文章编号: 1004-0609(2012)10-2825-08

醇盐水解法制备 TiN 包覆 SiC 复合粉末

章 林^{1,2},路 新¹,赵玉强³,曲选辉¹,何新波¹,秦明礼¹,朱鸿民²

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 冶金生态与工程学院, 北京 100083;

3. 莱芜市能源监测站, 莱芜 271100)

摘 要: 以醇盐水解-氨气氮化法在 SiC 颗粒表面包覆 TiN,研究 TiO₂前躯体的种类、醇盐水解方式和加水量对 水解反应生成的 TiO₂颗粒的粒径和分散性的影响,分析 TiO₂包覆层在不同氮化温度下的结构演变,重点对醇盐 水解-氨气氮化反应的机理和 TiN 包覆层的形貌、物相组成和热稳定性进行讨论。结果表明:醇-水溶液加热法比 沉淀法更容易获得均匀连续的 TiO₂包覆层,加水量是有效减少 TiO₂团聚颗粒的关键因素。TiO₂包覆层在 1 000 ℃ 于氨气中进行氮化能够完全转变为 TiN,所得的 TiN 包覆层均匀连续,TiN 颗粒的粒径为 30~70 nm。在温度高于 546 ℃时,TiN 包覆层在空气气氛中容易发生氧化而导致稳定性降低。 关键词:醇盐水解;表面涂层;复合粉末;TiN 包覆 SiC;热稳定性

中图分类号: TB333 ______文献标志码: A

TiN coated SiC composite powders produced by controlled hydrolysis

ZHANG Lin^{1, 2}, LU Xin¹, ZHAO Yu-qiang³, QU Xuan-hui¹, HE Xin-bo¹, QIN Ming-li¹, ZHU Hong-min²

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 Energy Monitoring Station of Laiwu, Laiwu 271100, China)

Abstract: TiN coated SiC powders were prepared by the method of controlled hydrolysis and subsequent nitridation with NH_3 gas. The effects of the type of TiO₂ precursor, the way of precipitation, the amount of water on particle size and the dispersibility of hydrolysis product of TiO₂ were investigated. The structural evolution of the TiO₂ coated layer under varied nitridation temperature was analyzed. The main focus was put on the mechanisms of controlled hydrolysis and subsequent nitridation and the characterization of the morphology, phase constitution and thermal stability of the obtained TiN coated SiC powders. The results indicate that hydrolysis of the uniform coating of TiO₂ layer can be easily achieved by controlled hydrolysis than the precipitation method. The amount of the added water is the key factor to reduce the aggregation of TiO₂. TiO₂ film can be transformed completely to TiN after nitridation at the temperature of 1 000 °C. The obtained TiN film is uniform and continuous. The sizes of TiN particles covering SiC powder are 30–70 nm. When the temperature is higher than 546 °C, TiN film is easily oxidized in air and lost its stability.

Key words: controlled hydrolysis; surface coating; coated particle; TiN coated SiC; thermal stability

SiC 颗粒是金属基复合材料中的一种重要增强相,它具有热膨胀系数低、热导率较高、硬度高及耐

磨性优异等一系列特性。在金属基复合材料的制备过 程中,由于增强相与基体在界面相容性、导热性、弹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51104007); 国家博士后基金面上项目(1104053); 国家博士后基金特别资助项目(20100480198) 收稿日期: 2011-09-20; 修订日期: 2012-03-06

