

## 稀土氧化物对常压烧结氮化硅陶瓷性能的影响

段于森<sup>1,2</sup>, 张景贤<sup>1</sup>, 李晓光<sup>1</sup>, 黄鸣鸣<sup>1,2</sup>,  
施 鹰<sup>2</sup>, 谢建军<sup>2</sup>, 江东亮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要:** 高导热氮化硅陶瓷是大功率电力电子器件散热的关键候选材料。研究采用稀土氧化物( $\text{Re}_2\text{O}_3$ )和氧化钛( $\text{TiO}_2$ )烧结助剂体系, 通过低温常压烧结方法来制备氮化硅陶瓷, 以有效降低成本, 满足实际应用的需求。系统研究了烧结助剂种类及含量对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的致密化行为、热导率、显微结构以及力学性能的影响。研究发现随着稀土离子半径的增大, 材料的致密度和热导率均呈现下降趋势, 添加  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  后样品最高密度仅为  $3.14 \text{ g/cm}^3$ 。但是当  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  烧结助剂含量为 8wt% 时, 样品断裂韧性可达  $5.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。当添加  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  且烧结助剂含量为 12wt% 时, 材料的密度可达  $3.28 \text{ g/cm}^3$ , 但是大量存在的第二相导致热导率仅为  $42.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。研究发现该材料具有良好的断裂韧性。经  $1600^\circ\text{C}$  退火 8 h 后,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  烧结助剂样品的热导率达到  $51.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , 基本满足一些功率电路基板材料的实际应用需求。

**关 键 词:** 稀土氧化物; 氮化硅; 热导率; 常压烧结

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Rare Earth Oxides on Properties of Pressureless Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4$ Ceramics

DUAN Yu-Sen<sup>1,2</sup>, ZHANG Jing-Xian<sup>1</sup>, LI Xiao-Guang<sup>1</sup>, HUANG Ming-Ming<sup>1,2</sup>,  
SHI Ying<sup>2</sup>, XIE Jian-Jun<sup>2</sup>, JIANG Dong-Liang<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** High thermal conductivity  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic is a prospective substrate material for high-power electronic devices. In this paper, pressureless and liquid-phase sintering was proposed using  $\text{Re}_2\text{O}_3$  ( $\text{Re}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) -  $\text{TiO}_2$  as sintering additives to effectively reduce the cost for applications. Effect of the additive type and content on microstructure, mechanical properties and thermal conductivity of the ceramic were investigated. Results showed that the relative density, thermal conductivity and grain size of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  decrease gradually with the increase of Re ionic ( $\text{Re}^{3+}$ ) radius. With addition of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , the highest density can only reach  $3.14 \text{ g/cm}^3$ , while the fracture toughness about  $5.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  can be obtained when 8wt%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  is used. With 12wt%  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  as sintering aid,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics show high density of  $3.28 \text{ g/cm}^3$  as well as high fracture toughness, while the thermal conductivity is only  $42 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  due to the presence of large amount of second phase. Thermal conductivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reaches  $51.8 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  with the addition of 8wt%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ , which can meet the requirement for substrate materials for power electronic device.

**Key words:** rare earth oxide; silicon nitride; thermal conductivity; pressureless sintering

收稿日期: 2017-01-24; 收到修改稿日期: 2017-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(51572277); 科技部重点研发计划(2016YFB0700300)

National Natural Science Foundation of China (51572277); Ministry of Science and Technology of China (2016YFB0700300)

作者简介: 段于森(1992-), 男, 硕士研究生. E-mail: duanyusen@shu.edu.cn

通讯作者: 张景贤, 研究员. E-mail: jxzhang@mail.sic.ac.cn

氮化硅陶瓷具有优异的力学性能以及良好的抗热震性能,被广泛应用于结构陶瓷领域<sup>[1-2]</sup>。1995 年 Haggerty 和 Lightfoot 等<sup>[3-4]</sup>发现氮化硅陶瓷的理论热导率可达到 320 W/(m·K),这引起了广泛关注。目前氮化硅陶瓷热导率最高可达 177 W/(m·K),由 Zhou 等<sup>[5]</sup>采用反应重烧结技术(SRBSN)并以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 作为烧结助剂制备得到,同时该材料具有高韧性和强度,能够取代 AlN 陶瓷材料作为新一代基板材料。

