第 48 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 3
2020 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190421

TiN 对热压烧结 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷显微结构和力学性能的影响

魏万鑫，于俊杰，刘伟键，郭伟明，林华泰

(广东工业大学机电工程学院，广州 510006)

摘　要：研究了 TiN 的来源(TiN 粉、TiO_2 粉和 TiO_2 溶胶)对热压烧结 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的相组成、显微结构与力学性能的影响。结果表明，当以 TiN 粉为第二相添加剂时，试样中仅检测到 β-Si_3N_4 和 TiN 相，Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒较粗大，硬度、强度和断裂韧性分别为(15.6±0.3) GPa、(1 058±78) MPa 和(11.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$；当以 TiO_2 粉为第二相添加剂时，除了 β-Si_3N_4 和 TiN 相，还检测到 O'-Sialon 相，O'-Sialon 相的含量为 8.7% (质量分数)，Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒均匀细小，样品硬度提高到(16.7±0.4) GPa，强度和断裂韧性没有显著变化，分别为(986±76) MPa 和(11.3±0.4) MPa·$m^{1/2}$；当以 TiO_2 溶胶为第二相添加剂时，同样检测到 O'-Sialon 相，O'-Sialon 相的含量为 12.5%，Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒均匀细小，样品硬度较高为(16.6±0.5) GPa，其强度和断裂韧性较低分别为(788±94) MPa 和(10.2±1.0) MPa·$m^{1/2}$。以 TiO_2 粉为第二相添加剂时，可获得显微结构均匀细化、综合力学性能较佳的 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷材料。

关键词：氮化硅陶瓷；氮化钛来源；相组成；显微结构；力学性能
中图分类号：TB32　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)03–0375–06
网络出版时间：2019–12–12



Effect of TiN Source on Microstructures and Mechanical Properties of Hot-pressed Si_3N_4–TiN Ceramics

WEI Wanxin, *YU Junjie*, *LIU Weijian*, *GUO Weiming*, *LIN Huatay*
(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The effect of TiN source (*i.e.*, TiN powder, TiO_2 powder and TiO_2 sol) on the phase compositions, microstructures and mechanical properties of hot-pressed Si_3N_4–TiN ceramics was investigated. The results show that only β-Si_3N_4 and TiN phases are detected for the sample with TiN powder. The sizes of β-Si_3N_4 and TiN grains are large, the Vickers hardness, flexure strength, and fracture toughness are (15.6±0.3) GPa, (1 058±78) MPa, and (11.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$, respectively. However, the O'-Sialon phase appears in the sample with TiO_2 powder in addition to β-Si_3N_4 and TiN phases, and the content of O'-Sialon is 8.7wt%. Due to the relatively fine grains of β-Si_3N_4 and TiN, the Vickers hardness increases to (16.7±0.4) GPa, and the flexure strength and fracture toughness are (986±76) MPa and (11.3±0.4) MPa·$m^{1/2}$, respectively. Moreover, the O'-Sialon phase appears in the sample with TiO_2 sol, the content of O'-Sialon is 12.5wt%, and the size of β-Si_3N_4 and TiN grains is finer, having a higher Vickers hardness (i.e., 16.6±0.5 GPa), and relatively lower flexure strength (i.e., 788±94 MPa) and fracture toughness (*i.e.*, 10.2±1.0 MPa·$m^{1/2}$). Si_3N_4–TiN ceramics with uniformly fine microstructures and good mechanical properties can be thus obtained with TiO_2 powder.

Keywords: silicon nitride ceramics; titanium nitride sources; phase compositions; microstructures; mechanical properties

氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有较高的强度、硬度和断裂韧性，良好的热稳定性、抗氧化性及化学稳定性等，广泛应用于航空航天、核工业、机械工业、装甲、散热基板等领域[1–4]。

与 Si_3N_4 陶瓷相比，TiN 具有耐高温、耐磨损、高硬度及抗腐蚀等优良性能[5–6]。在氮气下烧结时，

收稿日期：2019–06–21。　修订日期：2019–07–07。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310400)。
第一作者：魏万鑫(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：郭伟明(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2019–06–21.　**Revised date:** 2019–07–07.
First author: WEI Wanxin (1994–), male, Master candidate.
E-mail: 874955365@qq.com
Correspondent author: GUO Weiming (1982–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhanghaijun@wust.edu.cn

