

ZrB₂ 及其复合陶瓷的高温抗氧化性能

何江怡

(西北工业大学,超高温结构复合材料重点实验室,西安 710072)

文 摘 综述了 ZrB₂ 及其复合陶瓷的高温氧化行为,认为 ZrB₂ 陶瓷是一种优异的高温结构材料,其氧化失效是由于氧化产物 B₂O₃ 保护层挥发失效而导致的;二元陶瓷 ZrB₂-SiC 由于 SiC 的加入,高温抗氧化性能大大提高,并对其在不同温度下的氧化物结构进行了阐述。在此基础上提出了进一步提高 ZrB₂-SiC 陶瓷抗氧化性能和服役温度的方法,并以添加 TaC 和 LaB₆ 形成三元复相陶瓷为例进行了说明。

关键词 ZrB₂, ZrB₂-SiC, 超高温陶瓷, 氧化

中图分类号:TB332

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.001

High Temperature Oxidation Resistance of ZrB₂ and Its Composites

HE Jiangyi

(Science and Technology on Thermostructure Composites Laboratory,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract In this paper, the oxidation behaviors of ZrB₂ and its composites were reviewed. The results shown that the ZrB₂ ceramic is one of the promising high-temperature structure materials. The failure of ZrB₂ ceramic was due to the volatile and failure of B₂O₃ protective layer. For the ZrB₂-SiC composite ceramic, its antioxidant property was improved at high temperatures by the addition of SiC. Also, the oxide structures of ZrB₂-SiC ceramic at different temperatures were described in detail. Based on these discussions, a new way for further improving oxidation resistance and service temperature of ZrB₂-SiC ceramic was described and illustrated by addition of TaC and LaB₆ to form ternary composite ceramics.

Key words ZrB₂, ZrB₂-SiC, Ultra-high temperature ceramic, Oxidation

0 引言

随着现代飞行器的发展,高速、高空和更安全的使用要求对高温结构材料提出了越来越苛刻的要求,如抗热震、耐高温、抗冲刷、抗氧化等^[1-4]。超高温结构材料主要有过渡金属族碳化物、硼化物和 C/C、C/SiC 等^[4-5]。其中 ZrB₂ 具有低密度、高熔点、高化学稳定性、高热导性、强耐腐蚀性等性能,被广泛用于制备超高温陶瓷及其复合材料^[6-11]。由于 ZrB₂ 陶瓷材料的熔点较高,烧结困难,在高温下容易氧化,氧化物强度不高,影响了其在含氧环境下的使用^[12-13]。如何在保留 ZrB₂ 优良特性的条件下,改善其抗氧化性能,提高材料服役温度成为国内外学者研究硼化锆

基陶瓷的主要内容之一。本文综述了 ZrB₂ 及其复相陶瓷的氧化行为,并针对进一步提高抗氧化性能和提高的使用温度,提出 ZrB₂ 基陶瓷抗氧化性能的改进方法。

1 ZrB₂ 陶瓷的氧化行为

由于 ZrB₂ 陶瓷较难烧结,通常采用掺杂少量烧结助剂进行热压烧结制备^[14-15]。图 1 为使用 Si₃N₄ 作为烧结助剂制备的 ZrB₂ 陶瓷表面形貌^[16]。由于 ZrB₂ 粉在热压制备过程中不可避免的存在微量氧化现象,所以在背散射扫描电镜中可以观察到少量 ZrO₂ 的存在^[16],可以发现,对于 ZrB₂ 陶瓷,即使采用热压烧结制备方法试样也难完全致密,试样表面还有

收稿日期:2014-12-19

作者简介:何江怡,1986 年出生,助理工程师,主要从事陶瓷基复合材料工艺设计及制备工作。E-mail:hejiangyinwpu@163.com

少量孔隙的存在。

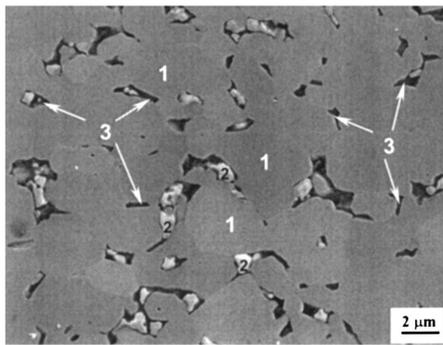
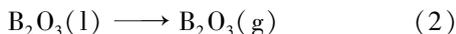


