrB_2 的抗氧化性能，文献报道很少。因此，探讨一种既能降低 ZrB_2 的烧结温度、又能提高其力学性能和抗氧化性能的材料体系对 ZrB_2 陶瓷的进一步推广应用至关重要。SiC 本身具有高强度、高硬度等优点，其在高温下易氧化形成 SiO_2 膜，可以阻止氧的进一步扩散，提升其抗氧化性，从而成为复合 ZrB_2 陶瓷的热门侯选材料。SiC 不但可以提高 ZrB_2 的抗氧化性，而且还可以提高 ZrB_2 的韧性等力学性能，并能在成型过程中促进致密化过程。

本文中采用纳米 SiC 晶须、SiC 颗粒及纳米 SiC 晶须与 SiC 颗粒共同增韧 ZrB_2 陶瓷，用热压烧结的方法制备 SiC/ZrB_2 陶瓷材料，研究不同 SiC 添加量及 SiC 形态对 ZrB_2 陶瓷的致密化和力学性能的影响，并分析其高温下的抗氧化性能。

1　实验过程

采用的原料主要是 ZrB_2 粉体(粒度 5 μm、纯度 97%、杂质主要是 ZrO_2)、纳米 SiC 晶须(纯度＞99.5%、直径＜100 nm、长径比＞10、徐州宏武纳米材料有限责任公司)和 SiC 颗粒(纯度＞99.9%、粒径＜1 μm、山东潍坊新方磨料磨具有限责任公司)。在 SiC 晶须和颗粒及 ZrB_2 之间共设计了 14 个材料配方，详细情况如表 1 所示。首先将增韧相(纳米 SiC 晶须/SiC 颗粒/纳米 SiC 晶须＋SiC 颗粒)分散于无水乙醇中，超声波分散 15 min。因为 SiC 晶须和颗粒表面静电力的作用，易产生团聚，从而影响在 ZrB_2 基体中的分散均匀性，因此采用无水乙醇作为分散介质提高纳米 SiC 晶须和颗粒的分散均匀性。采用极性溶剂乙醇，可消除 SiC 表面的静电，减弱 SiC 之间的吸引力，部分地消除 SiC 团聚，同时也阻止分散后的 SiC 的重新团聚。超声波是利用超声空化时产生的局部高温、高压或强冲击波和微射流等，较大幅度地弱化纳米粒子间的纳米作用能，有效地防止纳米粒子团聚。因此，在分散 SiC 纳米颗粒时加入无水乙醇分散介质并伴以超声振荡能够得到较好的分散效果。

表 1　实验样品的配方组成及理论密度

Table 1　Components and theoretical densities of the samples

No.	Volume fraction/%			Theoretical densitiy/ ($g\cdot cm^{-3}$)
	ZrB_2	SiC_W	SiC_P	
ZB	100	—	—	6.100
ZBS_P-1	95	—	5	5.955
ZBS_P-2	90	—	10	5.810
ZBS_P-3	85	—	15	5.665
ZBS_P-4	80	—	20	5.520
ZBS_{PW}-1	85	5	10	5.665
ZBS_{PW}-2	85	10	5	5.665
ZBS_W-1	95	5	—	5.955
ZBS_W-2	90	10	—	5.810
ZBS_W-3	85	15	—	5.665
ZBS_W-4	80	20	—	5.520
ZBSS-1	90	5	5	5.810
ZBSS-2	80	10	10	5.520
ZBSS-3	70	15	15	5.230