TiN 与 Si_3N_4 因具有良好的兼容性而成为 Si_3N_4 陶瓷材料中较受欢迎的第二相添加剂[7–11]。利用 TiN 与 Si_3N_4 复合，制成 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷材料，与单相 Si_3N_4 陶瓷材料相比，力学性能得到大幅提高[12–15]。Hillinger 等[7]和 Zhou 等[12–13]指出 TiN 的引入可显著提高 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的断裂韧性。田春艳等[14–15]研究了纳米 TiN 的含量对 Si_3N_4 陶瓷性能的影响，结果表明：纳米 TiN 的加入可显著提高 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度和断裂韧性。Gao 等[16]通过向 Si_3N_4 粉体中引入钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)并经水解后实现纳米 TiO_2 全包络 Si_3N_4 粉体的形态，且该方法可显著提升 Si_3N_4–TiN 复相材料的力学性能和导电性能。Zheng 等[17]通过 PEIs 分散纳米 TiO_2 实现高性能 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的制备，且由于 TiN 颗粒均匀细小使得其耐磨性得到大幅度提高。在先前 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷材料研究中，还未有系统研究 TiN 的来源对热压烧结 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷显微结构和力学性能的影响规律。

以 α-Si_3N_4 粉体为原料、α-Al_2O_3 粉和 Y_2O_3 粉为烧结助剂，TiN 的 3 种来源方式分别为：TiN 粉、TiO_2 粉及自制 TiO_2 溶胶，研究了经 1 800 ℃热压烧结后 TiN 的来源对 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的相组成、显微结构与力学性能的影响，为制备高性能 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷提供帮助。

1 实验

1.1 试样制备

以 85%的 α-Si_3N_4 粉体(SN-E10，纯度>95%，粒径 0.3 μm，日本 UBE 有限公司)为原料，以 5%的 α-Al_2O_3 粉(TM-DAR，纯度>99.99%，粒径 0.3 μm，日本大明化学)及 5%的 Y_2O_3 粉(纯度>99.999%，粒径 3~6 μm，北京泛德辰科技有限公司)为烧结助剂，并分别加入 5%的 TiN 粉(纯度>99.99%，粒径 20 nm，合肥开尔纳米能源科技有限公司，SNTN)、5%的 TiO_2 粉(纯度>99.99%, 粒径 20 nm，德国德固赛公司，SNTO)和经水解后能生成 5% TiO_2 粉的 TiO_2 溶胶(SNTOS)。TiO_2 溶胶的制备过程如下：首先将 85.1 g 钛酸四丁酯和 20 g 无水乙醇倒入三颈烧瓶，高速搅拌 1 h (搅拌速率为 1 000 r/min)，为溶液 A；然后将 17 g 无水乙醇与 10 g 稀盐酸(浓度为 3 mol/L)混合均匀，为溶液 B；将溶液 B 缓慢滴加进溶液 A，继续搅拌 6 h (搅拌速率为 1 000 r/min)，即得 TiO_2 溶胶。将试样按比例加入聚四氟乙烯球磨罐中通过行星球磨(300 r/min，96 h)并结合旋转蒸发工艺，获得干燥均匀的混合粉体。将一定质量的混合粉体装入热压炉模具中通过热压烧结制备 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷，其中热压烧结温度为 1 800 ℃，轴向加压 30 MPa，保温保压时间 60 min，N_2 气压力为 0.1 MPa。

1.2 样品表征

烧结后的试样经研磨抛光后依据标准 ASTM B962—17 采用 Archimedes 排水法测定体积密度，利用体积密度除以理论密度得相对密度。利用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪测试烧结试样的物相，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA。利用 Nova NanoSEM430 场发射扫描电子显微镜分析试样的显微形貌。利用 HXD-2000 显微硬度计压痕法测量试样的 Vickers 硬度，载荷 4.9 N，保压时间 10 s。利用四点抗弯测量试样的抗弯强度，试条尺寸(1.5 mm×2 mm×25 mm)，内外跨距分别为 10 和 20 mm，加载速率为 0.5 mm/min。利用单边切口梁(SENB)法测量试样的断裂韧性，试条尺寸(2.5 mm×5 mm×5 mm)，跨距为 20 mm，加载速率为 0.05 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

