第 48 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 6
2020 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.2020.06.20190712

振荡压力烧结氮化硅陶瓷微观形貌及其力学性能

秦笑威[1,4]，盛利文[2]，李　双[3]，谢志鹏[4]

(1. 景德镇陶瓷大学材料学院，江西 景德镇 333000；2.株洲万融新材科技有限公司，湖南 株洲 412000；3. 山东理工大学资源与环境工程学院，山东 淄博 255049；4.清华大学材料学院，新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室，北京 100084)

摘　要：在氮化硅粉料中引入 Al_2O_3、Y_2O_3 和 TiC，采用振荡压力烧结技术制备氮化硅陶瓷材料。研究了不同温度(1 700、1 725、1 750、1 775 ℃)氮化硅的微观形貌、晶粒尺寸的变化及其对氮化硅力学性能的影响。探讨了第二相 TiC 的加入对粉体致密化及界面结合性能的影响。结果表明：在振荡压力烧结工艺下氮化硅陶瓷在 1 725 ℃时即可达到完全致密化并获得高的抗弯强度与硬度，其抗弯强度、Vickers 硬度值分别为(1 421±59)MPa 和(16.1±0.3)GPa。试样晶粒的长径比同样是随着温度的升高先增大后降低，其中，晶粒长径比最大的是 1 725 ℃烧结的试样，当温度继续升高至 1 775 ℃时，晶粒的长径比下降明显，晶粒粗化。氮化硅的抗弯强度与硬度在温度高于 1 725 ℃时开始也随着长径比下降而减小。

关键词：氮化硅陶瓷；振荡压力烧结；晶粒长径比；抗弯强度
中图分类号：TQ174.75　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)06–0803–07
网络出版时间：2020–03–23



Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics Sintered by Oscillatory Pressure Sintering

QIN Xiaowei[1,4], *Sheng Liwen*[2], *LI Shuang*[3], *XIE Zhipeng*[4]

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China; 2. Zhuzhou Wanrong New Material Technology Co Ltd, Zhuzhou 412000, Hunan, China; 3. School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;)

Abstract: Si_3N_4 ceramics were prepared by an oscillating pressure sintering technique when Al_2O_3, Y_2O_3 and TiC additives were introduced into Si_3N_4 powders. The microstructure, grain size and mechanical properties of silicon nitride ceramics at different temperatures (*i.e.*, 1 700, 1 725, 1 750 and 1 775 ℃) were analyzed. The effect of TiC additive on the particle densification and interface bonding of the ceramics were discussed. The results show that Si_3N_4 ceramics can be fully densified at 1 725 ℃ in the oscillating pressure sintering process, thus obtaining a high bending strength of (1 421±59) MPa and the Vickers hardness of (16.1±0.3) GPa, respectively. The aspect ratio of the sample also firstly increases and then decreases with the increase of temperature, and the maximum grain aspect ratio reaches at 1 725 ℃. The aspect ratio decreases and the grains become coarser when the temperature further increases to 1 775 ℃. The flexural strength and the Vickers hardness of silicon nitride decrease with the decrease of length-diameter ratio when the temperature higher than1 725 ℃.

Keywords: silicon nitride ceramic; oscillating pressure; grain aspect ratio; flexure strength

氮化硅陶瓷材料在室温和高温下具有高强度、高韧性以及良好的耐磨性、抗热震性、耐腐蚀和抗机械冲击性，上述优异的性能使氮化硅成为工业领域中应用比较广泛的结构陶瓷材料，大量应用于耐磨结构件、切削刀具、高速陶瓷轴承等领域。然而，赋予氮化硅陶瓷高强度、高硬度等性能的共价键却带来了低扩散系数不易烧结的问题，致使氮化硅陶瓷难以致密化。目前，降低氮化硅烧结温度和

收稿日期：2019–10–29。　修订日期：2019–11–18。
基金项目：国家重点研发计划(2017YFB0310400)。
第一作者：秦笑威(1990—)，男，硕士研究生。
通信作者：谢志鹏(1957—)，男，教授。

Received date: 2019–10–29.　**Revised date**: 2019–11–18.
First author: Qin Xiaowei (1990–), male, Master candidate.
E-mail: 410777713@qq.com
Correspondent author: XIE Zhipeng (1957–), male, Professor.
E-mail: xzp@mail.tsinghua.edu.cn

达到致密化的方式主要是添加助烧剂，或是通过施加压力促进粉体致密化。

氮化硅助烧剂的研究从最初的 MgO、Al_2O_3 等氧化物发展到以 Y_2O_3、La_2O_3、Sr_2O_3、Yb_2O_3 等为代表的稀土氧化物[1–4]。MgO 添加剂与氮化硅表面的 SiO_2 反应生成的液相虽然能够有助于烧结致密氮化硅陶瓷，但是晶界 SiO_2–MgO 玻璃相(液相)本身的耐高温性和耐腐蚀性不佳，致使整个氮化硅基体耐高温性和耐腐蚀性有所下降[2]。Y_2O_3 或其他稀土氧化物在晶界中可能生成一种或多种结晶相，而结晶相的耐高温和耐腐蚀性较玻璃相有明显提升，从而使氮化硅陶瓷具有更好的高温强度和使用寿命[5]。

