第 49 卷第 12 期
2021 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 12
December，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210534

$MgSiN_2$–Y_2O_3 复合烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷力学及导热性能的影响

李 聪[1]，张 博[1]，胡加斌[1]，汪胜和[2]，史忠旗[1]

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院，金属材料强度国家重点实验室，西安 710049；
2. 国网安徽省电力有限公司，合肥 230061)

摘 要：以 $MgSiN_2$ 和 Y_2O_3 为烧结助剂，通过气压烧结法在氮气压力 1.0 MPa、1 850 ℃和保温 3 h 条件下制备出 Si_3N_4 陶瓷。研究了 $MgSiN_2/Y_2O_3$ 比例及添加量对 Si_3N_4 陶瓷气孔率、显微结构、力学性能和热导率的影响。结果表明：当 $MgSiN_2$ 和 Y_2O_3 复合烧结助剂总含量不变时，随着 Y_2O_3 含量的增加，β-Si_3N_4 棒状晶的发育更为充分且异常长大情况明显减少。当 $MgSiN_2$:Y_2O_3 的摩尔比为 5:2、烧结助剂总添加量为 10.5%(摩尔分数)时，制备的 Si_3N_4 陶瓷综合性能最优，其抗弯强度为 510 MPa、热导率为 67.01 $W·m^{-1}·K^{-1}$。

关键词：氮化硅；烧结助剂；抗弯强度；热导率
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)12–2556–07
网络出版时间：2021–11–01



Effect of $MgSiN_2$–Y_2O_3 Sintering Aids on Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Si_3N_4 Ceramics

LI Cong[1], *ZHANG Bo*[1], *HU Jiabin*[1], *WANG Shenghe*[2], *SHI Zhongqi*[1]
(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. State Grid Anhui Electric Power Co., LTD, Hefei 230061, China)

Abstract: Si_3N_4 ceramics were prepared *via* gas pressure sintering under nitrogen pressure of 1.0 MPa at 1 850 ℃ for 3 h with Y_2O_3 and $MgSiN_2$ as sintering aids. The effects of $MgSiN_2/Y_2O_3$ mole ratio and their total amount on the porosity, microstructure, mechanical properties and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics were investigated. The results show that the growth of rod-like β-Si_3N_4 grains was more sufficient and the growth of abnormal grain decreased with the increase of Y_2O_3 content at the constant total content of $MgSiN_2$ and Y_2O_3. Si_3N_4 ceramics with the optimal properties were prepared at a molar ratio of $MgSiN_2$:Y_2O_3 of 5:2 and the total amount of sintering aids of 10.5%, having the bending strength and thermal conductivity of 510 MPa and 67.01 $W·m^{-1}·K^{-1}$, respectively.

Keywords: silicon nitride; sintering aids; fracture strength; thermal conductivity

随着半导体工业和微电子技术的发展，集成电路的集成度、功率密度和工作频率也随之提高，对陶瓷基板的力学性能及热导性能提出了更高要求[1–4]。目前常用的陶瓷基板材料主要有氧化铝(Al_2O_3)、氧化铍(BeO)、氮化铝(AlN)和氮化硅(Si_3N_4)等。Al_2O_3 陶瓷的热导率较低(30 $W·m^{-1}·K^{-1}$)，BeO 粉末有毒性，严重制约了二者在大功率电力电子器件中的应用。AlN 陶瓷具有较高的理论热导率(320 $W·m^{-1}·K^{-1}$)和与硅相匹配的热膨胀系数，但存在强度不足的弊端[5]。而 Si_3N_4 的单晶理论热导率高达 400 $W·m^{-1}·K^{-1}$，抗弯强度可达 AlN 的 2 倍以上，同时还具有优异的绝缘性能和低的介电常数，使得

收稿日期：2021–07–01。　修订日期：2021–09–18。
基金项目：国家重点研发计划项目(2018YFB0905600)；国家电网有限公司总部科技项目(SGAH0000KJJS1900437)。
第一作者：李 聪(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：史忠旗(1982—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–07–01.　**Revised date:** 2021–09–18.
First author: LI Cong(1995–), male, Master candidate.
E-mail: 632894824@qq.com
Correspondent author: SHI Zhongqi (1982–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhongqishi@xjtu.edu.cn