试样经 1 800 ℃热压烧结后，相对密度均达到 98.5%以上(如表 1)，实现试样烧结的致密化，说明 TiN 的来源对热压烧结 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的致密度影响较小。

图 1 为试样 SNTN、SNTO 和 SNTOS 的 XRD 谱。从图 1 可以看出，所有试样均检测到 β-Si_3N_4 主相和 TiN 相。经 1 800 ℃高温烧结后，α-Si_3N_4 在烧结助剂的作用下全部转变为 β-Si_3N_4 相，试样

表 1 Si_3N_4 陶瓷试样中晶粒平均尺寸、TiN 来源、相对密度、Vickers 硬度、抗弯强度和断裂韧性

Table 1 Grain size of the elongated grains, TiN sources, Relative density, Vickers hardness, Flexure strength and Fracture toughness of Si_3N_4 ceramic samples

Sample Designations	Grain size of the elongated grains/μm	TiN sources	Relative density/%	Vickers hardness/GPa	Flexure Strength/MPa	Fracture toughness/MPa·m$^{1/2}$
SNTN	0.43±0.2	TiN	98.5	15.6±0.3	1 058±78	11.2±0.6
SNTO	0.35±0.1	TiO_2	99.0	16.7±0.4	986±76	11.3±0.4
SNTOS	0.34±0.1	TiO_2 sol	98.8	16.6±0.5	788±94	9.3±1.0

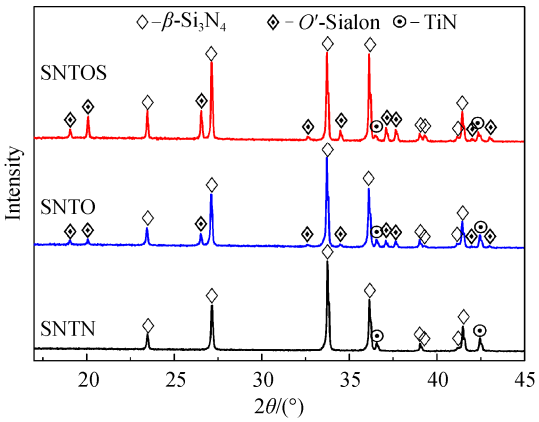


图 1　Si_3N_4 陶瓷试样的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of Si_3N_4 samples

SNTO 和 SNTOS 中的 TiN 相则来源于 TiO_2 与 Si_3N_4 的高温反应，如反应(1)所示[18]：

$$2Si_3N_4(s)+6TiO_2(s)\rightarrow 6SiO_2(s\text{ or }1)+6TiN(s)+N_2(g) \quad (1)$$

由图 1 可以看出，在试样 SNTN 中，除 β-Si_3N_4 和 TiN 相外，并没有检测到其它结晶相，这主要是由于烧结助剂 Al_2O_3–Y_2O_3 与 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 反应形成无定型的玻璃相[19]。然而，在试样 SNTO 和 SNTOS 中，除 β-Si_3N_4 和 TiN 相外，还检测到 *O*′-Sialon 相($Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x}$)。这可能是由于在烧结过程中，试样 SNTO 和 SNTOS 中的 TiO_2 与 Si_3N_4 发生反应形成的 SiO_2 及 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 先与 Si_3N_4 反应形成 Si_2N_2O (如反应方程式(2)所示)，当 Si–O–N 溶解的比例达到[SiN_3O]单元时，Si_2N_2O 在液相中开始形核并不断长大。随着反应的继续进行，Al_2O_3 继续溶解，Al_2O_3 中的 Al–O 键在反应中不断取代 Si_2N_2O 晶格中的 Si–N 键，使得液相中 Si–Al–O–N 浓度不断增加，当其达到过饱和状态，将会按照 *O*′-Sialon 的元素比例在液相中不断成核析出，*O*′-Sialon 的形成主要归结于 Al_2O_3 的固溶反应，反应过程如式(3)所示[20]，综合反应方程式(2)和(3)可得总反应方程式(4)。