然后将 ZrB_2 粉体与增韧相按表 1 列出的各个配方的配比放入行星式球磨机内球磨 4 h。球磨介质为无水乙醇，球磨球为玛瑙球。球磨完后干燥，过筛，之后将复合粉末装入石墨模具，初装密度约为理论密度的 50%。采用 HIGH-MULTI 5000 型多功能烧结炉，热压工艺为：升温速度 35 ℃/min；氩气保护，在 1950℃、20 MPa 下保温 1 h，到时后撤压，然后随炉冷却。实际密度采用阿基米德排水法精确测量；陶瓷材料的理论密度根据混合定律计算。采用三点弯曲法测试陶瓷材料的抗弯强度，试样尺寸 4 mm×3 mm×36 mm。弯曲跨距30 mm，加载速率 0.5 mm/min，每个配方测试 5 个试样。断裂韧性测试采用单边切口梁法测试陶瓷材料的断裂韧性，其试样尺寸 6 mm×4 mm×30 mm。在试样一侧中间位置用薄片金刚石砂轮加工出深度为 2.8 mm 的裂纹(宽度为 0.25 mm)，弯曲跨距 24 mm，加载速率 0.05 mm/min。

用 X 射线衍射分析(D/MAX-2550V，Rigaku Tokyo，Japan)对各组烧结样品的相组成进行分析，

采用扫描电镜(JSM－6460 LV，JEOL，JAPAN)观察试样断口的组织形貌。

2 结果与讨论

2.1 相分析

图 1 是 ZrB_2 及 SiC/ZrB_2 陶瓷材料的 XRD 衍射图，从图 1 可以看出：没有添加任何 SiC 的 ZrB_2 陶瓷的 XRD 衍射峰中除了 ZrB_2 的峰外，还有 ZrO_2 的峰值，它主要来自原料中的杂质。但是添加了不同含量 SiC 晶须的 3 种 SiC_W/ZrB_2 复合材料的 XRD 衍射曲线中主要的峰值是 ZrB_2 的峰值，随着 SiC 晶须添加量的增多 SiC 的衍射峰增强。起始原料中 ZrO_2 的峰值却消失了，分析表明主要是因为 ZrO_2 与 SiC 表面的 SiO_2 反应，低温阶段生产了 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 的玻璃相，其有助于样品致密化过程。单独添加 SiC 颗粒的复合材料的 XRD 衍射峰特征与添加同量 SiC 晶须复合材料的衍射峰特征非常相似。同样在 ZBSS 基复合材料的 XRD 衍射图中可以发现类似与 ZBS_W 系衍射峰随着 SiC 添加量增多相组成的变化趋势。说明，无论是添加纳米 SiC 晶须还是 SiC 颗粒，其对 ZrB_2 基复合材料的相组成影响是相同的。

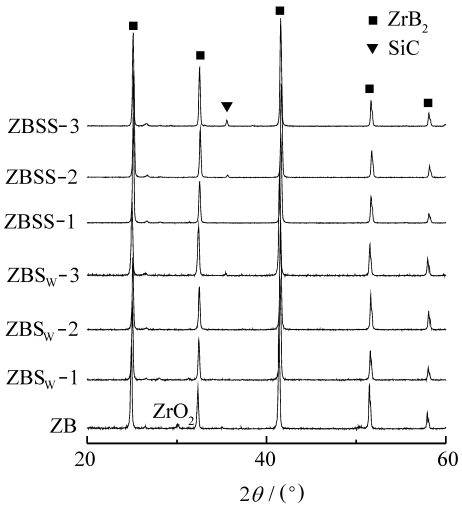


图 1 1950℃热压烧结 SiC/ZrB_2 陶瓷材料的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD patterns of SiC/ZrB_2 composites sintered by hot pressing at 1950℃

2.2 密度结果及分析

图 2 为 ZrB_2 基复合材料的相对密度随增强相添加量不同的变化趋势。从图 2 可以看出，随着 SiC 添加量的增加，ZrB_2 基复合材料的体积密度也在增加。说明添加碳化硅能起到促进烧结的作用。

