

中图分类号： TB321
文献标识码： A

文献编号： 1005-1198 (2016) 02-0094-13
DOI： 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.02.001



导电 Si_3N_4 基复相陶瓷研究进展

郭伟明，古尚贤，苏国康，李景曦，林华泰，伍尚华
广东工业大学 机电工程学院，广州 510006

摘要： Si_3N_4 陶瓷具有优异的力学性能和导热性能，然而其固有的高硬度和脆性极大地限制了其加工性能。通过添加导电相改善 Si_3N_4 陶瓷的导电性能可实现对 Si_3N_4 陶瓷的电火花加工。添加的导电相主要包括钛基化合物 (TiN、TiC、TiCN、TiB₂)、锆基化合物 (ZrB₂、ZrN) 和 MoSi₂ 等导电陶瓷以及碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维 (CNF)、石墨烯纳米片 (GNP) 等导电碳基纳米材料。本论文详细回顾了 Si_3N_4 基导电陶瓷的研究进展，并对今后 Si_3N_4 基导电陶瓷的发展趋势进行了展望。

关键词： Si_3N_4 基陶瓷；导电陶瓷；碳基纳米材料

Si_3N_4 陶瓷具有低密度、低热膨胀系数、高硬度、高耐磨、高强度、高导热、优异的抗热震和抗氧化性能等特性，是一种理想的结构陶瓷材料，广泛用于航空航天、机械工业、装甲等领域。此外，其优异的力学性能和高导热特性使其成为理想的散热材料，成功应用于大功率 LED 和 IGBT 散热基板等领域。

由于固有的高硬度和脆性， Si_3N_4 陶瓷传统加工采用金刚石工具进行磨削和切割，加工效率和加工精度低，加工成本高，可靠性差，难以加工形状复杂的零部件。通过在 Si_3N_4 陶瓷中引入导电相，可以使其具有良好的导电性能，实现电火花加工，进而改善 Si_3N_4 陶瓷的加工性能，尤其是复杂形状的加工能力。图 1 为由 Si_3N_4 -TiN 复相陶瓷制成的涡轮机叶片，其复杂的三维几何形状就是基于复相陶瓷的导电性、通过电火花铣削加工实现制备的^[1]。

自上世纪 80 年代起，国内外科研工作者开始在 Si_3N_4 基体中引入钛基化合物 (TiN、TiC、TiCN、TiB₂ 等)、锆基化合物 (ZrN、ZrC、ZrB₂ 等) 或 MoSi₂ 等导电陶瓷相作为第二相，制备 Si_3N_4 基导电陶瓷，实现电火花加工。大量研究表明，上述导电陶瓷相不仅能改善 Si_3N_4 陶瓷的导电性能，还能显著改善其力学性能。进入 21 世纪后，随着以碳纳米管 (Carbon Nanotubes, CNT)、碳纳米纤维 (Carbon Nanofibers, CNF)、石墨烯纳米片 (Graphene Nanoplates, GNP) 等为代表的一批高电导、高热导的高

收稿日期： 2016-01-19 收到修改稿日期： 2016-02-23

基金项目： 国家自然科学基金青年基金项目 (51402055)。

通讯作者： 郭伟明 (1982-)，男，山东临沂人，博士，副教授。E-mail: wmguo@gdut.edu.cn。

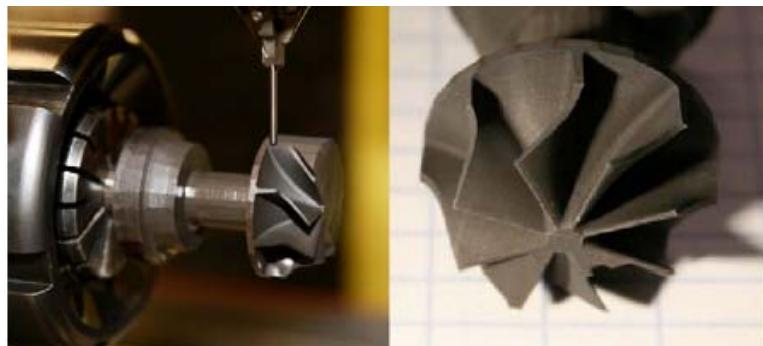


图 1 电火花铣削加工的 Si_3N_4 – TiN 复相陶瓷的涡轮机叶片^[1]
Figure 1 Gas turbine Si_3N_4 – TiN ceramics impeller by milling EDM^[1]

性能碳基纳米材料的开发,科研工作者陆续将碳基纳米材料作为导电相加入到 Si_3N_4 陶瓷中,改善其导电性能。与陶瓷导电相相比,由于碳基纳米材料的纳米尺度特征,可以在较低添加量下显著提升 Si_3N_4 陶瓷的电导率。

本论文从上述导电相材料角度出发,详细回顾 Si_3N_4 基导电陶瓷的研究进展。

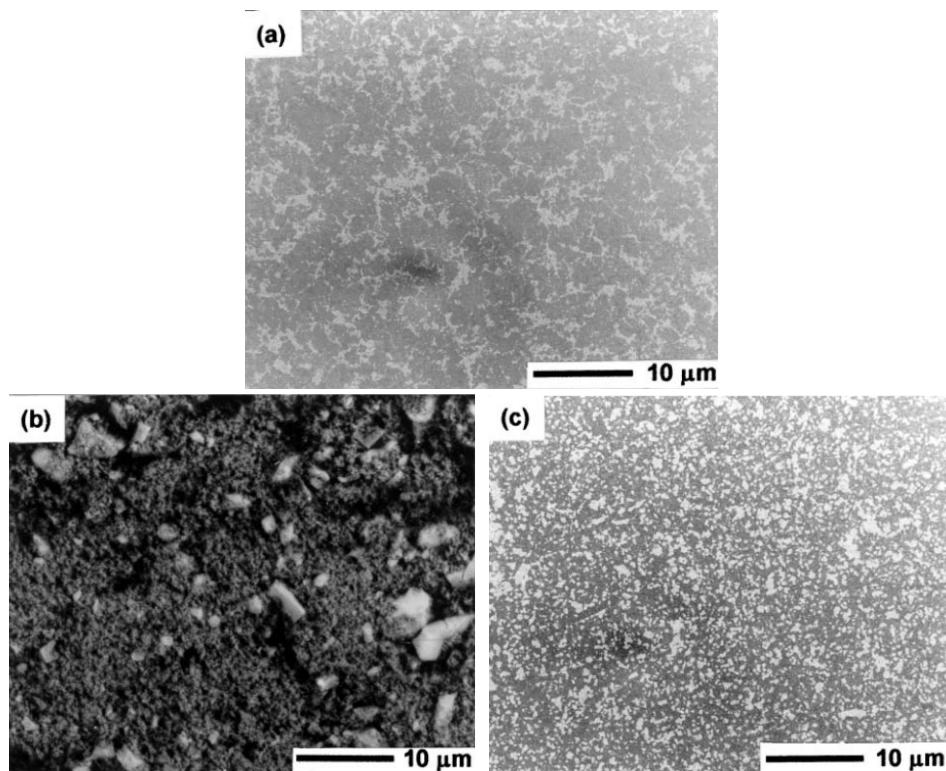
1 以钛基化合物为导电相的 Si_3N_4 基复相陶瓷

1.1 Si_3N_4 – TiN 复相陶瓷

TiN 具有高熔点、高硬度、高温化学稳定性及优良的导热性能和导电性能。 Si_3N_4 – TiN 是 Si_3N_4 基导电陶瓷中研究最为广泛和全面的体系,从制备、性能评价到电火花加工都得到了较为深入的研究^[1–18]。