$$\frac{1}{2}SiO_2+\frac{1}{2}Si_3N_4\rightarrow Si_2N_2O \quad (2)$$

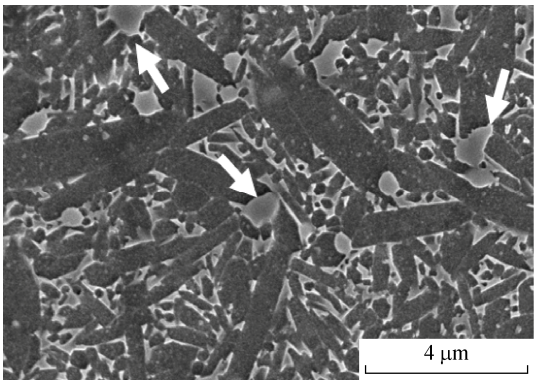
$$\left(1-\frac{x}{2}\right)Si_2N_2O+\frac{x}{2}Al_2O_3\rightarrow Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x} \quad (3)$$

$$\frac{1}{4}(2-x)Si_3N_4+\frac{1}{4}(2-x)SiO_2+\frac{x}{2}Al_2O_3\rightarrow Si_{2-x}Al_xO_{1+x}N_{2-x} \quad (4)$$

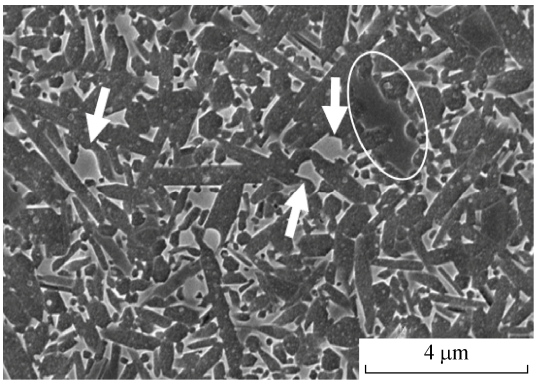
此外，试样 SNTO 与 SNTOS 中 *O*′-Sialon 相的峰强各不相同，试样 SNTO 中 *O*′-Sialon 相峰强较弱，含量为 8.7%，试样 SNTOS 中 *O*′-Sialon 相峰强较强，含量为 12.5%。这是由于试样 SNTOS 中所用的 TiO_2 溶胶在制备过程中加入的去离子水提供更多的氧。

2.2　显微结构与力学性能分析

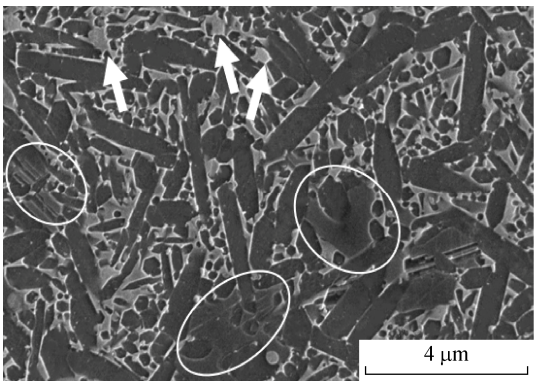
图 2 为试样抛光面的显微形貌。表 1 为试样长棒状晶粒的平均直径，图 3 为试样晶粒尺寸分布图。从图 2 和图 3 可以看出，所有试样均为等轴细小晶粒与长棒状晶粒共存的双峰分布结构，但 3 种试样中晶粒的形态与分布各不相同。试样 SNTN 中长棒状晶粒直径较大(图 2a)，长棒状晶直径平均值为(0.43±0.2) μm，晶粒尺寸分布较宽(图 3a)；试样