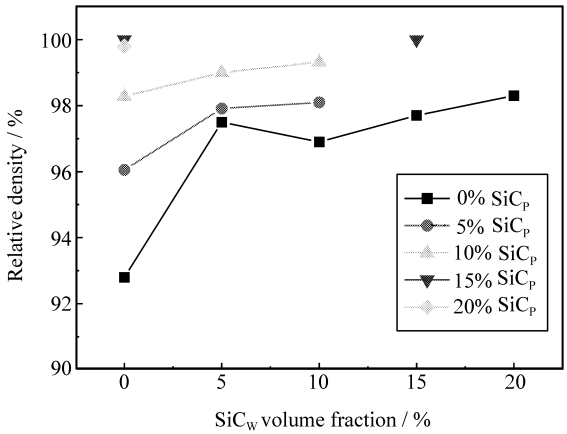


图 2 SiC/ZrB_2 复合材料的相对密度随 SiC 晶须和颗粒的添加量的变化曲线

Fig. 2 Curves of relative densities of SiC/ZrB_2 composites as the function of volume fractions of SiC_W and SiC_P

而纯的 ZrB_2 的致密度只达到 90%，说明其烧结程度不高，这是因为，一方面其高熔点与强共价键的结合，另一方面，ZrB_2 粉体表面吸附部分氧形成的氧化物 B_2O_3 和 ZrO_2，二者均不利于 ZrB_2 的烧结。在烧结过程中，当烧结温度达到 1750℃以后，B_2O_3 会形成液相或者部分蒸发从而加速了颗粒表面物质的扩散，造成颗粒快速长大，晶粒粗化造成总表面能降低，从而降低了烧结驱动力。SiC 促进烧结的原因有两方面：(1) 由于添加的无论是 SiC 纳米晶须还是亚微米颗粒都比基体 ZrB_2 颗粒细小，从而可以在烧结低温阶段使复合粉体发生重排，在热压辅助压力的作用下，促使 SiC 纳米晶须或者亚微米颗粒填充到 ZrB_2 颗粒间隙；(2) 随着烧结温度的升高，由于 SiC 纳米晶须或者亚微米颗粒表面 SiO_2 的存在，使其与 ZrB_2 颗粒表面的 B_2O_3 发生以下反应[16]：

$$SiC + B_2O_3 + SiO_2 = SiO(g) + CO(g) + B_xO_y(g) \quad (1)$$

上述反应是放热反应，该反应的发生除去了 ZrB_2 表面的氧化层，一方面阻止了 ZrB_2 晶粒的粗化，另一方面加速了 B 的扩散，从而造成 Zr 空穴的聚集，促进烧结。

2.3 强度和断裂韧性结果及分析

SiC 晶须及颗粒含量对于 SiC/ZrB_2 复合材料的弯曲强度的影响如图 3(a)所示。单独添加 SiC 晶须复合材料的强度随着 SiC 晶须添加量的增加先升高后降低，当 SiC 晶须的添加量达到 10%时 SiC_W/ZrB_2 复合材料的强度达到最大值 550 MPa。单独添