通过引入第二相增韧增强晶界玻璃相或阻止裂纹扩展来提升氮化硅陶瓷性能的研究逐渐进入人们视野。通过引入 TiC、TiN 与 Si_3N_4 的复合研究提高氮化硅陶瓷性能[6]， TiC 不仅能提高整体材料的性能，而且能够影响氮化硅的晶粒生长和微观形貌的变化，所以，TiC 理论上是一种有增韧增强氮化硅的陶瓷材料的第二相[7–9]。

高性能氮化硅陶瓷的烧结目前主要有气压烧结、热压烧结、热等静压烧结以及放电等离子烧结[10–13]，上述气体加压或机械加压都是对液相烧结氮化硅试样施加一个恒定的压力，虽然利于烧结致密化，但是由于氮化硅共价键低扩散系数的原因，致使难以达到完全致密化。热等静压烧结的氮化硅虽可以达到非常高的致密度，但其烧结过程中的压力通常为 150 到 200 MPa，造价高、成本高。近几年，清华大学在国内外率先开发出一种基于振荡压力的烧结新技术[14–16]，采用振荡压力烧结工艺制备的 Al_2O_3 和 ZrO_2 以及 Al_2O_3/ZrO_2 复相陶瓷，相较其他烧结工艺在致密度和力学性能上有着明显的提升，可见振荡压力烧结工艺有利于改善材料的微观结构以及促进材料力学性能的提升[17–19]。

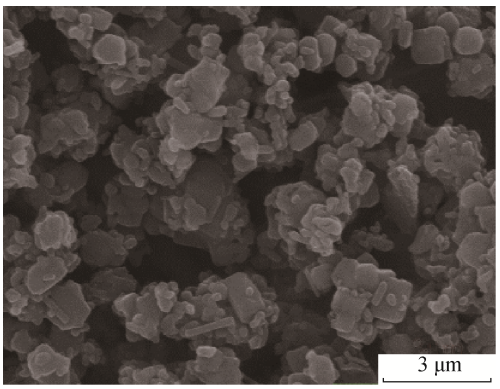
研究了第二相 TiC 的加入对微观形貌及界面结合性能的影响，以及氮化硅的微观形貌在振荡压力工艺下的演变及其性能随振荡压力炉烧结温度的变化规律。

1 实验

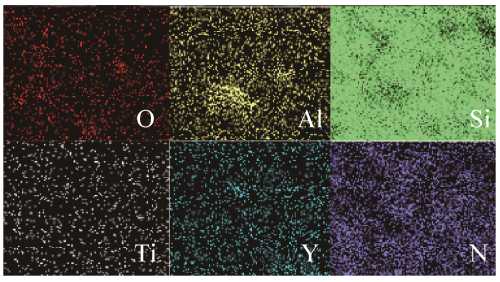
1.1 原材料

氮化硅粉体为一种商业用氮化硅粉，该粉体中 α-Si_3N_4 的含量大于 95% (质量分数)，比表面积 12 m^2/g，平均粒径为 0.4 μm。选用的助烧剂有 Y_2O_3(化学纯)平均粒径 0.5–0.6 μm、Al_2O_3(化学纯)平均粒径 0.5–0.6 μm 和第二相 TiC 纳米颗粒(纯度＞99.99%)平均粒度 0.5 μm。

氮化硅陶瓷材料的配方包括 90%(质量分数)氮化硅粉，3%Y_2O_3、4%Al_2O_3、3%TiC，把上述原料放入树脂球磨罐中，再加入氮化硅研磨球和乙醇用行星磨进行球磨 6 h。研磨好的浆料倒入搪瓷盘中，并放入温度为 60 ℃的烘箱里干燥。干燥后粉体的扫描电子显微镜照片和能谱分布图如图 1 所示。由图 1 可以看出，添加剂均匀分散在 α 相氮化硅粉体中。



(a) SEM photograph



(b) EDS map spectrum of Fig.1 (a)

图 1 Si_3N_4 粉料混合后的 SEM 照片和 EDS 面扫描谱

Fig. 1 SEM photograph of Si_3N_4 powder after mixing and DS map spectrum

1.2 氮化硅陶瓷的振荡压力烧结

将上述混合好的氮化硅粉料放入内径为 100 mm 的石墨磨具中，将其放置在振荡压力烧结炉中采用 8 MPa 的压力下预压粉体。此时设定相应的烧结升温速率和压力程序(如图 2)，启动加热程序后石墨模具内的压力升高至 30 MPa。炉内温度达到 900 ℃时在真空的炉内通入氮气，保证氮气气氛。当温度上升至 1 200 ℃以上升温速率调节到 10 ℃/min。当温度达到 1 600 ℃时，在恒定压力 30 MPa 的基础上叠加一个频率为 3 Hz，5 MPa 的振荡压力，保持振荡压力直到保温结束。保温阶段结束后，在温度降至 1 100 ℃之前维持恒定压力 30 MPa，1 100 ℃后随炉冷却。本研究选择 4 个烧结温度点，分别为 1 700、1 725、1 750、1 775 ℃。

