

## ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的注浆成型与无压烧结

王新刚<sup>1,2</sup>, 刘吉轩<sup>1</sup>, 阚艳梅<sup>1</sup>, 张国军<sup>1</sup>, 王佩玲<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 研究了以聚乙烯亚胺 (PEI) 为分散剂, ZrB<sub>2</sub> 粉体在水相中的分散性能. 结果显示 ZrB<sub>2</sub> 的等电点在 pH 为 5.7, 加入 PEI 后的等电点移到 pH 为 11.5. 以 PEI 为分散剂, 在 pH 为 8.0 处制备了固含量达 45vol% 的 ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC 陶瓷浆料. 采用注浆成型方法制备了相对密度为 53% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷坯体, 并对其进行了无压烧结, 同时研究了硼粉为烧结助剂对其致密化及性能的影响. 结果表明: 硼粉为烧结助剂, 实现了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的完全致密化的同时, 也降低了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的烧结温度, 2100℃ 烧结 3h 后的陶瓷维氏硬度为 (17.5 ± 0.5) GPa, 弯曲强度为 (406 ± 41) MPa, 断裂韧性为 (4.6 ± 0.4) MPa · m<sup>1/2</sup>.

**关键词:** ZrB<sub>2</sub>-SiC; 注浆成型; 无压烧结

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

## Slip Casting and Pressureless Sintering of ZrB<sub>2</sub>-SiC Ceramics

WANG Xin-Gang<sup>1,2</sup>, LIU Ji-Xuan<sup>1</sup>, KAN Yan-Mei<sup>1</sup>, ZHANG Guo-Jun<sup>1</sup>, WANG Pei-Ling<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The dispersion of ZrB<sub>2</sub> particles in water was investigated using polyethyleneimine (PEI) as a dispersant. Results showed that the ZrB<sub>2</sub> slurry had a isoelectric point of pH = 5.7. The application of PEI changed the isoelectric point of the ZrB<sub>2</sub> slurry to pH = 11.5. High solids loading (45vol%) ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC slurries were prepared at pH = 8.0 by adding 1.0wt% PEI. The green body prepared by slip casting had a relative density of 53%. The effects of boron as a sintering aid on the pressureless sintering process of the ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC ceramics were investigated. Nearly fully dense ZrB<sub>2</sub>-SiC composites were obtained by sintering at 2100℃ for 3 h. The sintered ceramics demonstrated a Vickers hardness of (17.5 ± 0.5) GPa, a flexure strength of (406 ± 41) MPa, and a fracture toughness of (4.6 ± 0.4) MPa · m<sup>1/2</sup>.

**Key words:** ZrB<sub>2</sub>-SiC; slip casting; pressureless sintering

ZrB<sub>2</sub> 陶瓷以其高熔点 (3245℃)、高硬度和良好热导率成为超高温陶瓷的重要候选材料, 可应用于高超音速飞行器的头锥和机翼前缘、大气载人飞行器的热防护系统及火箭推进系统等, 同时, ZrB<sub>2</sub> 又具有良好的化学稳定性和耐磨损, 是制备高温电极、熔炼金属的坩埚及耐磨损部件的优良材料<sup>[1-3]</sup>. ZrB<sub>2</sub> 陶瓷在高温下 (>1100℃) 的抗氧化能力较差, 通过添加 SiC 可以改善其高温抗氧化性能, 同时也可提高其力学性能<sup>[4]</sup>.

目前, 制备 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的烧结方法有热压烧结<sup>[5-6]</sup>、反应热压烧结<sup>[7-9]</sup>、放电等离子体烧结<sup>[10-11]</sup> 及

无压烧结<sup>[12-14]</sup> 等方法, Zhu<sup>[5]</sup> 及 Rezaie<sup>[6]</sup> 等通过热压方法在 1850 ~ 1950℃ 制备了致密度 99% 以上的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷, 强度达到 900 ~ 1060MPa, 其中 SiC 起到了抑制 ZrB<sub>2</sub> 晶粒生长的作用. 与热压烧结等方法相比, 无压烧结的优点在于易于制备净尺寸和复杂形状的部件, 简化后续机械加工, 降低制备成本. 采用冷等静压成型结合无压烧结工艺, 烧结温度在 2050 ~ 2200℃ 时可获得致密的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷<sup>[12-14]</sup>.