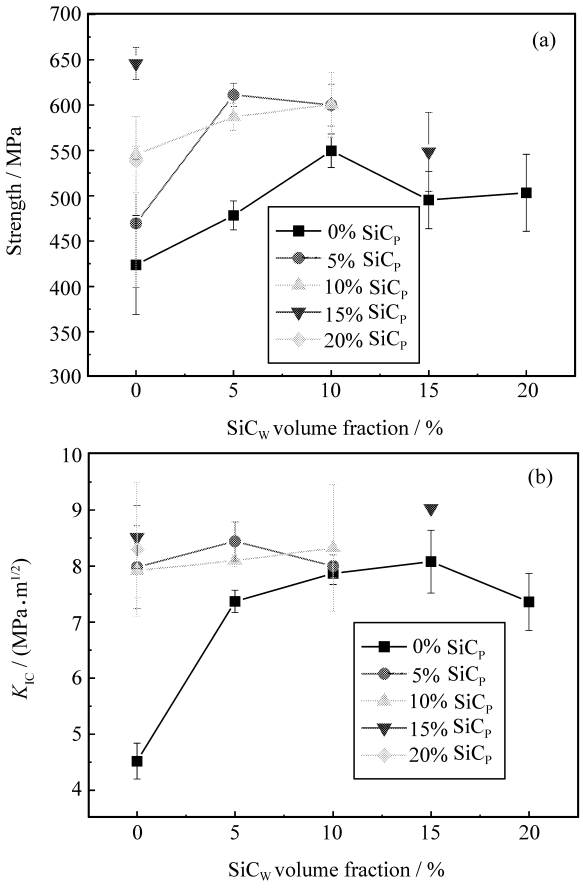


图 3　SiC/ZrB_2复合材料的弯曲强度及断裂韧性随 SiC 晶须和颗粒的添加量的变化曲线

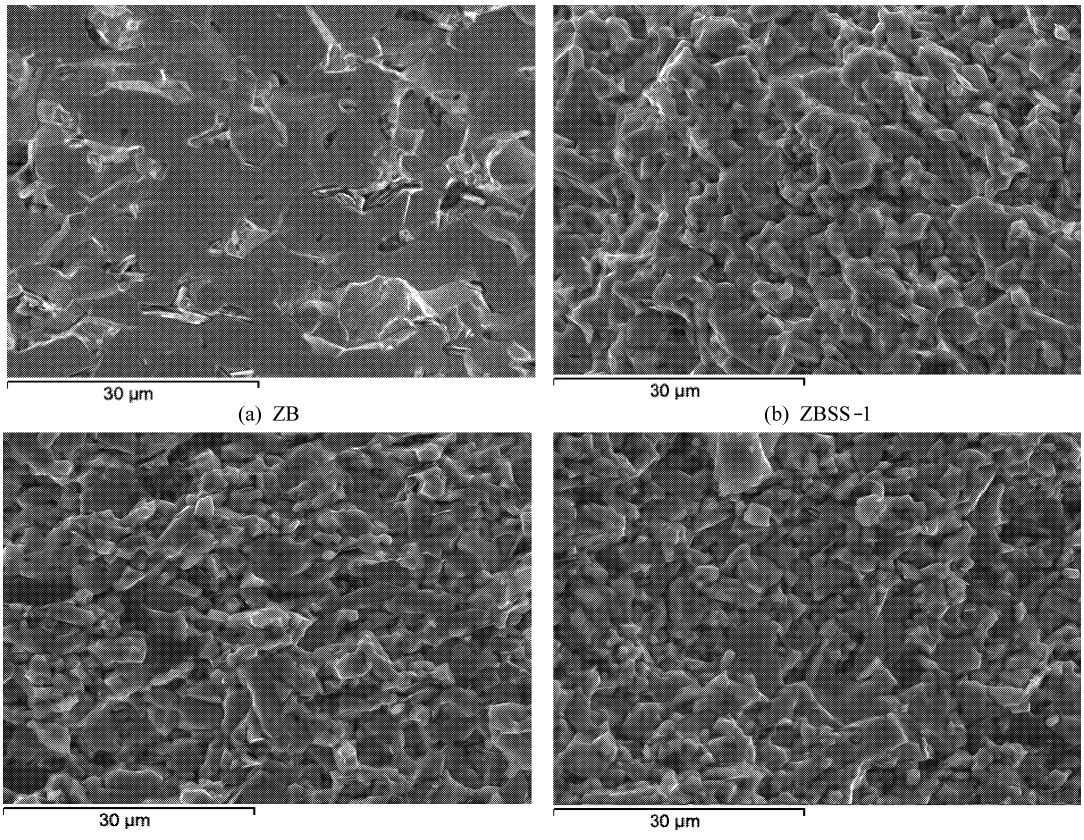
Fig. 3　Curves of strength and K_{IC} of SiC/ZrB_2 composites as the function of volume fractions of SiC_W and SiC_P