(a) Microstructures of SNTN



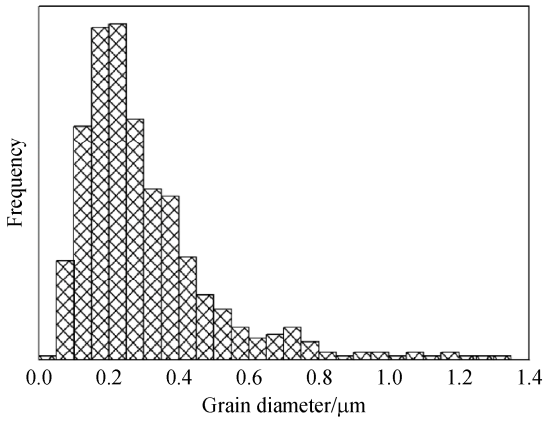
(b) Microstructures of SNTO



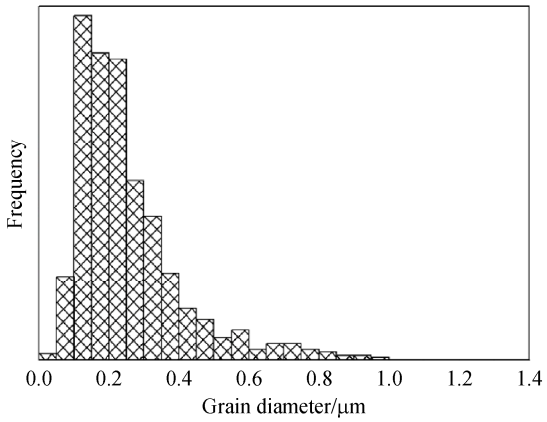
(c) Microstructures of SNTOS

图 2　Si_3N_4 陶瓷试样抛光面的显微形貌

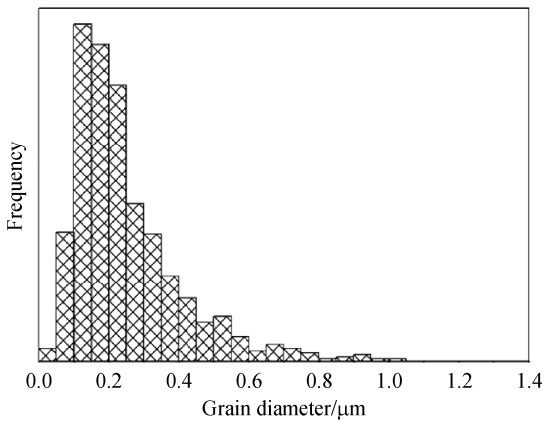
Fig. 2　Microstructures of polished surface of Si_3N_4 ceramic samples



(a) Grain size distribution of SNTN



(b) Grain size distribution of SNTO



(c) Grain size distribution of SNTOS

图 3 Si_3N_4 陶瓷试样的晶粒尺寸分布图

Fig. 3 Grain size distribution of Si_3N_4 ceramic samples

SNTO 与 SNTOS 中长棒状晶粒直径较细小(图 2b 和 c)，长棒状晶直径平均值分别为(0.35±0.1) μm 和图 2 (0.34±0.10) μm，晶粒尺寸分布较窄(图 3b 和图 3c)。此外，在试样 SNTO 和 SNTOS 中还发现板状晶粒(如图 2b 和图 2c 中椭圆圈所示)，结合 XRD 分析结果与文献[21]可知：该板状晶粒为 *O′*-Sialon 相。试样 SNTN、试样 SNTO 和试样 SNTOS 中 TiN 的粒径也各不相同(如图 2 中箭头所示)，虽然试样 SNTN 与 SNTO 中加入的 TiN 与 TiO_2 的粒径相同，但经热压烧结后，试样 SNTN 中 TiN 颗粒较大，试样 SNTO 中 TiN 的粒径较小，这是由于试样 SNTO 中的 TiN 是通过 TiO_2 与 Si_3N_4 的原位反应形成。与试样 SNTN 与 SNTO 相比，试样 SNTOS 中 TiN 的粒径更小(图 2c 中箭头所示)，这主要是由于试样 SNTOS 中的 TiO_2 溶胶经水解后生成粒径更小、分布更均匀的 TiO_2，再经应生成 TiN。因此，与试样 SNTN 相比，试样 SNTO 和 SNTOS 具有细化的显微结构的原因是由于试样中的 TiN 颗粒分散较均匀且细小，Si_3N_4 晶粒在生长过程中遇到随机分布且不规则的第二相颗粒 TiN 及 *O′*-Sialon 相产生了较强的晶界钉扎效应进而抑制 β-Si_3N_4 晶粒的生长。因此，当以 TiO_2 粉和 TiO_2 溶胶为 TiN 的来源时可获得 Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒都均匀细小的 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷。

图 4 为试样 SNTO 抛光面的元素分布图。从图 4 可以明显看出，试样中 Si、N、O、Al、Y 和 Ti 的分布位置，在长棒状晶粒和等轴颗粒处 O 元素较少，这些晶粒主要是 Si_3N_4 晶粒；Ti 元素富集的位置，N 元素也相对富集，Si 元素相对较少，这些位置的晶粒主要是 TiN；Al 和 Y 的分布相对均匀，均匀分布在试样中形成 Si–Al–O–N–Y 玻璃相。