ZrB<sub>2</sub> 粉体表面不可避免的存在一定量的氧化物杂质, 这些氧化物杂质在一定程度上抑制了烧结致密化的进行<sup>[15]</sup>, 选用 B<sub>4</sub>C<sup>[16]</sup>、C<sup>[17]</sup>、WC<sup>[15]</sup> 及 VC<sup>[14]</sup> 等碳化物烧

结助剂来除掉  $\text{ZrB}_2$  粉体表面的氧化物 ( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 杂质是成功实现致密化的关键,但目前还没有关于硼粉作为烧结助剂促进  $\text{ZrB}_2$ -SiC 陶瓷致密化的报道。

在制备无压烧结生坯的湿法成型方法中,注浆成型是一种工艺简单、成本低的方法,可以制备出具有高生坯密度和显微结构均匀、形状复杂的制品<sup>[18]</sup>。制备高固含量、低粘度、结构均匀的稳定浆料是注浆成型面对的关键问题之一,Huang<sup>[19]</sup> 和 Lee<sup>[20]</sup> 等研究了硼化锆粉体在水中的分散行为,但关于注浆成型方法制备  $\text{ZrB}_2$ -SiC 陶瓷的性能还鲜有报道。

本工作采用聚乙烯亚胺为分散剂,制备出了高固含量及具有良好分散性能的  $\text{ZrB}_2$  料浆,采用注浆成型的方法制备出了  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC 陶瓷坯体,并研究了硼粉作为烧结助剂对  $\text{ZrB}_2$ -SiC 基陶瓷坯体的致密化过程及力学性能的影响。

## 1 实验过程

### 1.1 主要原料

实验所采用的原料有  $\text{ZrB}_2$  粉体 (粒径  $5 \sim 20 \mu\text{m}$ ), SiC ( $d_{50} = 0.45 \mu\text{m}$ , 纯度 98.5%) 和硼粉 (纯度 99%), 以聚乙烯亚胺 (PEI, 50wt% 水溶液) 为分散剂。

为降低  $\text{ZrB}_2$  粉体的粒径,提高其粒径分布均匀性,首先将  $\text{ZrB}_2$  粉体以丙酮为媒介,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球为研磨介质,在行星球磨机上球磨 9h,再经旋转蒸发干燥后得到  $\text{ZrB}_2$  细粉。图 1 给出了球磨前后  $\text{ZrB}_2$  粉体的形貌变化,可以看出,原始  $\text{ZrB}_2$  粉体具有较大的粒径,集中在  $10 \sim 15 \mu\text{m}$  左右,球磨后  $\text{ZrB}_2$  粉体的粒径明显减小,在  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  以下。

将获得的  $\text{ZrB}_2$  细粉与 SiC 粉体按照体积比 80:20 称量放入塑料瓶中,以乙醇为媒介、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  球为研磨介质,在滚式混料机上混合 12h,再加入含量为  $\text{ZrB}_2$  与 SiC 总质量 1wt% 的硼粉,继续球磨混合 12h,然后用旋转蒸发仪除去乙醇溶剂,干燥,过筛,所得粉体称为 ZSB。同时,为作对比实验,按照相同的工艺配制不含硼粉的粉体,称为 ZS。

### 1.2 Zeta 电位的测定

将  $\text{ZrB}_2$  陶瓷粉体分散于去离子水中制成稀悬浮液 (0.01vol%), 用稀 HCl 和 NaOH 溶液调节悬浮液的 pH 值,均匀超声分散后在 Zeta 电位分析仪 (Zeta-plus, Brookhaven, U. S. A.) 上测定其 Zeta 电位。