Si_3N_4 成为目前国内外公认的最具发展潜力的陶瓷基板材料[6]。

Si_3N_4 陶瓷的理论热导率虽然很高，但采用常规方法制备的 Si_3N_4 陶瓷热导率实验值却较低，一般不超过 50 $W·m^{-1}·K^{-1}$[7]。影响 Si_3N_4 热导率的因素主要有致密化程度、氧含量、第二相和晶间相含量等[8]，这些因素受烧结助剂体系的影响很大。在制备 Si_3N_4 陶瓷时，MgO、Al_2O_3 和 Y_2O_3 等[9–11]是常用的烧结助剂，但这些氧化物助剂的引入会提升材料中的氧含量，不利于 Si_3N_4 陶瓷热导率的提高[12]。为了提高 Si_3N_4 陶瓷的热导率，近年来国内外学者开发了多种非氧化物烧结助剂，包括 TaN、Mg_3N_2、YN 等氮化物[13]和 YF_3、YbF_3 等氟化物[14]。Lee 等[15]发现采用 $MgSiN_2$ 和稀土氟化物的无氧复合烧结助剂可以降低 Si_3N_4 陶瓷中的第二相及氧含量并提高热导率。然而，以 $MgSiN_2$ 和氟化物为烧结助剂时，由于烧结过程中形成的液相过少且黏度过高，不利于 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化[16]。因而，若选用 $MgSiN_2$ 和稀土氧化物(如 Y_2O_3)为烧结助剂，通过优化其配比及含量，在保证烧结致密化的前提下尽可能降低氧含量，有望制备出高强度、高热导率的 Si_3N_4 陶瓷。

本研究以为 α-Si_3N_4 主要原料，$MgSiN_2$ 和 Y_2O_3 为复合烧结助剂，采用气压烧结法制备具有高强度、高热导性能的 Si_3N_4 陶瓷；重点研究了 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合烧结助剂比例及添加量对 Si_3N_4 陶瓷致密度、物相组成、显微结构、力学和导热性能的影响。

1　实验

1.1　样品制备

以 α-Si_3N_4 粉(日本宇部兴产有限公司，型号为 E10，氧含量<2.0 %(质量分数))，Y_2O_3 粉(上海超威纳米科技有限公司，纯度＞99.9%)和 $MgSiN_2$ 粉(采用燃烧合成法[17]自制，平均粒径~3 μm)为原料，采用气压烧结法制备 Si_3N_4 陶瓷。首先，按表 1 所示的配比称取原料。随后，以酒精为球磨介质，加入适量的 Si_3N_4 陶瓷磨球，球磨混合 24 h。混合浆料经 20 min 旋转蒸发、120 ℃保温 5 h 真空干燥和 200 目(筛孔尺寸为 75 μm)筛网过筛处理后得到混合均匀的粉体。将一定量的混合粉体装入不锈钢模具中，在 50 MPa 压力下成型获得生坯，并进一步利用冷等静压机在 250 MPa 的等静压下处理以提高生坯的相对密度。最后，将生坯放入气压烧结炉(上海晨华科技股份有限公司，型号为 ZTQ–45–20)中，并在 1 MPa 的 N_2 气氛中以 8 ℃·min^{-1} 的升温速率升温到 1 850 ℃并保温 3 h，得到 Si_3N_4 陶瓷块体样品。不同原料配比制得的样品名称如表 1 所示。

表 1　样品名称及原料摩尔配比

Table 1　Sample names and corresponding mole ratio of raw materials　　*x*/%

Sample No.	Si_3N_4	Y_2O_3	$MgSiN_2$	Sintering aids
Y0M7	93.0		7.0	7.0
Y2M5	93.0	2	5.0	7.0
Y3M4	93.0	3	4.0	7.0
Y4M3	93.0	4	3.0	7.0
Y5M2	93.0	5	2.0	7.0
Y1M2.5	96.5	1	2.5	3.5
Y3M7.5	89.5	3	7.5	10.5
Y4M10	86.0	4	10.0	14.0

x—Mole fraction.

1.2　样品表征

采用 Archimedes 法测试样品的密度与气孔率。用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成，测试条件为 Cu 靶、管电压 40 kV、管电流 30 mA，步进速度为 8(°)/min，测量步长为 0.016 7°。用 Hitachi S480 0 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构。采用三点弯曲法测试材料的弯曲强度，所用样品尺寸为 3 mm×4 mm×30 mm，加载速率为 0.5 mm·min^{-1}。通过 LFA-457 型激光导热分析仪获得 Si_3N_4 陶瓷的热扩散系数，样品尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm，热导率 λ($W·m^{-1}·K^{-1}$)由式(1)计算得出：