通信作者: 曲选辉, 教授, 博士; 电话: 010-62334311; E-mail: quxh@ustb.ustb.edu.cn

性模量以及热膨胀系数等方面的性能差异使复合材料 的制备和热物理性能的拓展受到很大的限制^[1-3]。 SiC_n/Cu 复合材料作为一种具有很好应用前景的金属 陶瓷,能够将铜基体的高热传导性与 SiC 增强相的低 热膨胀系数结合起来,容易通过控制 SiC 的体积分数、 粒径和制备工艺的选择来实现热物理性能的设计。目 前,SiC_n/Cu复合材料的制备方法主要是包覆粉末热压 法,存在的主要问题是 SiC 与 Cu 不润湿,导致 SiC 颗粒很难均匀分散及界面结合差,使得提高材料的致 密度难度增大,而致密度低将大大降低材料的综合性 能。因此,常采用化学镀、电镀及溶胶-凝胶等方法 在 SiC 颗粒上沉积 Cu 或其它涂层以减少增强相的团 聚,提高材料致密度^[4-6]。YIH 和 CHUNG^[7-8]研究了 化学镀 Cu 包覆 SiC 颗粒的热压工艺,所得 Cu 包覆 SiC 颗粒中 SiC 的含量达到 54%(体积分数), 但是热导 率只有 60 W/(m·K)。GAN 等^[9]采用溶胶-凝胶工艺也在 SiC 表面镀 W, W 包覆层较厚且密度大。SUNDBERG 等^[10-11]在 SiC 颗粒上采用化学上沉积包覆 TiN, 使材 料的致密度达到 99%, 热导率高达 322.9 W/(m·K), 但是包覆工艺的成本较高且很大程度上受到设备的限 制。可见,开发新型低成本的 SiC 粉末包覆工艺是提 高 SiC_p/Cu 复合材料热物理性能的重要途径。

本文作者采用醇盐水解-氨气氮化法在 SiC 颗粒 表面包覆 TiN,该方法的显著优点是成本低、TiN 包 覆层的厚度薄且容易控制^[12-14]。TiN 包覆层的作用主 要有:一是利用 TiN 与 SiC 和 Cu 的化学稳定性都很 好的优点,TiN 包覆层用来改善界面相容性并充当界 面障碍层抑制界面反应;二是利用 TiN 的金属导电性, 包覆在 SiC 表面的 TiN 能形成三维导电网络,从而提 高复合材料的电导率^[15-17]。目前,还未见醇盐水解-氨气氮化法制备 TiN 包覆 SiC 复合粉末的研究报道。 本文作者将重点研究醇盐水解-氨气氮化反应的机理 和影响 TiN 包覆层的形貌、物相组成的关键因素,并 对包覆粉末的热稳定性进行评价。

1 实验

实验选用了粒径为 25 μm 的 SiC 粉末。所用的化 学试剂有钛酸丁酯(Ti(O-i-C₄H₉)₄)、钛酸四异丙酯 (Ti(O-i-C₃H₇)₄)、甲氧基乙醇、无水异丙醇(IPA)、氨水 和去离子水。醇盐水解-氨气氮化法制备 TiN 包覆 SiC 复合粉末的工艺流程主要分为两个步骤:第一步是采 用醇盐水解法在 SiC 表面包覆 TiO₂;第二步是将 TiO₂ 包覆 SiC 粉末在氨气中氮化,从而得到 TiN 包覆 SiC 复合粉末。

1.1 醇盐水解包覆 TiO₂

醇盐水解包覆 TiO₂的原理是以钛醇盐 Ti(OR)₄ (R 为—C₃H₇ 和—C₄H₉)为前躯体,将钛醇盐溶于溶剂中 形成均相溶液,钛醇盐发生水解和缩聚反应生成的 TiO₂ 微粒在 SiC 颗粒表面形核和长大,从而得到 TiO₂ 包覆层,反应如下:

水解反应:

Ti(OR)₄+*n*H₂O→Ti(OR)_{4-*n*}(OH)_{*n*}+*n*ROH (1) 缩聚反应: —Ti—OH + HO—Ti— → —Ti—O—Ti— + H₂O (2) —Ti—OR + HO—Ti— → —Ti—O—Ti— + ROH (3)

根据水解过程中 TiO₂ 生成方式的不同, 醇盐水解 又可分为沉淀法和醇-水溶液加热两种方法:

1) 沉淀法

将 20 g SiC 粉末、9.5 mL 钛酸丁酯和 95 mL 无水 乙醇通过球磨混合均匀,其中无水乙醇作为球磨介质。 然后于强烈搅拌条件下在混合均匀的溶液中缓慢滴入 75 mL 去离子水,控制钛酸丁酯蒸馏水的摩尔比 *n*(Ti):*n*(H₂O)为 1:150。在室温下即迅速出现沉淀,继 续搅拌 1 h 待反应结束后,将包覆粉末与溶液分离并 用去离子水和无水乙醇各洗涤两次,最后于 80 ℃干 燥。