### 1.3 浆料制备、注浆成型和烧结

浆料的制备过程: 根据计算配制一定浓度、pH 值的 PEI 水溶液,在磁力搅拌的条件下,向 PEI 水溶液中逐渐加入  $\text{ZrB}_2$ -20vol% SiC 粉体,达到适合注浆成型所需的固含量后进行真空排气 2h。注浆成型后的生坯在室温及  $55^\circ\text{C}$  分别干燥 12h,之后在  $700^\circ\text{C}$  下排胶 2h。

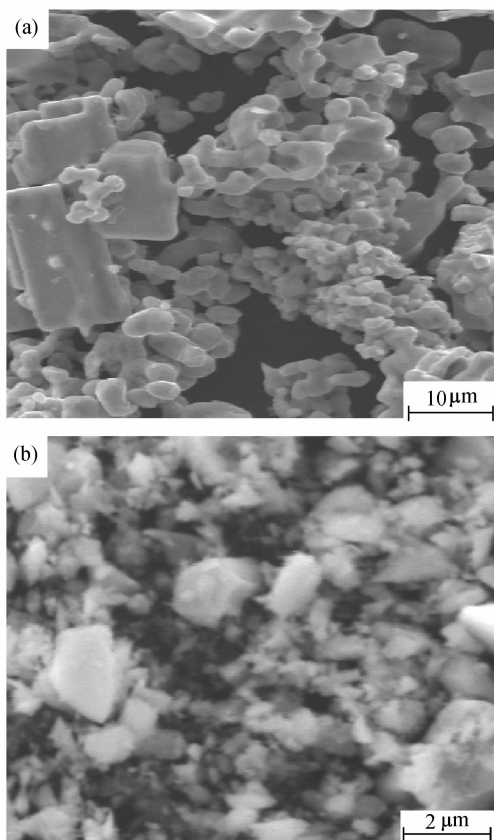


图1  $\text{ZrB}_2$  粉体行星球磨前后的扫描电镜照片

Fig. 1 SEM morphologies of  $\text{ZrB}_2$  powder

(a) As-received; (b) After planetary ball milling

烧结制度: 升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 在  $1450$  和  $1650^\circ\text{C}$  分别保温 1h, 烧结温度从  $1900 \sim 2200^\circ\text{C}$ , 保温时间为 3h。烧结过程中,  $1800^\circ\text{C}$  以下抽真空保护,  $1800^\circ\text{C}$  以上通入流动 Ar 气保护。

### 1.4 性能表征

用阿基米德法测定烧结体的密度,样品的理论密度采用混合物法则进行计算。样品的断口形貌采用 HitachiS-570 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察。用 X 射线衍射仪 (XRD D/Max 2550V) 分析样品的相组成。采用 Image Pro-plus 5.0 (Media Cybernetics) 软件对腐蚀面晶粒大小进行统计。利用压痕法测定材料的维氏硬度,测量的负荷为 5kg,保压时间为 15s。断裂韧性是通过测量压痕对角线长度并按照公式 (1) 计算得到。将试样加工成  $2.0\text{mm} \times 1.5\text{mm} \times 25.0\text{mm}$  尺寸的试样进行三点弯曲强度的测试,跨距为 20mm,加载速度为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ 。

$$K_{\text{IC}} = P \left( \pi \left( \frac{C_1 + C_2}{4} \right) \right)^{-3/2} (\text{tg}\beta)^{-1} \quad (1)$$

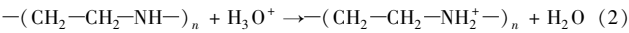
式中  $P$  为载荷,  $C_1$ 、 $C_2$  为裂纹长度,  $\beta$  取  $68^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{ZrB}_2$ 粉体的表面化学特性