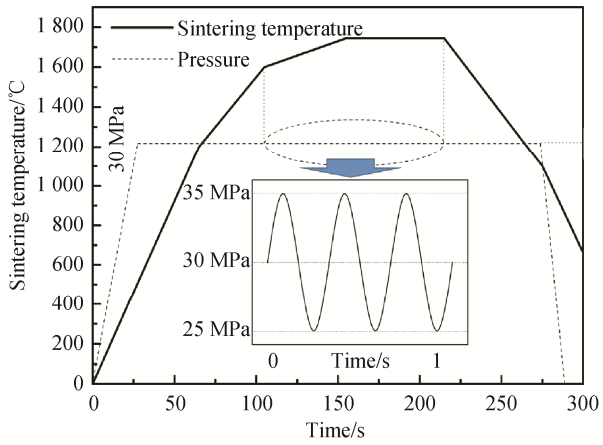


图 2　振荡压力烧结工艺曲线

Fig. 2　Sintering curve of oscillating pressure process

2　样品表征

用 Archimedes 排水法测试烧结试样的体积密度。用 S-4800 型扫描电子显微镜分析烧结 Si_3N_4 陶瓷刻蚀表面的形貌。用三点弯曲法测试试样的抗弯强度 σ，测试试样的尺寸为 3 mm×4 mm×36 mm，加载速率为 0.5 mm/min，跨距为 30 mm，测试样品的数量为 7 个。用 Virckers 硬度仪测试氮化硅陶瓷的 Virckers 硬度，选择载荷为 49 N，加载时间 15 s。采用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析 Si_3N_4 陶瓷材料物相组成。测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA，角度区间 10°~80°，步长数值 0.02°。

3　结果与讨论

3.1　物相组成

采用振荡压力烧结工艺制备氮化硅陶瓷，所制备样品的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可以看出，

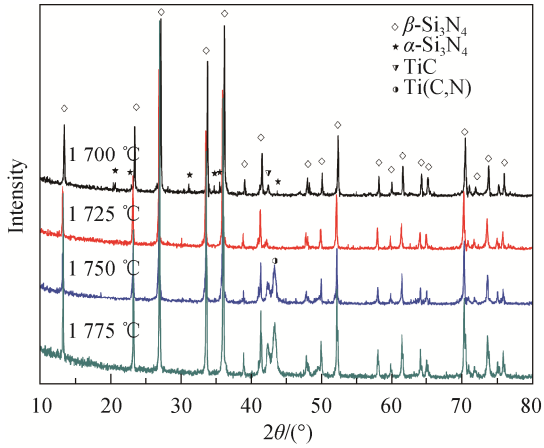


图 3　不同烧结温度下氮化硅的 XRD 谱

Fig. 3　XRD pattern of Si_3N_4 at different sintering temperatures

除了 1 700 ℃烧结的样品，其他样品 XRD 峰中只有 β 相氮化硅的衍射峰存在和 TiC 以及 TiC 和氮气反应生产的 Ti(C/N)的衍射峰；而 1 700 ℃烧结样品中不仅包含 β 相氮化硅的衍射峰和 TiC 的衍射峰，还有 α 相氮化硅的衍射峰。对于氮化硅液相烧结过程，烧结助剂在烧结过程中生成的液相分别对氮化硅从 α 相到 β 相的转变所需要的溶解扩散再沉淀过程有着关键性的影响。

在烧结过程中，烧结助烧剂与氮化硅表面形成的 SiO_2 膜可形成 Y–Si–Al–O–N 液相，进而液相润湿填充在 α-Si_3N_4 颗粒周围，随着烧结温度提高，α-Si_3N_4 颗粒溶解在液相中，当达到过饱和浓度后，β-Si_3N_4 开始析出，最终形成长柱状的 β 相氮化硅颗粒[20–21]。通常传统的气压烧结条件下，物相转化温度需达到 1 750~1 780 ℃，但依据图 3，在振荡压力的作用下温度升高到 1 725 ℃后，氮化硅试样的物相转化已经完成。

3.2　显微结构

表 1 为通过软件测量试样表面的微观形貌得到的晶粒尺寸以及 4 种不同温度下由样品的体积密度计算出的相对密度。由表 1 可见，样品的晶粒尺寸随着温度的上升而增大，但晶粒的长径比在 1 750 ℃开始下降。体积密度总体变化趋势亦是相同，但在 1 725~1 775 ℃ 范围内，体积密度的变化非常小，此温度区间烧结样品都已达到了高致密化。