2) 醇-水溶液加热法

第一步是 TiO₂ 前躯体溶液的配制。首先量取 4.8 mL 甲氧基乙醇和 4.5 mL 钛酸四异丙酯放入烧杯中, 其中甲氧基乙醇和钛酸四异丙酯的摩尔比为 4:1,接 着加入 160 mL 的无水异丙醇。该混合溶液在 82 ℃洄 流 3 h 后倒入容量瓶中备用,SiC 颗粒包覆 TiO₂装置 示意图如图 1 所示。

第二步是前躯体在加热过程中逐渐水解,实现包 覆。首先称取3gSiC粉末放入图1所示的烧瓶中,加 入160 mL无水异丙醇和适量去离子水,加水量分别 为3、15和30 mL。通过磁力搅拌使SiC颗粒悬浮在 溶液中,然后逐滴加入预先配制好的前躯体溶液,前 躯体溶液的加入量分别为55 mL和80 mL。通过少量 氨水将 pH 值调节到7左右。接着将该混合溶液逐步 加热到80℃洄流2h,水解生成的TiO2在SiC颗粒表 面沉积而得到包覆粉末。



图1 TiO₂包覆 SiC 装置示意图



1.2 氨气氮化得到 TiN 包覆层

将上述两种方法制备的TiO₂包覆SiC复合粉末不同温度下(800~1100℃)进行氮化,用氨气作还原剂,氮化时间为2~5h。

复合粉末的形貌通过 LEO1450 扫描电镜进行观察。样品的物相分析采用 Siemens D 5000 X 射线衍射

(XRD)仪(Cu 靶)。采用 X 射线光电子能谱仪(PHI Quantera SXM)分析样品表面化学组成和元素价态,能量分辨率为 0.5 eV,分析面积为 1 mm×1 mm。

2 结果与讨论

2.1 醇盐水解包覆 TiO₂

2.1.1 沉淀法包覆 TiO2

原始 SiC 颗粒棱角分明,表面洁净,如图 2(a)所示。图 2(b)是沉淀法制备的 TiO₂包覆 SiC 颗粒的形貌,水解生成的 TiO₂颗粒零星分布在 SiC 颗粒表面,而大部分表面仍未被包覆。在 SiC 颗粒附近有许多团聚的 TiO₂颗粒,且 TiO₂颗粒的粒径较粗大,如图 2(c)所示。由图 2(d)的能谱成分分析可看出,团聚的颗粒富 Ti 和 O,证实了 TiO₂的生成。沉淀法制备 TiO₂包覆 SiC 颗粒的过程中,溶液中前躯体的含量较高,SiC 颗粒表面被钛酸四丁酯分子所包围,当滴入水时,钛酸四丁 酯分子遇水就发生水解,添加大量的水使水解反应迅速进行。由于反应速率快,因此,水解生成的 TiO₂ 容易发生聚集长大。可见,沉淀法很难在 SiC 颗粒表面形成均匀连续的 TiO₂层。



图 2 沉淀法制备的 TiO2 包覆 SiC 复合粉末形貌及团聚体的 EDS 谱

Fig. 2 Morphologies of TiO₂ coated SiC particles prepared by precipitation method and EDS spectrum of aggregation: (a) Original SiC; (b) Coated particle; (c) Aggregation; (d) EDS spectrum of aggregation

2.1.2 醇-水溶液加热法包覆 TiO₂

醇-水溶液加热法的关键是溶液中前躯体和水的 浓度都较低,钛酸四异丙酯在加热过程中逐渐水解, 生成的 TiO₂颗粒析出并在 SiC 颗粒表面沉积。通过控 制水解的速率而使 TiO₂的分散性变好。影响 TiO₂包 覆层的主要因素有 TiO₂前躯体的添加量、加水量、水 解温度、滴加速度、搅拌速率和 pH 值,其中加水量 对包覆层的质量有重要影响。