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \tag{1}$$

式中：α为热扩散系数($m^2·s$)；c_p 为等压比热容($J·kg^{-1}·K^{-1}$)；ρ为样品的体密度($kg·m^{-3}$)。

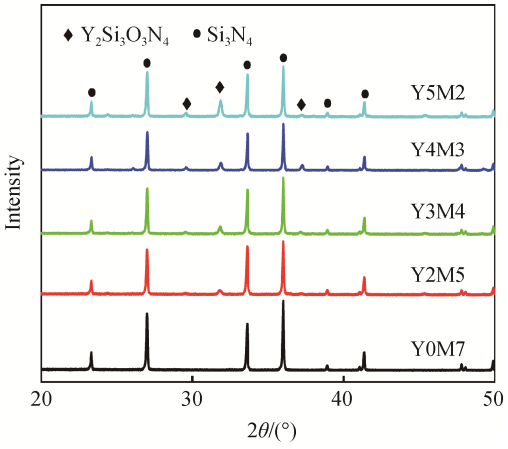
2　结果与讨论

2.1　复合助剂配比对微观结构和性能的影响

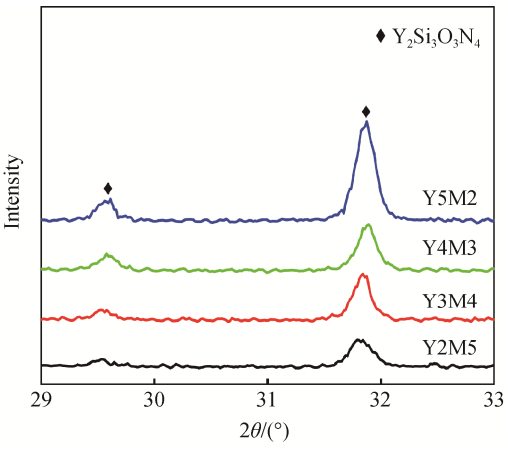
首先，保持 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合烧结助剂的总量为 7%，研究了复合助剂配比对 Si_3N_4 陶瓷物相组成、微观结构和性能的影响。图 1a 为采用不同 $MgSiN_2$–Y_2O_3 助剂比例制得的 Si_3N_4 陶瓷样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出，样品 Y0M7 中只存在 β–Si_3N_4 相(PDF No. 01–082–0689)，而随着 Y_2O_3 的不断引入，Y2M5、Y3M4、Y4M3 和 Y5M2 4 种样品均是由主晶相 β-Si_3N_4 和第二相 $Y_2Si_3O_3N_4$(PDF No. 00–045–0249)组成，并且随着 Y_2O_3 含量的增加，$Y_2Si_3O_3N_4$ 衍射峰的强度逐渐增强。因此，$Y_2Si_3O_3N_4$ 是通过 Si_3N_4 与 Y_2O_3 的反应[18]形成的，其反应式如式(2)所示。

$$Si_3N_4 + Y_2O_3 = Y_2Si_3O_3N_4 \quad (2)$$

图 1b 为采用不同 $MgSiN_2$–Y_2O_3 助剂比例制得的样品在 29°~33°(2θ)之间的 XRD 谱。由图 1b 可以看出，随着 $MgSiN_2$ 含量的逐渐减少，$Y_2Si_3O_3N_4$ 相在 32°附近的衍射峰逐渐向高角度方向偏移，说明其晶面距逐渐减小。晶面间距的改变可能与 Mg 在 $Y_2Si_3O_3N_4$ 中的固溶量有关。由 $Y_2Si_3O_3N_4$ 的晶体结构[19]可知，[Y4Si2]八面体间隙为 $Y_2Si_3O_3N_4$ 中的最大间隙，其半径约 0.49 nm，远大于 Mg 的离子半径 0.136 nm，Mg 离子很可能固溶到 $Y_2Si_3O_3N_4$ 晶格的[Y4Si2]间隙位置中，进而使 $Y_2Si_3O_3N_4$ 的晶面间距增大。因此，随着 $MgSiN_2$ 含量的减少，Mg 的固溶量逐渐减少，$Y_2Si_3O_3N_4$ 相的晶面间距也随之减小。



(a) 20°–50°



(b) 29°–33°

图 1 不同 $MgSiN_2$–Y_2O_3 助剂比例所得样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of specimens with different $MgSiN_2$–Y_2O_3 mole ratios

图 2 为 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例对样品相对密度和总气孔率的影响。由图 2 可以看出，当 Y_2O_3 含量从 0 增加到 2%时，样品的相对密度从 64.38%(Y0M7)快速提升至 80.69%(Y2M5)；随着 Y_2O_3 含量继续增加到 4%，样品的相对密度缓慢增加到最大值 82.26%(Y4M3)；当 Y_2O_3 含量进一步增加到 5%时，样品的相对密度略微下降至 78.36%(Y5M2)。造成上述变化趋势的原因是，当只存在 $MgSiN_2$ 助剂的情况下，$MgSiN_2$ 与 Si_3N_4 陶瓷表面的少量 SiO_2 氧化层反应形成 Mg—Si—O—N 液相，但此液态含量过少，导致烧结致密化困难，样品的相对密度较低；随着 Y_2O_3 引入，原料之间相互反应形成了熔点相对较低的 Mg—Si—Y—O—N 液相，从而促进了 Si_3N_4 的烧结致密化；但过多的 Y_2O_3 会导致液相黏度增加[20]，降低传质速率，从而一定程度上限制了 Si_3N_4 的致密化。

