

文章编号:1674-9669(2017)05-0058-06
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2017.05.008

纳米非晶 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉末的 SPS 烧结及 烧结体性能研究

王起^{ab}, 焦树强^b, 朱鸿民^b, 赵世强^b

(北京科技大学, a.冶金与生态工程学院;b.钢铁冶金新技术国家重点实验室,北京 100083)

摘要:通过低温还原,以 Si_2OCl_6 为原料,以 Na 溶液为还原剂,在液氨溶液中成功合成了纳米非晶态 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉末.在不加任何烧结助剂的条件下,通过放电等离子体烧结,得到了致密的陶瓷块体.制得的纳米非晶粉末颗粒尺寸约为 20 nm, XRD 结果显示样品在 1 100 °C 开始晶化.进一步考察了不同烧结温度下陶瓷的抗氧化性和力学性能,致密块体在 1 600 °C 下经过 20 h 氧化后,其增重仅有 1.1%,烧结块体的力学性能随着烧结温度的增加而迅速增加,当烧结温度高于 1 500 °C 时,继续增加烧结温度力学性能的增加趋势变得平缓.1 500 °C 烧结样品的维氏硬度、强度和断裂韧性分别达到了 19.6 GPa, 440 MPa 和 4.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

关键词:液氨;纳米;非晶; $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 粉末;放电等离子体烧结
中图分类号:TQ175.7;TF123.7 **文献标志码:**A

SPS sintering of amorphous nano-sized $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ powders and characterization of its sintered bulks

WANG Qi^{ab}, JIAO Shuqiang^b, ZHU Hongmin^b, ZHAO Shiqiang^b

(a. School of Metallurgical and Ecological Engineering; b. State Key Lab of Advanced Metallurgy,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Through XRD analysis, the obtained amorphous nano-sized $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ powders, with the size of about 20 nm, began to crystallize at 1 100 °C. By further investigating the oxidation resistance and mechanical properties of the ceramics sintered at different temperatures, the study found that the weight gain of dense bulks was only 1.1% after twenty-hour oxidation at 1 600 °C. The mechanical properties of sintered bulks increased rapidly with the increase of sintering temperature. When the temperature was over 1 500 °C, the increasing tendency of the mechanical properties became slowly with the rise of temperature. The Vickers hardness, flexural strength and fracture toughness of the sintered samples at 1 500 °C reached 19.6 GPa, 440 MPa and 4.1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectively. When Si_2OCl_6 was taken as raw materials and sodium solution as the reducing agent, amorphous nano-sized $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ powders were successfully synthesized in liquid ammonia solution through low temperature reduction. Thus dense ceramic bulks were obtained via spark plasma sintering without any sintering additives.

Keywords: liquid ammonia; nano; amorphous; $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ powders; spark plasma sintering

Si_3N_4 基陶瓷由于具有较低的热膨胀系数、高的强度和韧性,良好的抗热震性、抗蠕变性、耐氧化和耐腐蚀等性能而作为高温结构陶瓷备受青睐^[1-4].而作为

Si_3N_4 - SiO_2 平衡体系陶瓷中唯一稳定的一员, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷同 Si_3N_4 陶瓷一样,具有很多优异的性能,主要包括:低密度、高硬度、低热膨胀系数,尤其是高温条

收稿日期:2017-04-21

基金项目:国家高技术研究发展计划(2012AA062302);国家自然科学基金优秀青年基金资助项目(51322402)

通信作者:王起(1989-),男,博士研究生,主要从事氮化硅基陶瓷的制备及相关性能等方面的研究, E-mail: wangqi_1016@163.com.