图 3 所示为加水量对 TiO₂包覆 SiC 颗粒形貌的影 响。当水含量过低时(3 mL),即使将醇-水溶液在 80 ℃ 加热 2 h,仍不会有沉淀产生,说明钛酸四异丙酯的水 解反应得不到充分进行。当加水量为 5 mL 时,包覆 层不连续,如图 3(a)和(b)所示。足够的水含量才能确 保钛酸四异丙酯的充分水解,提高了水解反应的速度。 当水量过高时,水解和缩聚反应加快,形成的 TiO₂ 微粒来不及在 SiC 颗粒表面形核就直接从溶液中析 出,容易出现粗大的 TiO₂颗粒,因此加水量不宜过大。 由图 3(c)和(d)可看出,加水量为 30 mL、前躯体溶液 为 80 mL 时,出现了很多游离的 TiO₂颗粒,在 SiC 颗 粒表面的 TiO₂包覆层粗糙。

图 4 所示为实验得出的最佳包覆条件下制备的 TiO₂包覆 SiC 复合粉末,加水量为 15 mL,前躯体溶 液为 55 mL。实验得出,添加 15 mL 水能保证钛酸四 异丙酯充分水解。从图 4 可以看到,TiO₂颗粒均匀的 分布在 SiC 颗粒表面,TiO₂ 颗粒细小,只有少数较粗大的颗粒。因此,通过控制加水量能有效的减少团聚TiO₂颗粒的形成。

2.2 氨气氮化得到 TiN 包覆层

TiO₂包覆层经过氨气氮化能转变为TiN。TiO₂与NH₃反应生成TiN的过程可表示为

| $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ | (4) |
|--------------------------------|-----|
| | (1) |

 $2\text{TiO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (5)

$$Ti_2O_3 + 2NH_3 \longrightarrow 2TiN + 3H_2O \tag{6}$$

总的化学反应方程式可表示为

$$6\text{TiO}_2 + 8\text{NH}_3 \longrightarrow 6\text{TiN} + 12\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \tag{7}$$

根据上述反应,氮化时 NH₃ 首先分解成 N₂和 H₂, 分解产生的 H₂将 4 价的 Ti 还原成 3 价,低价的钛氧 化物(Ti₂O₃)进一步与 NH₃ 发生氮化反应,最终得到 TiN。反应(5)和(6)的 Gibbs 自由能与温度的关系式为

| $\Delta G_5 = 1\ 255.8 - 0.987\ 5T$ | (kJ/mol) | (8) |
|-------------------------------------|----------|-----|
| | | |

$$\Delta G_6 = 918.11 - 0.851 \ 2T \ (kJ/mol) \tag{9}$$

当吉布斯自由能变化小于 0 时就可以发生反应, 由式(8)和式(9)可计算出反应(5)和反应(6)发生时的最 低温度分别为 998 ℃和 806 ℃,因此实验所选择的氮 化温度为 800~1 000 ℃。





Fig. 3 Effect of water amount on morphologies of TiO₂ coated SiC particle: (a), (b) 5 mL H₂O; (c), (d) 30 mL H₂O



图 4 加水量为 15 mL 时 TiO2 包覆 SiC 颗粒的形貌和 EDS 谱

Fig. 4 SEM images ((a), (b), (c)) and EDS spectrum (d) of TiO₂ coated SiC particles with adding 15 mL H₂O

由于 TiO₂ 包覆层在 NH₃ 中氮化生成 TiN 的反应 是一个气-固相之间的反应,其传质速率比气-气、 液-液和气-液相之间的传质速率要慢得多。氮化反应 只有在一定的氮化温度和一定的氮化时间时才能进行 完全。氮化温度是最重要的影响因素。

图 5 所示为不同温度下氮化 5 h 所得的 TiN 包覆 SiC 复合粉末的 XRD 谱。氮化温度为 800 ℃时就有微 弱的 TiN 衍射峰出现,但仍然残留了较强的 TiO₂、Ti₂O₃ 和 Ti₇O₁₉的衍射峰,表明在此温度下氮化反应进行得 并不完全。Ti₂O₃ 衍射峰的存在证实了前面提出的氮化 反应的机理,即在氮化过程中 Ti₂O₃ 是氮化反应的中 间产物。在 900 ℃氮化时出现了明显的 TiN 衍射峰, 同时 TiO₂的衍射峰消失。进一步提高氮化温度(1 000 ℃)使 TiN 衍射峰的强度增大,TiO₂完全转变为 TiN。