图1 ZrB₂陶瓷表面在背散射扫描电镜下的形貌^[16]

Fig.1 BSE-SEM micrograph from a polished area of ZrB₂ ceramic

(1) ZrB₂; (2) ZrO₂; (3) BN or B-N-Si-O-Zr^[16]。

ZrB₂在高温氧化环境下会发生氧化反应,生成ZrO₂和B₂O₃,反应式如下^[17]:



当氧化温度低于1 000℃时,氧化生成液态B₂O₃速率远大于气态B₂O₃挥发速率,因此,在试样表面会形成一层液态黏稠的B₂O₃保护层,阻止氧原子的扩散,保护基体免受氧化,在B₂O₃保护层下方则是ZrO₂和B₂O₃的混合层^[18]。当氧化温度高于1 800℃时,氧化生成的B₂O₃立刻转化为气态挥发,ZrB₂陶瓷很快就会变为疏松多孔的ZrO₂结构,进而造成材料失效。当氧化温度处于1 000~1 800℃时,氧化生成液态B₂O₃速率低于B₂O₃挥发速率,试样表面无法形成连续的液态B₂O₃保护层,无法起到保护基体的作用。由于B₂O₃生成与挥发速率差别不太大,在试样内部还可以观察到B₂O₃的存在。ZrB₂陶瓷在不同温度下的氧化结构变化列于图2中^[18]。

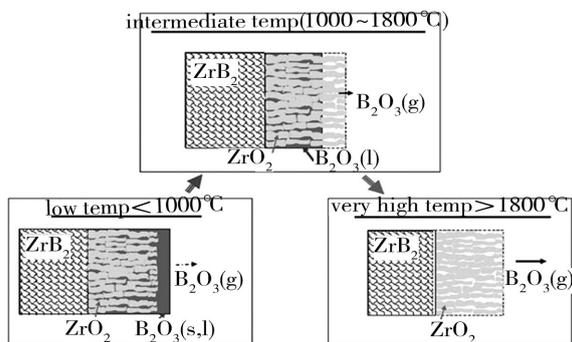


图2 ZrB₂陶瓷在不同氧化温度氧化产物结构^[18]

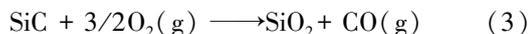
Fig.2 Oxidation products formed during oxidation of ZrB₂ in three temperature regimes^[18]

通过分析ZrB₂在不同氧化温度下的产物可以发现,当氧化温度高于1 000℃时,B₂O₃挥发使得材料表面无法形成较为致密的保护层。为了改善ZrB₂在高于1 000℃的抗氧化性能,通常加入SiC,形成ZrB₂-SiC二元复相陶瓷。

-SiC二元复相陶瓷。

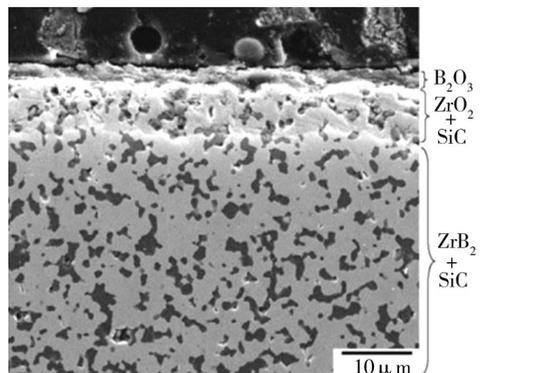
2 ZrB₂-SiC基二元复相陶瓷氧化行为

SiC在空气中800℃开始氧化,反应式如下:

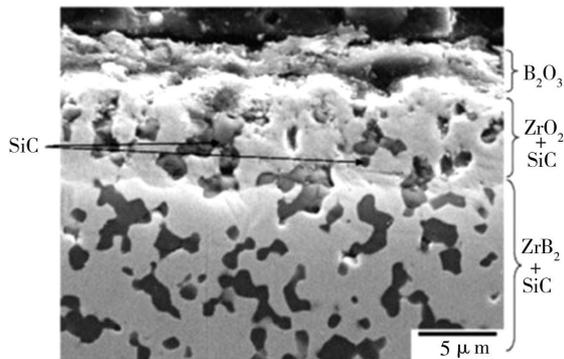


氧化产物SiO₂在1 000~1 500℃下在陶瓷表面会形成一层较为致密的SiO₂保护层^[16]。这样的氧化机制使SiC可以和ZrB₂复合,在试样表面形成交替的阻碍氧扩散保护层:在温度低于1 000℃由B₂O₃,高于1 000℃时由SiO₂保护。到目前为止,研究人员针对ZrB₂-SiC氧化行为做了大量的工作^[19-23]。

在温度超过450℃时,ZrB₂氧化生成ZrO₂和B₂O₃,氧化生成的ZrO₂作为高温相提高陶瓷所能承受的温度。生成的B₂O₃在1 100℃以下都是粘稠液态,可以隔绝氧扩散并少量挥发散热。在此阶段SiC的氧化速率远小于ZrB₂,故表面较少或没有SiO₂的存在。如,ZrB₂-30% volSiC陶瓷在1 000℃氧化30 min后的截面形貌(图3)^[24],可以看到,在ZrB₂-SiC陶瓷基体上生成的氧化物可以分为两层:表面的B₂O₃玻璃相层,厚度大约有2 μm;内层的ZrO₂和SiC混合层,厚度有6 μm。



(a) 低倍



(b) 高倍

图3 ZrB₂-SiC陶瓷在1 000℃氧化30 min后的截面低倍和高倍形貌^[24]

Fig.3 SEM images at low and high magnification showing section of ZrB₂-SiC after exposure to air at 1 000℃ for 30 min^[24]

当氧化温度升高超过 1 100℃ 时,试样表面的液态 B_2O_3 挥发耗尽,无法形成连续的保护层。但是,复相陶瓷中的 SiC 氧化速度提高,生成足够多的 SiO_2 在试样表面形成致密的 SiO_2 薄膜保护层。对于 $ZrB_2-30\% \text{ volSiC}$ 陶瓷,在 1 500℃ 氧化 30 min 后的截面形貌如图 4 所示^[24],生成的氧化物表现出三层结构:最外层为致密粘稠的 SiO_2 玻璃相;次外层为 SiO_2 和 ZrO_2 的混合层;内层为 ZrB_2 和 ZrO_2 的混合层,即 SiC 耗尽层。相比于同温度下单相 ZrB_2 约 650 μm 的氧化物层^[20], ZrB_2-SiC 由于 SiC 的加入,高温抗氧化性能大大提高,氧化物的厚度只有 20 μm ,氧化物层与基体结合紧密。

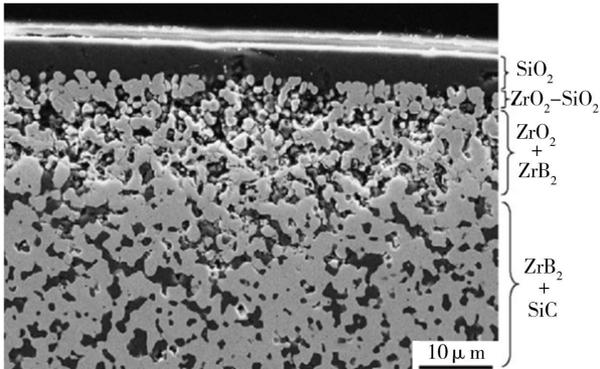
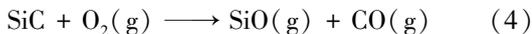


图 4 ZrB_2-SiC 在 1 500℃ 氧化 30 min 后的截面层结构^[24]

Fig. 4 SEM image of the layered structure formed after exposure of ZrB_2-SiC to air at 1 500℃ for 30 min^[24]