件下的抗氧化性和透液性^[5-9]。Si₂N₂O 能够在 1 600 °C 下保持优秀的抗氧化性。在耐火材料、发动机耐热组件、刀具、高温电绝缘材料等领域都具有良好的应用前景。

Si₂N₂O 陶瓷虽然具有优异的高温性能,但纯的 Si₂N₂O 块体的制备依然是一项技术难题^[10-11]。目前制备 Si₂N₂O 陶瓷块体的主要方法是:使用 Si₃N₄ 和 SiO₂ 为原料,加入部分烧结助剂 M_xO_y (M =Al, Y, Li 等),通过机械混合,反应烧结而成。但该流程反应生成产物中含有大量杂相,如 Y₂Si₂O₇ 等,严重影响 Si₂N₂O 材料的高温性能^[12-15]。目前关于 Si₂N₂O 致密块体的研究大多集中在不同烧结助剂对块体性能的影响方面。1984 年 HUANG 等^[6]以 Si₃N₄ 和 SiO₂ 为原料,加入 3 %的 Al₂O₃ 为烧结助剂制备了 Si₂N₂O 陶瓷材料,发现当烧结温度过低时,固相反应不充分且烧结体不致密,而当温度过高时(1 973 K),又会造成 Si₂N₂O 的分解。OHASHI 等^[17]研究了 CeO₂ 添加剂对 Si₂N₂O 烧结块体性能的影响,发现 CeO₂ 含量过高会对 Si₂N₂O 烧结块体的高温性能造成影响,导致烧结块体在 1 200 °C 时强度明显下降。RICHARD 等^[18]为了获得致密且不含杂质的 Si₂N₂O 陶瓷块体,采用热等静压的方式对等摩尔量的 Si₃N₄ 和 SiO₂ 进行烧结,但烧结产物的 Si₂N₂O 含量仅有 80 %。综上,在不使用烧结助剂的条件下,如何制备出致密的、不含杂质的 Si₂N₂O 陶瓷块体成为一项挑战。

为解决以上问题,实验通过一种新方法,以 Si₂OCl₆ 为原料,以 Na-NH₃ 溶液为还原剂,成功原位合成出了纳米非晶 Si₂N₂O 陶瓷粉末,并烧结制备得到了致密的 Si₂N₂O 陶瓷块体。在此之前,课题组已经成功的在 Na-NH₃ 溶液体系中制备出了 Si₃N₄、TiN、AlN 等纳米非晶粉末,其中, Si₃N₄ 粉体经 1 500 °C 烧结后可制得致密度达到 97.9 %的陶瓷块体^[19-21]。众所周知,粉末进行烧结时,其表面能可以成为烧结的驱动力,而纳米粉末由于具有更大的比表面积,相对微米级粉末来说更加容易烧结^[22-25]。此外,由于合成粉末为非晶态,其处于热力学上的非稳态,烧结过程中会发生晶化并释放能量,这部分能量同样能对粉末的烧结产生帮助。利用纳米粉末易烧结的特点,实验成功制备出了致密的 Si₂N₂O 陶瓷块体。

1 实验

实验过程主要由 4 个步骤构成,即液相反应、产物洗涤分离、热处理和 SPS 烧结。以下将对制备过程进行详细介绍。

1.1 液相反应

实验中的所有操作均在惰性气氛或真空条件下进行。在手套箱中,将 Si₂OCl₆ (99.5 %,上海阿拉丁试剂)密封在注射器中,称取相应反应量的金属 Na (99.5 %,北京金龙化学试剂有限公司),加入到反应装置中,密封反应装置,将其移出手套箱。用真空泵将反应装置中的氩气抽出,通入氨气(99.9 %,北京海谱气体有限公司),然后将反应瓶放入恒温仪中,维持温度在-45 °C,氨气在反应瓶中液化形成蓝色的 Na-NH₃ 溶液,待液氨达到一定的量后,不断搅拌,保证金属 Na 完全溶解。然后在反应装置中充入一定量的氩气,以抑制液体滴加过程中的氨化现象。缓慢的将 Si₂OCl₆ 溶液逐滴加入到钠氨溶液中,反应迅速进行,控制滴加速度,并持续搅拌,使反应均匀、完全。待反应完成后,调解恒温仪温度至-33 °C(液氨沸点)以上,去除氨气,得到白色产物粉末。

