文章编号: 1004-0609(2011)11-2863-06

## 高钛渣制备 TiN/ $\beta$ '-Sialon 复相导电陶瓷及其性能

姜涛,薛向欣,李江,段培宁

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110819)

**摘** 要: 以高钛渣合成出的 TiN/β'-Sialon 粉体作为原料,常压烧结制备了 TiN/β'-Sialon 复相导电陶瓷。利用 X 射 线衍射仪和扫描电镜对材料相组成和显微结构进行了表征分析,研究了材料的致密化行为、力学性能及常温导电 性能。结果表明: 烧结产物主晶相为β'-Sialon 和 TiN。其中 β'-Sialon 多呈板条状, TiN 为细小粒状,粒度多小于 0.5 μm。烧结温度为 1 530 ℃、初始原料中 TiO<sub>2</sub> 加入量为 35%(质量分数)时,材料的体积密度为 3.01 g/cm<sup>3</sup>,硬 度为 9.62 GPa, 抗弯强度为 120.07 MPa。30%TiO<sub>2</sub> 加入量是决定材料能否形成 TiN 导电网络的最低 TiO<sub>2</sub>加入量, 此时材料的电阻率为 1.3×10<sup>-2</sup>Ω·cm。

**关键词**:高钛渣; TiN/β'-Sialon; 复相导电陶瓷; 性能 中图分类号: TQ174.75 **文献标志码**: A

# Fabrication and properties of TiN/ $\beta$ '-Sialon electroconductive composites from high titania slag-based mixture

JIANG Tao, XUE Xiang-xin, LI Jiang, DUAN Pei-ning

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The TiN/ $\beta'$ -Sialon electroconductive composites were fabricated by pressureless sintering from TiN/ $\beta'$ -Sialon powder that was synthesized by the carbothermal reduction nitridation method using high titania slag as the starting material. The phase assembly and microstructure were analyzed by XRD and SEM. The densification, mechanical properties and electrical conductivity of TiN/ $\beta'$ -Sialon were studied. The results show that  $\beta'$ -Sialon and TiN exist in the sintered samples.  $\beta'$ -Sialon grains exhibit lath-shaped morphology and TiN particles show fine granular morphology, most of the grains have lower size than 0.5 µm. For the samples sintered at 1 530 °C using raw materials containing 35%TiO<sub>2</sub> (mass fraction), the bulk density, hardness and flexure strength are 3.01 g/cm<sup>3</sup>, 9.62 GPa and 120.07 MPa, respectively. The minimum amount of TiO<sub>2</sub> in the initial raw materials is 30% for the formation of electroconductive network in the composites. The electric resistivity of such a composite is  $1.3 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ .

Key words: high titania slag; TiN/ $\beta$ '-Sialon; multiphase electroconductive ceramics; properties

高温结构陶瓷具有高强度、高硬度、高熔点、耐腐蚀等许多优越性能,但难加工性是限制其实用化的主要障碍之一。 传统的金刚石锯片加工法加工效率低,制品形状受限,材料损耗大,加工成本高。近年来,放电加工已经越来越受到陶瓷研究者的关注。与传统的加工方法相比,放电加工具有效率高、精度高、可加工形状复杂部件、材料损耗小、加工成本低等优

点,但要求被加工材料必须具有良好的导电性。因此, 如何降低陶瓷材料的电阻率而又不降低其工艺性能就 成为提高其加工水平并进而拓宽其应用途径的重要课 题。

目前,导电复合材料的研究主要集中在导电高分 子复合材料上,而对导电陶瓷基复合材料的研究较少。 通过向绝缘 β'-Sialon(Si<sub>6-z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>z</sub>N<sub>8-z</sub>)陶瓷基体中添加

基金项目:国家重大基础研究发展计划资助项目(2007CB613504);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20070145041) 收稿日期:2010-10-08;修订日期:2011-01-24