另外,研究发现添加稀土氧化物结合氧化镁作为烧结助剂,采用气压烧结技术能够制备出高性能、致密氮化硅陶瓷材料<sup>[6-7]</sup>。但是该技术通常需要在高温和高氮压条件下长时间烧结,生产成本极高,而且长时间保温会使材料的力学性能下降,也无法满足苛刻环境的应用需求。因此,人们利用氮化硅陶瓷优异的力学性能,通过降低材料的厚度,来降低整体热阻,从而降低对氮化硅热导率的严苛要求。这样就使得采用常压烧结技术制备氮化硅陶瓷材料成为可能。Lee 等<sup>[8-9]</sup>通过合成 LiYO<sub>2</sub> 作为烧结助剂,在 1600℃保温 8 h 得到致密的氮化硅陶瓷材料,但是热导率仅为 26~38 W/(m·K)。Yang 等<sup>[10-11]</sup>通过引入 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 在 1800℃烧结后,获得抗弯强度为 948 MPa 的氮化硅陶瓷样品。Kondo 等<sup>[12]</sup>通过采用 β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体作为原料,引入氧化钇和镁铝尖晶石,1600℃保温 8 h 后得到抗弯强度为 553 MPa 的致密氮化硅陶瓷。近期,Guo 等<sup>[13]</sup>通过引入三元烧结助剂(ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO),结合反应烧结和常压烧结技术制备出热导率为 66 W/(m·K)的氮化硅陶瓷。但是,上述研究存在诸多问题:首先,采用 LiYO<sub>2</sub> 以及氧化钇和镁铝尖晶石助剂在 1600℃烧结后样品热导率很低;其次,采用 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 体系以及 ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 体系烧结样品的烧结温度通常较高,氮化硅分解较严重。目前采用低温快速烧结同时获得良好力学性能和较高热导率的氮化硅陶瓷的研究很少。

Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 体系具有较低的低共熔点(均为 1600℃左右),可以实现低温快速烧结,同时可以用来研究离子半径对于材料热导率和力学性能的影响。本工作采用 Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 体系的相图确定两相烧结助剂的比例,通过常压烧结技术制备出氮化硅陶瓷材料。并系统研究了复合烧结助剂种类和含量对氮化硅陶瓷力学性能和热导率的影响,为进一步研究并提高常压烧结氮化硅陶瓷的性能奠定了基础。

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验选用平均粒径为 0.5 μm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉体

(SN-E10, α>95wt%, UBE Industries Ltd, Yamaguchi, Japan)作为原料,稀土氧化物 Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Re=Sm, Lu, Er)和氧化钛(TiO<sub>2</sub>)作为烧结助剂,PVB 作为粘结剂,其中烧结助剂质量比如表 1 所列,该比例对应的复合烧结助剂具有相近的低共熔点。为了研究烧结助剂含量对热导率的影响,复合烧结助剂的添加量分别为 4wt%、6wt%、8wt%、10wt%、12wt%,对应样品分别记为 RT-1、RT-2、RT-3、RT-4、RT-5(R=L、S、E)。将上述粉体按照比例加入到适量无水乙醇中,行星式球磨 4 h。球磨的粉料在旋转蒸发仪中干燥后取出粉碎和研磨,过 149 μm 筛,然后经过 30 MPa 干压,200 Mpa 冷等静压成型,成型样品经 900℃脱粘后,再在高温烧结炉中经 1700℃保温 2 h 烧结。