表 1　Si_3N_4 材料的微观形貌特征参数

Table 1　Microstructure parameters of Si_3N_4 materials

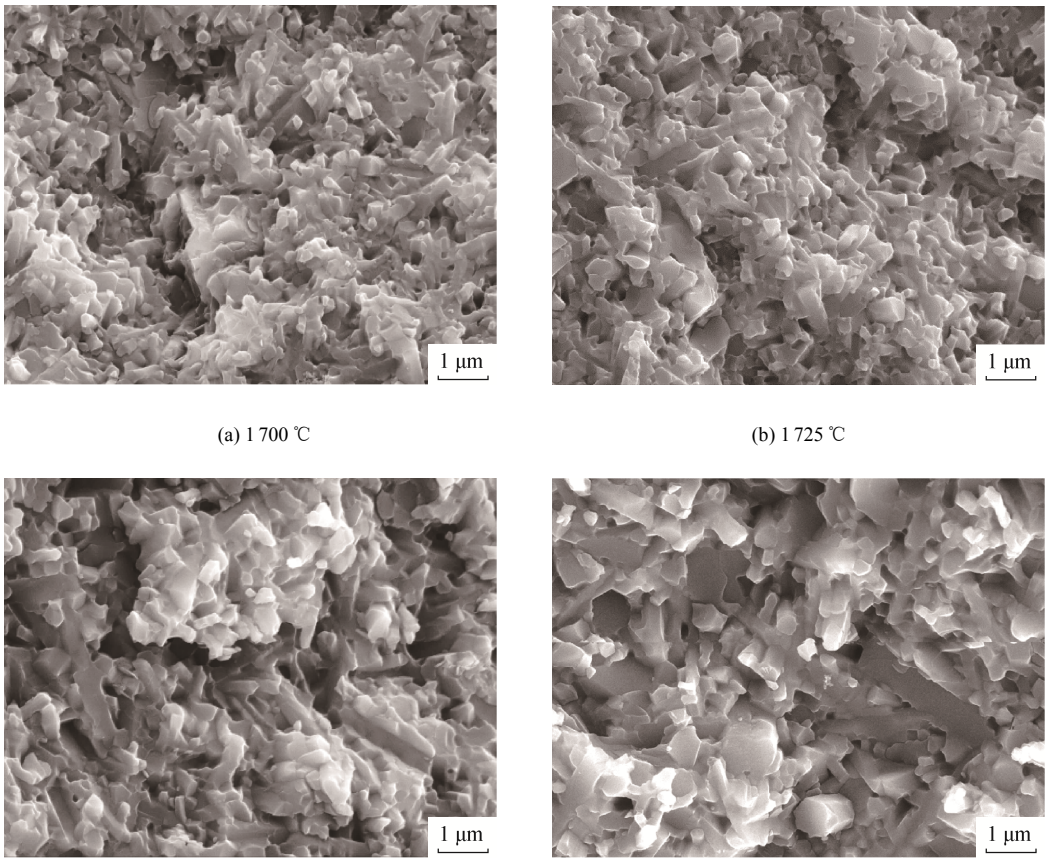
Sintering temperature/℃	Average length of grains/μm	Average width of grains/μm	Average aspect ratio of grains	Relative density/%
1 700	0.824 3	0.303 9	3.359 1	98.84
1 725	1.040 1	0.350 2	3.600 0	99.84
1 750	1.075 4	0.344 5	3.507 8	99.85
1 775	1.156 8	0.451 7	3.368 5	99.83

图 4 为不同温度下烧结氮化硅样品的断面 SEM 照片。由图 4 可见，1 700 ℃烧结的氮化硅晶粒细小，晶粒间排布紧密，但能够看到除柱状晶粒拔出留下来的孔洞以外氮化硅中还有少量的气孔存在。从晶粒微观形貌来观察，氮化硅的晶相有 β-Si_3N_4 和 α-Si_3N_4 两相的存在，这一结果与图 3 的物相分析的结果相符合。

1 725 ℃烧结的氮化硅样品中气孔已基本消除，显微结构致密并且晶粒排布紧密，α-Si_3N_4 晶型基本转变为长柱状 β-Si_3N_4 晶型。当温度升到 1 750 ℃时，细小的晶粒数目明显减少，从晶粒拔出留下的孔洞和界面分离留下的沟槽能够看到柱状 β-Si_3N_4 的晶

粒尺寸较 1 725 ℃烧结样品有略微增大。在图 4d 中，1 775 ℃烧结时，氮化硅的 β-Si_3N_4 柱状颗粒直径明显增大，氮化硅颗粒粗化，但柱状晶粒在[0001]方向的生长变化不大。通常热压或气压烧结氮化硅的致密化温度在 1 750 ℃以上，而在振荡压力烧结下 1 725 ℃氮化硅陶瓷就已经完成了致密化，说明振荡压力烧结工艺有高的烧结驱动力，能促进烧结致密氮化硅陶瓷。

氮化硅陶瓷烧结过程中，因等轴向的 α-Si_3N_4 晶粒在高温下通过溶解-沉淀-析出形成 β-Si_3N_4 的机制，α-Si_3N_4 的溶解速率以及 Si 和 N 元素在液相中的扩散速率对于 β-Si_3N_4 晶粒的形成都有着关键性的影响。在 1 725 ℃以下烧结过程中，因烧结温度低液相较少以及液相黏度高，α-Si_3N_4 的溶解速率以及 Si 和 N 元素在液相中的扩散速率低，不利于相变的完成和晶粒长大。1 775 ℃烧结的样品因温度升高液相增多，其黏度下降，又因为振荡压力的周期作用下致使 Si 和 N 在液相中传质速率提升，使得氮化硅的晶粒出现明显长大。根据文献[22–23]用 Kingery 的液相烧结模型研究的氮化硅无压烧结过程(颗粒重排阶段、溶解扩散–沉淀阶段、封闭气孔排除阶段)，可以解释试样晶粒尺寸随温度变化的关系，但无法解释晶粒本实验试样晶粒的长径比变化的规律。