表 1 为试样 SNTN、SNTO 和 SNTOC 的 Vickers 硬度、抗弯强度和断裂韧性。从表 1 可以看出，试样 SNTN 的 Vickers 硬度较低为(15.6±0.3) GPa，试样 SNTO 和 SNTOS 的 Vickers 硬度较高且基本相同，分别为(16.7±0.4) GPa 和(16.6±0.5) GPa，这可能是由于试样 SNTN 中晶粒较粗大，而试样 SNTO 和 SNTOS 晶粒较细小。试样 SNTN、SNTO 和 SNTOS 的抗弯强度差别很大，分别为(1 058±78) MPa、(986±76) MPa 和(788±94) MPa。以 TiO_2 溶胶为第二相添加剂的试样抗弯强度较低的原因是由于试样 SNTOS 中 *O′*-Sialon 相含量较高，研究[20]指出：*O′*-Sialon 抗氧化性最佳，但强度较低；故当以 TiN 为第二相添加剂时可获得抗弯强度较高的 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷。试样 SNTN 和 SNTO 的断裂韧性较高且差别不大，分别为(11.2±0.6) $MPa·m^{1/2}$ 和(11.3±0.4) $MPa·m^{1/2}$，而试样 SNTOS 的断裂韧性较低为(9.3±1.0) $MPa·m^{1/2}$。Kleebe 指出[22]，与晶粒尺寸相比，晶界相的化学性质对试样的断裂韧性影响更大。

图 5 为试样的断面形貌照片。从图 5 可以看出，试样 SNTN 和试样 SNTO 的断面较粗糙、存在较多

的晶粒拔出增韧机制(如图 5a 和图 5b 中箭头所示)。虽然试样 SNTOS 中长棒状晶粒直径小且数量多，但试样的断面较平整(图 5c)，这主要是由于试样 SNTOS 中存在较多的 *O′*-Sialon，而 *O′*-Sialon 的晶体结构中存在缺陷，且 *O′*-Sialon 晶粒与玻璃相之间键结合非常强[23]，以致在断裂过程中并没有出现较多的晶粒拔出现象，故试样 SNTOS 的断裂韧性最低。因此，TiN 的来源对热压烧结 Si_3N_4–TiN 陶瓷力学性能影响较大。当以 TiN 为第二相添加剂时，可获得较高的抗弯强度和断裂韧性，但硬度较低；当以 TiO_2 为第二相添加剂时，硬度较高，但抗弯强度稍低、断裂韧性与 SNTN 差别不大；当以 TiO_2 溶胶为第二相添加剂时，硬度与 SNTO 差别不大，但抗弯强度和断裂韧性均较低。