1.2 产物洗涤分离

液氨溶液中合成的白色粉末是由主产物粉末和副产物 NaCl 组成的,因此需要将产物粉末进行分离提纯,去除副产物。实验中利用 Si₂N₂O 不溶于液氨而 NaCl 易溶于液氨这一性质差异,对二者进行分离,具体操作过程为:将反应合成的产物粉末在手套箱中装入 Soxhlet 萃取器中,密封后移出手套箱,以液氨为溶剂,利用循环萃取的方式对产物进行洗涤,洗涤循环次数 100 次以上,在过滤片上得到主产物粉末。

1.3 热处理

由于合成粉末为纳米粉末,粒径小,比表面积大,活性较高,直接暴露于空气中容易氧化,因此将其在真空条件下进行钝化热处理,提高其稳定性。具体操作为:在手套箱中将一定量的粉末装入金属钽坩埚内,然后将坩埚放入石英管中密封取出,将石英管放入电阻丝炉中进行热处理。热处理过程中,系统抽真空至小于 10 Pa,温度低于 1 000 °C,升温速率 3~5 °C/min,保温时间为 2 h。

1.4 烧结

对合成的样品进 SPS 烧结,烧结过程在真空条件下进行,升温速率为 50~100 °C/min,烧结温度为 1 300~1 600 °C,模具轴向压强为 50 MPa。通过以上方法,制备出了 Si₂N₂O 陶瓷块体。

1.5 结果表征

用 X 射线粉末衍射仪(XRD; CuKα, λ=0.154 056 nm, Dmax-RB, MAC Science Co., Ltd, Japan)对试样进行物相分析。元素分析用氮氧分析仪(LECO TC-436, LECO Co., USA)测定试样中氮元素和氧元素的含量,ICP-AES (Shimadzu AA 6800)测定硅元素含量。

显微形貌和结构分析用透射电镜 (TEM; Hitachi-800; JEM-2010, JEOL, Japan) 和场发射扫描电镜 (FESEM: LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany) 分析粉末的形貌、粒径尺寸. 在维氏硬度计上测试材料的硬度, 设备为沃伯特测量仪器(上海)有限公司生产的 430VSD 型硬度仪. 块体陶瓷材料在室温下的抗弯强度和断裂韧性测试在美国 Instron 公司生产的 Instron 5569 型电子万能材料试验机上进行.

2 结果与讨论

2.1 粉体表征

为了考察产物粉末高温下的稳定性, 首先在氩气气氛下对样品进行了不同温度的热处理. 其 XRD 衍射结果如图 1 所示. 合成出来的样品为非晶态, 经过 1 100 °C 处理后样品开始晶化, 出现 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的晶体峰, 随着温度的升高, 其晶化峰不断变得尖锐. 热处理温度达到 1 300 °C 时, 非晶态的馒头峰消失. 晶化结果显示, 产物粉末为纯的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 不含有其他杂质.

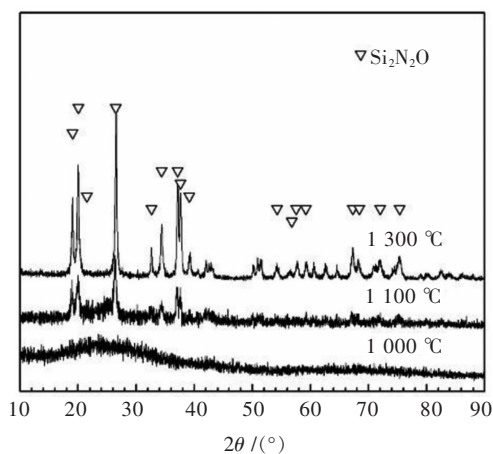


图 1 产物粉末经不同温度处理后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD of synthesized powders treated at different temperature

经 1 000 °C 热处理后样品的微观形貌如图 2 所示, 合成样品颗粒由大量小颗粒团聚在一起组成, 形成形状不规则的团聚态. 对粉末进行 EDS 能谱分析, 发现其成分为 Si、O、N 3 种元素, 比例为 2:2:1, 与 XRD 的测试结果一致. 采用 TEM 对其形貌结构进行了进一步分析, 结果如图 3 所示, 合成的粉末为颗粒状, 其直径约为 20 nm, 其高分辨透射电镜照片图 3(b) 显示, 粉末中不存在晶格条纹, 粉末为非晶态.