### 1.2 性能表征

采用阿基米德排水法测定烧结后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷样品的密度。采用维氏硬度计(Willson-wolpert 2100B Instron, USA)测试材料硬度,并结合压痕法测试材料的断裂韧性,其中载荷和保压时间分别为 10 kg 和 10 s。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2250V, Rigaku, Hitachi, Japan)对烧结体进行物相分析,采用 FEI 场发射扫描电子显微镜(Magellan 400, USA)观察烧结体抛光面的组织形貌。采用激光脉冲仪器(LFA427 Nanoflash, NETZSCH Instruments Co. Ltd., Selb, Germany)测量样品的热扩散系数 α; 差示扫描量热法(DSC; Perkin Elmer DSC-2C, USA)测量样品的比热(C<sub>p</sub>)。最后,利用以下公式来计算样品的热导率 κ:

$$\kappa = \alpha \rho C_p$$

其中 ρ 为样品密度,样品尺寸为 φ10 mm×2 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 密度分析

添加不同 Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Re=Sm, Er, Lu)-TiO<sub>2</sub> 复合烧结助剂的样品在 1700℃保温 2 h 烧结得到样品的密度曲线如图 1 所示。随着烧结助剂含量的增加,材料的密度逐渐增大。这主要由于常压烧结需要足够的液相促进溶解-淀析过程的发生<sup>[14]</sup>,并通过晶型转变以及晶粒的进一步生长促进材料的烧结和致密化。

当烧结助剂含量大于 8wt%时,材料的密度随稀土离子半径的减小而增大,其中稀土氧化物的详细数据如表 2 所列。该现象与 Wang 等<sup>[15-18]</sup>的研究结

表 1 烧结助剂中稀土氧化物和氧化钛质量比

Table 1 The mass ratio of Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to TiO<sub>2</sub>

	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> (ST)	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> (ET)	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TiO <sub>2</sub> (LT)
Mass ratio	2:1	1:1	1:1

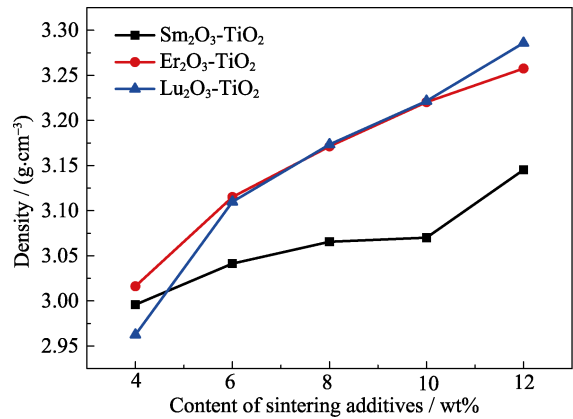


图 1  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷密度随烧结助剂种类和含量的变化  
Fig. 1 Variation of density of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with different type and content of sintering additives

表 2 稀土离子半径、电负性及熔点  
Table 2 Ion radius, electronegativity and melting point of rare earth elements

Element	Sm	Er	Lu
Atomic number	62	68	71
$\text{Re}^{3+}$ radius/pm	95.8	89.0	86.1
Electronegativity	1.17	1.24	1.27
$T_{\text{M}}$ of $\text{Re}_2\text{O}_3/^{\circ}\text{C}$	2262	2387	2510

果一致。由于元素对应的离子半径随着原子序数的增加而减小, 其电负性逐渐增大, 因此半径较小的稀土离子能够更容易吸附在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒表面, 从而降低界面能, 促进烧结; 相反, 半径较大的稀土离子吸附能力相对较弱, 因此材料的致密度相对较低。

2.2 相组成分析

图 2(a)为 X 射线衍射图谱, 由图中可以看出, 材料的主相是  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 且均有 TiN 相生成, 该相是由引入的部分  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应生成, 反应在还原气氛中也可以与氮气反应生成, 反应方程如式(1)和式(2)所示<sup>[19]</sup>。其中 TiN 相因具有良好的力学性能而被广泛研究。