通信作者: 姜 涛,副教授,博士; 电话/传真: 024-83687719; E-mail: jiangt@smm.neu.edu.cn

导电相 TiN 来改善材料的功能性是材料改性的主要手 段之一。改性后的 TiN/*B*'-Sialon 复相陶瓷在保持基相  $\beta$ '-Sialon 原有结构性质的同时,又可具有良好的功能 性质---导电性,成为集各自优势于一身的结构/功能一 体化复相陶瓷,扩大材料的应用领域。除 TiN/B'-Sialon 外, 通过向 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>[1-7]</sup>、Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>[8-9]</sup>、β'-Sialon<sup>[10]</sup>等陶瓷 基体中添加一定量的导电相 TiN,得到了具有较高电 导率的陶瓷基复合材料,满足放电加工的要求。采用 纯氮化物(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN)和氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>)通过原 位反应烧结法虽可制备出性能良好的 TiN/β'-Sialon 复 相导电陶瓷<sup>[11]</sup>,但制备成本高,限制了其规模化的生 产和应用。为此,本文作者利用高钛渣经碳热还原氮 化合成出的廉价 TiN/B'-Sialon 粉为原料,采用常压烧 结制备 TiN/β'-Sialon 复相导电陶瓷。确定适宜的制备 工艺条件,并对所制材料进行正确的表征和分析。研 究材料的致密化行为、力学性能和常温导电性能,为 其今后作为电极材料和发热材料使用奠定理论和实验 基础。

## 1 实验

本研究所用原料是以高钛渣、硅灰、高铝矾土为 原料采用碳热还原氮化法合成的 TiN/B'-Sialon 粉体。 合成粉体所用初始原料配比中TiN前驱体TiO2的加入 量分别为 10%、20%、25%、30%、35%和 40%(质量 分数)。该粉体的主要物相组成为  $\beta$ '-Sialon、TiN 以及 少量 15R 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。粉体平均粒径约为 4.37 µm, 比表 面积约为 425.23 m<sup>2</sup>/kg, 其具体制备过程详见文献 [12]。称取一定量 TiN/β'-Sialon 粉放入钢模中,于 200 MPa 下单轴向干压成 5.7 mm×5.7 mm×40 mm 的条 状试样,其中未添加烧结助剂的试样分别以 ST20、 ST<sub>25</sub>、ST<sub>30</sub>、ST<sub>35</sub>和ST<sub>40</sub>表示(数字表示初始原料中TiO<sub>2</sub> 加入的质量分数,下同);添加 3%Sm2O3 或 3%Y2O3(质 量)烧结助剂的试样分别以 SST20、SST25、SST30、 SST<sub>35</sub>、SST<sub>40</sub>和 YST<sub>10</sub>、YST<sub>20</sub>、YST<sub>25</sub>、YST<sub>30</sub>、YST<sub>35</sub>、 YST40 表示。先将条形试样放入石墨坩埚中,并在坩 埚内埋 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>(n(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>): n(SiO<sub>2</sub>)=1:1)粉, 然后置于 立式 MoSi2 电阻炉中, 在1 470~1 550 ℃下常压烧结 1h 后随炉冷却至室温。烧结过程中始终由炉底连续通 入高纯氮气(w(N2)>99.999%)以防止试样发生氧化和 执分解。

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪进行 物相分析,测试条件为 Cu K<sub>a</sub>辐射。将抛光后的试样 表面经熔融 NaOH 腐蚀 60s 后,采用日本岛津公司

SSX-550型扫描电子显微镜观察试样抛光表面、腐蚀 表面和断口的显微形貌,并对特征晶粒进行微区成分 分析。

采用 Archimedes 法测定材料的显气孔率和体积 密度。采用 401MVD<sup>™</sup>数显显微维氏硬度计测定抛光 试样的维氏硬度,载荷 4.9 N,加载时间 10 s。在 CMT5105 型电子万能试验机上采用三点弯曲法测定 材料的抗折强度,试样尺寸4 mm×5 mm×35 mm, 跨距 25 mm,加压速度 5 dm/min。