加 SiC 颗粒的 SiC_P/ZrB_2复合材料的强度同样随着 SiC 颗粒添加量的增大先升高后降低，在 SiC 颗粒的添加量达到 15%时 SiC_P/ZrB_2复合材料的强度达到最大值 646 MPa，其增强效果优于添加 SiC 晶须的复合材料。混合添加 SiC 颗粒和晶须的复合材料的增强效果比较稳定，其复合材料的强度稳定在 600 MPa 附近。多种因素造成复合材料强度变化。首先，与复合材料的显微结构有关。纯 ZrB_2基体中存在大量空隙，这是造成其强度不高的主要原因，颗粒的过分长大也是造成强度较低的一个原因，而复合材料中由于第二相 SiC 的添加产生一个对晶界移动的约束力，阻碍了基体 ZrB_2晶粒在烧结过程中的长大。而细化的基体晶粒比较有利于试样的增强。样品的致密度一样影响到其强度，添加了 SiC 颗粒和晶须的 ZrB_2得到了具有更高致密度的复合材料，因此，其强度相应得到提高。另外，SiC 的颗粒比晶须更易充填到较粗的基体 ZrB_2颗粒之间的空隙中去，与基体颗粒组成近似连续级配，从而使复合材料的强度提高。

图 3(b)为不同 SiC 晶须及颗粒含量的 SiC/ZrB_2复合材料的断裂韧性 K_{IC}随晶须含量的变化曲线。从图 3(b)可见，单独添加 SiC 晶须复合材料的韧性随着 SiC 晶须添加量的增加先升高后降低，当 SiC 晶须的添加量达到 15%时 SiC_W/ZrB_2复合材料韧性达到最大值 8.08 $MPa\cdot m^{1/2}\pm0.56$ $MPa\cdot m^{1/2}$。单独添加 5%～20%SiC 颗粒的 SiC_P/ZrB_2复合材料的韧性为 7.8～8.5 $MPa\cdot m^{1/2}$，当 SiC 颗粒的添加量达到 15%时，SiC_P/ZrB_2复合材料的韧性达到最大值 8.515 $MPa\cdot m^{1/2}\pm0.56$ $MPa\cdot m^{1/2}$，添加 SiC 颗粒系列的 SiC_P/ZrB_2复合材料的增韧效果大于添加晶须的复合材料，混合添加 SiC 颗粒和晶须的复合材料的增韧效果优于分别添加 SiC 颗粒和晶须的复合材料，而且随着 SiC 添加量的增多而增大，添加 15%SiC 颗粒和 15%SiC 晶须的复合材料的韧性最高达到 9.03 $MPa\cdot m^{1/2}$。造成以上复合材料韧性变化的原因与样品的显微结构和材料组分相关。

2.4　显微结构分析

图 4 是 SEM 观察到的 ZrB_2及 SiC/ZrB_2陶瓷材料的断口形貌。从图 4 可以看出，纯 ZrB_2的断口形貌特征主要是沿晶断裂，断裂面平整，主晶相 ZrB_2的晶粒比较大，且在晶界处有板条状的 ZrO_2。添加纳米 SiC 晶须和 SiC 颗粒的样品的断口形貌特征呈现凹凸特征，晶界连续，而且其晶粒明显小于纯 ZrB_2，说明纳米 SiC 晶须和 SiC 颗粒的加入能够有效地阻止 ZrB_2在烧结中的长大，因此其在烧结过程中的致密化比较容易进行。显微结构的改变促进了材料力学性能的提高。首先，纯 ZrB_2的韧性比较低的原因是其致密度不高和晶粒过大，添加 SiC 颗粒或者晶须显著提高 ZrB_2的烧结性能，并阻止了基体 ZrB_2颗粒在烧结过程中的长大，得到高致密度和细小 ZrB_2晶粒的 SiC/ZrB_2陶瓷材料，这是复合材料韧性提高的一个主要原因。其次，弥散的 SiC_W和 SiC_P改变了 ZrB_2基体的断裂模式，纯 ZrB_2陶瓷的断裂如图 4(a)所示主要是穿晶断裂，而添加 SiC_W和 SiC_P后的复合材料的断裂模式由完全的穿晶断裂转变为穿晶/沿晶混合断裂，因此样品的断裂韧性得到相应的提高。此外，SiC_W和 SiC_P分布在 ZrB_2基体中，由于热膨胀系数的差异造成基体中张应力的存在也有助于提高复合材料的断裂韧性。