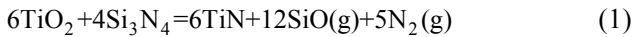


图 2(b)是以 ST 作为烧结助剂  $\text{Si}_3\text{N}_4$  样品的 XRD 图谱, 可以看出随着烧结助剂含量的增加, 第二相 TiN(200)晶面的衍射峰逐渐增强。通过对 XRD 衍射峰进行全峰拟合, 计算得到  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和 TiN 两相质量比(如表 3 所示)亦说明该问题, 其中 ST-1 样品的 XRD 图谱 TiN 相峰强太弱, 无法对数据进行拟合计算。

2.3 热导率分析

图 3 给出了氮化硅陶瓷材料的热导率数据, 由于 TiN 相的含量随着烧结助剂含量的增加而增加, 因此热导率呈现整体下降趋势。由于大量的第二相

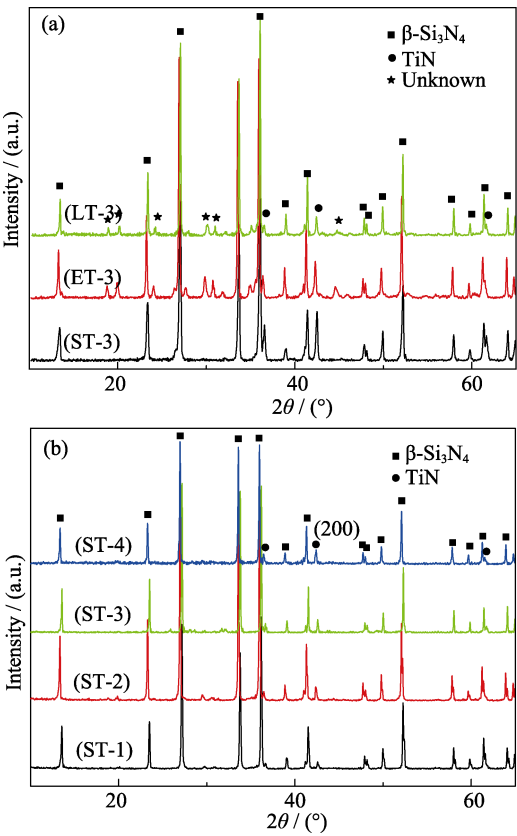


图 2 添加不同烧结助剂  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的 XRD 图谱(烧结助剂含量均为 8wt%)(a)和不同含量 ST 样品的 XRD 图谱(b)  
Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with different sintering additives type (the sintering additives content was 8wt%)(a) and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with different sintering additive contents (the sintering additive was  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ )(b)

表 3  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和 TiN 两相质量比  
Table 3 Mass ratio of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  to TiN

	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4
$W_{\beta\text{-Si}_3\text{N}_4}/W_{\text{TiN}}$	—	57.8	40.6	30.2

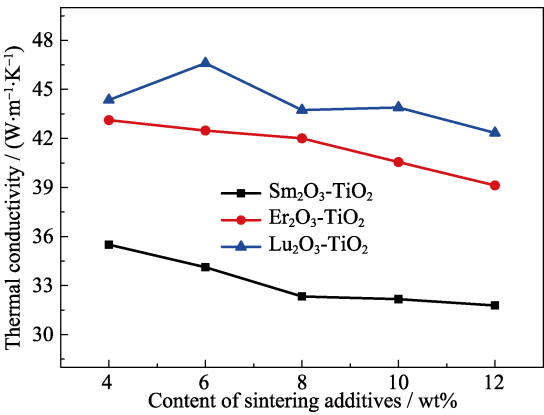


图 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率随烧结助剂种类和含量的变化  
Fig. 3 Variation of thermal conductivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic with different sintering additives type and content

以缺陷的形式存在于陶瓷内部,明显降低了声子平均自由程,因此导致材料热导率下降。从图 3 可以看出,材料的热导率与稀土离子半径成反比,其中 LT-2 样品的热导率可达  $46.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,这一方面是由于  $\text{Lu}^{3+}$  具有较小的离子半径,更有助于材料的烧结以及晶粒的长大;另一方面随着烧结助剂含量的增加,材料的致密度不断提高,但是烧结助剂生成的第二相多以连续相存在,与封闭气孔相比,前者对声子自由运动的阻碍则更为明显,不利于热导率的提高。另外,需要注意的是过少的烧结助剂也会造成连通孔的存在,如 LT-1 样品的致密度非常低,如图 1 所示。