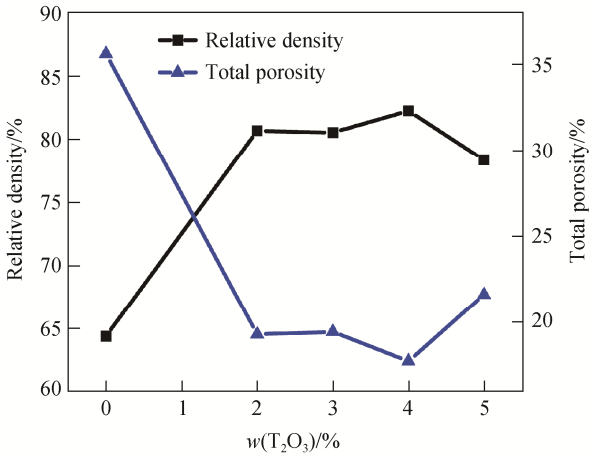


图 2 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例对样品相对密度和总气孔率的影响

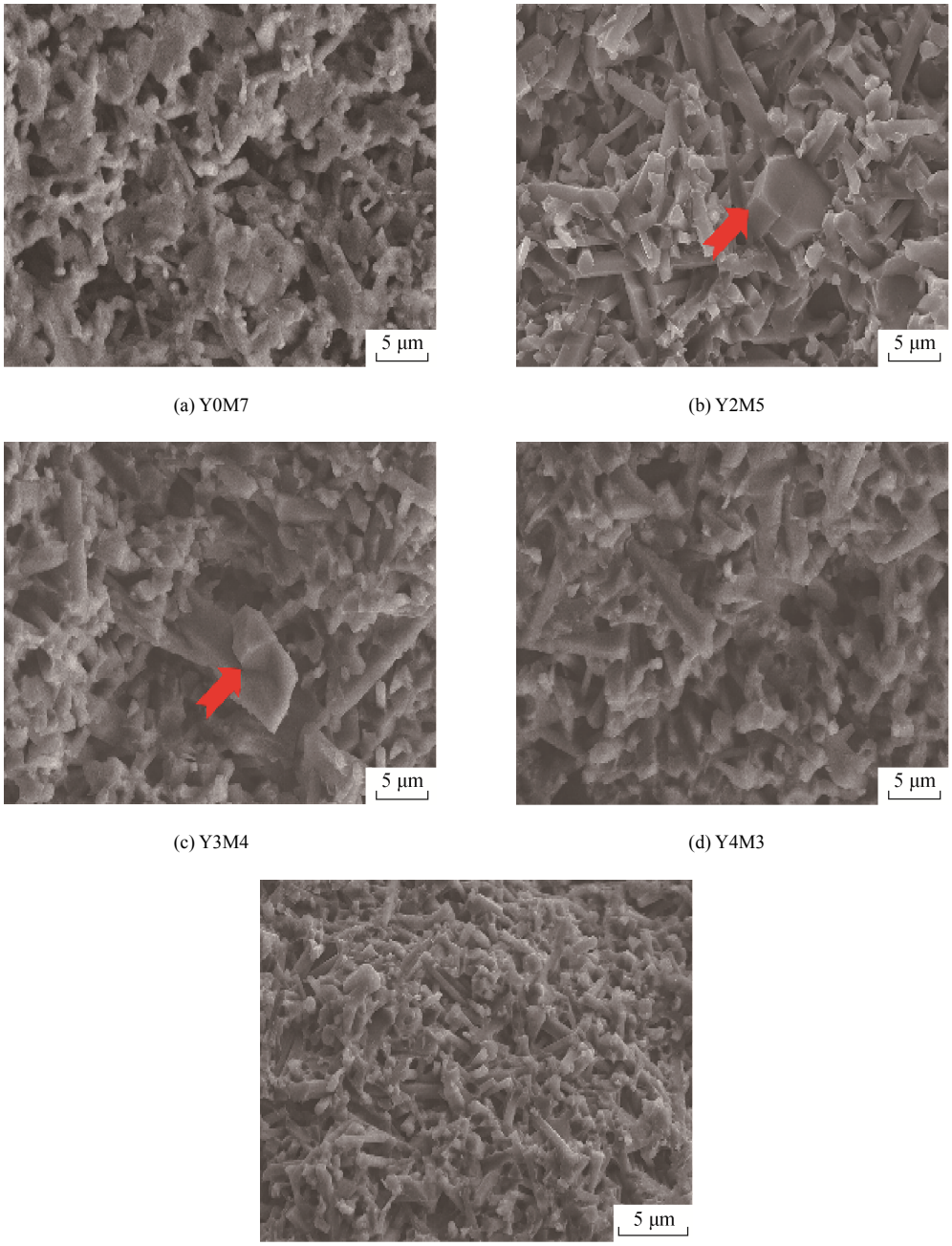
Fig. 2 Effect of $MgSiN_2$–Y_2O_3 mole ratio on the relative density and total porosity of specimens