ZrB_2-SiC 在 1 500℃ 氧化时表面生成 ZrO_2 和 SiO_2 , ZrO_2 作为高温相提高材料所能承受的温度。熔融的 SiO_2 玻璃相隔绝氧的扩散,使内部氧化物与基体的界面处氧分压很低。在界面处足够的温度与氧分压条件会使 SiC 发生主动氧化生成 SiO 向外扩散。如反应(4)所示^[25]:



SiO 向外扩散过程中,随着与表面距离的缩短,材料内部的氧分压逐渐增大。SiO 在试样表面与氧气重新接触反应生成 SiO_2 覆盖在试样表面,如反应(5)所示^[26]:



在 1 500℃ 低氧分压环境下时,试样氧化层的厚度与环境氧分压和时间有关。图 5 为 $ZrB_2-20\% \text{ vol-SiC}$ 陶瓷 1 500℃ 在不同氧分压下氧化 30 min 后的氧化物层厚度曲线^[27],可以看出氧化物层的厚度与氧分压接近于线性关系。氧分压越高,同样时间下形成的氧化物厚度越大。 ZrB_2-SiC 在氧化时生成 ZrO_2 固相颗粒作为支撑,液态 SiO_2 包覆。 ZrO_2 固相颗粒与液态 SiO_2 依靠毛细管力吸附。氧原子通过液态 SiO_2 向内扩散,材料内部氧分压较低。随着外部氧分压的增大,材料内部氧分压逐渐增大,材料氧化速度提高,宇航材料工艺

氧化层厚度也随之增大。

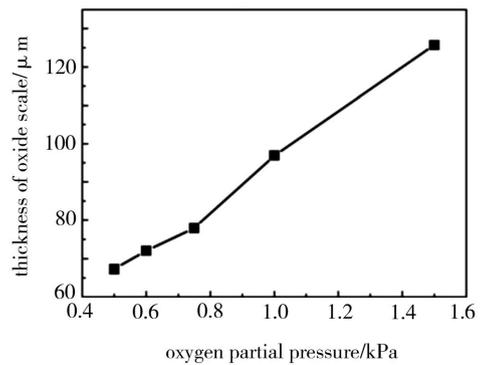


图 5 在 1 500℃ 时不同氧分压下 ZrB_2-SiC 氧化物层的厚度^[27]

Fig. 5 Thickness of oxide scale of $ZrB_2-20\text{vol}\% \text{ SiC}$ ceramics oxidized at 1 500℃ for 30 min under various oxygen partial pressures^[27]

在更高的温度如 1 900℃, $ZrB_2-30\% \text{ volSiC}$ 复相陶瓷氧化 1 h 后的截面形貌如图 6 所示^[28],可以发现,在 1 900℃ 时, ZrB_2-SiC 复相陶瓷的氧化物截面结构与 1 500℃ 时相似。氧化物结构都可以分为三层: SiO_2 层,富锆层, SiC 耗尽层。与 1 500℃ 氧化物结构的不同点在于第三层 SiC 耗尽层的厚度远厚于第一层和第二层。这是因为在 1 900℃ 时, SiC 的主被动氧化转变所需的氧原子浓度不再像 1 500℃ 时那么低。试样很容易在氧化物与基体的界面处发生主动氧化,并且氧化的速率更快。氧化物与基体的界面处 SiC 快速反应,生成 SiO 向外扩散, SiC 耗尽层厚度迅速增大。这样的氧化物结构使得材料的 SiC 耗尽层厚度较大,材料在 SiC 耗尽层容易出现裂纹。材料表面氧化物易剥落,失去结构完整性。

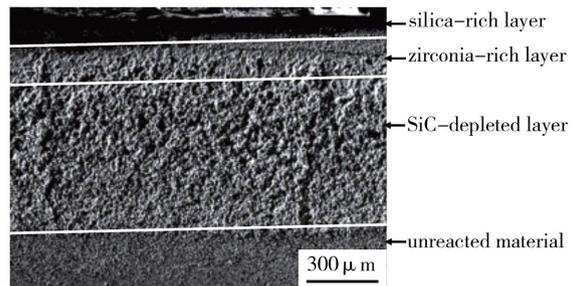


图 6 ZrB_2-SiC 陶瓷在 1 900℃ 氧化 1 h 后的截面形貌^[28]