采用四点法测定材料的常温电阻率。对低阻值材 料采用 QJ5T 型直流双臂电桥测量其电阻值,对高阻 值材料采用 ZC36 型高阻计测量电阻值,并根据欧姆 定律获得电阻率值。

## 2 结果与分析

#### 2.1 TiN/β'-Sialon 复相导电陶瓷的致密化行为

图 1 所示为试样 SST<sub>20</sub>、SST<sub>30</sub>、SST<sub>40</sub> 在 1530℃ 烧结 1 h 后的 XRD 谱。由图 1 可见,不同初始 TiO<sub>2</sub> 加入量的试样,烧结后产物主要为β'-Sialon 和 TiN, 并含有极少量 15R 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,烧结产物相组成与原料 TiN/β'-Sialon 粉体基本相同。随初始原料中 TiO<sub>2</sub> 加入 量的增加,材料中导电相 TiN 相对含量迅速增加。在 TiO<sub>2</sub>加入量为 30%时,材料中 TiN 已与基体β'-Sialon 相的含量相当。



**图 1** 1 530 ℃恒温 1 h 下制备的 TiN/β'-Sialon 复相导电陶瓷 的 XRD 谱

**Fig.1** XRD patterns of TiN/ $\beta$ '-Sialon electroconductive composites prepared at 1 530 °C for 1 h

图 2 所示为 1 530 ℃烧结 1 h 后试样 SST<sub>20</sub>~SST<sub>40</sub> 抛光表面腐蚀后的 SEM 像。由图 2 可见,绝缘相



**图 2** 经1530 ℃烧结1h后试样 SST<sub>20</sub>~SST<sub>40</sub>表面腐蚀后的 SEM 像及柱状  $\beta$ '-Sialon 晶粒 *a* 点的 EDS 谱 **Fig.2** SEM images and EDS spectrum of etching surface of samples sintered at 1530 ℃ for 1 h: (a) SST<sub>20</sub>; (b) SST<sub>25</sub>; (c)SST<sub>30</sub>; (d) SST<sub>35</sub>; (e) SST<sub>40</sub>; (f) EDS spectrum of  $\beta$ '-Sialon grain

β'-Sialon 晶粒多呈板条状,且晶粒表面光滑;导电相 TiN 晶粒为细小粒状,粒度多小于 0.5 μm,属亚微米 级。从试样 SST<sub>20</sub>(见图 2(a))到 SST<sub>40</sub>(见图 2(e)),板条 状 β'-Sialon 晶粒数量逐渐减少,粒度也逐渐减小,而 粒状 TiN 晶粒逐渐增多。TiN 晶粒数目的增加限制了 烧结过程中 β'-Sialon 晶粒的长大,从而导致其晶粒尺 寸变小。图 2(f)所示为试样 SST20 中板条状晶粒 *a* 点 处的 EDS 谱。能谱分析表明,板条状晶粒主要由 Si、 Al、O、N 元素构成,且其比例与 β'-Sialon 的组成基 本相符。经计算,该条件下 β'-Sialon 材料的 *z* 值为 2.89, 较合成粉体中 β'-Sialon 的 *z* 值(2.87)略有上升,其原因 可能是由于烧结过程中原料粉体中少量残余 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 继 续向 β'-Sialon 晶格中固溶所致。EDS 谱中还有少量 Ti和 Sm 元素,这主要来自于 β'-Sialon 晶粒周围的 TiN 和由烧结助剂 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与其它氧化物形成的杂质相。

表 1 所列为采用不同烧结助剂的试样在 1 470~ 1 550 ℃烧结 1 h 后制备的 TiN/β′-Sialon 陶瓷的显气孔 率与体积密度。由表 1 可知,随烧结温度的升高,材 料显气孔率降低,体积密度增大。当温度低于 1 530 ℃