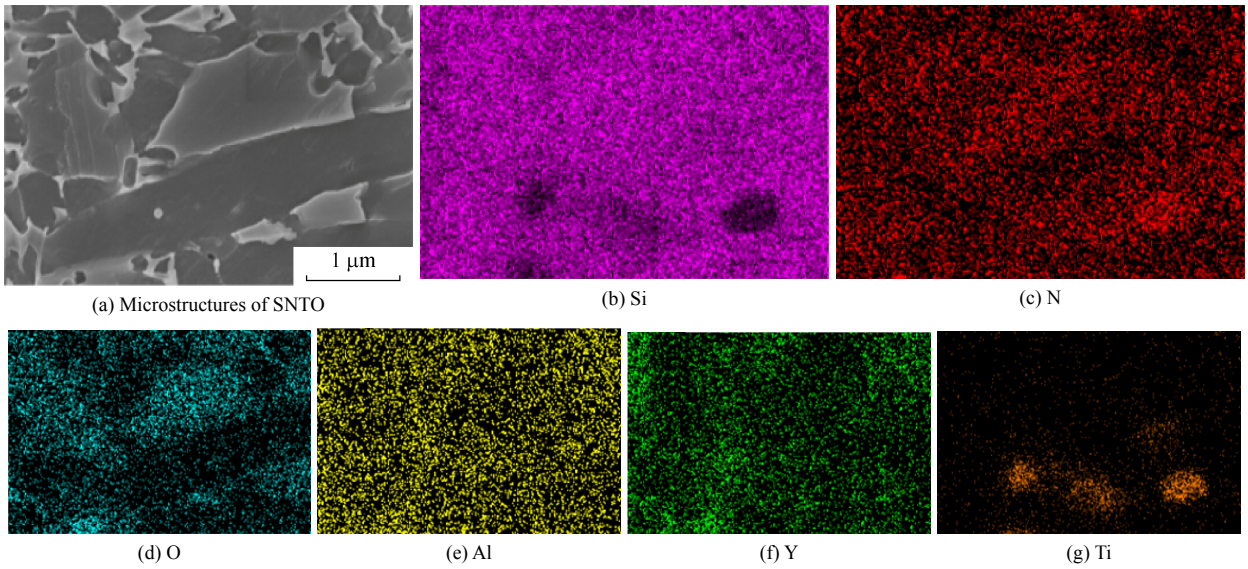


图 4　试样 SNTO 抛光面显微形貌及 Si、N、O、Al、Y 和 Ti 的元素分布图

Fig. 4　Microstructures and compositional maps for Si、N、O、Al、Y and Ti of polished section of SNTO

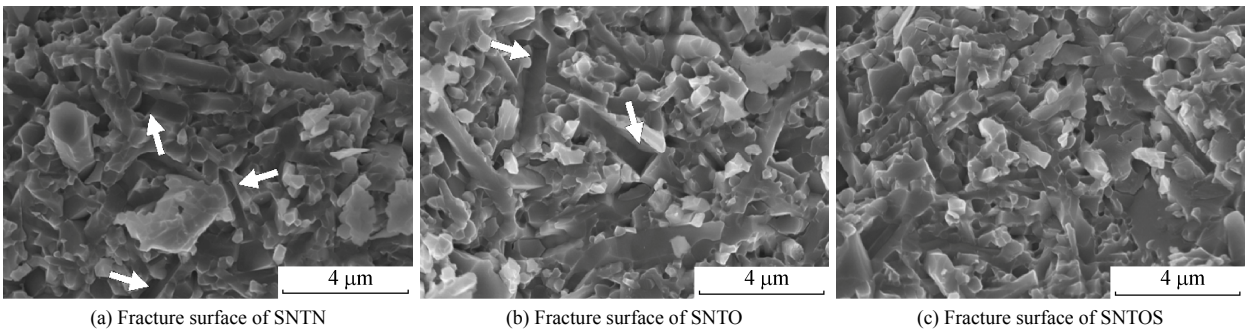


图 5　Si_3N_4 陶瓷试样的断面形貌照片

Fig. 5　Microstructures of the fracture surface of Si_3N_4 ceramic samples

3　结论

1) 当以 TiN 粉为第二相添加剂时，试样中仅存在 *β*-Si_3N_4 和 TiN 相，Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒较粗大，硬度较低为(15.6±0.3) GPa，强度和断裂韧性较高分别为(1 058±78) MPa 和(11.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$。

2) 当以 TiO_2 粉为第二相添加剂时，试样中还检测到 *O′*-Sialon 相(8.7%)，Si_3N_4 晶粒与 TiN 颗粒均匀细小，硬度较高为(16.7±0.4) GPa，强度稍低为(986±76) MPa，断裂韧性为(11.3±0.4) MPa·$m^{1/2}$。

3) 当以 TiO_2 溶胶为第二相添加剂时，试样中也检测到 *O′*-Sialon 相，由于 TiN 颗粒更加均匀细小和 *O′*-Sialon 相的晶界钉扎效应使得显微结构均匀细小，硬度较高为(16.6±0.4) GPa，但由于 *O′*-Sialon 相含量较高(12.5%)，导致强度和断裂韧性较低，分别为(788±94) MPa 和(9.3±1.0) MPa·$m^{1/2}$。

4) 比较 TiN 的来源对热压烧结 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷的影响研究表明：当以 TiO_2 粉为第二相添加剂时，可获得显微结构均匀细化、综合力学性能较佳的 Si_3N_4–TiN 复相陶瓷材料。

参考文献:

[1] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(2): 245–265.

[2] BAL B S, RAHAMAN M N. Orthopedic applications of silicon nitride ceramics[J]. Acta Biomater, 2012, 8(8): 2889–2898.

[3] DANZER R, LENGAUER M. Silicon nitride materials for hot working of high strength metal wires[J]. Eng Fail Anal, 2010, 17(3): 596–606.

[4] WANG L, SNIDLE R W, GU L. Rolling contact silicon nitride bearing technology: A review of recent research[J]. Wear, 2000, 246(1–2): 159–173.