Yasutomi 等^[2]以 Si 和 TiN 为原料,通过反应烧结获得了 Si_3N_4 – TiN 导电复相陶瓷。当 TiN 含量从 20 vol% 增加到 70 vol%, Si_3N_4 – TiN 的电阻率从 $22 \Omega\cdot\text{cm}$ 降低到 $2.6 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 。Ahmad 等^[3]以 70 wt% Si_3N_4 和 30 wt% Ti 为原料,通过 SPS 烧结,在较低温度 (1250°C) 下即获得了致密的 Si_3N_4 – TiN 复相陶瓷,电阻率仅为 $6.3 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 。以微米级 TiN 为导电相时,为了使 Si_3N_4 具有良好导电性能,引入的 TiN 体积分数通常需要在 30 vol% 以上。例如,Liu 等^[4]以 $3.5 \mu\text{m}$ 粒径的 TiN 为原料, TiN 体积分数需要高达 30 vol% 以上, Si_3N_4 – TiN 电阻率才降至 $6.8 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$,适合电火花加工; TiN 体积含量增加到 40 vol% 时,电阻率可以进一步降低到 $1.25 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$,使得 Si_3N_4 – TiN 复相陶瓷具有更好的电火花加工性能和良好的表面加工质量。

由于 TiN 易氧化,高含量的 TiN 虽然可以改善 Si_3N_4 的电火花加工性能,但同时也有可能降低 Si_3N_4 陶瓷的其它性能,例如抗氧化性能^[5,6]。因此,在保证良好导电性能的基础上需要尽可能降低 TiN 的含量。通过化学法原位引入纳米 TiO_2 ,随后通过高温 NH_3 氮化并结合高温烧结获得含纳米 TiN 均匀分布的 Si_3N_4 基导电陶瓷,可以降低 TiN 含量^[7–10]。Kawano 等^[7]以 TiCl_4 为原料,通过化学原位合成并结合高温 NH_3 氮化和 SPS 烧结,获得了表面包覆纳米 TiN 的 Si_3N_4 基导电陶瓷;借助于这一工艺,添加 25 vol% TiN 时即可以形成如图 2 (a) 所示的连续的 TiN 网络结构,电阻率降低至 $4 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 。而利用传统的机械混合,不管 TiN 是微米级还是纳米级,当 TiN 添加量为 25 vol% 时均不能形成连续网络结构,见图 2 (b) 和 (c)。Kawano 等^[8]还进一步发现,以 $\text{Ti(O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ 溶液为原料,可以进一步减少纳米 TiN 粒子的团聚,引入 17.5 vol% TiN 时电导率为 $\sim 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$,已适合电火花加工。

图 2 Si_3N_4 -TiN 复相导电陶瓷的显微结构:(a) 化学原位合成; (b) 微米 TiN 机械混合法; (c) 纳米 TiN 机械混合^[7]Figure 2 Microstructures of electroconductive Si_3N_4 -TiN ceramics: (a) in situ chemical synthesis; (b) mechanical mixture of micron-sized TiN; (c) mechanical mixture of nano-sized TiN)^[7]

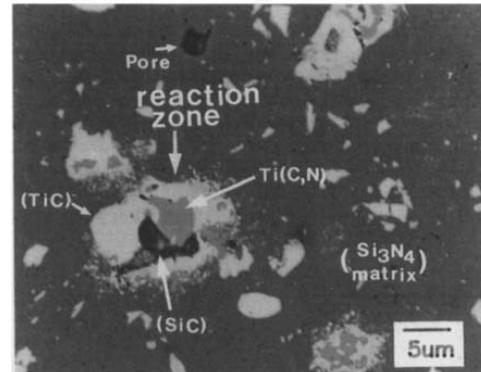
1.2 Si_3N_4 -TiC 复相陶瓷

TiC 具有高熔点、高电导率以及优异的高温力学性能(包括硬度和强度)。添加 TiC 作为第二相可以有效改善 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性和导电性能^[19-24]。然而, 在高温下 TiC 会与 Si_3N_4 发生高温化学反应。Huang 等^[19]研究了在氩气和氮气气氛下 1800°C 热压烧结 Si_3N_4 -TiC 复相陶瓷的高温化学反应。研究表明, 在氩气和氮气气氛下均可以观察到 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 和 SiC 相。这表明 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 中的氮主要来源于 Si_3N_4 的分解。因此, Si_3N_4 -TiC 复相陶瓷的高温化学反应主要为:



图 3 为在 1800°C 热压烧结 Si_3N_4 -TiC 复相陶瓷的显微结构。从图中可以看出, 经 1800°C 高温烧结后, 除了亮白色 TiC 相和灰黑色 Si_3N_4 基体相, 还可以观察到灰色 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 相和黑色 SiC 相, 进一步证实了反应 (1) 的进行。

Izhevskyi 等^[20]详细研究了氩气气氛不同温度下 Si_3N_4 -TiC 的化学反应。当热处理温度在 1500°C 时已经可以观察到明显的 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 和 SiC 相, 这表明反应 (1) 在 1500°C 即开始发生。随着温度的

图 3 热压烧结 Si_3N_4 -TiC 复相陶瓷的显微结构^[19]Figure 3 Microstructure of hot-pressed Si_3N_4 -TiC ceramics^[19]

提高, $TiC_{1-x}N_x$ 和 SiC 的含量逐渐增加, 当温度达到 1700°C 时 TiC 相已经完全消失。此外, 随着烧结温度的提高, 不仅反应 (1) 逐渐加快, 而且形成的 $TiC_{1-x}N_x$ 中的 x 数值也逐渐增大。例如, Si_3N_4-TiC 经 1700°C 热压烧结后, 形成的物相为 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 SiC^[21]; 当热压烧结温度增加到 1800°C 时, 形成的物相则为 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 和 SiC^[18]。

古尚贤等^[18]详细研究了 Si_3N_4-30 vol% TiC (STC1) 和 Si_3N_4-40 vol% TiC (SCT2) 的制备与导电性能。经 1800°C 热压烧结后, TiC 与 Si_3N_4 发生高温反应形成 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 和 SiC。高温化学反应的发生显著改变了复相陶瓷的组分, 形成的 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 含量与反应前的 TiC 含量接近, 而 Si_3N_4 含量显著降低, 并新形成 16 vol% ~ 20 vol% 的 SiC, 反应后获得的复相陶瓷仍具有良好的导电性能, STC1 和 SCT2 的电阻率分别为 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 和 $6.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 。氮化硅含量的降低和电阻率的降低均有利于在电火花加工后获得更加平滑的加工表面。

Lee 等^[22]研究了纳米 TiC (实际组成为 $TiC_{0.72}O_{0.17}N_{0.11}$) 对 SPS 烧结的 Si_3N_4 基复相陶瓷显微结构的影响。显微结构如图 4 所示。由于焦耳热的影响, 添加 5 wt% $TiC_{0.72}O_{0.17}N_{0.11}$ 导致了显微结构的粗化。当 $TiC_{0.72}O_{0.17}N_{0.11}$ 含量为 10 wt% ~ 20 wt% 时, 钉扎效应显著抑制了 Si_3N_4 晶粒的生长, 从而获得了 Si_3N_4 基纳米复相陶瓷, Si_3N_4-20 wt% $TiC_{0.72}O_{0.17}N_{0.11}$ 电阻率为 $3.13 \times 10^2 \Omega \cdot cm$ 。