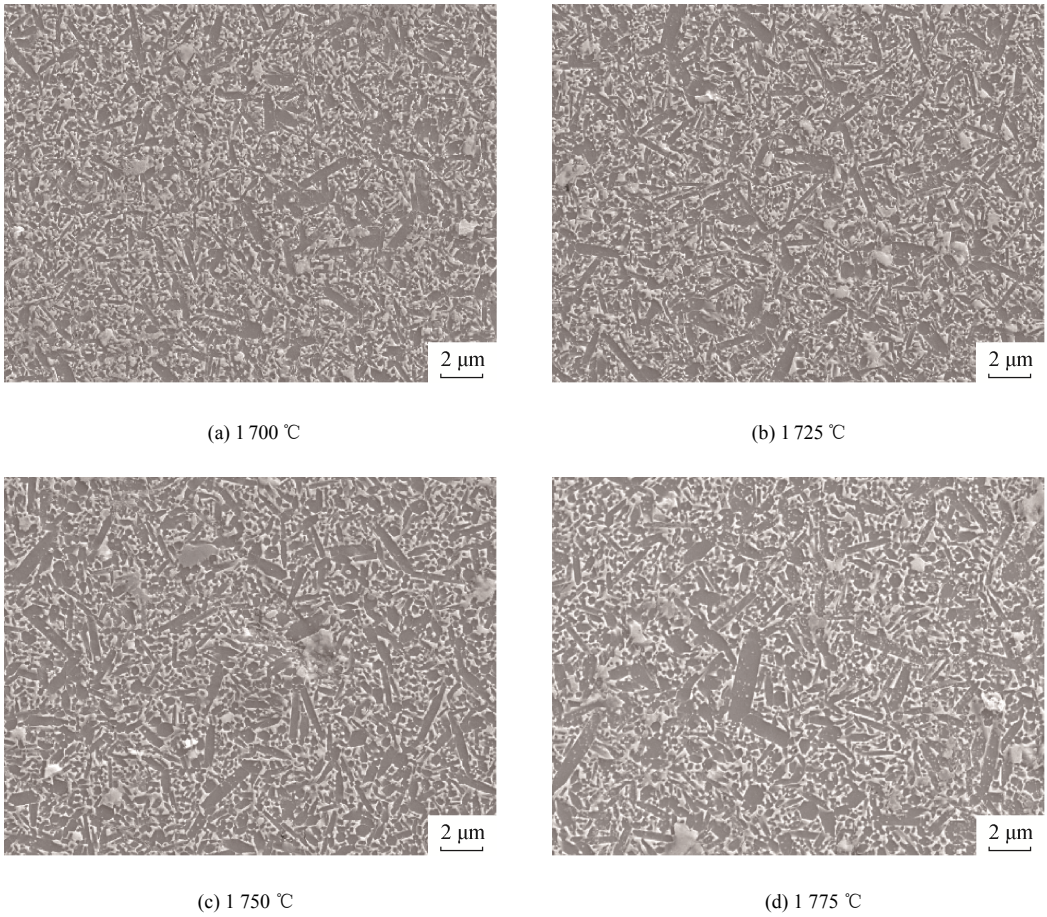
(a) 1 700 ℃ (b) 1 725 ℃

(c) 1 750 ℃ (d) 1 775 ℃

图 4 不同温度下氮化硅陶瓷断面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photographs of silicon nitride ceramic sections at different temperatures

不同烧结温度下的氮化硅样品表面抛光后采用 CF_4 离子刻蚀的 SEM 照片如图 5 所示。由图 5 可见，烧结试样的晶粒尺寸和 β 相氮化硅长径比的变化更清晰可见，能够看到各个温度点晶粒形貌的变化。从图 5a 能够看到氮化硅基体中有许多细小的针状氮化硅。从 1 725 ℃烧结样品的照片能够看到数量巨大的针状 β-Si_3N_4 晶粒，通过表 1 (通过软件统计图 5 晶粒的长径比得出的数据)可知，1 725 ℃烧结氮化硅样品晶粒长径比最大，其平均值达到了 3.6。但当温度升高针状晶粒逐渐变大变粗，1 750 ℃烧结样品针状晶粒较 1 725 ℃烧结样品有略微长大，在 1 775 ℃烧结时，针状 β-Si_3N_4 晶粒尺寸异常长大。除了晶粒的长径比，氮化硅晶粒的尺寸是随着温度的升高而增大的。



(a) 1 700 ℃　　(b) 1 725 ℃

(c) 1 750 ℃　　(d) 1 775 ℃

图 5 不同温度下氮化硅刻蚀表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of silicon nitride etched surface at different temperatures