## 2.4 显微结构分析

烧结助剂含量较高会造成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率下降,无法满足应用需求,且含 ST 烧结助剂的样品致密度相对较低。因此实验观察烧结助剂含量较低的 LT-3 和 ET-3 样品的显微结构。含有不同烧结助剂的样品均存在封闭气孔,如图 4 所示,这可能是造成材料热导率不高的一个因素。对比图 4(a)和 4(b),可以看出两种材料的晶粒尺寸相差不大,且均有连续的第二相分布在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒之间,从而造成两者热导率相近,这可能是造成材料热导率没有达到目标要求的另一个因素。因此进一步降低材料的闭气孔含量以及第二相含量是提高材料热导率的主要途径。

## 2.5 力学性能分析

对 LT-3、ET-3 和 ST-3 三组样品进行力学性能测试,结果如表 4 所示,材料的维氏硬度均相对较低,但是其良好的断裂韧性仍值得关注,尤其是 ST-3 材料具有较低的密度和热导率,其断裂韧性相对优异,这可能是由于采用压痕法测试时,材料中部分气孔阻止了裂纹的扩展,吸收了一部分尖端应力,使得裂纹长度相对较短,从而导致材料具有较高的断裂韧性。

另外将样品置于  $1600^\circ\text{C}$  高温炉内退火 8 h 后,测得材料的热导率如表 4 所示。可以看出材料的导热性能均有所提高。其中样品 ET-3 热导率可提高至  $51.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,而样品 LT-3 的热导率变化不大,这可能是因为退火后 ET-3 样品的晶粒尺寸变化程度大于前者造成的,具体影响机理需要进一步研究。

## 3 结论

1)通过引入氧化钛和不同离子半径的稀土氧化物作为烧结助剂,在  $1700^\circ\text{C}$  常压烧结可以制备出致密的氮化硅陶瓷。

2)研究表明,随着稀土离子半径的增大,材料的致密度和热导率相应降低,其中 LT-2 样品具有最高热导率,达到  $46.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

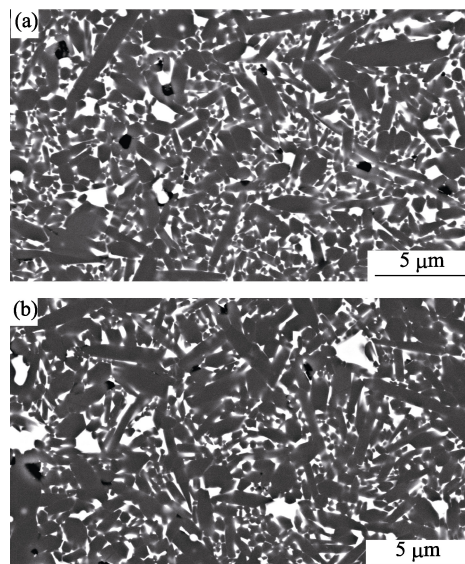


图 4 不同烧结助剂得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷(a)LT-3 和(b) ET-3 显微结构图

Fig. 4 Microstructures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic (a)LT-3 and (b)ET-3 with different sintering additives

表 4 不同烧结助剂制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的力学性能以及热处理后热导率的变化

Table 4 Mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic with different sintering additives and the corresponding thermal conductivity value after annealing at  $1600^\circ\text{C}$  for 8 h

Sample	Fracture toughness/ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Hardness/ GPa	Thermal conductivity after annealing/ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
LT-3	5.29	10.8	45.3
ET-3	5.46	12.2	51.8
ST-3	5.76	11.7	40.8