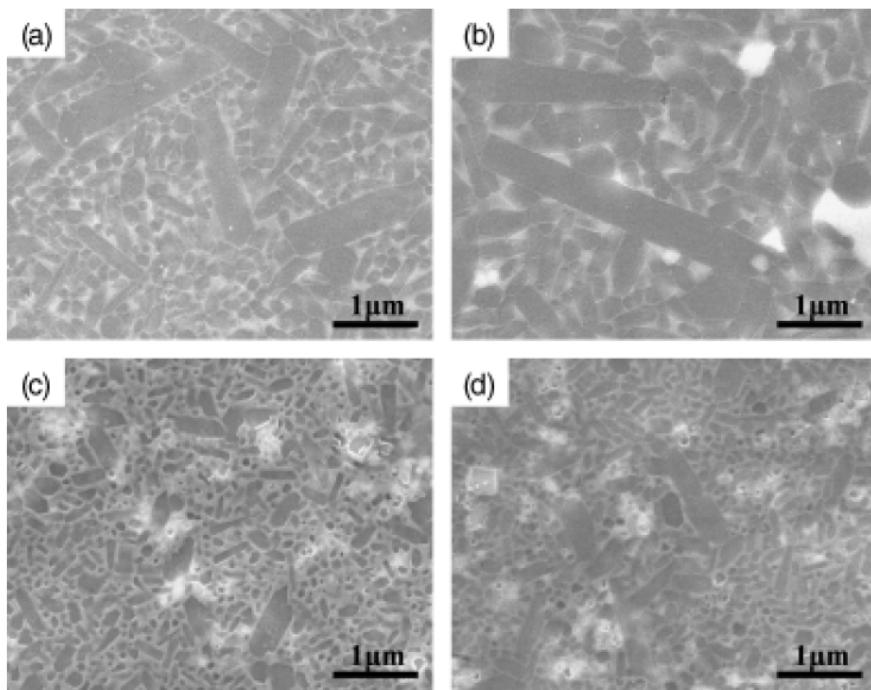


图 4 Si_3N_4-TiC 复相陶瓷显微结构: (a) 0 wt% TiC; (b) 5 wt% TiC; (c) 10 wt% TiC; (d) 20 wt% TiC^[22]

Figure 4 Microstructures of Si_3N_4-TiC ceramics: (a) 0 wt% TiC; (b) 5 wt% TiC; (c) 10 wt% TiC; (d) 20 wt% TiC^[22]

1.3 Si_3N_4-TiCN 复相陶瓷

与 TiC 相比, TiCN 具有更优异的高温稳定性。以 Si_3N_4 和 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 为原料, 在 1800°C 热压烧结后, XRD 分析表明物相仍为 Si_3N_4 和 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 相^[25]。当然, 进一步增加烧结温度也可能导致 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 发生转变。例如, 经 1990°C 气压烧结后, $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 或者 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 均转化为 $TiC_{0.3}N_{0.7}$ ^[26]。

Jiang 等^[27]发现, 与 TiC 相比, TiCN 的加入可以抑制 $\alpha-Si_3N_4$ 到 $\beta-Si_3N_4$ 的相转变, 且 TiCN 粒径的降低可进一步抑制相变。此外, 纳米 TiCN 的加入还显著改善了 Si_3N_4 陶瓷的硬度。当 $TiC_{0.5}N_{0.5}$

添加量超过 30 vol%，复相陶瓷电阻率低于 $4.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ ，可以有效实现电火花加工。电火花加工研究表明，随着 TiCN 含量的增加，材料去除速率逐渐降低，但表面加工品质逐渐提高^[28]。古尚贤等^[25]研究了 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 复相陶瓷的制备与导电性能，发现 $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 的添加虽然改善了材料的硬度，但却降低了抗弯强度；当体积含量达到 25 vol% 时，电阻率为 $5.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

1.4 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷

TiB_2 具有相对高的熔点、弹性模量、硬度、热膨胀系数和热导率等性能，过去常被用作为第二相改善 SiC 或 Al_2O_3 陶瓷的断裂韧性。大量研究显示， TiB_2 作为第二相也可以显著改善 Si_3N_4 陶瓷的硬度、断裂韧性、耐磨性能和导电性能^[29-34]。然而，关于 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 研究的大部分文献都涉及到了一个不可回避的问题，即 Si_3N_4 与 TiB_2 之间的化学反应。在 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷中，除了 Si_3N_4 和 TiB_2 相，还检测到 TiN 、 BN 等新相。例如，Shew 等^[29]研究了 Si_3N_4 与 TiB_2 之间的化学反应，发现 TiB_2 与 N_2 在高温下反应会生成 TiN 和 BN ：



其中，反应 (2) 中的 N_2 来源于环境气氛或者 Si_3N_4 的高温分解：



随着温度的升高， $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷的化学反应越严重， TiB_2 含量降低， TiN 含量提高。除了烧结温度， Si_3N_4 与 TiB_2 之间的高温化学反应还强烈依赖于烧结气氛和压力。与氩气气氛相比，氮气气氛会加速化学反应。另外，随着氮气压力的提高， Si_3N_4 与 TiB_2 之间的高温化学反应也越来越严重。 Si_3N_4 与 TiB_2 之间化学反应的发生将阻碍致其密化，甚至降低力学性能。因此，为了获得高性能致密的 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷，需尽量首先抑制其化学反应的发生。

为了避免高温反应，Jones 等^[32]发展了新的热压工艺来制备 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷。首先，在较低温度下采用氩气环境阻止反应 (2) 的发生，避免 TiN 和 BN 的形成。随着致密化的进行，当气孔全部转化为闭气孔时，将气氛从氩气转换为氮气以避免 Si_3N_4 基体的高温分解。最终，他们获得了致密的 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷。通过该热压工艺制备的 $\text{Si}_3\text{N}_4-40 \text{ vol\% TiB}_2$ 复相陶瓷电阻率仅为 $1.16 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，可以进行电火花加工；加工后的材料具有较好的表面光洁度，没有明显的亚表面损伤^[31]。

2 以锆基化合物为导电相的 Si_3N_4 基复相陶瓷

2.1 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{ZrB}_2$ 复相陶瓷

作为超高温陶瓷家族的成员之一， ZrB_2 具有高熔点、低密度、高强度、高电导和高热导等性能。最初主要是将 Si_3N_4 作为第二相添加到 ZrB_2 陶瓷以改善其致密化、力学性能和抗氧化性能^[35-37]。例如，在 1500°C 通过热压烧结制备的 $\text{ZrB}_2-13 \text{ wt\% Si}_3\text{N}_4$ 复相陶瓷室温强度接近 1 GPa^[37]。最近，已开始将 ZrB_2 作为第二相添加到 Si_3N_4 陶瓷中以期改善其导电性能^[38,39]。