为获得分散性好、固相含量高、稳定性好的浆料,

首先研究了粉体的表面化学特性. 图 2 是添加和未添加分散剂的 ZrB<sub>2</sub> 粉体的 Zeta 电位随 pH 的变化情况,未加入分散剂的 ZrB<sub>2</sub> 粉体的等电点大约在 pH = 5.7 处,与 ZrO<sub>2</sub> 的等电点 (pH≈6) 接近<sup>[21]</sup>. 这是因为在通常情况下非氧化物粉体颗粒的表面覆盖有一层氧化物薄膜,从而使其等电点向氧化物的等电点偏移,这种现象在 SiC、TiC<sup>[22-23]</sup> 等粉体中均有报道. 另外,在 pH 值低于等电点时,ZrB<sub>2</sub> 粉体颗粒表面带正电,当 pH 值高于等电点时,颗粒表面带负电荷,且 Zeta 电位的绝对值随着 pH 的增大而增大. 加入分散剂 PEI 后,等电点向高 pH 值方向移动至 pH = 11.5 处,在等电点前 ZrB<sub>2</sub> 粉体表面带正电荷,而且 Zeta 电位绝对值比未加分散剂时明显增大,说明加入 PEI 后 ZrB<sub>2</sub> 粉体在 pH 值为 2~10 范围内有较高的静电斥力. 由于 PEI 是阳离子聚电解质,其结构式为:-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-)<sub>n</sub>,向 PEI 溶液中添加强酸中和了-NH-碱性基团,使聚合物骨架结构带有正电荷,其反应如式(2)所示:



通过吸附水溶液中的 H<sup>+</sup> 离子,PEI 中带正电的-NH<sub>2</sub><sup>+</sup> 基团容易吸附在带负电的硼化锆粒子表面,导致了等电点向 pH 值更大的方向移动. Zhang 等<sup>[22]</sup> 对 SiC 粉体的 Zeta 测定结果表明,未添加 PEI 时,SiC 粉体的等电点在 pH = 2.4 处;加入 PEI 后,SiC 粉体的等电点移到 pH = 10.50 处,由于聚电解质 PEI 在 SiC 表面的吸附,在 pH < 10.5 范围内,SiC 粉体表面带正电荷.

图 3 是在不同 pH 值下,加入分散剂 PEI 前后 ZrB<sub>2</sub> 料浆沉降 20min 后的情况. 可以看出,未加入 PEI,如图 3(d~f) 所示,料浆在 pH = 5.5 时,短时间内迅速沉降完全,pH = 8 的料浆相对较为稳定,而从 Zeta 电位曲线上看,pH = 5.5 处几乎处于等电点,ZrB<sub>2</sub> 粉体表面的正负电荷点相当,导致沉降迅速. 而当 pH = 8 或 2.5 时,料浆具有较大的 Zeta 电位,粉体颗粒之间存在较大的静电斥力,相对沉降缓慢. 加入

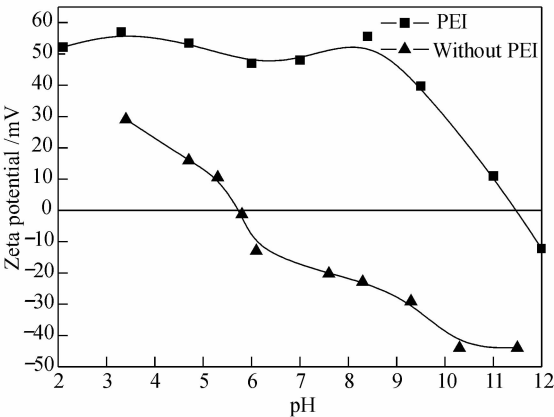


图 2 ZrB<sub>2</sub> 粉体表面的 Zeta 电位随 pH 值的变化  
Fig. 2 Zeta potential as a function of pH for ZrB<sub>2</sub> powder in water with and without adding PEI

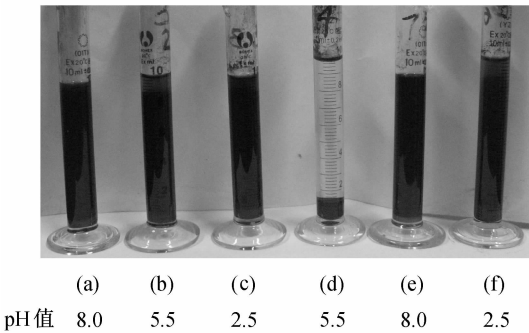


图 3 加入 PEI 前后 ZrB<sub>2</sub> 浆料在不同 pH 值下的沉降实验  
Fig. 3 Image showing sedimentation results at different pH value with and without adding PEI  
(a-c): With adding PEI, (d-f): Without adding PEI