3)通过引入氧化钛和稀土氧化物作为烧结助剂后,材料均显示出良好的断裂韧性,其中 ST-3 样品存在少量气孔,使得断裂韧性达到  $5.76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

4)对材料进行退火处理后,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒进一步长大,热导率均有所提高,其中 ET-3 样品热导率可达  $51.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,说明退火工艺有利于氮化硅陶瓷热导率的提高。

总体而言,采用稀土氧化物和氧化钛作为烧结助剂能够有效地降低陶瓷材料的烧结温度,制备出断裂韧性高的氮化硅陶瓷材料,有望作为陶瓷基板材料在部分电力电子器件方面获得应用。

## 参考文献:

- [1] YOU ZHOU, HIDEKI HYUGA, DAI KUSANO, *et al.* Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of Asian Ceramic Society*, 2015, **3**(3): 221–229.
- [2] XU PENG, YANG JIAN, QIU TAI, *et al.* Research progress of  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ceramics with high thermal conductivity. *Bulletin of the*

- Chinese Ceramic Society*, 2010, **29(2)**: 384–389.
- [3] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics through improved processing. *Ceramic Engineering & Science Proceedings*, 1995: 475–487.
- [4] KIYOSHI HIRAO, YOU ZHOU, HIDEKI HYUGA, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2001, **26(6)**: 451–455.
- [5] ZHOU YOU, HYUGA HIDEKI, KUSANO DAI, *et al.* A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2011, **23(39)**: 4563–4567.
- [6] ZHU XIN-WEN, SAKKA YOSHIO. Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2008, **9(3)**: 033001.
- [7] MIKITO KITAYAMA, KIYOSHI HIRAO, KOJI WATARI, *et al.* Thermal conductivity of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-III, effect of rare-earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(2)**: 353–358.
- [8] LEE SEA-HOON. Densification, mass loss, and mechanical properties of low-temperature pressureless-sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with LiYO<sub>2</sub> additive: the effects of additive content and annealing. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2010, **6(7)**: 881–888.
- [9] MATOVIC B, RIXECKER G, GOLCZEWSKI J, *et al.* Thermal conductivity of pressureless sintered silicon nitride materials with LiYO<sub>2</sub> additive. *Science of Sintering*, 2004, **36**: 3–9.
- [10] YANG HAI-TAO, GAO LING, YUAN RUN-ZHAN. Effect of MgO-CeO<sub>2</sub> on pressureless sintering of silicon nitride. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **69**: 281–283.
- [11] GAO LING, YANG HAI-TAO, YUAN RUN-ZHANG, *et al.* Sintering and microstructure of silicon nitride with magnesia and cerium additives. *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, **115**: 298–301.
- [12] NAOKI KONDO, MIKINORI HOTTA, TATSUKI OHJI. Low-cost silicon nitride from  $\beta$ -silicon nitride powder and by low-temperature sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, **12(2)**: 377–382.
- [13] GUO WEI-MING, WU LI-XIANG, MA TI, *et al.* Rapid fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36**: 3919–3924.
- [14] ZHU XIN-WEN, ZHOU YOU, HIRAO KIYOSHI, *et al.* Potential use of only Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in producing dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, **11(6)**: 1–12.
- [15] WANG ZH, BAI B, NING XS. Effect of rare earth additives on properties of silicon nitride ceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 2014, **133(3)**: 173–177.
- [16] MIKITO KITAYAMA, KIYOSHI HIRAO, SHUZO KANZAKI. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(8)**: 2612–2618.
- [17] ZHANG JIE, NING XIAO-SHAN, LUE XIN, *et al.* Effect of rare-earth additives on thermal conductivity, mechanical and electrical properties of silicon nitride ceramics. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37(1)**: 693–696.
- [18] LU XIN, NING XIAO-SHAN, XU WEI, *et al.* Effect of CeO<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, **34(24)**: 1112–1114.
- [19] WANG HUI-PING, ZHOU SHU-ZHU. Carbothermic reduction of TiO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> atmosphere-A study for direct compounding TiCN solid solution. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 1996(**127**): 25–29.