(a) ZB (b) ZBSS-1

(c) ZBSS-2 (d) ZBSS-3

图 4 ZrB_2 及 SiC/ZrB_2 陶瓷材料的断口形貌

Fig. 4 Morphologies of ZrB_2 and SiC/ZrB_2 composites

3 组分优化和增韧机制分析

虽然采用混合增韧的方法得到了性能更加优越的 ZrB_2/SiC 复合材料，但是，对于该复合材料中晶须和颗粒各自对样品力学性能提高的贡献并不十分清楚，而且它们之间协调作用也有待于进一步探讨，因此，对上述的实验数据进行回归分析，一方面，弄清各组分在对 ZrB_2 强韧化中的贡献，解释晶须和颗粒混合增韧的机制；另一方面，预测混合增韧的最佳效果和最佳配方。为了探讨 SiC 晶须和颗粒共同对 ZrB_2 的强韧化机制，需要采用多元回归数学模型分析实验数据。

当采用多元线性回归模型处理复相陶瓷的性能与多元组分的线性统计关系，即统计误差超过实验的测试误差时，应采用多元非线性回归模型。这主要考虑自变量之间的交互作用(交互项)对性能的影响。其处理方式为在上述的基础上，增加若干交互项进行相应的计算，其性能与组分的回归模型通式[17]为

$$Y = a + \sum_{i=1}^{m} b_i X_i + \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} C_{ij} X_i X_j \tag{2}$$

线性回归模型反映了复相材料的加和规则，而非线性回归模型可以体现出复相材料性能的协同强化(或弱化)效应。

采用回归模型研究 SiC/ZrB_2 复合材料的强度和韧性与 SiC 晶须和颗粒含量的变化规律。首先根据式(2)分别建立如下方程：

强度非线形回归方程

$$Y = 446 + 755X_1 + 1318X_2 - 7981X_1X_2 \tag{3}$$

韧性回归方程

$$Y = 6.54 + 8.12X_1 + 11.91X_2 - 17.7X_1X_2 \tag{4}$$

其中：X_1 代表 SiC 晶须组分；X_2 代表 SiC 颗粒组分。

对强度回归方程画图分析，其空间立体图如图 5 所示。从图 5 可以看出，复合材料的强度的空间曲面呈卷曲状，结合其投影到 $X-Y$ 面上的等性能线图(图 6(a))可以看出：强度等值线在 SiC 颗粒

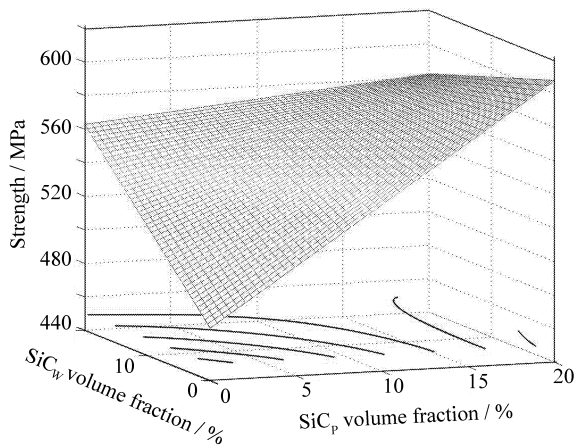


图 5　陶瓷弯曲强度与 SiC 晶须和颗粒的含量的曲面分布状况

Fig. 5　Curved face of bending strength of ceramics as the function of volume fractions of SiC_W and SiC_P

增长方向的密度大于在 SiC 晶须增长方向，说明复合材料的强度分别随着 SiC 晶须和颗粒的含量的增加而增大，其中随颗粒增加的趋势优于随晶须增加的趋势，而当晶须含量超高 20%后，其强度增加趋势不明显，晶须和颗粒混合更有利于复合材料强度的增大，根据强度的回归方程计算发现，X_1、X_2 和 X_1X_2 的标准化回归系数分别为：0.39、0.11、0.56。说明，晶须和颗粒协调作用对于强度的提高影响最大，其次是晶须的影响，最后是颗粒的影响。

根据回归方程计算，在 SiC 晶须和颗粒含量 0～15%范围内，当 SiC 颗粒含量为 15%的复合材料的强度值最大为 575 MPa，此结果与实际测量结果相吻合。