[5] DUAN R G, ROEBBEN G, SARBU C, et al. Microstructural differences in silicon nitrides with and without a small amount of TiN additive[J]. Key Eng Mater, 2002, 206–213: 1181–1184.

[6] HUANG J L, LU H H, LI D F, et al. Microstructure, chemical reaction and mechanical properties of TiC/Si_3N_4 and TiN–coated TiC/Si_3N_4 composites[J]. J Mater Sci, 1996, 31(18): 4899–4906.

[7] HILLINGER G, HLAVACEK V. Direct synthesis and sintering of silicon nitride/titanium nitride composite[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(2): 495–496.

[8] LEE B T, YOON Y J, LEE K H. Microstructural characterization of electroconductive Si_3N_4–TiN composites[J]. Mater Lett, 2001, 47(1): 71–76.

[9] BELLOSI A, GUICCIARDI S, TAMPIERI A. Development and characterization of electroconductive Si_3N_4–TiN composites[J]. J Eur Ceram Soc, 1992, 9(2): 83–93.

[10] HIRAI T, HAYASHI S. Density and deposition rate of chemically vapour-deposited Si_3N_4–TiN composites[J]. J Mater Sci, 1983, 18(8): 2401–2406.

[11] HAYASHI S, HIRAI T, HIRAGA K, et al. Microstructure of Si_3N_4–TiN composites prepared by chemical–vapour deposition[J]. J Mater Sci, 1982, 17(11): 3336–3340.

[12] 邹红, 邹从沛. TiN颗粒增韧Si_3N_4复合材料增韧机制的研究[J]. 中国核科技报告, 2003, (01): 239–249.
ZOU Hong, ZOU Congpei. China Nucl Sci Technol Report (in Chinese), 2003(1): 239–249.

[13] 邹红, 邹从沛. TiN颗粒增韧Si_3N_4复合材料氧化行为的研究[J]. 核动力工程, 2002, 23(4): 1–4.
ZOU Hong, ZOU Congpei. Nucl Power Eng(in Chinese), 2002, 23(4): 1–4.

[14] 田春艳. 纳米Si_3N_4基陶瓷复合材料的制备与性能研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
TIAN Chunyan. Research on the fabrication and mechanical properties of Si_3N_4-based nano-ceramic composites (in Chinese, dissertation). Hefei: Hefei University of Technology, China, 2007.

[15] TIAN C Y, LIU N. Effect of nano-TiN particles on microstructure and mechanical properties of Si_3N_4-based nano-ceramics[J]. Adv Appl Ceram, 2011, 110(4): 205–210.

[16] GAO L, LI J G, KUSUNOSE T, et al. Preparation and properties of TiN–Si_3N_4 composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(2): 381–386.

[17] ZHENG S, GAO L, WATANABE H, et al. Improving the microstructure of Si_3N_4–TiN composites using various PEIs to disperse raw TiO_2 powder[J]. Ceram Int, 2007, 33(3): 355–359.

[18] DUAN R G, ROEBBEN G, VLEUGELS J, et al. *In situ* formation of Si_2N_2O and TiN in Si_3N_4-based ceramic composites[J]. Acta Mater, 2005, 53(9): 2547–2554.

[19] MARCHI J, SILVA CCGE, SILVA BB, et al. Influence of additive system (Al_2O_3–RE_2O_3, RE = Y, La, Nd, Dy, Yb) on microstructure and mechanical properties of silicon nitride-based ceramics[J]. Mater Res, 2009, 12(2):145–150.

[20] 陈肇友. 化学热力学与耐火材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005.

[21] 于俊杰, 管甲锁, 郭伟明, 等. 基于高SiO_2含量的Si_3N_4基陶瓷显微结构与力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(12): 1713–1717.
YU Junjie, GUAN Jiasuo, GUO Weiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1713–1717.

[22] KLEEBE H J, PEZZOTTI G, ZIEGLER G. Microstructure and fracture toughness of Si_3N_4 ceramics: combined roles of grain morphology and secondary phase chemistry[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(7): 1857–1867.

[23] EKSTROM T, OLSSON P O, HOLMSTROM M. *O′*-sialon ceramics prepared by hot isostatic pressing[J]. J Eur Ceram Soc, 1993, 12(3): 165–176.