由图 4、图 5 以及表 1 可以看出，烧结样品的长径比并没有随着温度的升高一直变大，却在 1 750 ℃开始下降。在 4 个温度点里，1 700 ℃烧结样品虽然没有完全致密化，但其微观结构中就已经含有许多细小的针状氮化硅晶粒，在基本已完成致密化的 1 725 ℃烧结样品中，能够看到更多的针状氮化硅晶粒。根据 Lai 的研究，β-Si_3N_4 各项异性的生长是因 β-Si_3N_4 在长度方向生长所需激活能，小于宽度方向生长所需[24]。在 1 725 ℃以下温度时，因系统能量较低，故烧结过程中液相较少，使 Si 和 N 在液相中的扩散速率较小。而 β-Si_3N_4 晶粒沿长度方向的生长因激活能较低而使得晶粒此时具有在长度方向择优生长的趋势，但该温度区间内温度较低，玻璃相黏度相对较高，不利于 β-Si_3N_4 晶粒沿长度方向生长。在该阶段引入动态压力，能够因促进系统中液相的流动而降低液相的黏度，从而加速 β-Si_3N_4 沿长度方向生长，由此获得高长径比的 β-Si_3N_4 晶粒。

但随着温度升高，液相增多、黏度下降，液相中的物质传质速率开始上升。又因系统的能量上升，使晶粒在激活能较高的生长方向上(宽度方向)也能得到充分的生长。再加上长柱状晶粒的长大，其横截面积(直径方向)也不断增大，这就意味着 Si 和 N 沿直径方向堆砌的概率变大，从而导致晶粒粗化。此即晶粒长径比在 1 750 ℃以后开始下降的原因。

3.3 力学及物理性能

图 6 为试样的抗弯强度和硬度与烧结温度变化关系曲线。从图 6a 可以看出，试样的抗弯强度随温度变化曲线与平均晶粒长径比(见表 1)随温度变化规律趋势是一致的，这一结果印证了氮化硅陶瓷具有分布紧密且相互交织的针状 β-Si_3N_4 晶粒的微观结构往往具有的高强度和高断裂韧性[25]。材料内部存在的缺陷是制约陶瓷性能的一个重要因素，氮化硅的理论强度虽然高(~30 GPa)，但是实际氮化硅陶瓷材料的性能往往取决于其内部的微观结构和缺陷，所以减小有害缺陷，提高材料致密度，控制好内部微观形貌的变化成为提高氮化硅陶瓷性能的关键所在。根据 Griffith 断裂理论，材料的断裂强度与缺陷的尺寸关系如式(1)：

$$\sigma_f = A\left(\frac{E\gamma}{c}\right)^{1/2} \quad (1)$$

式中：σ_f为断裂应力；E 为弹性摩量；γ 为断裂能量；c 为缺陷尺寸；A 为常数，取决于试样和缺陷的几何形状。由式(1)可见，弹性模量和断裂韧性一定的情况下，缺陷尺寸越小，材料强度越高，提高致密度减小缺陷能够提高材料性能。烧结试样的最高密度在 1 725 ℃时获得，此温度以上，体积密度基本维持不变，这与材料强度随温度变化的规律相吻合。Krstic 报道，较高的长径比氮化硅陶瓷往往具有较高的强度和韧性[26]。在 4 个温度点的烧结样品中，强度与晶粒长径比有着密切的关系。在 1 725 和 1 750 ℃两个温度点，试样已经完成致密化，但 1 725 ℃烧结试样中，针状晶粒分布密集且具有更高的长径比，1 725 ℃烧结试样的抗弯强度为(1 421±59) MPa。在 1 750 ℃时氮化硅针状晶粒比例减少，同时晶粒长径比有所下降，试样抗弯强度减少到(1 286±46) MPa。致密化程度较低的 1 700 ℃烧结试样微观形貌中的针状氮化硅晶粒虽然较 1 725 ℃烧结样品要少，但仍有较多氮化硅针状晶粒，其抗弯强度为(1 198±45) MPa。在最高温度 1 775 ℃烧结的氮化硅陶瓷，晶粒出现异常长大、晶粒粗化程度明显，致使晶粒长径比下降，又因晶粒异常长大，致使其体积密度出现下降[27]，导致氮化硅陶瓷性能出现明显下降，其抗弯强度值为(1 126±45) MPa。

由体积密度数据和图 6b 可见，样品的硬度值的变化与体积密度(见表 1)的差异有着相似的变化曲线，但是 1 750 和 1 725 ℃烧结样品在体积密度基本相同的情况下硬度却有所下降。由图 3 可见，1 750 ℃烧结样品较比 1 725 ℃的样品多出了 Ti(C/N)的峰线，Ti(C/N)的硬度值要比 TiC 的低，并且参与反应的 TiC 势必减少作为第二相对氮化硅陶瓷增韧增强，以至于导致样品的硬度下降，其硬度为(15.5±0.4) GPa。从表 1 可以看出，样品的硬度从 1 700 ℃开始上升并在 1 725 ℃获得最高值(16.1±0.3) GPa，该温度的物相分析可知，氮化硅陶瓷中有 TiC 相的存在，TiC 相的引入是有提高氮化硅陶瓷硬度的作用[7]。在 1 750 ℃时，氮化硅陶瓷试样的硬度开始下降，在 1 775 ℃时硬度值降到最低(15.1±0.3) GPa。1 700 ℃烧结样品的硬度值为(15.4±0.2) GPa 比 1 750 ℃的样品高，且接近致密化的 1 750 ℃烧结的样品，因为 1 700 ℃烧结样品中有 α-Si_3N_4 相晶粒存在，α-Si_3N_4 的硬度比 β-Si_3N_4 要高。