图 3 为采用不同 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例制得的 Si_3N_4 陶瓷样品断口 SEM 照片。由图 3 可以看出，复合助剂比例显著影响 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌。对于未添加 Y_2O_3 的样品(图 3a)，材料中气孔数量较多；随着 Y_2O_3 含量的增加，样品中的气孔含量迅速减少；继续增加 Y_2O_3 的含量对 Si_3N_4 的烧结致密化影响不大，这一变化趋势与图 2 所示的样品气孔率变化趋势一致。同时，当引入 Y_2O_3 后，β-Si_3N_4 棒状晶的数量显著增多，这正是由于 Y_2O_3 促进了液相的形成、Si_3N_4 的相变及晶粒的生长所致。另外，随着 Y_2O_3 含量的增加，异常长大的 β-Si_3N_4 棒状晶(图 3b 和图 3c 中红色箭头所示)的数量逐渐减少，最后趋于消失(图 3d 和图 3e)。晶粒异常长大可能是因为在高温烧结过程中 $MgSiN_2$ 发生如式(3)所示的分解反应，形成高活性的 α-Si_3N_4[21]，其相比于 α-Si_3N_4 原料更容易发生 α→β 的相变，使得优先发生相变的 β-Si_3N_4 生长时间更长，从而导致了晶粒的异常长

大。而随着助剂中 $MgSiN_2$ 含量的减少，异常长大的棒状晶逐渐消失，棒状晶直径也更为均匀(图 3e)，这也印证了上述观点。

$$3MgSiN_2 = \alpha\text{-}Si_3N_4 + Mg_3N_2 \quad (3)$$

图 4 为以不同 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例制得的 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度和热导率测试结果。由图 4 可以看出，当 Y_2O_3 含量由 0 增加至 4%时，样品抗弯强度从 390 MPa(Y0M7)逐渐提升至最大值 657 MPa(Y4M3)；继续增加 Y_2O_3 含量至 5%时，其抗弯强度下降到 504 MPa(Y5M2)。这一变化趋势与图 2 中相对密度的变化趋势基本相同，影响 Si_3N_4 陶瓷抗弯强度的主要因素是材料的相对密度。样品的相对密度越高，气孔率就越低，有效承载面积就越大，从而导致材料的强度越高。



(a) Y0M7　(b) Y2M5

(c) Y3M4　(d) Y4M3

(e) Y5M2

图 3　$MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例对样品微观形貌的影响

Fig. 3　Effect of $MgSiN_2$–Y_2O_3 mole ratio on the microstructure of specimens

对于热导率，由于样品 Y0M7 含有较高的气孔率，大量气孔的存在会在气固界面显著散射声子，导致其热导率最低，仅为 35.91 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。随着 Y_2O_3 的引入，样品气孔率明显降低，因而其热导率

迅速升高。当 Y_2O_3 含量为 2%时，样品 Y2M5 的热导率达到最高值，为 54.47 $W·m^{-1}·K^{-1}$。随着 Y_2O_3 含量的进一步增加，第二相 $Y_2Si_3O_3N_4$ 的含量也逐渐增加。一方面，$Y_2Si_3O_3N_4$ 本身热导率较低，其室温热导率仅为 1.42 $W·m^{-1}·K^{-1}$[22]；另一方面，$Y_2Si_3O_3N_4$ 含量的增加会形成更多的晶界相，从而增强了声子散射作用。上述两方面原因导致 Si_3N_4 陶瓷热导率随着 Y_2O_3 含量的继续增加而下降。

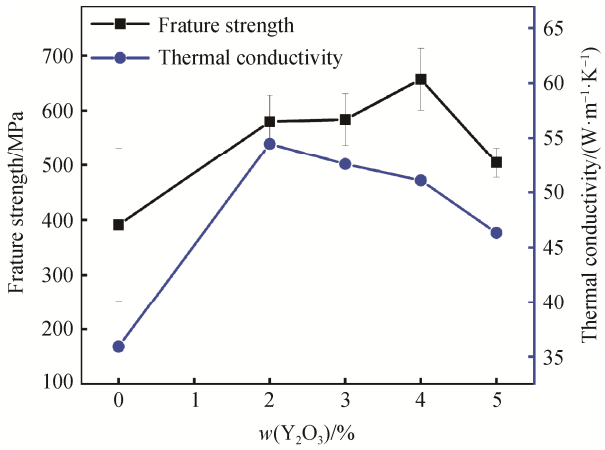


图 4 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合助剂比例对样品抗弯强度和热导率的影响

Fig. 4 Effect of $MgSiN_2$–Y_2O_3 mole ratio on the fracture strength and thermal conductivity of specimens

2.2 复合助剂含量对微观结构和性能的影响

当 $MgSiN_2$/Y_2O_3 的摩尔比为 5:2 时，Si_3N_4 陶瓷的热导性能最佳，但致密度不高限制了其性能的提升。因此，基于该摩尔比例，继续研究 $MgSiN_2$–Y_2O_3 烧结助剂总含量对材料微观结构和性能的影响。

图 5 为添加不同烧结助剂含量所得 Si_3N_4 陶瓷样品的 XRD 谱。由图 5 可以看出，当烧结助剂总含量为 3.5%时，样品 Y1M2.5 中只存在 β-Si_3N_4 相特征峰，并没有 $Y_2Si_3O_3N_4$ 相的衍射峰。这可能是因为此时复合烧结助剂含量较少，所生成的晶间相 $Y_2Si_3O_3N_4$ 含量低于 XRD 的检测精度所致。随着烧结助剂总含量的增加，第二相 $Y_2Si_3O_3N_4$ 的衍射峰开始出现并逐渐增强，表明其含量逐渐增加。