表1 TiN/β'-Sialon 陶瓷的显气孔率与体积密度

| <b>Table 1</b> Apparent porosity and bulk density of $TiN/\beta$ | β'-Sialon |
|--|-----------|
|--|-----------|

| t/°C  | Appa      | rent poros        | ity/%             | Bulk density/(g·cm <sup>-3</sup> ) |                   |            |
|-------|-----------|-------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|------------|
|       | $ST_{20}$ | YST <sub>20</sub> | SST <sub>20</sub> | $ST_{20}$                          | YST <sub>20</sub> | $SST_{20}$ |
| 1 470 | 43.39     | 33.33             | 36.24             | 2.10                               | 2.49              | 2.39       |
| 1 500 | 41.20     | 28.47             | 33.00             | 2.07                               | 2.68              | 2.46       |
| 1 530 | 24.62     | 14.82             | 18.04             | 2.33                               | 2.80              | 2.69       |
| 1 550 | 24.53     | 14.34             | 17.58             | 2.35                               | 2.81              | 2.68       |

时,材料显气孔率迅速降低,体积密度升高,而后二 者变化很小。由此确定 TiN/β'-Sialon 陶瓷较适宜的烧 结温度为1530℃,此时材料的致密度最高。另外, 与相同温度下不添加任何烧结助剂所得到的烧结体相 比,使用烧结助剂的材料致密度有很大提高,且添加 剂 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的促烧结作用优于 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的。



**图3** 材料显气孔率、体积密度与初始原料中TiO<sub>2</sub>加入量的关系

**Fig.3** Relationships among apparent porosity, bulk density and  $TiO_2$  content in initial raw materials

#### 2.2 材料的力学性能

表 2 所列为加入 3%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂的试样在 1 530 °C、1h条件下制备的 TiN/ $\beta$ '-Sialon 材料的维氏 硬度。由表 2 可知,随初始原料中 TiO<sub>2</sub>加入量的增加, 材料硬度先增加后降低。原料中 TiO<sub>2</sub>加入量为 35%的 试样 YST<sub>35</sub>的硬度最高,达 9.62 GPa。这是由于原位 还原氮化生成的 TiN 颗粒细小,且为高硬度相(显微硬 度为 21 GPa)。将其引入到 $\beta$ '-Sialon 材料中,可使材料的硬度明显提高。但材料中 TiN 含量过高,将破坏  $\beta$ '-Sialon 基体的连续性,影响材料的致密度,从而使 材料的硬度减小。以上结论进一步支持了关于 TiN 含量对材料烧结致密化程度影响的分析。

### 表3 不同制备条件下材料的室温抗折强度

 Table 3
 Flexure strength of samples prepared at various conditions

**表 2** 1 530 ℃、1 h 条件下制备材料的硬度(HV<sub>0.5</sub>)

**Table 2** Hardness( $HV_{0.5}$ ) of various samples sintered at 1 530°C for 1 h

| Sample            | HV <sub>0.5</sub> /GPa |
|-------------------|------------------------|
| YST <sub>20</sub> | 5.54                   |
| YST <sub>25</sub> | 8.63                   |
| YST <sub>30</sub> | 9.35                   |
| YST <sub>35</sub> | 9.62                   |
| YST <sub>40</sub> | 8.78                   |

表 3 所列为不同条件下制备材料的室温抗折强 度。由表 3 可知,随着烧结温度增加,不同组成材料 的抗折强度均先增加后降低,且在 1 530 ℃时的抗折 强度最大。这是由于随着烧结温度增加,材料的致密 化程度明显增加,晶粒之间结合更牢固,从而使断裂 能增大。但过高的烧结温度可使晶粒发生长大,从而 降低了 TiN 颗粒的增韧补强效果,导致抗折强度降低。 添加剂的加入大大提高了材料的抗折强度,这主要是 由于添加剂的加入降低了体系液相生成的温度,使得 液相量增加,促进了 TiN/β′-Sialon 材料的致密化,从 而使其抗折强度进一步提高。加入 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样 YST<sub>30</sub>的抗折强度最高,达 132.82 MPa。