PEI 的悬浮液沉降 20min 后 (图 3(a~c)), 料浆在 pH 为 2.5、5.0、8.0 处均具有较好的分散效果,这也可以从 Zeta 电位曲线上得到证明. 在 pH = 2.5~8.0 范围内,Zeta 电位保持较高的值,这也是由带正电的 PEI 分子在粉体表面吸附所导致.

Zhang 等<sup>[22]</sup> 对 SiC 料浆的沉降研究结果表明:从 pH = 5.3 开始到 pH = 8,10vol% 的 SiC 料浆沉降体积逐渐减少的趋势很明显,从 pH = 8 到 pH = 11.5,料浆的沉降体积变化不大. 因此,实验制备 ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC 料浆的 pH 值选择为 8.0.

2.2 高固含量 ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC 陶瓷浆料的制备及其坯体的致密化

以 PEI 为分散剂,在水相中制备了具有较好的流动性、固含量达到 45vol% 的 ZrB<sub>2</sub>-20vol% SiC 浆料,通过注浆成型的方法制备了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 基陶瓷生坯,干燥后生坯相对密度在 53% 左右. 图 4 为添加和未添加硼粉样品的相对密度与烧结温度的关系曲线,由图可见,随着烧结温度的升高,材料的相对密度逐渐增大. 添加硼粉样品的致密化比未添加的样品先发生,在 2100℃ 的烧结温度下相对密度接近 100%,达到完全致密化. 而未添加硼粉的样品在 2200℃ 烧结温度下,相对密度为 98.7%,说明硼粉的添加促进了材料的致密化.

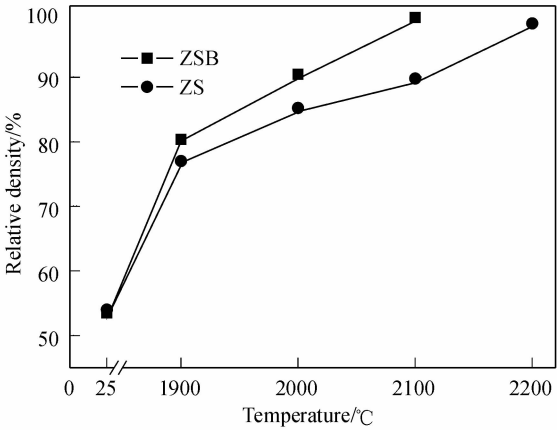


图 4 不同温度下烧结体的致密度  
Fig. 4 Relative density of samples sintered at different temperatures

