

DOI: 10.11973/jxgccl202311005

闪速烧结法制备 SiOC 陶瓷及其热稳定性能

王力霞

(攀枝花学院钒钛学院, 攀枝花 617000)

摘要: 以交联后的聚硅氧烷为前驱体, 在不同温度(730~780 °C)、外加电场强度(20~60 V·mm⁻¹)和限流电流(0.5~2.0 A)下采用闪速烧结技术制备 SiOC 陶瓷, 获得合适的工艺参数, 并研究了陶瓷的微观结构、物理性能和热稳定性能。结果表明: 成功制备 SiOC 陶瓷的温度范围为 740~780 °C, 限流电流范围为 1.0~2.0 A, 外加电场强度范围为 30~60 V·mm⁻¹, 试验温度比 1 400 °C 传统热解温度低 660~620 °C, 热解时间大大缩短。随着外加电场强度、试验温度或限流电流的增加, 陶瓷中 SiC 含量增加, SiO₂ 含量减少, 陶瓷产率和体积密度降低, 线变化率和显气孔率增大; 与 1 400 °C 传统热解 SiOC 陶瓷相比, 闪速烧结 SiOC 陶瓷的热稳定性温度提高了约 112 °C, 且随着外加电场强度、试验温度或限流电流的增加, 热稳定性提高。

关键词: SiOC 陶瓷; 外加电场; 闪速烧结; 低温热解; 聚硅氧烷

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2023)11-0025-05

Preparation and Thermal Stability of SiOC Ceramics by Flash Sintering

WANG Lixia

(School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: By taking the cross-linked polysiloxane as precursor, SiOC ceramics were prepared by flash sintering at different temperatures (730—780 °C), applied electric field intensities (20—60 V·mm⁻¹) and limiting currents (0.5—2.0 A), and the suitable process parameters were obtained. The microstructure, physical properties and thermal stability of the ceramics were studied. The results show that the temperature range for successfully preparing SiOC ceramics was 740—780 °C, the limiting current range was 1.0—2.0 A, and the applied electric field intensity range was 30—60 V·mm⁻¹; the test temperature was 660—620 °C lower than the traditional pyrolysis temperature (1 400 °C), and the pyrolysis time was greatly shortened. As the applied electric field intensity, test temperature or limiting current increased, the SiC content in the ceramics increased, the SiO₂ content decreased, the ceramic yield and bulk density decreased, and the linear change rate and apparent porosity increased. Compared with that of the traditional pyrolyzed SiOC ceramics at 1 400 °C, the thermal stability temperature of flash-sintered SiOC ceramics increased by about 112 °C, and with increasing applied electric field intensity, test temperature or limiting current, the thermal stability improved.

Key words: SiOC ceramic; applied electric field; flash sintering; low temperature pyrolysis; polysiloxane

0 引言

硅氧碳(SiOC)陶瓷材料具有多种微观结构和相组成, 可以表示为 SiC_xO_{4-x} (1≤x≤3), 具有耐高温、抗氧化、高强度和低密度等优点, 可作为高温结构材料、功能材料和结构吸波材料等, 在航空航天、

核能、电子和先进武器等领域都有很好的应用前景^[1-4]。自 20 世纪 80 年代以来, 利用聚合物前驱体转化制备陶瓷材料的方法得到快速发展, 在制备陶瓷纤维、陶瓷基复合材料、纳米复相陶瓷、陶瓷涂层、超细陶瓷微粉等方面取得了引人注目的成果^[5-8]。近年来, 利用聚硅氧烷前驱体制备陶瓷材料受到了人们的关注。与聚碳硅烷和聚硅氮烷等前驱体相比, 聚硅氧烷价格低廉, 在惰性气氛中热解后可得到性能优良的 SiOC 陶瓷, 成为低成本制备高性能陶

收稿日期: 2023-05-31; 修订日期: 2023-10-17

基金项目: 攀枝花学院博士启动基金资助项目(035200335)