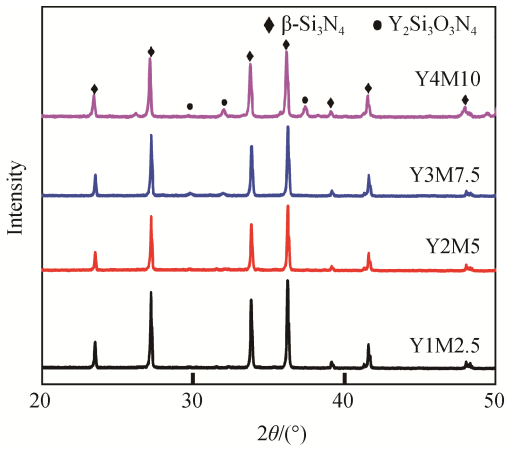


图 5 添加不同烧结助剂含量所得样品的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of specimens with different amounts of sintering aids

图 6 为复合烧结助剂总量对样品相对密度和总气孔率的影响。由图 6 可以看出，随着烧结助剂总含量由 3.5%增加到 14%，样品的相对密度由 62.74%(Y1M2.5)逐渐升高至 90.65%(Y4M10)，总气孔率则逐渐由 37.26%降低至 9.35%。这是因为不断增加的液相含量促进了 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化，使得样品的致密度不断提高。

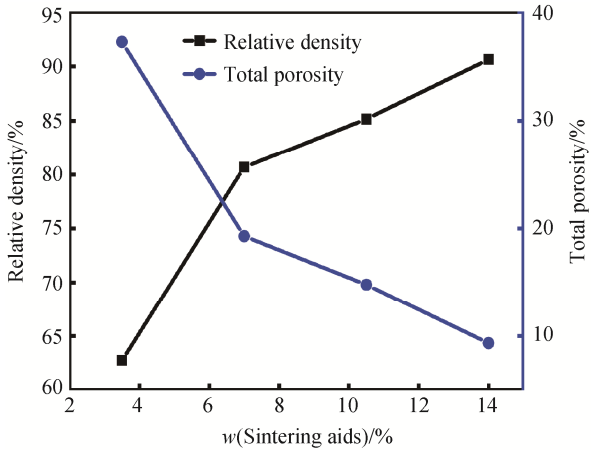
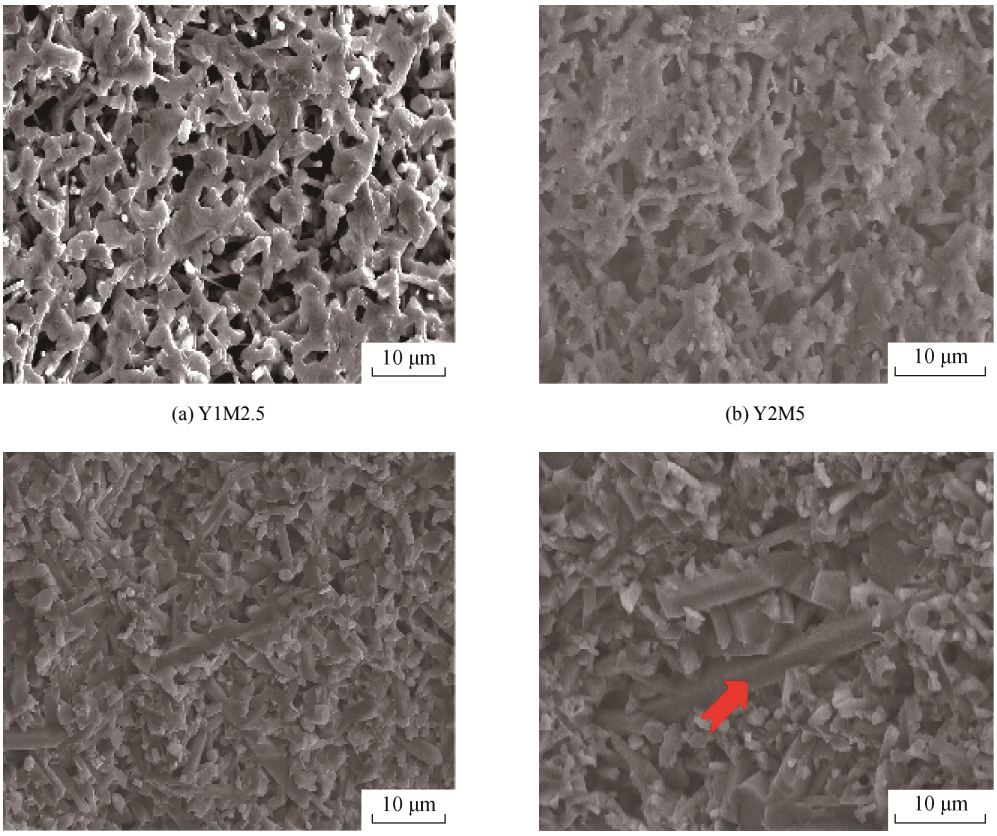