图 6(b)为断裂韧性的等性能曲线分布，从韧性随 SiC 晶须和颗粒含量的变化过程中可看出韧性等值曲线在 SiC 晶须和颗粒增长方向的密度变化趋势一致，说明 SiC 晶须和颗粒对 ZrB_2 陶瓷的增韧作用差不多，从绝对值上比较，SiC 颗粒的增韧效果优于晶须的增韧效果。混合增韧要比单一增韧效果明显，比较其标准回归系数可以发现，晶须和颗粒的协同作用对于增韧的贡献远大于单一单元的贡献。这主要与分散过程中 2 种粒子相互混合减少了单种粒子与基质粉体的团聚现象有关。根据回归方程计算，在 SiC 晶须和颗粒含量 0～15%范围内，当 SiC 颗粒和晶须含量均为 15%时的断裂韧性最大为 9.12 MPa·$m^{1/2}$，此结果与实际测量结果相吻合。

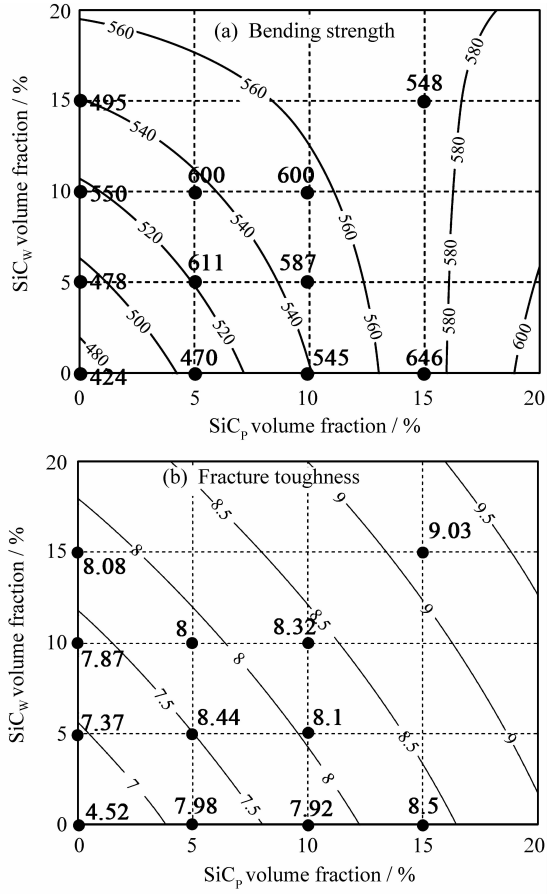


图 6　SiC/ZrB_2 复合材料的弯曲强度和断裂韧性的等性能线与实测结果对比图

Fig. 6　Contour and real bending strength and fracture toughness of the SiC/ZrB_2 composites

根据线形回归分析复合材料的力学性能，结果表明：SiC 颗粒和晶须的协调作用对于提高 SiC/ZrB_2 复合材料的力学性能的贡献要远远大大单一的 SiC 颗粒或晶须的作用，其中当 SiC 颗粒和晶须含量均为 15%时制备的复合材料的强韧化效果最好。

4　结　论

(1) 利用热压烧结，在 1950℃、20 MPa 压力、保温 1 h、氩气保护的烧结制度下，成功制备出了相对致密度高达 100%的 SiC/ZrB_2 复合材料，SiC 晶须和 SiC 颗粒都有利于 ZrB_2 的致密化过程。

(2) 纳米 SiC 晶须和 SiC 颗粒的加入能够有效地阻止 ZrB_2 在烧结中的长大，促进烧结，并有利于提高复合材料的强度和断裂韧性。

(3) 混合添加 SiC 颗粒和晶须的复合材料的增韧效果优于分别添加 SiC 颗粒和晶须的复合材料，

共同添加 15%SiC 颗粒和晶须的复合材料的韧性最高达到 9.03 MPa•$m^{1/2}$。其增韧机制主要有 SiC 晶须在复合材料断裂过程中发生拔出和对裂纹的偏转作用，SiC 粒子对主晶相晶界裂纹扩展的钉扎作用等。

致　谢：感谢项目组所有成员对于本研究的帮助，同时感谢清华大学航空航天系及哈尔滨工业大学陶瓷材料国家重点实验室对于本研究的大力帮助和支持。

参考文献：

[1] Morz C. Annual mineral review: Zirconium diboride [J]. Am Ceram Soc Bull, 1995, 74(6): 165-166.