Fig. 6 Cross-sectional scanning electron micrographs of ZrB_2-SiC oxidized at 1 900℃ for 1 h^[28]

3 ZrB_2 基三元复相陶瓷的氧化行为

为了进一步提高 ZrB_2-SiC 复相陶瓷的抗氧化性能和服役温度,需要向材料内加入第三相。这些第三相物质在高温条件下可形成低挥发蒸汽压氧化物,阻止氧的扩散,弥补由于高温下 SiO_2 挥发造成的影响;或与 ZrO_2 反应形成致密保护层,避免由于高温下 SiO_2 的挥发而形成的多孔结构。本文以 TaC 和 LaB_6 为例阐述 ZrB_2 基三元复相陶瓷的氧化行为。

3.1 ZrB₂-SiC-TaC 陶瓷氧化行为

在 ZrB₂-SiC 陶瓷中, SiC 的主被动氧化转变会使材料在 SiC 耗尽层出现裂纹而失效。为了提高材料的抗氧化能力, 需要引入更难氧化耗散的组元, TaC 具有很高的熔点, 其对应氧化产物 Ta₂O₅ 在高温下蒸汽压低, 不易挥发, 可形成连续的氧化保护层。因此, 为了提高高温抗氧化性能, 许多研究人员在材料中引入 TaC^[15,22,29-32]。由于 ZrB₂-TaC 陶瓷较难制备, 通常以 ZrB₂-SiC-TaC 陶瓷为研究对象。

图 7 为 ZrB₂-20vol% SiC-30vol% TaC 陶瓷在 1 500℃ 氧化 10 h 后的截面形貌^[33], 可以发现, ZrB₂-20vol% SiC-30vol% TaC 表现出良好的抗氧化性能, 试样氧化层厚度只有 140 μm。对截面氧化物放大可以看到试样表面氧化物可以分为四层: 表面的 SiO₂

层; 次外层 Zr-Ta-O-Si 层; 中间的富钽层; 最内层 SiC 和 TaC 耗尽层。TaC 氧化生成的 Ta₂O₅ 与 ZrO₂ 形成有限固溶体, 在试样表面形成较为致密的富钽层, 阻止了内部 SiC 的氧化。因为 Ta₂O₅ 与 SiO₂ 并不互溶, 试样内部的 ZrO₂ 也不能再与 SiO₂ 互溶形成致密的富钽层。形成的 SiO₂ 向外表面扩散形成了外层的 SiO₂ 层和次外层 Zr-Ta-O-Si 层。这样的双致密层比单层 SiO₂ 更加有效的抑制了氧原子的扩散, 提高了材料的抗氧化能力。当试样面临更高温度氧化环境时, 表面形成的 SiO₂ 层可能因主动氧化而挥发失效。内层致密的富钽层或 Ta₂O₅ 液相层接替挥发的 SiO₂, 有效抑制氧原子的扩散, 提高材料的抗氧化性能。

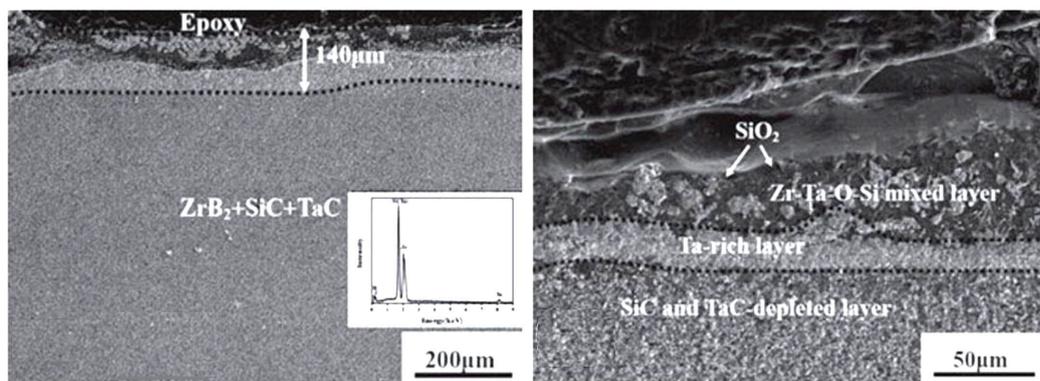


图 7 ZrB₂-20vol% SiC-30vol% TaC 陶瓷 1 500℃ 氧化 10 h 后的截面形貌^[33]