作者简介: 王力霞(1974—), 女, 黑龙江七台河人, 副教授, 博士

瓷材料的理想前驱体^[9-10]。传统合成 SiOC 陶瓷的方法以聚硅氧烷有机物为陶瓷前驱体,将前驱体以缓慢速率升至一定温度,在氩气保护下保温大约 2 h,使前驱体发生热解并转化为 SiOC 陶瓷。当热解温度低于 1 100 ℃时,制备的 SiOC 陶瓷由非晶态 SiO₂ 和无序碳构成^[11-13];当热解温度高于 1 300 ℃时,才会生成晶态 SiC。传统热解法的主要缺点是加热温度高、保温时间长、升温 and 降温速率低、生产周期长、能耗大。

2010 年,COLOGNA 等^[14]报道了一种电场辅助烧结技术——闪速烧结,指出在外加电场的辅助下陶瓷在低于传统烧结温度时就会开始致密化,同时其导电性也突然增加。电导率的急剧增加会产生大量焦耳热,使闪速烧结试样的实际温度比炉温高几百摄氏度,从而达到陶瓷烧结温度,使得烧结过程在几分钟内迅速完成。据此推测,可以采用闪速烧结技术在显著低于传统热解温度以及短时间内制备出 SiOC 陶瓷材料,然而目前采用聚硅氧烷前驱体闪速烧结制备 SiOC 陶瓷的研究还鲜有报道。因此,作者以交联后的聚硅氧烷为前驱体,在不同温度、电场强度和限流电流下采用闪速烧结技术制备 SiOC 陶瓷,获得合适的工艺参数,并研究了所制备 SiOC 陶瓷的微观结构和热稳定性能,以期为低温制备 SiOC 陶瓷的工艺研究提供试验参考。

1 试样制备与试验方法

试验原料为聚甲基氢硅氧烷(PHMS)和聚乙烯基甲基硅氧烷(PVMS),分析纯,市售;催化剂为溶于二甲苯的氯铂酸(质量分数 2.1%~2.4%),市售。将 8.5 g PVMS 和 1.5 g PHMS 通过超声搅拌混合 20 min,放入 8000M Mixer/mill 型高能球磨机中混合 20 min,滴入 0.1 g 催化剂,继续球磨混合 10 min,装入自制铝箔并置于真空室中,在 1.33 kPa 压力下抽真空 10 min 以去除气泡,再置于电鼓风干燥箱内进行交联反应,先在 50 ℃下保温 10 h,随后以 0.5 ℃·min⁻¹的速率升温到 120 ℃保温 4 h,再逐步降至室温。将铝箔脱除后得到交联的 PVMS-PHMS 前驱体。将 PVMS-PHMS 前驱体切成直径约 10 mm、厚 2 mm 的圆柱体并磨平,上下表面涂上耐高温导电胶并在电鼓风干燥箱内于 130 ℃下干燥 1 h,上下表面用石墨毡包裹后放入坩埚,再放入 CM 1730-20 型水平管式加热炉,通入流量约为 80 cm³·s⁻¹的氩气保护,以 2 ℃·min⁻¹速率将温度

升高至试验温度(730~780 ℃),同时施加强度为 20~60 V·mm⁻¹的电场,限流电流为 0.5~2.0 A。在闪速烧结后,先以 2 ℃·min⁻¹速率降温至 400 ℃,然后以 5 ℃·min⁻¹速率降到室温。采用传统热解法制备 SiOC 陶瓷,即在不施加电场的情况下将前驱体加热至 1 400 ℃保温 2 h,其余过程与闪速烧结工艺相同。

闪速烧结后陶瓷会收缩,以线变化率来表征收缩程度,计算公式^[6]如下:

$$\chi = \frac{d_0 - d_1}{d_0} \quad (1)$$

式中: χ 为陶瓷的线变化率; d_0 为坯体热解前的直径; d_1 为坯体热解后的直径。

陶瓷产率的计算公式^[6]为

$$\eta = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为陶瓷产率; m_0 为坯体热解前的质量; m_1 为坯体热解后的质量。

采用阿基米德排水法确定陶瓷的显气孔率和体积密度^[6]。采用 D/max-2500PC Rigaku 型 X 射线衍射仪(XRD)分析试样的相结构,采用铜靶 K_α 射线,测试电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描范围为 10°~80°。采用 JEOL 2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察微观形貌。采用 STA 449C Jupiter®型热重分析仪测试陶瓷的热稳定性,在流速为 40 mL·min⁻¹的空气中,以 5 ℃·min⁻¹速率将试样由室温加热至 980 ℃,获得升温过程中试样的质量变化。