图 6 复合助剂总量对样品相对密度和总气孔率的影响

Fig. 6 Effect of total amount of sintering aids on the relative density and total porosity of specimens

图 7 为添加不同含量烧结助剂制得样品的断口 SEM 照片。由图 7 可以看出，当烧结助剂含量为 3.5%时，样品 Y1M2.5 内部仍存在大量的气孔，且棒状晶粒发育不明显(图 7a)。随着烧结助剂含量的增多，样品中气孔数量逐渐减少，致密度逐渐提高(图 7b~图 7d)。这一变化趋势与图 6 一致，说明液相含量的增多可以促进颗粒重排和 Si_3N_4 的相转变，并提升传质速度，从而促进 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化。另外，随着烧结助剂含量的提升，样品中棒状晶尺寸逐渐变大，且晶粒异常长大现象越发明显(如图 7d 中箭头所示)。这是因为烧结助剂含量的提升促进了更多液相的生成，从而有利于棒状晶的发育；同时，烧结助剂含量的提升也导致原料中 $MgSiN_2$ 含量的增加，其通过分解形成的高活性 α-Si_3N_4[20–21]也可促进 β-Si_3N_4 的异常长大。



(a) Y1M2.5　　(b) Y2M5

(c) Y3M7.5　　(d) Y4M10.5

图 7　复合助剂总量对样品微观形貌的影响

Fig. 7　Effect of total amount of sintering aids on the microstructure of specimens

图 8 为添加不同含量烧结助剂制得的 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度和热导率测试结果。由图 8 可以看出，随着烧结助剂含量从 3.5%增加到 14%，其抗弯强度由 182 MPa(Y1M2.5)显著提高到 625 MPa(Y4M10)。这一变化趋势与图 6 中相对密度的变化趋势相同。虽然当烧结助剂添加量为 14%时，样品 Y4M10 中出现了部分 β-Si_3N_4 棒状晶的异常长大(图 7d)，但其抗弯强度并没有下降。这表明在本研究中，影响材料抗弯强度的主要因素为气孔率，进一步提高 Si_3N_4 陶瓷的致密度可提升其抗弯强度。

由图 8 还可以看出，随着烧结助剂含量的增加，样品的热导率呈先升高后降低的变化趋势。当助剂总量从 3.5%增加到 10.5%时，样品热导率从 45.7 $W·m^{-1}·K^{-1}$(Y1M2.5)升高到 67.01 $W·m^{-1}·K^{-1}$(Y3M7.5)。这主要是因为烧结助剂含量的增加降低了材料的气孔率，减少了气孔对声子的散射作用，从而提升了热导率。而当烧结助剂总量继续提升至 14%时，样品 Y4M10 的致密度虽有提升但热导率不升反降。这主要是因为过多的低热导 $Y_2Si_3O_3N_4$ 晶间相的形成增强了声子散射作用，此时成为影响热导率的主要因素。

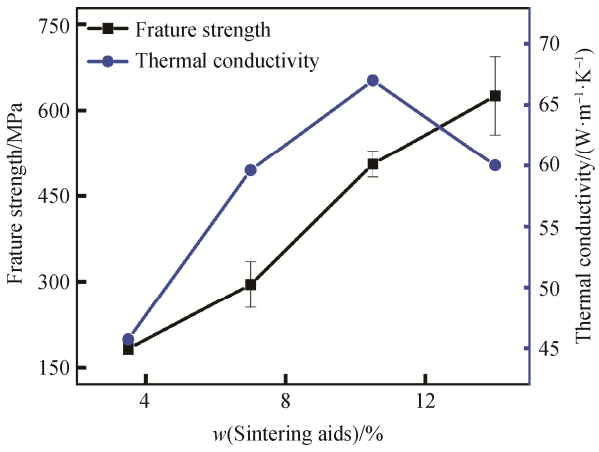


图 8　复合助剂总量对样品抗弯强度和热导率的影响

Fig. 8　Effect of total amount of sintering aids on the fracture strength and thermal conductivity of specimens

3　结论

以 $MgSiN_2$ 和 Y_2O_3 为复合烧结助剂，通过气压烧结法在 1 MPa 氮气压力、1 850 ℃保温 3 h 的条件下成功制备出高强度、高热导率的 Si_3N_4 陶瓷，其