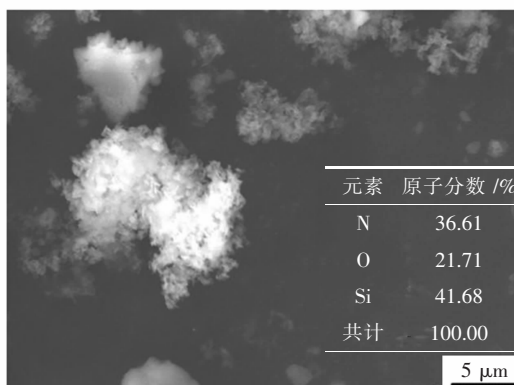


图 2 产物粉末经 1 000 °C 处理后的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of synthesized powders treated at 1 000 °C

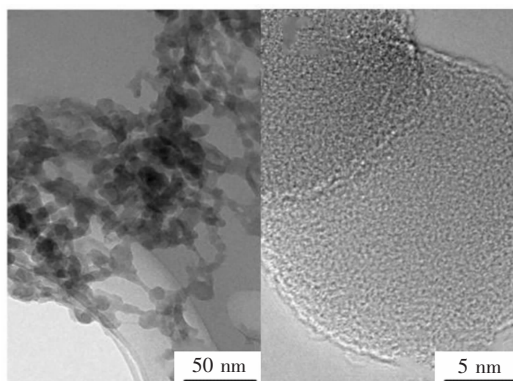


图 3 产物粉末经 1 000 °C 处理后的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of synthesized powders treated at 1 000 °C

2.2 烧结块体性能测试与表征

采用放电等离子体烧结 (SPS) 的方式对合成的样品进行了不同温度的烧结, 图 4 所示为合成粉末在 1 600 °C SPS 烧结过程中烧结样品收缩、烧结温度随烧结时间变化的关系. 由于合成的纳米粉末颗粒细小, 所以烧结过程中样品收缩较大. SPS 烧结选取内径为 20 mm 的石墨模具, 烧结过程中, 试样与模具之间用碳纸隔开, 以防止黏连, 保护模具.

SPS 烧结过程在真空条件下进行, 升温速率为 50~100 °C/min, 模具轴向压强为 50 MPa, 采用两步加压的方式, 烧结前施加 20 MPa 压强, 升温到 1 000 °C 以后压强增大至目标值. 在最高温度保温时间为 5 min. 保温结束后, 自然冷却至室温, 将得到的烧结块体取出. 由于烧结使用的是石墨模具, 在高温下必然有碳渗入烧结体表面, 需要预先处理除去试样表面的渗碳层. 烧结前样品厚度约为 20 mm, 随着烧结的进行不断收缩. 位移曲线显示, 样品在 1 000 °C 之前基本没有收缩, 1 000 °C 时开始把烧结压强增大至目标值 50 MPa, 当温度增加到 1 100 °C 左右时, 样品开始

出现较大的收缩,此时烧结体的致密化过程开始进行.到 1 400 °C 时其收缩开始变得缓慢,此时已经进入到了烧结后期.温度升高到 1 500 °C 以后,烧结体基本不再收缩,此时样品已经完成了其致密化过程.