图 6 所示为在 1 000 ℃氮化 5 h 所得的 TiN 包覆 SiC 粉末的显微组织。由图 6(a)可看出,除了包覆颗 粒外,还残留了一些游离的 TiN 颗粒。TiN 包覆 SiC 颗粒的形貌与 TiO₂ 包覆 SiC 颗粒的形貌大致相同。 SiC 颗粒能较好地被包覆层所覆盖,包覆层表面粗糙, 如图 6(a)和(b)所示。图 6(d)中的包覆颗粒表面的能谱 成分分析检测到了 N 元素,表明 TiO₂ 在氨气气氛下 的确转变成了 TiN。



图 5 不同氮化温度下 TiN 包覆 SiC 颗粒的 XRD 谱 Fig. 5 XRD patterns of TiN coated SiC particles nitrided at different nitridation temperatures

图 7 所示为不同氮化温度下氮化 5 h 得到的 TiN 包覆 SiC 颗粒的形貌。由图 7 可看出,氮化温度为 900 ℃时,包覆在 SiC 粉末表面的 TiN 颗粒的粒径为 30~70 nm。当氮化温度提高到 1 000 ℃时,TiN 颗粒 有明显的长大趋势。升高氮化温度有利于 TiO₂转变为 TiN 的氮化反应进行完全,但是反应温度过高会导致 包覆层中 TiN 晶粒的长大。



图 6 TiN 包覆 SiC 颗粒的形貌及 EDS 谱





图 7 不同温度下氮化 5 h 得到的 TiN 包覆 SiC 颗粒的形貌
Fig. 7 Morphologies of TiN coated SiC particle nitrided at different temperatures for 5 h: (a) 900 °C; (b) 1 000 °C

为了研究 TiN 包覆 SiC 粉末表面的组成,采用 X 射线光电子能谱仪分析包覆粉末表面的元素组成。从 图 8(a)的全谱扫描结果可看出,包覆颗粒表面的元素 有 Ti、N、O、C、Mg 和 Ca,其中 C、Mg 和 Ca 是杂 质元素。图 8(b)所示为 O 1s 的精细谱,在 531.5 eV 附 近出现了 O 峰。对比 TiO₂中 O 的结合能(529.9~530.0 eV)可见,O 并不是以 TiO₂的形式存在。该 O 1s 峰更 接近 MgO(532.1 eV)和 CaO(531.3 eV)中 O 的结合能, 因此,粉末表面的 O 是由 MgO 和 CaO 杂质引起的。 由图 8(c)可看出,N 元素的特征峰出现在 396.8 eV 附 近,与 TiN 中 N 的结合能(396.9 eV)很好的吻合,证 实了氮化反应的确生成了 TiN。图 8(d)所示为 Ti 2p 的特征峰,峰形不对称, Ti 2p 峰经过拟合后可以分为 2 组双峰,分别位于 455.24 eV 和 457.29 eV。对比 TiO₂中 Ti 的标准结合能(458.5~459.3 eV)和 TiN 中 Ti 的标准结合能(455.3~457.6 eV)可以得出, Ti 在包覆粉末表面是以 TiN 的形式存在,可见包覆粉末的氮化反应进行得较彻底。

图 9 所示为 TiN 包覆 SiC 粉末在空气中的热稳定 性能分析。图 9(a)和(b)分别是热重曲线和差热曲线。 由图 9(b)的差热曲线可以看到,复合粉末在 546 ℃出 现明显的放热峰。这是因为 TiN 包覆层在加热过程中



Fig. 8 XPS spectra of TiN coated SiC particles: (a) Full range XPS spectrum; (b) Peak of O 1s; (c) Peak of N 1s; (d) Peak of Ti 2p



图 9 TiN 包覆 SiC 粉末的热重曲线和差热曲线 Fig. 9 TG(a) and DTA(b) curves of TiN-coated SiC particles

发生氧化反应生成 Ti₂O₃或 TiO₂ 引起的。由图 9(a)的 热重曲线可以看出,包覆粉末在空气中被加热到 1 000 ℃时,质量增加为 3.79%。鉴于包覆粉末容易在空气 中发生氧化反应,因此,采用包覆粉末制备 SiC_p/C_u 复合材料的过程中要注意避免复合粉末的氧化。