由表 3 还可知,随原料中 TiO<sub>2</sub> 加入量的增加, TiN/β'-Sialon 材料的抗折强度先增加后降低,且变化 趋势较明显。通常晶体材料在断裂应力的作用下,裂 纹主要是通过晶界传播,即发生晶间断裂。由于 TiN/β'-Sialon 材料中的 TiN 是经 TiO<sub>2</sub> 原位碳热还原氮 化后形成的,晶粒非常细小,主要分布在 β'-Sialon 晶 粒的晶界处,且界面结合牢固。这些细小的 TiN 晶粒 在晶界的存在,使得裂纹沿晶界传播过程中的阻力增 大或在扩展过程中发生偏转,耗散裂尖部分能量,起 到强化晶界的作用<sup>[13]</sup>。而且,由于 TiN 与 Sialon 之间 存在一定的热膨胀系数和弹性系数的差异,两者形成 的复合材料在其界面处能形成一定的残余压应力,该 应力场诱发的增强、增韧机制进一步强化了这种晶界

| t/℃ — |                  | Flexure strength/MPa |                   |                   |                   |                   |                   |  |
|-------|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|
|       | ST <sub>20</sub> | SST <sub>20</sub>    | YST <sub>20</sub> | YST <sub>25</sub> | YST <sub>30</sub> | YST <sub>35</sub> | YST <sub>40</sub> |  |
| 1 470 | 42.18            | 72.61                | 88.89             | -                 | -                 | -                 | -                 |  |
| 1 500 | 47.06            | 90.55                | 93.99             | -                 | -                 | -                 | -                 |  |
| 1 530 | 53.99            | 104.11               | 117.39            | 126.62            | 132.82            | 120.07            | 109.53            |  |
| 1 550 | 54.55            | 100.57               | 112.27            | -                 | -                 | -                 | -                 |  |

效应,从而使材料的抗折强度明显增加。但 TiN 的这种增强作用受其在材料中含量的限制。当 TiN 含量较低时,对晶界的强化作用贡献较小;当其含量过高时, β'-Sialon 基体的连续性受到破坏,TiN 晶粒之间形成 了大量的晶界,并使得部分裂纹沿该晶界扩展,从而 使材料抗折强度降低。

图 4 所示为不同温度下试样 YST30 烧结 1 h 后断 口的 SEM 像。由图 4 可见, 经 1 470 ℃烧结试样的断 口(见图 4(a))主要表现为沿晶断裂,大部分晶粒的轮廓 清晰可见,晶粒间结合较为疏松。随烧结温度的升高, 试样断口(见图 4(b))逐渐从沿晶断裂向穿晶断裂和沿 晶断裂的混合形式转变,晶粒间结合更为紧密,尺寸 有所增大,烧结程度增加,且局部发生了晶粒的异常 长大。在部分穿晶断裂面上可以看到镶嵌其中的 TiN 晶粒以及 TiN 晶粒被拔出后留下的界面和凹坑。

#### 2.3 材料的常温导电性能

表 4 所列为 1 530 ℃、1 h 条件下烧成的试样

YST<sub>10</sub>、YST<sub>20</sub>、YST<sub>25</sub>、YST<sub>30</sub>、YST<sub>35</sub>、YST<sub>40</sub>的常 温电阻率。其中 TS-*O*'为本课题组前期采用相同工艺 制备的复相导电陶瓷<sup>[10]</sup>。