[2] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and properties of zirconium diboride-based composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(3): 279-288.

[3] 吕春燕，顾华志，汪厚植，李庭寿，张文杰. ZrB_2 系陶瓷材料的研究进展 [J]. 材料导报，2003，17(S1)：246-248.
Lü Chunyan, Gu Huazhi, Wang Houzhi, Li Tingshou, Zhang Wenjie. Progress in research on ZrB_2-containing ceramics [J]. Materials Review, 2003, 17(S1): 246-248.

[4] 张立同，成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨 [J]. 复合材料学报，2007，24(2)：1-6.
Zhang Litong, Cheng Laifei. Discussion on strategies of sustainable development of continuous fiber reinforced ceramic matrix composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(2): 1-6.

[5] 陈昌明，周万城，张　军，叶　枫，张立同，成来飞. 硼化物自生复合材料的制备 [J]. 复合材料学报，1997，14(4)：57-60.
Chen Changming, Zhou Wancheng, Zhang Jun, Ye Feng, Zhang Litong, Cheng Laifei. Preparation of boride eutectic in-situ composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1997, 14(4): 57-60.

[6] 于志强，杨振国. 燃烧合成 ZrB_2/Al_2O_3 复合粉体及其界面分析 [J]. 复合材料学报，2005，22(4)：86-90.
Yu Zhiqiang, Yang Zhenguo. Preparation and interface analysis of ZrB_2/Al_2O_3 composite powders [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(4): 86-90.

[7] 李金平，韩杰才，李庆芬，孟松鹤，张幸红. ZrB_2-SiC_W 超高温陶瓷材料的研究 [J]. 兵器材料科学与工程，2006，29(1)：53-56.
Li Jinping, Han Jiecai, Li Qingfen, Meng Songhe, Zhang Xinghong. Study on the ZrB_2 - SiC_W ultrahigh temperature ceramics [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(1): 53-56.

[8] Khanra A K, Godkhindi M M. Effect of Ni additives on pressureless sintering of SHS ZrB_2 [J]. Advances in Applied Ceramics, 2005, 104(6): 273-276.

[9] Monteverde F, Bellosi A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride [J]. Scripta Materialia, 2002, 46(3): 223-228.

[10] Monteverde F, Bellosi A. Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2 [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5(7): 508-512.

[11] Medri V, Monteverde F, Balbo A, Bellosi A. Comparison of ZrB_2 - ZrC - SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot - pressing [J]. Advanced Engineering Materials, 2005, 7(3): 159-163.

[12] Monteverde F. The thermal stability in air of hot - pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures [J]. Corrosion Science, 2005, 47(8): 2020-2033.

[13] Monteverde F, Bellosi A. Oxidation of ZrB_2-based ceramics in dry air [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): B552-B559.

[14] Opila E, Levine S. Oxidation of ZrB_2- and HfB_2-based ultra-high temperature ceramics: Effect of Ta additions [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5969-5977.

[15] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation - based materials selection for 2000℃ hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(19): 5887-5904.

[16] Sciti D, Brach M, Bellosi A. Long - term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2- $MoSi_2$ ceramic [J]. Scripta Materialia, 2005, 53(11): 1297-1302.

[17] 徐利华，黄　勇，李建保，丁子上. 多层次微观复合陶瓷的力学性能和优化分析研究 [J]. 复合材料学报，1998，15(2)：42-47.
Xu Lihua, Huang Yong, Li Jianbao, Ding Zishang. Mechanical properties and optimal analysison various level micro - compounded ceramic composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1998, 15(2): 42-47.