3 结论

1) 醇-水溶液加热法比沉淀法更容易获得均匀连

2) TiO₂包覆层在 1 000 ℃于氨气中进行氮化能够 完全转变为 TiN,所得的 TiN 包覆层均匀连续,TiN 颗粒的粒径为 30~70 nm。

3) TiN 包覆 SiC 复合粉末在温度高于 546 ℃时, TiN 包覆层在空气气氛中容易发生氧化而导致稳定性 降低。

REFERENCES

- MARTINEZ V, ORDONEZ S, CASTRO F, OLIVARES L, MARIN J. Wetting of silicon carbide by copper alloys[J]. J Mater Sci, 2003, 38(19): 4047–4054.
- [2] SCHUBERT T, BRENDEL A, SCHMID K, KOECK T, CIUPINSKI L. Interfacial design of Cu/SiC composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications[J]. Composites Part A, 2007, 38(12): 2398–2403.
- [3] ZHANG Rui, WANG Hai-long, XIN Ling, XU Hong-liang. Pressure sensitivity of SiC/Cu composites prepared by SPS[J]. Key Eng Mater, 2007, 336/338: 2353–2356.
- [4] LEE Y F, LEE S L, CHUANG C L, LIN J C. Effects of SiC_p reinforcement by electroless copper plating on properties of Cu/SiC_p composites[J]. Powder Metall, 1999, 42(2): 147–152.
- [5] 章 林,曲选辉,段伯华,何新波.高压氢还原法制备 Ni 包 SiC 粉末的研究[J]. 粉末冶金技术,2008,26(5):369-373.
 ZHANG Lin, QU Xuan-hui, DUAN Bo-hua, HE Xin-bo.
 Preparation of nickel-coated SiC powder by hydrogen reduction[J]. Powder Technology, 2008, 26(5): 369-373.
- [6] 张 锐,高 濂,郭景坤. 非均相沉淀制备 Cu 包覆纳米 SiC 复合粉体颗粒[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 575-579.
 ZHANG Rui, GAO Lian, GUO Jing-kun. Preparation of Cu coated nano SiC composites particles by heterogeneous precipitation process[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(3): 575-579.
- [7] YIH P, CHUNG D D L. Silicon carbide whisker copper matrix

composites fabricated by hot pressing copper coated whiskers[J]. J Mater Sci, 1996, 31(2): 399–406.

- [8] YIH P, CHUNG D D L. Brass-matrix silicon carbide whisker composites prepared by powder metallurgy[J]. J Mater Sci, 1999, 34(2): 359–364.
- [9] GAN K K, CHEN N, WANG Y. SiC/Cu composites with tungsten coating prepared by powder metallurgy[J]. Mater Sci Technol, 2007, 23(1): 119–122.
- [10] SUNDBERG G, PAUL P, CHANGMO SUNG, VASILOS T. Fabrication of Cu/SiC metal matrix composites[J]. J Mater Sci, 2006, 41(2): 485–504.
- [11] SUNDBERG G. Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems[J]. J Mater Sci, 2005, 40(13): 3383-3393.
- [12] SHIMADA S, KATO K. Coating and spark plasma sintering of nano-sized TiN on Y-α-sialon Source[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 443(1/2): 47–53.
- [13] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. The preparation and spark plasma sintering of silicon nitride-based materials coated with nano-sized TiN[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(2): 309–312.
- [14] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Fabrication of TiN/Si₃N₄ ceramics by spark plasma sintering of Si₃N₄ particles coated with nanosized TiN prepared by controlled hydrolysis of Ti(O-i-C₃H₇)₄[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(4): 701–705
- [15] KAWANO S, TSUKURIMICHI K, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Preparation of nano-sized TiN coated α-Si₃N₄ particles[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 2625–2628.
- [16] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Highly electroconductive TiN/Si₃N₄ composite ceramics fabricated by spark plasma sintering of Si₃N₄ particles with a nano-sized TiN coating[J]. J Mater Chem, 2002, 12: 361–365.
- [17] KAWANO S, TAKAHASHI J, SHIMADA S. Spark plasma sintering of nano-sized TiN prepared from TiO₂ by controlled hydrolysis of TiCl₄ and Ti(O-i-C₃H₇)₄ solution[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(9): 1609–1611.

(编辑 李艳红)