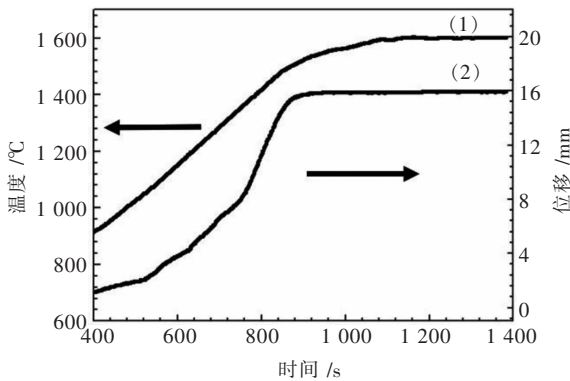


图 4 SPS 烧结过程中(1)温度和(2)样品收缩随时间的变化关系

Fig. 4 Variation of (1) temperature and (2) shrinkage as function of time during SPS sintering process

不同温度烧结的样品的密度如图 5 所示,测试方法采用阿基米德排水法.经过 1 300 °C 烧结的样品的密度仅有 2.11 g/cm³,其致密度为 75.3 %,1 400 °C 烧结的样品致密度上升到 92.2 %,当烧结温度增加到 1 500 °C 后,陶瓷块体的密度增加到 2.78 g/cm³,致密度为 92.2 %,已经接近其理论密度.继续增加烧结温度只会让样品的致密度基本不再增加.

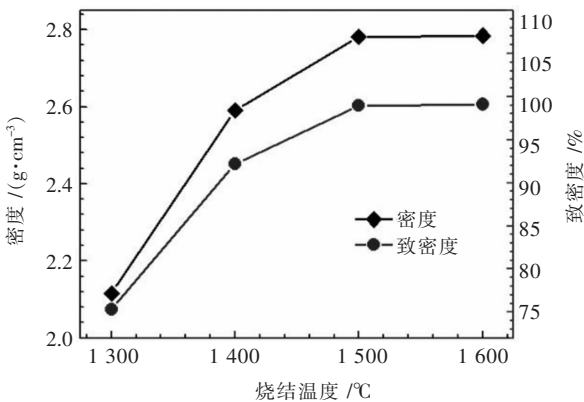
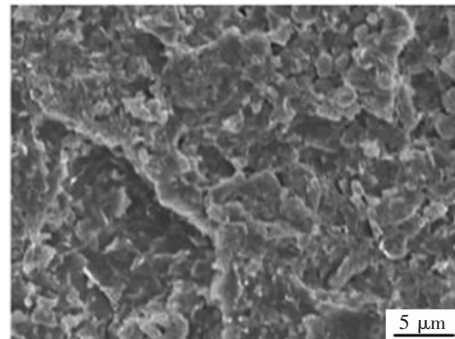


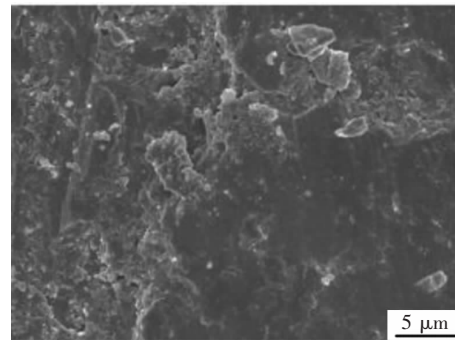
图 5 样品的密度和致密度随烧结温度的变化

Fig. 5 Density and relative density of samples as function of sintering temperature

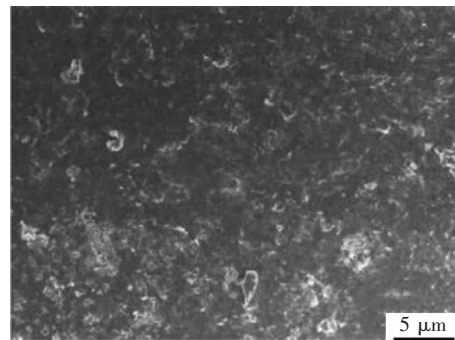
图 6 所示为不同温度烧结后样品的剖面 SEM 照片.结果显示,经过 1 300 °C 烧结的样品的结构松散,存在大量的孔隙,而经过 1 400 °C 烧结的样品其孔隙已经大幅减少,但仍大量存在于样品之中,当烧结温度增加到 1 500 °C 后,已经基本看不到剖面中的孔隙存在,此时烧结块体已经接近完全致密.继续增加烧