对于非氧化物陶瓷的致密化,除掉表面的氧化物杂质是很关键的<sup>[16]</sup>.  $\text{ZrB}_2$  粉体表面的氧化物杂质主要为  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$ ,氧杂质一部分来自原始粉体,一部分由粉体的后期球磨、混料过程导致的污染,特别是采用注浆成型制备  $\text{ZrB}_2$  陶瓷坯体的过程中,由于在水溶液中  $\text{ZrB}_2$  粉体与  $\text{H}_2\text{O}$  缓慢反应导致其表面生成更多的  $\text{ZrO}_2$  杂质. Huang 等<sup>[19]</sup> 的研究结果表明:在  $\text{pH} = 7$  的水溶液中,经过 1h 的反应, $\text{ZrB}_2$  的氧含量从 1.78wt% 增加到 2.95wt%. 由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  在高温下具有较高的蒸气压,通过低温阶段的持续保温可以使其大部分除去,但是  $\text{ZrO}_2$  具有高熔点和低蒸气压,很难在  $\text{ZrB}_2$  的致密化之前除去.  $\text{ZrO}_2$  的存在抑制了  $\text{ZrB}_2$  的晶界扩散和体扩散的进行,因而,即使烧结温度升高到  $2200^\circ\text{C}$ ,未加硼粉的 ZS 样品也难以实现完全的致密化,其内部仍然存在一定量的气孔. 加入硼粉后,硼粉可以通过反应除去  $\text{ZrB}_2$  粉体表面的  $\text{ZrO}_2$  杂质,从而促进 ZSB 样品的致密化. 但是由于原料中带来的以及反应生成的  $\text{B}_2\text{O}_3$  在高温下形成的气相会通过表面扩散的形式导致  $\text{ZrB}_2$  晶粒的过度长大<sup>[15]</sup>,因此,在致密化之前排除  $\text{B}_2\text{O}_3$  对于实现致密化也是一个关键环节. 为了确定硼粉与氧化锆之间的反应温度范围,对氧化锆及硼粉的二元混合物在  $1650^\circ\text{C}$ 、抽真空条件下加热 1h,产物的 XRD 图谱如图 5 所示. 对照 XRD 标准卡片 (JCPDF 89-3930) 发现产物中只有单相的  $\text{ZrB}_2$  存在,说明在  $1650^\circ\text{C}$  下,硼与氧化锆已经发生明显的反应,根据 Zhang 等<sup>[16]</sup> 的计算,  $\text{B}_2\text{O}_3$  在  $1340^\circ\text{C}$  左右蒸发很明显,因而本实验采取在  $1450$  和  $1650^\circ\text{C}$  两个温度保温 1h 的方式,使得通过抽真空的方式把原料中带来的以及反应生成的  $\text{B}_2\text{O}_3$  排除掉. 另外,从对炉腔的真空度监测结果也能看出,在  $1450$  和  $1650^\circ\text{C}$  两个保温阶段,具有明显的气体释放现象发生.

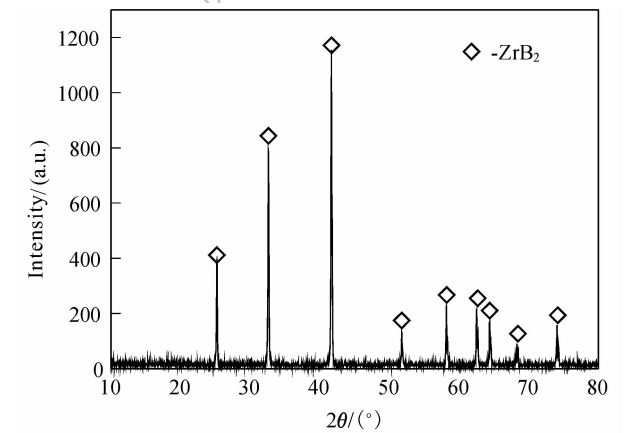


图 5 硼粉与  $\text{ZrO}_2$  混合物在  $1650^\circ\text{C}$  加热后产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD pattern of powder mixture of boron and  $\text{ZrO}_2$  after heat-treated at  $1650^\circ\text{C}$  for 1h

2.3  $\text{ZrB}_2$ -SiC 样品形貌与性能

图 6 为未添加和添加硼粉的样品在  $2100^\circ\text{C}$  烧结 3h 后的断口 SEM 照片,从图 6(a)中可以看出未加硼粉的  $\text{ZrB}_2$ -SiC 烧结体中存在一定量的气孔. 加入硼粉后, $\text{ZrB}_2$ -SiC 烧结体几乎达到完全致密化,晶粒也稍微有所长大,这是由于硼粉可以除去硼化锆粉体表面的氧化锆杂质,促进了体扩散和晶界扩散的进行,断裂方式为穿晶/沿晶混合断裂模式. 图 7 为  $2100^\circ\text{C}$  烧结的 ZSB 样品抛光面腐蚀后的 SEM 照片,图中灰色颗粒为  $\text{ZrB}_2$ ,黑色颗粒为 SiC,可以看出, $\text{ZrB}_2$  和 SiC