与 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 复相陶瓷类似， $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{ZrB}_2$ 复相陶瓷中也存在高温反应问题。Guo 等^[38]研究了在氮气和氩气气氛下热压烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{ZrB}_2$ 复相陶瓷在 1500°C ~ 1700°C 下的化学反应。图 5 给出了在 1500°C ~ 1700°C 氮气气氛下热压烧结得到的 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{ZrB}_2$ 复相陶瓷 XRD 图谱。在 1500°C 烧结时，主相为 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 ZrB_2 ，并形成次级相 ZrN 。当热压温度提高到 1600°C 时，主相变化为 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ ，而 $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 相和 ZrB_2 相变得非常微弱， ZrN 相强度显著增加，此外还形成了新的 ZrSi_2 和 BN 相。经 1700°C 热压烧结后， $\alpha-\text{Si}_3\text{N}_4$ 和 ZrB_2 完全消失， ZrSi_2 相也消失，形成了新的 SiC 相。图 6 为在 1500°C

和 1600°C 氩气气氛下热压烧结得到的 Si_3N_4 – ZrB_2 陶瓷 XRD 图谱。在 1500°C 烧结时仅有 α – Si_3N_4 和 ZrB_2 相；当热压温度提高到 1600°C，除了残留的微弱 α – Si_3N_4 和 ZrB_2 相，还观察到了 β – Si_3N_4 、 ZrN 、 BN 、 ZrSi_2 和 Si 相。这些研究表明， Si_3N_4 和 ZrB_2 之间存在高温化学反应，产物包括 ZrN 、 BN 、 ZrSi_2 、 SiC 或 Si ，具体产物的组分依赖于气氛和热压温度。在 1500°C 氩气气氛下可以获得未反应的 Si_3N_4 – ZrB_2 复相陶瓷。

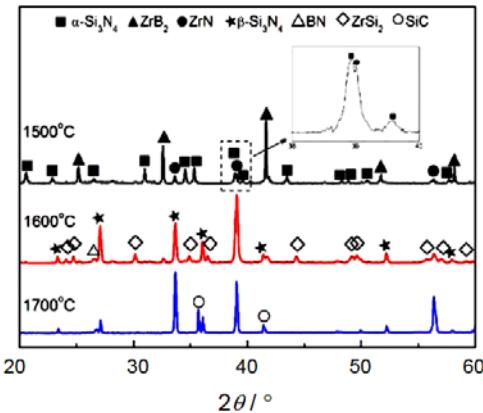


图 5 在 1500°C~1700°C 氮气气氛下热压烧结的 Si_3N_4 – ZrB_2 陶瓷 XRD 图谱^[38]

Figure 5 XRD patterns of Si_3N_4 – ZrB_2 prepared by hot-pressing at 1500°C~1700°C in N_2 ^[38]

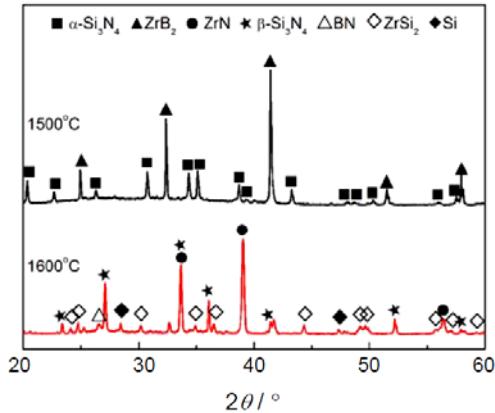


图 6 在 1500°C 和 1600°C 氩气气氛下热压烧结的 Si_3N_4 – ZrB_2 陶瓷 XRD 图谱^[38]

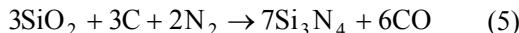
Figure 6 XRD patterns of Si_3N_4 – ZrB_2 prepared by hot-pressing at 1500°C and 1600°C in Ar ^[38]

2.2 Si_3N_4 – ZrN 复相陶瓷

ZrN 具有高熔点、高热导、良好的导电性和化学稳定性能。王崇民等^[40]以 Si_3N_4 和 ZrO_2 为原料，通过反应烧结获得了 Si_3N_4 – ZrN 复相导电陶瓷。Ma 等^[41]以 ZrSiO_4 和碳黑为原料，在 1500°C 氮气条件下通过碳热还原和氮化工艺获得了 ZrN – Si_3N_4 复合粉体：



在 ZrSiO_4 和碳为原料的研究基础上，Yin 等^[42]还添加了 SiO_2 原料，在氮气条件下通过下面的反应来增加 ZrN – Si_3N_4 复合粉体中 Si_3N_4 含量：



以上研究并未涉及导电性能。Ade 等^[43]以 ZrSi_2 为原料，在氮气气氛通过反应烧结获得了致密的接近零收缩的 ZrN – Si_3N_4 导电复相陶瓷：



3 Si_3N_4 – MoSi_2 导电复相陶瓷

MoSi_2 具有高熔点、高导电性和优异的高温抗氧化性能。以 MoSi_2 作为第二相添加到 Si_3N_4 陶瓷中可以改善其导电性能^[44–49]。然而，烧结气

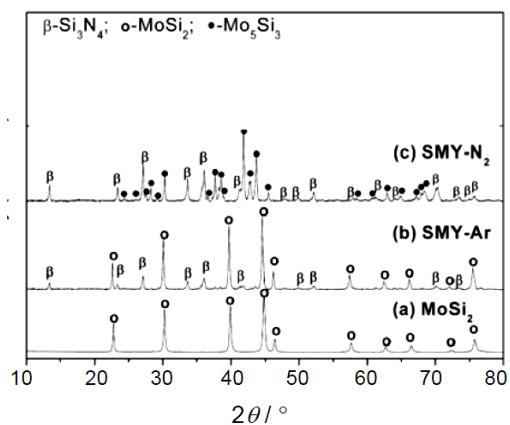


图 7 在 1700°C 不同气氛下热压烧结 Si_3N_4 – MoSi_2 复相陶瓷的 XRD 图谱^[46]

Figure 7 XRD patterns of Si_3N_4 – MoSi_2 ceramics prepared by hot-pressing at 1700°C in different atmospheres^[46]

氛严重影响 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷的电导率。图 7 为在 1700°C 不同气氛下热压烧结 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷的 XRD 图谱^[46]。从图中可以看到, 当烧结气氛为氩气时, 热压烧结样品的物相仍为 Si_3N_4 和 MoSi_2 相。然而当烧结气氛转为氮气时, 有新相 Mo_5Si_3 生成。这是因为在氮气气氛下 MoSi_2 可以发生氮化:



虽然反应生成的 Mo_5Si_3 具有良好的导电性, 但反应 (7) 的发生会导致导电相的体积分数显著降低。计算表明, 30 vol% ~ 40 vol% MoSi_2 完全氮化后生成的 Mo_5Si_3 体积分数降低到 15 vol% ~ 20 vol%。因此, Manukyan 等^[47]研究发现在 1700°C 氮气气氛中热压烧结的 Si_3N_4 -(30~40) vol% MoSi_2 陶瓷电导率较低, 仅为 $10^{-8}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ~ $10^{-5}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。Liu 等^[45]研究表明, 在氮气条件下, MoSi_2 添加量需要达到 50 vol% 时, 所制备的材料才具有较高的电导率; 而在氩气条件下 MoSi_2 含量仅需达到 30 vol%, 制备的 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷就具有良好的导电性能。