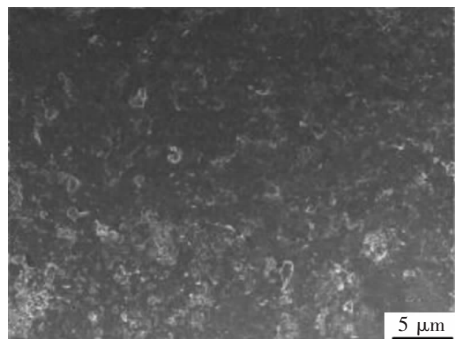
(a) 1 300 °C



(b) 1 400 °C



(c) 1 500 °C



(d) 1 600 °C

图 6 不同温度下 SPS 烧结试样断面的 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of samples sintered by SPS at various temperatures

结温度没有发现烧结体形貌有显著变化.致密 Si₂N₂O 陶瓷制备过程中,其难点在于:①作为共价键化合物,Si₂N₂O 具有很高的键能,其原子在高温下的扩散系数非常低,当烧结温度过低时,很难完成致密

烧结;②烧结温度过高时, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 会发生分解反应,释放 N_2 和 SiO 气体,无法得到致密的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷块体.提高烧结粉体的比表面积能有效增强粉体的可烧性,同时,非晶态本身所具有的更高的化学能也进一步推动了烧结过程的进行.

实验进一步研究了不同温度烧结 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷的维氏硬度^[26],实验采用以相对量面夹角为 136° 的金刚石正四棱锥形压头,在一定的负荷 P 作用下,压入试样表面,加载一定时间后,卸除载荷,则在试样表面上压出一个正方形压痕,在显微镜下测量压痕两对角线的长度,算出平均值,并计算材料的维氏硬度值.实验中,施加载荷5 kg,加载时间10 s.测试结果如图7所示,其硬度在 1500°C 时达到了19.6 GPa,而继续升高烧结温度其硬度仅有少量增加, 1600°C 烧结体的硬度为19.5 GPa.不同温度烧结试样的材料的抗弯强度与断裂韧性如图7所示,测试方法采用三点弯曲试验^[26],陶瓷经切割、研磨、抛光、倒角、清洗后制作成尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的试验样品,跨距为16 mm,电阻应变片粘贴在样品长度方向上的正中间.在试验过程中,压头的移动速率为 $0.5\text{ mm}/\text{min}$.样品的断裂韧性采用单边缺口梁试验进行测试,陶瓷制作成尺寸为 $2\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 的试验样品,跨距为16 mm.在试验过程中,压头的移动速率为 $0.05\text{ mm}/\text{min}$,记录样品能够承受的最大载荷,试验完毕后,测量样品的缺口深度.测试结果显示,烧结试样的强度和断裂韧性均随着烧结温度的提高而提高,到 1500°C 时已经基本达到最大,此时其三点弯曲强度和断裂韧性分别为 440 MPa 和 $4.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.在选择和设计高性能陶瓷材料时,有2个最基本的原则:首先要避免裂纹的成核,其次要避免灾难性的裂纹扩展.陶瓷体中的第二相和缺陷均会对陶瓷的力学性能造成裂纹的成

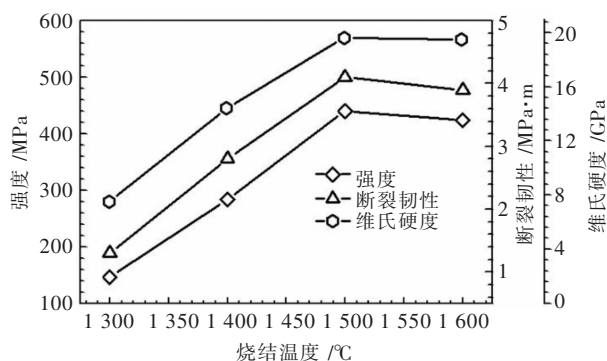


图7 样品的维氏硬度、强度和断裂韧性随烧结温度的变化

Fig. 7 Vickers hardness (HV), flexural strength and fracture toughness of samples as function of sintering temperature

核和灾难性的裂纹扩展,造成材料力学性能的大幅度的下降,实验采用纳米非晶粉体作为烧结原料,在不添加烧结助剂的情况下制备出致密的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷块体,材料成分、结构、热膨胀系数等相同,避免了因第二相造成的力学性能下降.