由主晶相 β-Si_3N_4 和少量第二相 $Y_2Si_3O_3N_4$ 组成。在保持 $MgSiN_2$–Y_2O_3 复合烧结助剂总含量不变的情况下，随着 Y_2O_3 含量增加，β-Si_3N_4 棒状晶发育更充分且晶粒异常长大减少。当 $MgSiN_2$:Y_2O_3 的摩尔比例为 5:2 时，样品的热导率最高。在此摩尔比例下，随着 $MgSiN_2$–Y_2O_3 烧结助剂总含量的增加，样品的相对密度和抗弯强度持续增加，但引入过多的烧结助剂会形成过量的第二相 $Y_2Si_3O_3N_4$，导致热导率呈现先增加后降低的趋势。在 $MgSiN_2$:Y_2O_3 的摩尔比例为 5:2、烧结助剂总含量为 10.5%的条件下，制备出的 Si_3N_4 陶瓷综合性能最优，其抗弯强度为 510 MPa、热导率为 67.01 $W·m^{-1}·K^{-1}$。

参考文献:

[1] 梁振华, 彭桂花, 李庆余, 等. 以 $MgSiN_2$ 作烧结助剂制备高热导 β-Si_3N_4 陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(10): 1948–1952.
LIANG Zhenhua, PENG Guihua, LI Qingyu, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(10): 1948–1952.

[2] OKUMURA H. Present status and future prospect of widegap semiconductor high-power devices[J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45(10A): 7565.

[3] JIA H , LI J , RUI N, et al. Fabrication of β-Si_3N_4 for high thermal conductivity under ultra-high pressure[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 23288–23292.

[4] 韩耀, 李海燕, 谢志鹏, 等. 震荡压力对高性能氮化硅陶瓷烧结致密化的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(4): 673–680.
HAN Yao, LI Haiyan, XIE Zhipeng, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(4): 673–680.

[5] HUANG D, LIU Z, HARRIS J, et al. High thermal conductive AlN substrate for heat dissipation in high-power LEDs[J]. Ceram Int, 2019, 45(1): 1412–1415.

[6] ZUO F, MENG F, LIN D T, et al. Effect of current pattern and conductive phase on sintering behavior of Si_3N_4-based ceramic composite[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 9561–9567.

[7] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivity of SiC and Si_3N_4 ceramics through improved processing[M]. John Wiley & Sons, Inc. 2008.

[8] ZHOU Y, HYUGA H, DAI K, et al. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity[J]. Adv Mater, 2011, 23(39): 4563–4567.

[9] 刘剑, 谢志鹏, 肖志才, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(12): 5–11.
LIU Jian, XIE Zhipeng, XIAO Zhicai, et al. J Chin Ceram Soc 2020, 48(12): 5–11.

[10] ZHAO Y, ZHANG Y, GONG H, et al. Gas pressure sintering of BN/Si_3N_4 wave-transparent material with Y_2O_3–MgO nanopowders addition[J]. Ceram Int, 2014, 40(8): 13537–13541.

[11] BRESSIANI J C, IZHEVSKYI V, BRESSIANS A. Development of the microstructure of the silicon nitride based ceramics[J]. Mater Res, 1999, 2(3): 165–172.

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

[13] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. $MgSiN_2$ addition as a means of increasing the thermal conductivity of β-silicon nitride[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(12): 3060–3062.

[14] DING H, ZHAO Z, QI T, et al. High α–β phase transition and properties of YbF_3-added porous Si_3N_4 ceramics obtained by low temperature pressureless sintering[J]. Int J Refract Met & Hard Mater, 2019, 78: 131–137.

[15] LEE H M, LEE E B, KIM D L, et al. Comparative study of oxide and non-oxide additives in high thermal conductive and high strength Si_3N_4 ceramics[J]. Ceram Int, 2016, 42(15): 17466–17471.

[16] YANG C, FENG Y, JIE M, et al. Comparative study of fluoride and non-fluoride additives in high thermal conductive silicon nitride ceramics fabricated by spark plasma sintering and post-sintering heat treatment[J]. Ceram Int, 2018, 44(18): 23202–23207.

[17] 杨建辉, 陈义祥, 刘光华, 等. 自蔓延高温合成制备单相氮化硅镁粉体[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 177–181.
YANG Jianhui, CHEN Yixiang, LIU Guanghua, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 177–181.

[18] TANAKA S, ITATANI K, HINTZEN H T, et al. Effect of silicon nitride addition on the thermal and mechanical properties of magnesium silicon nitride ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 2163–2168.

[19] FANG C M, WIJS G A, GROOT R A, et al. O/N ordering in $Y_2Si_3O_3N_4$ with the melilite-type structure from first-principles calculations [J]. Chem Mater, 2000, 12: 1071–1075.

[20] PYZIK A J, CARROL D F. Technology of self-reinforced silicon nitride[J]. Annu Rev Mater Res, 1994, 24(1): 189–214.

[21] LIANG Z H, LI J, GUI L C, et al. The role of $MgSiN_2$ during the sintering process of silicon nitride ceramic[J]. Ceram Int, 2013, 39(4): 3817–3822.

[22] SUN L C, LIU B, WANG J M, et al. Theoretical Study on the relationship between crystal chemistry and properties of quaternary Y—Si—O—N oxynitrides[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(7): 2442–2450.