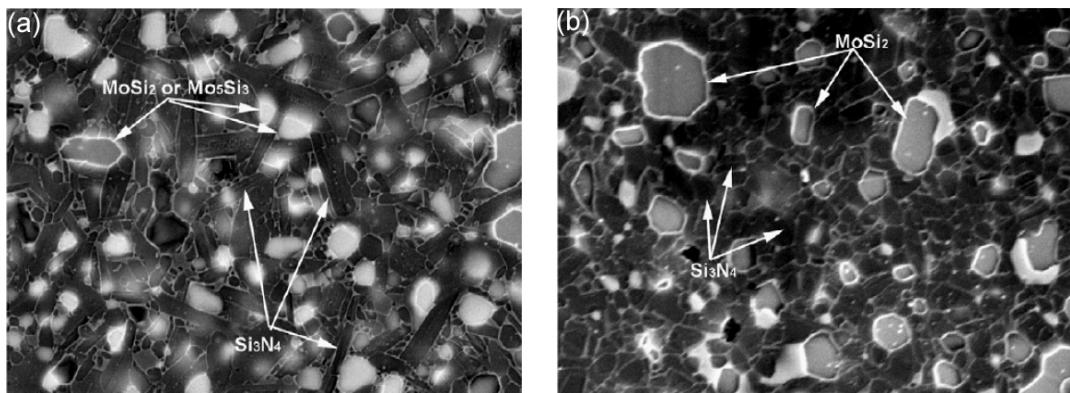


图 8 在 1700°C 不同气氛下热压烧结的 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷显微结构: (a) 氮气; (b) 氩气^[47]
Figure 8 Microstructures of Si_3N_4 - MoSi_2 ceramics prepared by hot-pressing at 1700°C in (a) N_2 and (b) Ar ^[47]

烧结气氛不仅影响 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷的热稳定性和电导率, 还影响 Si_3N_4 晶粒形貌。图 8 为在 1700°C 不同气氛热压烧结的 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷显微结构^[47]。从图中可以看到, 在氮气气氛下, Si_3N_4 晶粒为双峰分布, 而在氩气气氛下晶粒呈等轴形状。虽然, 氩气气氛可以抑制 MoSi_2 的氮化, 但是可能导致 Si_3N_4 的高温分解。因此, 采用低温致密化助剂结合氩气气氛, 有望获得高致密高性能的 Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷。

当 MoSi_2 含量未达到渗流浓度时, 即使增加 MoSi_2 含量, Si_3N_4 - MoSi_2 复相陶瓷也基本为绝缘体。当 MoSi_2 含量达到渗流浓度时, Si_3N_4 - MoSi_2 陶瓷电导率显著跃升, 成为了良好的导体。除了 MoSi_2 的含量, Yamada 等^[44]研究发现, Si_3N_4 晶粒尺寸和 MoSi_2 晶粒尺寸的比值也显著影响电导率。当 Si_3N_4 晶粒尺寸和 MoSi_2 晶粒尺寸的比值从 3:1 增加到 10:1 时, Si_3N_4 -30 vol% MoSi_2 从绝缘体变成了良好的导体。Guo 等^[46]研究发现, 即使保持氮化硅晶粒不变, 当 MoSi_2 晶粒从 1.95 μm 减小到 1.08 μm , MoSi_2 的渗流浓度从 32 vol% 降低到 27 vol%。

MoSi_2 不仅显著提高了 Si_3N_4 的导电性, 而且还同步改善了高温抗氧化性能和断裂韧性^[50-53]。然而, Si_3N_4 - MoSi_2 氧化后电导率降低。例如, Medri 等^[51]研究了氧化对 Si_3N_4 -35 vol% MoSi_2 复相陶瓷导电率的影响。经 1200°C 以上高温氧化后, 复相陶瓷表面形成绝缘的氧化层, 电阻率从 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 增加到 $10^7\Omega\cdot\text{cm}$ ~ $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 。

4 以纳米碳质材料为导电相的 Si_3N_4 导电复相陶瓷

4.1 Si_3N_4 –CNT 复相陶瓷

碳纳米管 (CNT) 具有轻质、纳米尺度、高长径比以及优异的力学性能、电学性能和导热性能等特性, 可改善 Si_3N_4 陶瓷的断裂韧性、强度、导电性能和导热性能^[54–67]。第二相导电陶瓷的粉体粒径通常为微米级, 一般需要添加 30 vol%以上才能实现 Si_3N_4 基陶瓷的导电性。然而, 对于纳米尺度的 CNT, 仅需添加少量即可实现 Si_3N_4 陶瓷的导电性。例如, Corral 等^[60]研究发现, 添加 6 vol% CNT 的 Si_3N_4 基陶瓷电导率达到 $92 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 成为了良好的导体; Kovalčíková 等^[65]添加了 3 wt% CNT, 电导率为 $2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$; Yoshio 等添加 1.8 wt% CNT, 通过气压烧结结合热等静压烧结, 制备的 Si_3N_4 –CNT 电导率高达 $86 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

Tatami 等^[55]研究了不同烧结方法和烧结助剂对 Si_3N_4 –CNT 密度和电导率的影响, 在烧结助剂一致的情况下, 气压烧结的 Si_3N_4 –CNT 密度较低, 而气压烧结与热等静压烧相结合可以进一步改善致密度, 进而提高其电导率。例如, 气压烧结的 Si_3N_4 –1.8 wt% CNT 密度较低 (92%), 电导率较低 (仅为 $2.8 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$); 将气压烧结的 Si_3N_4 –1.8 wt% CNT 继续利用热等静压烧结改善致密化, 就可以实现完全致密, 同时电导率增加到 $30 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

Si_3N_4 –CNT 电导率不仅与 CNT 添加量以及 Si_3N_4 –CNT 的密度相关, 更与烧结后 CNT 残留率有密切关系。与气压烧结合结合热等静压烧结制备的 Si_3N_4 –1.8 wt% CNT 相比, 热压烧结 Si_3N_4 –1.8 wt% CNT 具有相同的高致密性, 但是其电导率从 $30 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 增加到 $79 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。这是因为热压致密化在较低温度下进行, 可以阻止 SiO_2 与 CNT 反应, 保留更多的 CNT, 如图 9 所示^[55]。

大量研究显示, CNT 的添加阻碍了 Si_3N_4 基陶瓷的致密化。因此, 为了获得高致密度的 Si_3N_4 –CNT 复相陶瓷, 通常采用较高的烧结温度。然而, 高温或长时间保温等工艺会导致 CNT 在烧结过程中发生降解, 烧结后 CNT 残留率较低, 降低导电效果。例如, Balázsi 等^[56]在 1700°C 通过热等静压制备了 Si_3N_4 –CNT 复相陶瓷。当压力为 2 MPa、保温时间为 1 h 时, CNT 可以完整保留在复合材料里; 然而当压力增加到 20 MPa、保温时间增加到 3 h, 烧结后 CNT 则完全消失。为了让 CNT 可以在 Si_3N_4 保留下, 可采用快速烧结方法, 在 CNT 发生降解前完成致密化。Belmonte 等^[58]利用 SPS 烧结方法制备 Si_3N_4 –CNT 复相陶瓷, 实现了完全致密化, 避免了 CNT 降解, 获得了良好导电性能。

与 CNT 相比, 碳纳米纤维 (CNF) 具有类似的结构和性能, 但具有更大的直径 ($400 \text{ nm} \sim 600 \text{ nm}$) 和更低的成本。Michálková 等^[68]以 Al_2O_3 – Yb_2O_3 作为烧结助剂, 以 5 wt% CNF 为导电相, 经 1550°C