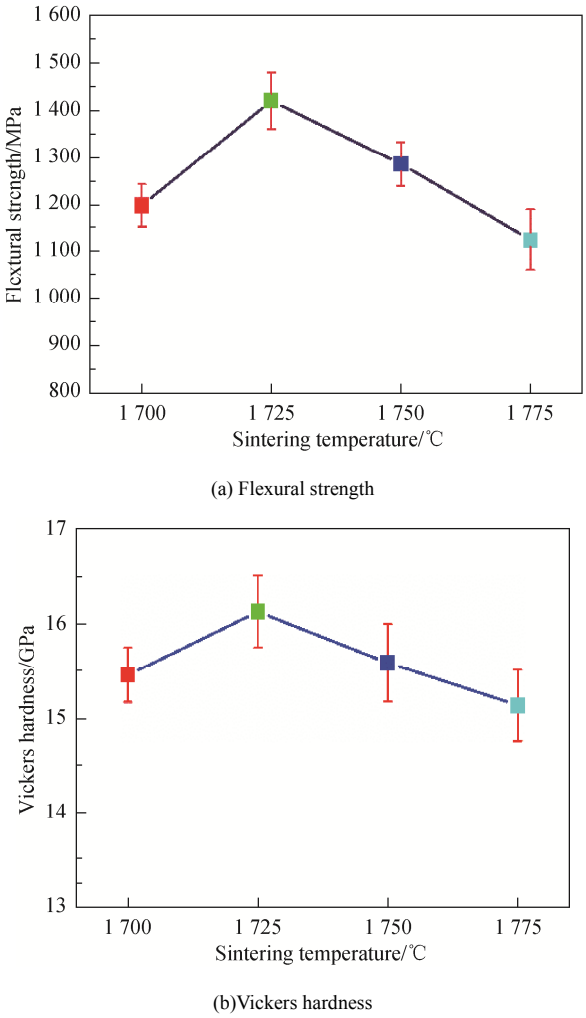


图 6 烧结温度对 Si_3N_4 材料抗弯强度和 Vickers 硬度的影响

Fig. 6 Effects of sintering temperature on flexural strength and Vickers hardness of Si_3N_4 materials

4 结论

1) 在振荡压力烧结条件下，氮化硅陶瓷试样的晶粒长度和宽度都随温度的升高而逐渐增大，但烧结试样的晶粒长径比在 1 750 ℃开始下降。氮化硅烧结试样基本在 1 725 ℃就已基本完成致密化。

2) TiC 在高温时化学性能活泼，在振荡压力烧结中(1 750 ℃以上)TiC 与 N 发生反应生成了 TiN 或 Ti(C/N)。而在最优温度 1 725 ℃时，TiC 稳定存在于氮化硅基体中，TiC 能够在氮化硅获得最优温度下增强氮化硅陶瓷。

3) 烧结氮化硅陶瓷的力学性能与物理性能的变化曲线与晶粒长径比演变规律是相一致的。性能最优化的烧结温度为 1 725 ℃，该烧结温度下氮化硅晶粒长径比为最大，烧结致密，其抗弯强度，Vickers 硬度分别达到了(1 421±59) MPa 和(16.1±0.3) GPa。

参考文献:

[1] BECHER P F, PAINTER G S, SHIBATA N, et al. Effects of rare-earth (RE) intergranular. adsorption on the phase transformation, microstructure evolution, and mechanical properties in silicon nitride with RE_2O_3+MgO additives: RE=La, Gd, and Lu[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(7): 2328–2336.

[2] KITAYAMA M, HIRAO K, KANZAKI S. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si_3N_4[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 89(8): 2612–2618.

[3] LU H H, HUANG J L. Effect of Y_2O_3 and Yb_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride[J]. Ceram Int, 2001, 27(6): 621–628.

[4] 陈源, 黄莉萍. 烧结助剂对氮化硅陶瓷高温性能的影响[J]. 硅酸盐学报 1997, 25(2): 183–187.
CHEN Y, HUANG L P. Effect of additive to silicon nitride ceramic at high temperature[J]. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(2): 183–187.

[5] KLEMM H. Silicon nitride for high-temperature applications[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(6): 1501–1522.

[6] LIU B H, SU P J, LEE C H, et al. Linking microstructure evolution and impedance behaviors in spark plasma sintered Si_3N_4/TiC and Si_3N_4/TiN ceramic nanocomposites[J]. Ceram Int, 2013, 39(4): 4205–4212.

[7] 吕志杰, 艾兴, 赵军. Si_3N_4/TiC 纳米复合陶瓷的制备、性能及微观结构[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, z1: 34.
LU Z J, AI X, ZHAO J. Preparation, properties and microstructure of Si_3N_4/TiC nanocomposite ceramics[J]. Rare Met Mater Eng (in Chinese), 2016, z1: 34.

[8] DUAN R G, ROEBBEN G, VlLEGELS J, et al. Effect of Ti*X*(*X*=C, N, O) additives on microstructure and properties of silicon nitride based ceramics[J]. Scr Mater, 2005, 53(6): 669–673.