Fig. 7 SEM image of the layered structure formed after exposure of ZrB₂-20vol% SiC-30vol% TaC to air at 1 500℃ for 10 h^[33]

TaC 的含量不足时, 不仅不能起到保护基体的作用, 反而会造成材料的氧化行为加剧^[22, 30]。图 8 为 ZrB₂-20vol% SiC-10vol% TaC 陶瓷在 1 500℃ 氧化 10 h 后的截面形貌^[33]。

同时, 由于 Ta₂O₅ 的存在使 SiO₂ 不能与 ZrO₂ 相溶形成致密的保护层。造成试样阻碍氧扩散机制失效, 表现出比 ZrB₂-SiC 陶瓷更恶劣的抗氧化性能, 材料形成的氧化层厚度高达 850 μm。所以, 为了提高材料抗氧化性能, 添加 TaC 的体积分数应在 30% 左右。

3.2 ZrB₂-SiC-LaB₆ 氧化行为

英国伦敦帝国理工大学研究人员研究致力于在 ZrB₂-20vol% SiC 超高温陶瓷中添加稀土硼化物或氧化物, 生成固态难熔氧化物防护层^[34]。在这些研究当中, 对提高 ZrB₂-SiC 陶瓷抗氧化和抗烧蚀能力有最佳效果的是 ZrB₂-20vol% SiC-5wt% LaB₆。

图 9 是在 1 600℃ 静态空气条件下, ZrB₂-20vol% SiC-LaB₆ 氧化 1 h 后的截面图^[35], 可以看出单相 ZrB₂ 陶瓷氧化生成多孔的 ZrO₂ 层, 氧的扩散得不到有效抑制, 氧化层厚度增厚, 材料疏松失效。作为对比, ZrB₂-SiC-LaB₆ 氧化表面将形成厚达 250 μm 氧化钆和稀土钆酸盐致密层。由于氧化钆和钆酸镧的熔点都远高于 1 600℃, 在氧化过程中二相始

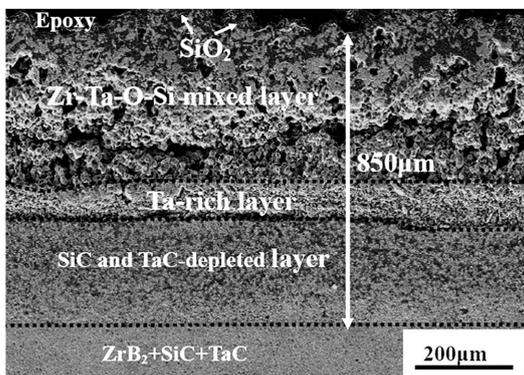


图 8 ZrB₂-20vol% SiC-10vol% TaC 陶瓷在 1 500℃ 氧化 10 h 后的截面形貌^[33]

Fig. 8 SEM image of the layered structure formed after exposure of ZrB₂-20vol% SiC-10vol% TaC to air at 1 500℃ for 10 h^[33]

由于 TaC 的含量不足, Ta₂O₅ 与 ZrO₂ 固溶体层不致密, 呈多孔结构, 不能有效抑制氧原子的扩散。

始终保持固态。相比于液相 SiO_2 , 这种较为致密的固态氧化物层同样可以抑制氧的扩散。同时由于氧化层为固态, 挥发损失小, 且抗气流冲刷好, 具有更好的抗氧化和烧蚀性能。未添加稀土的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 氧化表面则是由仅厚 $10\ \mu\text{m}$ 的多孔 ZrO_2 层和 $1\ 600^\circ\text{C}$ 为液