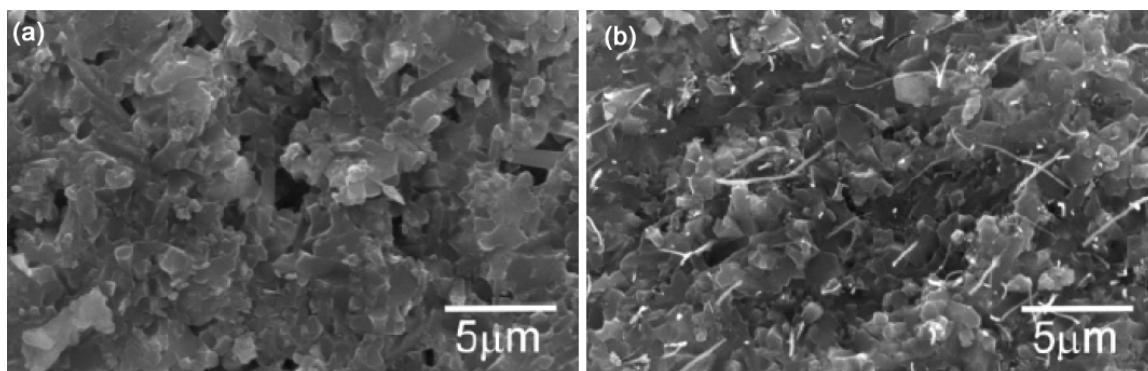


图 9 Si_3N_4 –CNT 复相陶瓷断面的显微结构: (a) 气压烧结; (b) 热压烧结^[55]

Figure 9 Microstructures of fracture surface of Si_3N_4 -CNT ceramics:
(a) gas pressure sintering; (b) hot pressing^[55]

热压烧结后, 制备的 Si_3N_4 -CNF 复相陶瓷相对密度为 96.83%, 电导率为 $500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \sim 600 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。当以 $\text{MgSiN}_2-\text{Yb}_2\text{O}_3$ 取代 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Yb}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂时, 添加相同含量的 CNF 为导电相, 在相对密度一致情况下, 烧结温度仅需要 1500°C , 更重要的是, 电导率显著提高到 $1315 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。这一方面是因为 Al_2O_3 会破坏 CNF 表面, 产生空洞, 降低 CNF 本身的电导率; 另一方面, MgSiN_2 加入可以导致 $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 析出, 降低了无定型玻璃相含量。

4.2 Si_3N_4 -GNP 复相陶瓷

石墨烯具有优异的导电性能、导热性能和力学性能。目前, 在 Si_3N_4 陶瓷中添加 CNT 的应用受到了一定的限制, 一方面是因为较高的成本, 另一方面是因为高含量的 CNT 在陶瓷中分散的困难性。因此, 由于低成本和高品质, 由若干层石墨烯构成的石墨烯纳米片 (GNP) 最近得到了较多的关注, 成为替代昂贵的 CNT 的最佳选择之一^[69-74]。与 CNT 相比, GNP 还具有更优异的高温性能。

Ramírez 等^[69-72]开展了一系列关于 Si_3N_4 -GNP 复相陶瓷的研究, 涉及其结构表征、导电性能和力学性能评估。他们通过 SPS 烧结制备了含 $11 \text{ vol\%} \sim 25 \text{ vol\%}$ GNP 的 Si_3N_4 基复相陶瓷, 具有良好的导电性能。随着 GNP 含量的增加, 材料的电导率提高, 电导率范围在 $0.12 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1} \sim 41 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于 GNP 的片状特征, 在压力诱导下, Si_3N_4 -GNP 复相陶瓷的导电性能展现出了明显的各向异性, 垂直于压力方向的电导率比平行于压力方向的电导率高了 1 个数量级。虽然 $\text{Si}_3\text{N}_4 - 11 \text{ vol\%}$ GNP 的电导率与 $\text{Si}_3\text{N}_4 - 8 \text{ vol\%}$ CNT 相当, 但 CNT 的加入阻碍 Si_3N_4 致密化, 因此继续增加 CNT 的含量并不能改善其电导率, 而 GNP 可以实现更高含量的添加, 可以进一步提高 Si_3N_4 陶瓷导电性能。此外, 由于其片状特征, GNP 不仅改善 Si_3N_4 导电性能, 还显著改善其断裂韧性^[75]。

5 展望

到目前为止, 关于导电 Si_3N_4 基复相陶瓷已经开展了大量的研究, 取得了丰富的成果, 但仍然还存在一些需要进一步研究的问题。这些问题将有可能成为今后导电 Si_3N_4 基复相陶瓷的研究热点:

- (1) 向 Si_3N_4 基体中添加导电陶瓷相时, 在保证良好导电性能的前提下, 进一步降低导电相的体积含量;
- (2) 在避免 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{TiB}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{ZrB}_2$ 和 $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{MoSi}_2$ 复相陶瓷高温反应的前提下, 进一步改善其致密化和性能;
- (3) 以纳米碳质材料为导电相时, 为了改善性能, 需进一步研究纳米碳质材料在 Si_3N_4 基体中的分散;
- (4) 以纳米碳质材料为导电相时, 常见的氧化物烧结助剂会破坏碳材料表面结构, 降低碳含量, 应进一步探索合适的烧结助剂。

参考文献

- [1] LIU K, REYNAERTS D, LAUWERS B. Influence of the pulse shape on the EDM performance of Si_3N_4 -TiN ceramic composite [J]. CIRP Annals – Manufacturing Technology, 2009, 58 (1): 217–220.
- [2] YASUTOMO Y, CHIBA A, MASAHIWA S. Development of reaction-bonded electroconductive silicon nitride-titanium nitride and resistive silicon nitride-aluminum oxide composites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 74 (5): 950–957.
- [3] AHMAD N, SUEYOSHI H. Properties of Si_3N_4 -TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si_3N_4 and Ti powders [J]. Ceramics International, 2010, 36 (2): 491–496.
- [4] LIU CC, HUANG JL. Effect of the electrical discharge machining on strength and reliability of TiN/ Si_3N_4