图 5 所示为上述两种材料的电阻率对数值与初始 原料中 TiO<sub>2</sub> 加入量的关系。其中 TiO<sub>2</sub> 加入量为 100% 时直接取纯 TiN 电阻率值(0.25×10<sup>-4</sup> Ω·cm)。由图 5 可见,无论是材料 TS-O'还是 TS-β',其常温电阻率与 初始原料中 TiO<sub>2</sub> 加入量的关系均呈现出与前述导电 高分子复合材料相似的变化规律,表现为渗流现 象<sup>[14]</sup>,即随 TiO<sub>2</sub> 加入量的增加,材料电阻率开始时缓 慢降低,在达到某一临界值时急剧降低,随后又缓慢 下降,说明 TiN 的分布发生了由分散状态向网络状态 的转变。在本实验条件下,初始原料中 30%左右的 TiO<sub>2</sub>加入量是决定材料中 TiN 能否形成导电网络的最 低加入量,此时材料的电阻率为 1.3×10<sup>-2</sup> Ω·cm,表 明此时 TiN 已基本形成了相互联结的导电网络。再增 加 TiN 含量,材料电阻率降低,但幅度明显减小。两 次研究结果对比分析可知,25%TiO<sub>2</sub> 加入量是材料



图 4 不同温度下烧结 1 h 后试样 YST30 断口的 SEM 像

**Fig.4** SEM images of fracture surfaces of  $YST_{30}$  after sintered at different temperatures for 1 h: (a) 1 470 °C; (b) 1 500 °C; (c) 1 530 °C; (d) 1 550 °C

表4 1530 ℃、1h条件下制备的材料的常温电阻率

**Table 4** Room-temperature electric resistivity of samples fabricated at 1 530 °C for 1 h

| Ceramics —     | Room-temperature electric resistivity/( $\Omega$ ·cm) |                     |                      |                      |                      |                      |  |  |
|----------------|---|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|--|
|                | YST <sub>10</sub>                                     | YST 20              | YST <sub>25</sub>    | YST <sub>30</sub>    | YST <sub>35</sub>    | YST <sub>40</sub>    |  |  |
| ΤS-β'          | -   | $4.3 \times 10^{7}$ | $3.7 \times 10^{6}$  | $1.3 \times 10^{-2}$ | $5.0 \times 10^{-3}$ | $2.6 \times 10^{-3}$ |  |  |
| TS- <i>O</i> ′ | 6.3×10 <sup>8</sup>                                   | $2.1 \times 10^{7}$ | $1.8 \times 10^{-2}$ | $5.3 \times 10^{-3}$ | $2.9 \times 10^{-3}$ | $1.3 \times 10^{-3}$ |  |  |



图 5 材料的常温电阻率与初始原料中 TiO<sub>2</sub>加入量的关系 Fig.5 Dependence of room-temperature electric resistivity on TiO<sub>2</sub> content in initial raw materials

TS-O'的导电临界值,且其电阻率始终高于相应的 TS-β'。对于复相导电陶瓷,导电相粒度较小时有利于 形成导电网络。由于两种材料采用的制备工艺基本相 同,所生成的导电相 TiN 粒度(小于 0.5 μm)基本相当, 因此,导电相颗粒尺寸对材料的导电性影响不大<sup>[15]</sup>。 材料 TS-β'的电阻率略低于 TS-O'的,主要可能与两种 材料的致密度有关。以 30% TiO<sub>2</sub>加入量材料为例,材 料 TS-O'的体积密度为 3.1 g/cm<sup>3[10]</sup>,高于 TS-β'的体积 密度 2.96 g/cm<sup>3</sup>,这表明材料 TS-O'中的导电相颗粒之 间的联结更紧密,降低了导电粒子间的界面电阻,从 而导致材料 TS-O'的电阻率较低。

## 3 结论

 利用高钛渣合成的 TiN/β'-Sialon 粉为原料,常 压烧结制备出了 TiN/β'-Sialon 复相导电陶瓷。材料中 β'-Sialon 晶粒多呈板条状,TiN 晶粒多为细小粒状。