态的无定形 SiO_2 覆盖层组成。液态 SiO_2 具有较低氧渗透性, 可抑制 $1\ 600^\circ\text{C}$ 静态空气下 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 的过度氧化。但是, 在更高温度条件下, 由于液态 SiO_2 很快将会因为主动氧化而挥发耗尽, 保护优势很快失去。

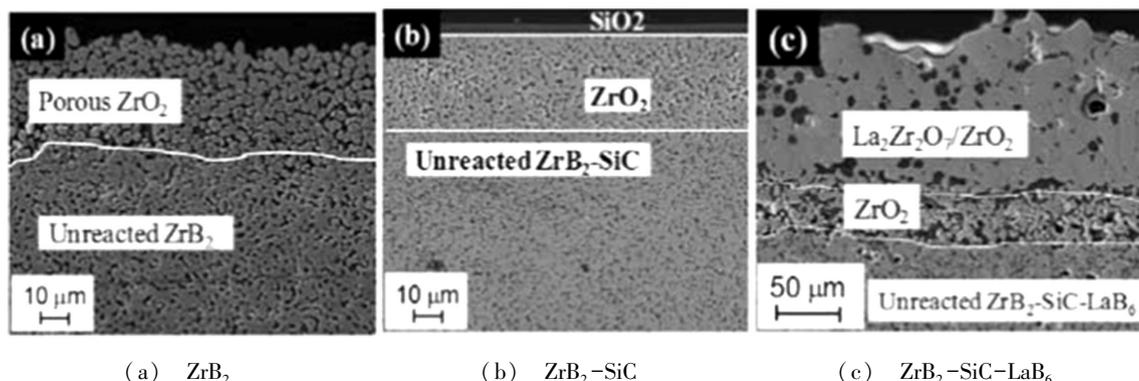


图9 陶瓷在 $1\ 600^\circ\text{C}$ 氧化 $1\ \text{h}$ 后的截面形貌^[35]

Fig. 9 Cross-section microstructures of ZrB_2 , $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ and $\text{ZrB}_2\text{-SiC-LaB}_6$ oxidized for $1\ \text{h}$ at $1\ 600^\circ\text{C}$ ^[35]

4 结语

(1) ZrB_2 陶瓷氧化失效是由于氧化产物 B_2O_3 保护层挥发而导致的;

(2) 通过与 SiC 混合形成 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复相陶瓷, 可以有效提高材料的使用温度。在氧化时, 形成三层氧化物结构: SiO_2 外层、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 混合层和 SiC 耗尽层, 该结构形成是由于 SiC 的活性氧化造成的;

(3) 提高 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 在更高温度下抗氧化性能的方法主要有两种: 一种是形成低挥发蒸汽压的氧化产物, 降低由于氧化产物 SiO_2 挥发而造成的影响, 如添加 $30\ \text{vol}\%$ TaC ; 另一种是引入添加物与 ZrO_2 反应生成熔点更高的致密保护层, 如添加 $5\ \text{wt}\%$ LaB_6 。

参考文献

[1] 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

[2] Upadhyaya K, Yang J M, Hoffmann W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1997, 76(12): 51-56

[3] Bronson A, Ma Y T, Mutso R. Compatibility of refractory metal boride/oxide composites at ultra-high temperatures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(11): 3183-3196

[4] Savino R, De Stefano Fumo M, Paterna D, et al. Aero thermodynamic study of UHTC-based thermal protection systems [J]. Aerospace Science and Technology, 2005, 9(2): 151-160

[5] 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

[6] Monteverde F, Bellosi A, Guicciardi S. Processing and 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第3期

properties of zirconium diboride-based composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(3): 279-288.