- composites [J]. *Ceramics International*, 2003, 29 (6): 679–687.
- [5] DESCHAUX-BEAUME F, CUTARD T, FRETY N, et al. Oxidation of a silicon nitride-titanium nitride composite: microstructural investigations and phenomenological modeling [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85 (7): 1860–1866.
- [6] DESCHAUX-BEAUME F, FRETY N, CUTARD T, et al. Oxidation modelling of a Si_3N_4 -TiN ceramic: microstructure and kinetic laws [J]. *Ceramics International*, 2007, 33 (7): 1331–1339.
- [7] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Highly electroconductive TiN/ Si_3N_4 composite ceramics fabricated by spark plasma sintering of Si_3N_4 particles with a nano-sized TiN coating [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12 (2): 361–365.
- [8] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Fabrication of TiN/ Si_3N_4 ceramics by spark plasma sintering of Si_3N_4 particles coated with nanosized TiN prepared by controlled hydrolysis of $\text{Ti}(\text{O}-\text{i-C}_3\text{H}_7)_4$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 86 (4): 701–705.
- [9] LIAN G, LI J, KUSUNOSE T, et al. Preparation and properties of TiN- Si_3N_4 composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24 (2): 381–386.
- [10] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. The preparation and spark plasma sintering of silicon nitride-based materials coated with nano-sized TiN [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24 (2): 309–312.
- [11] BLIGAN G, HADAD M, JANCZAK-RUSCH J, et al. Fractography, mechanical properties, and microstructure of commercial silicon nitride-titanium nitride composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (4): 926–933.
- [12] CHERNIAKOVA I, ZDOLNIK S, PETROVSKY V. Effect of cooling rate after hot pressing on electrical conductivity of Si_3N_4 -ceramics with TiO_2 and TiH_2 additives [J]. *Processing & Application of Ceramics*, 2010, 4 (2): 63–68.
- [13] ZHANG SH, KANG ZQ, LU Q. Room-temperature electrical conductivity property of Si_3N_4 /TiN composite ceramics [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 150–151: 257–261.
- [14] 张淑会, 康志强, 吕庆, 等. Si_3N_4 /TiN 复相陶瓷常温导电性研究[J]. 功能材料, 2011, 41 (12): 2206–2209.
- [15] ZHANG SH, KANG ZQ, LU Q, et al. Fabrication of electroconductive Si_3N_4 -TiN ceramic from iron ore tailing [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 284–286: 1067–1070.
- [16] JIANG Y, WU LE, HUANG ZK. Electric conductive Si_3N_4 /TiN composite ceramic manufactured by liquid-phase sintering [J]. *Key Engineering Materials*, 2012, 512–515: 832–836.
- [17] ZHOU M, ZHONG J, ZHAO J, et al. Microstructures and properties of Si_3N_4 /TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48 (5): 1927–1933.
- [18] 古尚贤, 郭伟明, 伍尚华, 等. Si_3N_4 -TiC 和 Si_3N_4 -TiN 复相导电陶瓷的制备及电加工性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44 (4): 1095–1100.
- [19] HUANG J, CHIU H, LEE M. Microstructure and chemical reaction in a Si_3N_4 -TiC composite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, 77 (3): 705–710.
- [20] IZHEVSKYI VA, GENOVA LA, BRESSIANI JC. Investigation of the chemical interaction in the TiC- Si_3N_4 system [J]. *Materials Research*, 1999, 2 (4): 271–277.
- [21] 田春艳, 刘宁. Si_3N_4 -TiC 纳米复相陶瓷的组织与力学性能研究[J]. 矿冶工程, 2007, 27 (6): 72–75.
- [22] LEE CH, LU HH, WANG CA, et al. Influence of conductive nano-TiC on microstructural evolution of Si_3N_4 -based nanocomposites in spark plasma sintering [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94 (3): 959–967.
- [23] 薛强, 艾兴, 赵军, 等. 纳米 TiC 对 Si_3N_4 基复合陶瓷材料性能和微观结构的影响[J]. 山东大学学报(工学版), 2008, (3): 69–72.
- [24] ZHI JL, ZHAO J, WANG WM. Microstructure and wear behavior of Si_3N_4 /TiC nanocomposite ceramic tool material [J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 279: 54–60.
- [25] 古尚贤, 郭伟明, 曾俊杰, 等. Si_3N_4 -TiC_{0.5}N_{0.5} 复相陶瓷的制备及切削性能研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44 (5): 1259–1265.
- [26] AYAS E, KARA A. Novel electrically conductive α - β SiAlON/TiCN composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (5): 903–911.
- [27] JIANG D, VANMEENSEL K, VLEUGELS J, et al. Si_3N_4 -based composites with micron and nano-sized

- TiC_{0.5}N_{0.5} particles [J]. *Silicates Industriel*s, 2004, 69 (7–8): 267–274.
- [28] JIANG D, VLEUGELS J, Van der BIEST O, et al. Electrically conductive and wear resistant Si₃N₄-based composites with TiC_{0.5}N_{0.5} particles for electrical discharge machining [J]. *Materials Science Forum*, 2005, 492: 27–32.
- [29] SHEW BY, HUANG JL. Investigation of chemical reactions in TiB₂/Si₃N₄ composites [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1992, 159 (1): 127–133.
- [30] HUANG JL, CHEN SY, LEE MT. Microstructure, chemical aspects, and mechanical properties of TiB₂/Si₃N₄ and TiN/Si₃N₄ composites [J]. *Journal of Materials Research*, 1994, 9 (9): 2349–2354.
- [31] JONES AH, TRUEMAN C, DOBEDOE RS, et al. Production and EDM of Si₃N₄-TiB₂ ceramic composites [J]. *British Ceramic Transactions*, 2001, 100 (2): 49–54.
- [32] JONES AH, DOBEDOE RS, LEWIS MH. Mechanical properties and tribology of Si₃N₄-TiB₂ ceramic composites produced by hot pressing and hot isostatic pressing [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, 21 (7): 969–980.
- [33] SUN Y, MENG Q, JIA D, et al. Influence of titanium diboride on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramic [J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (14): 2057–2060.
- [34] PUTYRA P, LASZKIEWICZ-ŁUKASIK J, WYZGA P, et al. The selection of phase composition of silicon nitride ceramics for shaping with the use of EDM machining [J]. *Journal of Achievements in Materials & Manufacturing Engineering*, 2011, 48 (1): 35–40.
- [35] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46 (3): 223–228.
- [36] 宋杰光, 李世斌, 纪岗昌, 等. Si₃N₄-ZrB₂ 高温复相陶瓷的制备及抗氧化机理研究[J]. 材料导报, 2011, 24 (z2): 519–521.
- [37] GUO S, KAGAWA Y. High-strength zirconium diboride-based ceramic composites consolidated by low-temperature hot pressing [J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2012, 13 (4): 45007–45012.
- [38] GUO WM, WU LX, MA T, et al. Chemical reactivity of hot-pressed Si₃N₄-ZrB₂ ceramics at 1500 ~ 1700°C [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35 (11): 2973–2979.
- [39] GUO WM, GU SX, YOU Y, et al. Densification and thermal stability of hot-pressed Si₃N₄-ZrB₂ ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98 (12): 3651–3654.
- [40] 王崇民, 折晓黎, 秦虎, 等. 氮化锆对氮化硅基复相陶瓷室温导电特性的影响[J]. 科学通报, 1989 (17): 1308–1310.
- [41] MA B, YU J. Influence of processing parameters on the phase composition of ZrN-Si₃N₄ synthesized from zircon [J]. *Rare Metals*, 2009, 28 (4): 367–371.
- [42] YIN L, XU Y, HUANG Z, et al. Synthesis of ZrN-Si₃N₄ composite powders from zircon and quartz by carbothermal reduction and nitridation [J]. *Powder Technology*, 2013, 246 (9): 677–681.
- [43] ADE M, HAUßELT J. Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23 (11): 1979–1986.
- [44] YAMADA K, KAMIYA N. High temperature mechanical properties of Si₃N₄-MoSi₂ and Si₃N-SiC composites with network structures of second phases [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1999, 261 (1): 270–277.
- [45] LIU CC. Wire electrical discharge machining and mechanical properties of gas-pressure-sintered MoSi₂/Si₃N₄ composites [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2000, 108: 469–472.
- [46] GUO Z, BLUGAN G, GRAULE T, et al. The Effect of different sintering additives on the electrical and oxidation properties of Si₃N₄-MoSi₂ composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27 (5): 2153–2161.
- [47] MANUKYAN KV, KHARATYAN SL, BLUGAN G, et al. Si₃N₄-MoSi₂ composites: Influence of starting materials and fabrication route on electrical and mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, 29 (10): 2053–2060.
- [48] 谭威, 林旭平, 马景陶, 等. Si₃N₄-MoSi₂ 复合陶瓷导电性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40 (S1): 196–198.
- [49] MEDRI V, BRACISIEWICA M, KENEL K, et al. Degradation of mechanical and electrical properties after long-term oxidation and corrosion of non-oxide structural ceramic composites [J]. *Journal of the*