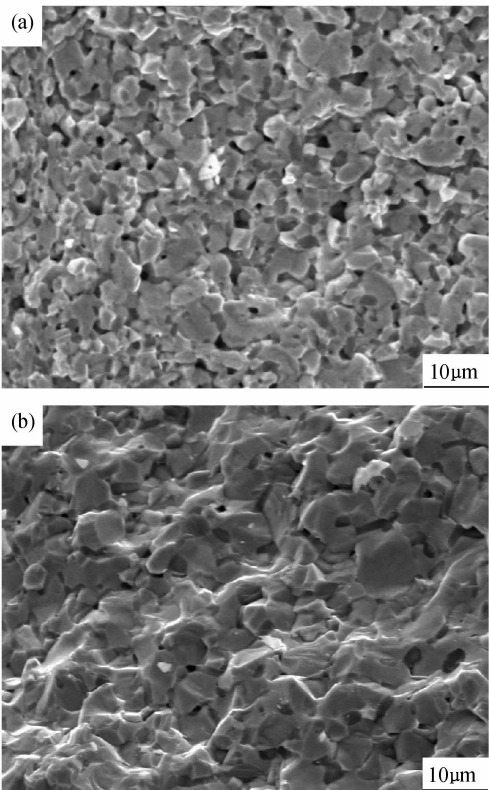


图 6 ZS 和 ZSB 样品的断裂表面 SEM 照片  
Fig. 6 Fracture surfaces of specimens sintered at  $2100^\circ\text{C}$  for 3h  
(a) ZS; (b) ZSB

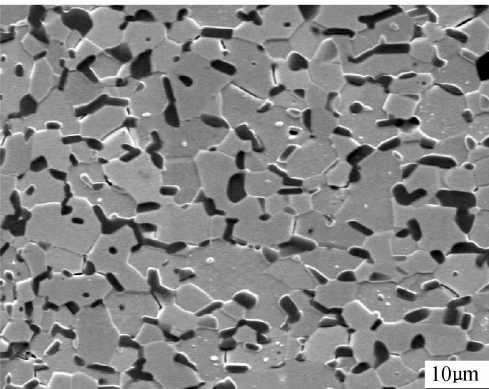


图 7  $2100^\circ\text{C}$  烧结得到的 ZSB 样品抛光面 SEM 图像  
Fig. 7 SEM image of polished surface of ZSB ceramics sintered at  $2100^\circ\text{C}$

表 1 ZSB 样品的力学性能及与文献[13]的实验结果对比  
Table 1 Mechanical properties of ZSB and compared with research results of reference [13]

Sample code	Relative density /%	Sintering conditions (temp./time)	Average ZrB <sub>2</sub> particle size /μm	Average SiC particle size /(μm×μm)	Vickers hardness /GPa	Fracture toughness /(MPa·m <sup>1/2</sup> )	Flexural strength /MPa	Young's modulus /GPa
ZSB	>99.0	2100℃/3h	φ(6-7)	4.4×1.5	17.5±0.5	4.6±0.4	406±41	476±32
Ref. [13]	98.0	2050℃/3h	φ(5-6)	13.0×3.4	22.0±1.1	3.9±0.4	462±23	460±5

颗粒均有较明显的长大, SiC 颗粒分散于 ZrB<sub>2</sub> 颗粒之间, 呈柱状生长, 与 Yan 等<sup>[12]</sup> 报道的结果类似. 统计 100 个硼化锆颗粒的结果表明硼化锆的平均粒径在 6~7μm, 统计 80 个柱状 SiC 颗粒的平均长度为 4.4μm, 平均宽度约为 1.5μm, 长与宽之比为 3 左右. 表 1 给出了 2100℃ 烧结 3h 后 ZSB 样品的力学性能, 硬度为 (17.5±0.5) GPa, 断裂韧性为 (4.6±0.4) MPa·m<sup>1/2</sup>, 弯曲强度为 (406±41) MPa, 与 Zhang 等<sup>[13]</sup> 采用 B<sub>4</sub>C+C 为烧结助剂得到 ZrB<sub>2</sub>-30vol% SiC 陶瓷的性能相当.