2) 烧结温度为1530℃、初始原料中TiO2加入量为35%、添加3%Y2O3材料的体积密度为3.01g/cm<sup>3</sup>, 硬度为9.62 GPa, 抗折强度为120.07 MPa。

 初始原料中 30%TiO<sub>2</sub>加入量是 TiN/β'-Sialon 材料导电的临界值,此时材料的电阻率为 1.3×10<sup>-2</sup> Ω·cm。

#### REFERENCES

- GOOR G V D, SÄGESSER P, BERROTH K. Electrically conductive ceramic composites[J]. Solid State Ionics, 1997, 101/103: 1163–1170.
- [2] ZIVKOVIC L, NIKOLIC Z, BOSKOVIC S, MILJKOVIC M.

Microstructural characterization and computer simulation of conductivity in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites[J]. J Alloy Comp, 2004, 373: 231–236.

- [3] LIUCC. Microstructure and tool electrode erosion in EDMed of TiN/Si3N4 composites[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 363: 221–227.
- [4] BOŠKOVIĆ S, SIGULINSKI F, ŽIVKOVIĆ L. Liquid-phase sintering and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN composites[J]. J Mater Syn Proc, 1999, 7(2): 119–126.
- [5] LIN W, YANG J M. Thermal stability of electroconductive TiN-reinforced silicon oxynitride composites[J]. J Eur Ceram Soc, 1994, 13(1): 53–60.
- [6] SHIH C J, YANG J M, EZIS A. Feasibility study of developing an in-situ TiN-reinforced Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites[J]. Scrip Metall Mater, 1990, 24(12): 2419–2424.
- [7] LIN W, YANG J M, TING S J, EZIS A, SHIH C J. Processing and microstructural development of in-situ TiN-reinforced silicon nitride/silicon oxynitride composites[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(11): 2945–2952.
- [8] MORIYAMA M, AOKI H, KAMATA K. Mechanical and electrical properties of pressureless sintered TiN-TiB2 system[J]. J Ceram Soc Jpn, 1995, 103(8): 844–849.
- [9] MIYAKE M, TAKEUCHI H. Electrical discharge machinable ceramics—Chiefly Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Bull Ceram Soc Jpn, 1986, 21(8): 718-725.
- [10] 姜涛,薛向欣. TiN/O'-Sialon 导电复合材料的制备及其性能
  [J]. 金属学报, 2007, 43(2): 131-136.
  JIANG Tao, XUE Xiang-xin. Fabrication and properties of TiN/O'-Sialon electroconductive composites[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2007, 43(2): 131-136.
- [11] EKSTROM T, OLSSON P O. β'-Sialon-TiN particle composite ceramics[J]. Ceram Trans, 1994, 42: 247–255.
- [12] 姜涛,李江,薛向欣,巫俊斌. 碳热还原氮化高钛渣合成 TiN/β'-Sialon 导电陶瓷粉体[J]. 东北大学学报, 2008, 29(6): 857-860.
  JIANG Tao, LI Jiang, XUE Xiang-xin, WU Jun-bin. Synthesis of electroconductive ceramic powder of TiN/β'-Sialon by carbothermal reduction-nitridation of high titania slag[J]. Journal of Northeastern University, 2008, 29(6): 857-860.
- [13] 王浩,高濂,冯景伟. Ca-α'-Sialon/SiC 纳米相复合材料[J]. 无机材料学报, 1995, 10(2): 180–182.
   WANG Hao, GAO Lian, FENG Jing-wei. Nano phase Ca-α'-Sialon/SiC composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 1995, 10(2): 180–182.
- [14] 曾竟成,罗青,唐羽章.复合材料理化性能[M].长沙:国防科技大学出版社,1998.
  LUO Jing-cheng, LUO Qing, TANG Yu-zhang. Physical and chemical properties of composites[J]. Changsha: National University of Defense Technology press, 1998.
- [15] KUSY R P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates[J]. J Appl Phys, 1977, 48(12): 5301–5305.

(编辑 李艳红)