[7] 闫永杰, 张辉, 黄政仁, 等. 硼化锆超高温陶瓷材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(5): 793-797

[8] 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

[9] Gasch M J, Ellerby D T, Johnson S M. Ultra high temperature ceramic composites [M]. Handbook of Ceramic Composites, Springer Us, 2005: 197-224

[10] Kaji N, Shikano H, Tanaka I. Development of $\text{ZrB}_2\text{-Graphite}$ protective sleeve for submerged nozzle [J]. Taikabutsu Overseas, 1994, 14(2): 39-43

[11] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A. Oxidation-based materials selection for $2\ 000^\circ\text{C} +$ hypersonic aerosurfaces: theoretical considerations and historical experience [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 5887-5904

[12] 田庭燕, 张玉军, 张娜, 等. 二硼化锆系复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2005, 106(4): 21-23

[13] 吕春燕, 顾华志, 汪厚植, 等. ZrB_2 系陶瓷材料的研究进展[J]. 材料导报, 2003, 17(9): 246-249

[14] 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): 310-319

[15] Opila E, Levine S, Lorincz J. 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

[16] Monteverde F, Bellosi A. Oxidation of ZrB_2 -based ce-

amics in dry air [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): 552-559

[17] Fenter J R. Refractory diborides as engineering materials [J]. SAMPE Quart, 1971(2):1-15

[18] Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M, et al. A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 [J]. Acta Materialia, 2007, 55(17): 5999-5010

[19] Zimmermann J W, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. Thermal shock resistance of ZrB_2 and ZrB_2 -30% SiC [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 112(1):140-145

[20] Hu Ping, Wang Guolin, Wang Zhi. Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2 -SiC composites [J]. Corrosion Science, 2009, 51:2724-2732

[21] Rezaie A, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Oxidation of zirconium diboride-silicon carbide at 1 500°C at a low partial pressure of oxygen [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(10): 3240-3245

[22] Hu Ping, Zhang X H, Han J C, et al. Effect of various additives on the oxidation behavior of ZrB_2 -based ultrahigh-temperature ceramics at 1 800°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(2): 345-349

[23] Hwang S S, Vasiliev A L, Pature N P. Improved processing and oxidation-resistance of ZrB_2 ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 464(1): 216-224

[24] Rezaie A, Fahrenholtz W G, Hilmas G E. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500°C [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2495-2501

[25] Balat M J H. Determination of the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16(1): 55-62

[26] Gulbransen E A, Jansson S A. The high-temperature oxidation, reduction, and volatilization reactions of silicon and

silicon carbide [J]. Oxidation of Metals, 1972, 4(3): 181-201

[27] Tian C Y, Gao D, Zhang Y, et al. Oxidation behaviour of zirconium diboride-silicon carbide ceramic composites under low oxygen partial pressure [J]. Corrosion Science, 2011, 53:3742-3746

[28] Han W B, Hu Ping, Zhang X H, et al. High-Temperature Oxidation at 1900°C of ZrB_2 -xSiC ultrahigh-temperature ceramic composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(10): 3328-3334

[29] Li L L, Wang Y G, Cheng L F, et al. Preparation and properties of 2D C/SiC- ZrB_2 -TaC composites [J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 891-896

[30] Peng F, Speyer R F. Oxidation resistance of fully dense ZrB_2 with SiC, TaB_2 , and $TaSi_2$ additives [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(5): 1489-1494

[31] Talmy I G, Zaykoski J A, Opeka M M. High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB_2 Ceramics Containing SiC, Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , and $TaSi_2$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(7): 2250-2257

[32] Peng F, Berta Y, Speyer R F. Effect of SiC, TaB_2 and $TaSi_2$ additives on the isothermal oxidation resistance of fully dense zirconium diboride [J]. Journal of the Material Research, 2009, 24(5): 1855-1867

[33] Wang Y G, Ma B S, Li L L, et al. Oxidation Behavior of ZrB_2 -SiC-TaC Ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(1): 374-378

[34] Jayaseelan D D, Solvas E Z, Brown P, et al. In situ formation of oxidation-resistant refractory coatings on SiC-reinforced ZrB_2 ultra high temperature ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(4): 1247-1254

[35] Paul A, Jayaseelan D D, Venugopal S, et al. UHTC composites for hypersonic applications [J]. American Ceramic Society Bulletin, 2012, 91(1): 22-29

(编辑 李洪泉)