2.4 复杂形状样品的注浆成型与烧结

为了探索注浆成型制备复杂形状的超高温陶瓷部件的可行性, 采用注浆成型技术制备了外径 φ50mm×厚 9mm×高 55mm 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷锥体生坯, 在 2100℃ 无压烧结 3h 后得到了致密的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷锥体, 如图 8 所示.

3 结论

以 PEI 为分散剂获得了固含量高达 45vol% 的 ZrB<sub>2</sub> 基陶瓷料浆, 并通过注浆成型的方法制备了相对密度为 53% 的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 生坯. 采用硼粉为烧结助剂, 在 2100℃ 无压烧结 3h 获得了完全致密的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷, 其维氏硬度为 (17.5±0.5) GPa, 韧性为 (4.6±0.4) MPa·m<sup>1/2</sup>. 通过添加硼粉和控制烧结工艺去除 ZrB<sub>2</sub> 颗粒表面的氧化物杂质, 促进了 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的致密化过程, SiC 粒子呈柱状生长并均匀分散于 ZrB<sub>2</sub> 基体中. 结果显示, 注浆成型结合无压烧结是复杂形

状 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的有效制备技术.

参考文献:

[1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy J G, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(5): 1347-1364.

[2] 闫永杰, 张辉, 黄政仁, 等 (YAN Yong-Jie, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(4): 816-818.

[3] 杨飞宇, 张幸红, 韩杰才, 等 (YANG Fei-Yu, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(4): 734-738.

[4] Sciti D, Brach M, Bellosi A. *Scripta Materialia*, 2005, **53**(11): 1297-1302.

[5] Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **27**(4): 2077-2083.

[6] Rezaie A, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(8): 2735-2744.

[7] Zhang G J, Deng Z Y, Kondo N, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(9): 2330-2332.

[8] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(9): 2967-2969.

[9] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(8): 2501-2508.

[10] Zhao Y, Wang L J, Zhang G J, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(12): 4040-4042.

[11] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. *Scripta Materialia*, 2007, **57**(4): 317-320.

[12] Yan Y J, Huang Z R, Dong S M, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(11): 3589-3592.

[13] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(1): 26-32.

[14] Zou J, Zhang G J, Kan Y M, et al. *Scripta Materialia*, 2008, **59**(3): 309-312.

[15] Chamberlain A L, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(2): 450-456.

[16] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(5): 1544-1550.

[17] Zhu S M, Fahrenholtz W G, Hilmas G E, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(11): 3660-3663.

[18] Li Y, Lin J, Gao J, et al. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, **483-484**: 676-678.

[19] Huang T S, Hilmas G E, Fahrenholtz W G, et al. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2007, **4**(5): 470-479.

[20] Lee S H, Sakka Y, Kagawa Y. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, **90**(11): 3455-3459.

[21] Tang F Q, Huang X X, Zhang Y F, et al. *Ceramics International*, 2000, **26**(1): 93-97.

[22] Zhang J X, Jiang D L, Tan S H, et al. *Journal of Materials Research*, 2002, **17**(8): 2012-2018.

[23] Zhang J X, Jiang D L, Tan S H, et al. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(11): 2537-2541.

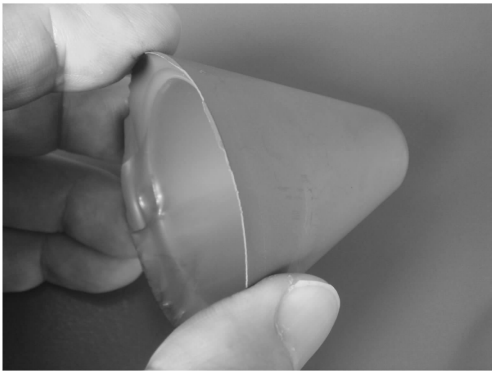


图 8 通过注浆成型和无压烧结制备的 ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷锥体  
Fig. 8 ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic cone by slip casting and pressureless sintering