- European Ceramic Society, 2005, 25 (10): 1723–1731.
- [50] KLEMM H, SCHUBERT C. Silicon nitride/molybdenum disilicide composite with superior long-term oxidation resistance at 1500°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 84 (10): 2430–2432.
- [51] MEDRI V, BELLOSI A. Factors inducing degradation of properties after long-term oxidation of Si_3N_4 - MoSi_2 electroconductive composites [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19 (5): 1567–1574.
- [52] SCITI D, CELOTTI G, PEZZOTTI G, et al. On the toughening mechanisms of MoSi_2 reinforced Si_3N_4 ceramics [J]. Applied Physics A, 2007, 86 (2): 243–248.
- [53] GUO Z, PARLINSKA-WOJTAN M, BLUGAN G, et al. The influence of the grain boundary phase on the mechanical properties of Si_3N_4 - MoSi_2 composites [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (8): 2875–2884.
- [54] BALAZSI C, KONYA Z, WEBER F, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites [J]. Materials Science & Engineering C, 2003, 23 (6–8): 1133–1137.
- [55] TATAMI J, KATASHIMA T, KOMEYA K, et al. Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88 (10): 2889–2893.
- [56] BALAZSI C, FENYI B, HEGMAN N, et al. Development of CNT/ Si_3N_4 composites with improved mechanical and electrical properties [J]. Composites B, 2006, 37 (6): 418–424.
- [57] 宋宁. MWNTs/ Si_3N_4 陶瓷复合材料制备及性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2009.
- [58] BELMONTE M, GONZALEZ-JULIAN J, MIRANZO P, et al. Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride-based materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30 (14): 2937–2946.
- [59] MALEK O, GONZALEZ-JULIAN J, VLEUGELS J, et al. Carbon nanofillers for machining insulating ceramics [J]. Materials Today, 2011, 14 (10): 496–501.
- [60] CORRAL EL, WANG H, GARAY J, et al. Effect of single-walled carbon nanotubes on thermal and electrical properties of silicon nitride processed using spark plasma sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31 (3): 391–400.
- [61] GONZALEZ-JULIAN J, SCHNEIDER J, MIRANZO P, et al. Enhanced tribological performance of silicon nitride-based materials by adding carbon nanotubes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94 (8): 2542–2548.
- [62] GONZALEZ-JULIAN J, IGLESIAS Y, CABALLERO A C, et al. Multi-scale electrical response of silicon nitride/multi-walled carbon nanotubes composites [J]. Composites Science & Technology, 2011, 71 (1): 60–66.
- [63] YOSHIO S, TATAMI J, WAKIHARA T, et al. Effect of CNT quantity and sintering temperature on electrical and mechanical properties of CNT-dispersed Si_3N_4 ceramics [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119:70–75.
- [64] MIRANZO P, GARCIA E, RAMIREZ C, et al. Anisotropic thermal conductivity of silicon nitride ceramics containing carbon nanostructures [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (8): 1847–1854.
- [65] KOVALCIKOVA A, BALAZSI C, DUSZA J, et al. Mechanical properties and electrical conductivity in a carbon nanotube reinforced silicon nitride composite [J]. Ceramics International, 2012, 38 (1): 527–533.
- [66] ZAPATA-SOLVAS E, GOMEZ-GARCIA D, DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (32): 3001–3020.
- [67] BELMONTE M, VEGA-DIAZ SM, MORELOS-GOMEZ A, et al. Nitrogen-doped-CNTs/ Si_3N_4 nanocomposites with high electrical conductivity [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34 (5): 1097–1104.
- [68] MICHALKOCA M, MICHALEK M, KOCHER P, et al. Improvement of electrical conductivity of silicon nitride/carbon nano-fibers composite using magnesium silicon nitride and ytterbium oxide as sintering additives [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33 (13–14): 2429–2434.
- [69] RAMIREZ C, GARZON L, MIRANZO P, et al. Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelet/silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy [J]. Carbon, 2011, 49 (12): 3873–3880.
- [70] RAMIREZ C, FIGUEIREDO FM, MIRANZO P, et al. Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity [J]. Carbon, 2012, 50 (10): 3607–3615.

- [71] RAMIREZ C, OSENDI MI. Characterization of graphene nanoplatelets-Si₃N₄ composites by Raman spectroscopy [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33 (3): 471–477.
- [72] HANAOKA D, FUKUZAWA Y, RAMIREZ C, et al. Electrical discharge machining of ceramic/carbon nanostructure composites [J]. Procedia CIRP, 2013, 6: 95–100
- [73] 李建林, 陈彬彬, 章文, 等. 陶瓷/石墨烯块体复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2014, 29 (3): 225–236.
- [74] TAPASZTO O, TAPASZTO L, LEMMEL H, et al. High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering [J]. Ceramics International, 2016, 42 (1): 1002–1006.
- [75] DUSZA J, MORGIEL J, DUSZOVA A, et al. Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄+graphene platelet composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32 (12): 3389–3397.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※

Research Progress of Electroconductive Si₃N₄-Based Ceramics

GUO Wei-Ming, GU Shang-Xian, SU Guo-Kang, LI Jing-Xi,
LIN Hua-Tay, WU Shang-Hua

*School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006,
China*

Abstract: Si₃N₄ ceramics have excellent mechanical and thermal properties. However, its high hardness and brittleness limited the machinability. The addition of conductive phase could improve electrical conductivity of Si₃N₄ ceramics, making it easy to be machined using electrical discharge machining. The conductive phases generally used include Ti-based compounds (TiN, TiC, TiCN, TiB₂), Zr-based compounds (ZrB₂, ZrN), MoSi₂, carbon nanotube (CNT), carbon nanofiber (CNF), and graphene nanoplatelet (GNP). This paper reviewed in detail the research progress electroconductive Si₃N₄-based ceramics, and forecasted the development in the future.

Keywords: Si₃N₄-based ceramics; Electroconductive ceramics; Carbon-based nanomaterials

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



第一作者及通讯作者郭伟明,男,博士,广东工业大学机电工程学院副教授。2000年9月至2007年6月在湖南大学材料科学与工程专业攻读学士和硕士学位;2007年7月至2010年8月在中国科学院上海硅酸盐研究所从事研究工作,主要开展超高温陶瓷粉体合成、致密化、显微结构和性能评价方面的研究;2010年9月至2013年6月在复旦大学材料物理与化学专业攻读博士学位。2013年7月博士毕业后进入广东工业大学工作至今。目前主要从事陶瓷粉体合成、超高温陶瓷、导电陶瓷以及氮化硅陶瓷零部件等方面的研究。已发表 SCI 收录论文 40 余篇,主持和参与多项国家和省部级项目。