[9] 孙兴伟, 刘学建. TiN 对 Si_3N_4 复合材料力学性能及电导率的影响[J]. 陶瓷学报, 1999(4): 186–189.
SUN X W LIU X J Huang .Effects of TiN addition on mechanical properties and electro conductive of Si_3N_4 matrix Materials[J]. J Ceram (in Chinese), 1999(4): 186–189.

[10] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 458–463。

[11] BHANDHUBANYONG P, AKHADEJDAMRONG T. Forming of silicon nitride by the HIP process[J]. J Mater Process Technol, 1997, 63(1–3): 277–280.

[12] 杨亮亮, 谢志鹏, 李双, 等 气压烧结氮化硅陶瓷的研究与应用进展[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(5): 457–464.
YANG L L , XIE Z P , Li S , et al.Progress in research and application of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics[J]. J Ceram (in Chinese), 2014, 35(5): 457–464.

[13] 刘剑, 谢志鹏, 李志坚. 烧结温度对放电等离子烧结氮化硅陶瓷显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报 2016, 44(3): 40–407
LIU J, XIE Z P, LI Z J, Effect of sintering temperature on microstructure and properties of silicon nitride ceramics by spark plasma sintering[J]. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 403–407.

[14] XIE Z, Li S, An L, et al. A novel oscillatory pressure-assisted hot pressing for preparation of high-erformance ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 97(4): 1012–1015.

[15] 谢志鹏, 韩耀, 李双, 等. 一种可输出动态压力的电液伺服液压系统及烧结设备[P]. CN106122123A, 2016–11–16.
XIE Z, HAN Y, Li S, et al. An electro-hydraulic servo hydraulic system with dynamic pressure output and sintering equipment[P]. CN106122123A, 2016–11–16.

[16] 谢志鹏, 李双. 一种快速致密化压力耦合动态烧结炉及烧结方法[P]. CN105066682A, 2015–11–18.
XIE Z , Li S. A coupling dynamic pressure sintering furnace with rapid densification effect and its sintering method[P]. CN105066682A, 2015–11–18.

[17] ZHU T, XIE Z, HAN Y, et al. Improved mechanical properties of Al_2O_3–25, vol% SiCw composites prepared by oscillatory pressure sintering[J]. Ceram Int, 2017: S0272884217317868.

[18] LI S, XIE Z, XUE W, et al. Sintering of high-performance silicon nitride ceramics under vibratory pressure[J]. J Am Ceram Soc, 2015, 98(3): 698–701.

[19] HAN Y, Li S, ZHU T, et al. An oscillatory pressure sintering of zirconia powder: densification trajectories and mechanical properties[J]. J Am Ceram Soc, 2018, 101(5): 1824–829.

[20] LEE C H, LU H H, WANG C A, et al. influence of conductive nano‐TiC on microstructural evolution of Si_3N_4-based nanocomposites in spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(3): 959–967

[21] 徐鑫, 黄莉萍, 符锡仁. β-Si_3N_4 粉末烧结及其显微结构形成[J]. 无机材料学报, 2000, 5(1): 50–54.
XU X, HUANG L P, FU X E. Microstructural development of sintered β-Si_3N_4 powder[J]. J Inorg Mate (in Chinese), 2000, 15(1): 50–54.

[22] HIROSAKO N, AKIMUNE Y, MITOMO M. Effect of grain growth of β-silicon nitride on strength, Weibull modulus, and fracture toughness[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 87: 1892–1894.

[23] HAMPSHIRE S, JACK K H. The kinetics of densification and phase transformation of nitrogen ceramics[J]. Spec Ceram, 1981, 7: 37–49.

[24] LAI K R, TIEN T Y. Kinetics of β-Si_3N_4 grain growth in Si_3N_4 ceramics sintered under high nitrogen pressure[J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(1): 91–96.

[25] GOTO Y, THOMAS G. Phase transformation and microstructural changes of Si_3N_4 during sintering[J]. J Mater Sci, 1995, 30(9): 2194–2200.

[26] CHING W Y. Electronic structure and bonding of all crystalline phases in the silica–yttria–silicon nitride phase equilibrium diagram[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(11): 1996–2013.

[27] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, et al. thermal conductivity of β-Si_3N_4: III, Effect of rare‐earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(2): 353–58.

[28] KRSTIC Z, YU Z, KRSTIC V D. Effect of grain width and aspect ratio on mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. J Mater Sci, 2007, 42(14): 5431–5436.

[29] HIROSAKI N, AKIMUNE Y, MITOMO M. Effect of grain growth of β-silicon nitride on strength, Weibull modulus, and fracture toughness. J Am Ceram Soc, 1993, 87: 1892–1 894.

[30] LU H H , HUANG J L . Microstructure in silicon nitride containing β-phase seeding: III, grain growth and coalescence[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(8): 1891–1895.

[31] WANG C M, PAN X, M. Rühle, et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects[J]. J Mater Sci, 1996, 31(20): 5281–5298.

[32] BECHER P F, SUN E Y, PLUCKNETT K P, et al. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness, part I: effects of grain shape and size[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(11): 2821–2830.

[33] KONDO N, SUZUKI Y, OHJIO T. Reaction-bonded and superplastically sinter-forged silicon nitride–silicon carbide nanocomposites[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(7): 1816–1818.