为了考察烧结样品的抗氧化性,对烧结致密的块体进行了长时间的氧化实验,氧化温度为 1600°C ,氧化过程在空气气氛下进行.氧化块体采用直径10 mm,厚度为2 mm的圆柱形块体.结果如图8所示. $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷块体的高温氧化反应过程为扩散控制, 1500°C 烧结的样品和 1600°C 烧结的样品其抗氧化性基本相同,原因是二者均已烧结致密,其氧化控速步骤均为O原子在氧化膜中的扩散,而 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷可以在 1500°C 下烧结致密,块体基本不存在孔隙,O原子的扩散只能通过表面氧化膜进行.与 Si_3N_4 (5.9%)相比, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷氧化增重在1.1%左右,有大幅度提升.由于在烧结过程中没有添加烧结助剂,陶瓷块体在氧化过程中形成的氧化膜成分为纯的 SiO_2 ,而在常规烧结过程中,会加入少量 MgO 和 Al_2O_3 作为烧结助剂,使其氧化层变为熔点较低的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$,从而加快氧原子在氧化层中的扩散,降低陶瓷块体的抗氧化性.所以相对常规 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷块体,实验制备的不加烧结助剂的 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 陶瓷块体具有更强的高温抗氧化性^[27].

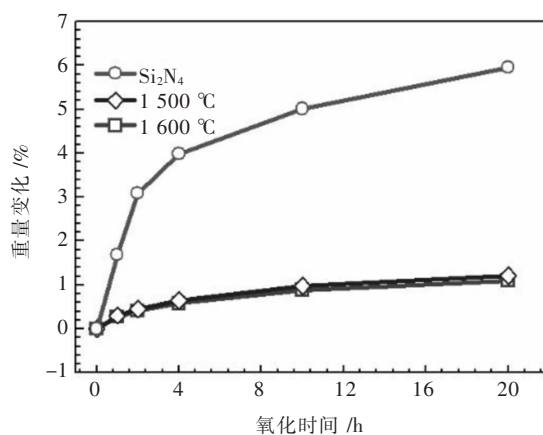


图8 不同温度烧结样品在 1600°C 空气下氧化后重量变化随氧化时间关系

Fig. 8 Mass change of samples sintered at different temperature after oxidation under air atmosphere at 1600°C as function of oxidation time

3 结论

通过低温还原成功制备了 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 纳米非晶粉体,该粉体不含杂质,为球形颗粒状,直径大约在20 nm左

右,在 1 100 °C 时会转化为晶体相.非晶粉体能够在 1 500 °C 下完成致密烧结,烧结过程中不添加任何烧结助剂,致密度可达 99 %. 1 500 °C 下烧结制备的致密块体具有良好的力学性能和抗氧化性,其维氏硬度、强度和断裂韧性分别达到了 19.6 GPa,440 MPa 和 4.1 MPa·m^{1/2}. 样品在 1 600 °C 经过 20 h 长时间氧化后,其氧化增重仅有 1.1 %.

参考文献:

- [1] WANG E, CHEN J, HU X, et al. New perspectives on the gas - solid reaction of α -Si₃N₄ powder in wet air at high temperature[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(8):2699-2705.
- [2] SEIFERT M, MOTZ G. Synthesis and high-temperature oxidation of a polymer-derived Mo-SiN based ceramic composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(15):3601-3606.
- [3] 段生朝, 麻建军, 郭汉杰, 等. 硅粉直接氮化反应热力学分析及动力学机理研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(4):14-21.
- [4] 章杨荣, 陈颖, 熊伟. AlCrN/硅系陶瓷在大气、海水环境下的摩擦学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(1):99-104.
- [5] WAN P, TIAN Z, LUO Y, et al. Accurate exploration of the intrinsic lattice thermal conductivity of Si₂N₂O by combined theoretical and experimental investigations[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2016, 99(3):988-995.
- [6] LIN S, YE F, DING J, et al. Effects of pore diameters on phase, oxidation resistance, and thermal shock resistance of the porous Si₂N₂O ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2017, 5(1):62-69.
- [7] RUBIN A E. Sinoite (Si₂N₂O): Crystallization from EL chondrite impact melts[J]. American Mineralogist, 2015, 82(9/10):1001-1006.
- [8] MIYAZAKI H, OKADA K, JINNO K, et al. Fabrication of radiative cooling devices using Si₂N₂O nano-particles[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2016, 124(11):1185-1187.
- [9] 张勤俭, 赵路明, 刘敏之, 等. 刀具涂层技术的研究现状和发展趋势[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(2):20-25.
- [10] DONG X, LIU J, DU H, et al. Microstructure characterization of in situ synthesized porous Si₂N₂O ceramics using spodumene additive[J]. Ceramics International, 2013, 39(4):4657-4662.
- [11] 张贺佳, 陈礼清, 王文广, 等. 超细晶 WC-10Co 硬质合金制备的主要影响因素[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(6):47-52.
- [12] TONG Q, ZHOU Y, ZHANG J, et al. Preparation and properties of machinable Si₂N₂O /BN composites[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2008, 5(3):295-304.
- [13] XIE R J, MITOMO M, XU F F, et al. Microstructure and mechanical properties of superplastically deformed silicon nitride-silicon oxynitride in situ composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(6):963-971.
- [14] RADWAN M, KASHIWAGI T, MIYAMOTO Y. New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(13):2337-2341.
- [15] EMOTO H, MITOMO M, WANG C M, et al. Fabrication of silicon nitride - silicon oxynitride in-situ composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1998, 18(5):527-533.
- [16] HUANG Z K, GREIL P, PETZOW G. Formation of silicon oxynitride from Si₃N₄ and SiO₂ in the presence of Al₂O₃ [J]. Ceramics International, 1984, 10(1):14-17.
- [17] OHASHI M, TABATA H, KANZAKI S. High -temperature flexural strength of hot-pressed silicon oxynitride ceramics[J]. Journal of Materials Science Letters, 1988, 7(4):339-340.
- [18] LARKER R. Reaction sintering and properties of silicon oxynitride densified by hot isostatic Pressing[J]. Cheminform, 1992, 23(14):62-66.
- [19] YANG M, WANG Q, LV M, et al. Synthesis and sintering of silicon nitride nano-powders via sodium reduction in liquid ammonia[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(8):1899-1904.
- [20] YUAN B, YANG M, ZHU H. Titanium nitride nanopowders produced via sodium reduction in liquid ammonia[J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(2):448-451.
- [21] ZHU H, SADOWAY D R. Synthesis of nanoscale particles of Ta and Nb3Al by homogeneous reduction in liquid ammonia [J]. Journal of Materials Research, 2001, 16(9):2544-2549.
- [22] DEGENHARDT U, STEGNER F, LIEBSCHER C, et al. Sintered silicon nitride/nano-silicon carbide materials based on preceramic polymers and ceramic powder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(9):1893-1899.
- [23] GHADERI M, RAZAVI R S, LOGHMAN-ESTARKI M R, et al. Spark plasma sintering of transparent Y₂O₃ ceramic using hydrothermal synthesized nanopowders[J]. Ceramics International, 2016, 42(13):14403-14410.
- [24] MILLOT N, GALLET S L, AYMES D, et al. Spark plasma sintering of cobalt ferrite nanopowders prepared by coprecipitation and hydrothermal synthesis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3):921-926.
- [25] 朱诗秀. 纳米钨粉生产工艺研究[J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(3):36-39.
- [26] EVANS A G. Fracture mechanics of ceramics[M]. Springer: Plenum Press, 1978.
- [27] CLARKE D R, LANGE F F. Oxidation of Si₃N₄ alloys: Relation to phase equilibria in the system Si₃N₄ - SiO₂ - MgO[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1980, 63(9/10):586-593.