2 试验结果与讨论

2.1 闪速烧结工艺参数的确定

由图 1 可以看出,在外加电场强度为 40 V·mm⁻¹,限流电流为 2.0 A 条件下,当试验温度低于 740 ℃时,未观察到电流激增的闪速烧结现象,即电流密度快速增大的现象,在 740~780 ℃下发生闪速烧结。将闪速烧结过程中开始通电到发生闪速烧结的时间称作孕育时间,随着试验温度的升高,孕育时间变短,电流密度峰值增大。这是由于随着温度升高,试样内部自由碳增多,导电性增加,加速了闪速烧结过程。但是若温度超过 780 ℃,接通电源后试样会因反应过于剧烈而立即炸裂,导致试验失败。可知,PVMS-PHMS 前驱体发生闪速烧结的温度范围为 740~780 ℃。

由图 2 可知:在试验温度为 760 ℃,外加电场强度为 40 V·mm⁻¹条件下,当限流电流太小(0.5 A)

时,试样的电流密度峰值太小,前驱体未发生闪电烧结;随着限流电流的继续增大,试样的电流密度峰值增大,前驱体发生闪电烧结。可知,前驱体发生闪电烧结的限流电流范围为 1.0~2.0 A。

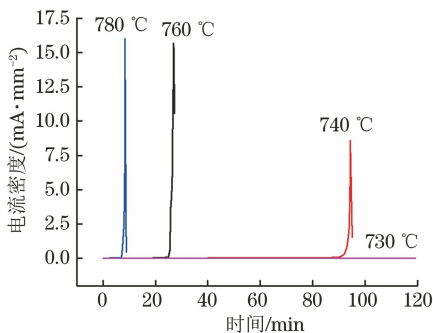


图 1 不同试验温度下试样的电流密度随时间的变化曲线(外加电场强度 $40 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、限流电流 2.0 A)

Fig.1 Curves of current density vs time in samples at different test temperatures (applied electric field intensity of $40 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ and limiting current of 2.0 A)

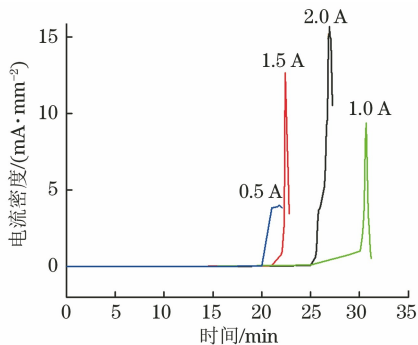


图 2 不同限流电流下试样的电流密度随时间的变化曲线(试验温度 $760 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、外加电场强度 $40 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$)

Fig.2 Curves of current density vs time in samples at different limiting currents (test temperature of $760 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and applied electric field intensity of $40 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$)

由图 3 可以看出:在试验温度为 $780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、限流电流为 2.0 A 条件下,当外加电场强度不小于 $30 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时,观察到闪电烧结现象;随着外加电场强度的增加,孕育时间变短,闪电烧结变快。但是当外加电场强度大于 $60 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时,接通电源试样即发生炸裂。可知,闪电烧结的外加电场强度范围为 $30 \sim 60 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。

在外电场作用下,当炉温低于常规热解温度时前驱体发生热解,主要是由于此时陶瓷前驱体内部形成自由碳,在电场的作用下试样内部会产生电流而形成大量焦耳热,导致试样温度急剧升高。在闪电烧结期间,基于黑体辐射,试样温度的估算公式^[15-17]如下:

$$T = T_0 \alpha \left[1 + \frac{1000 W_v}{\sigma T_0^4} \left(\frac{V}{S} \right) \right]^{1/4} \quad (3)$$

式中: T 为热解时试样的温度, K ; T_0 为炉温, K ; σ 为 Stephan-Boltzmann 常数, $5.67 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$; S 为试样的表面积, mm^2 ; V 为试样的体积, mm^3 ; α 为修正因子,近似为 1; W_v 为试样的功率密度, $\text{mW} \cdot \text{mm}^{-3}$ 。

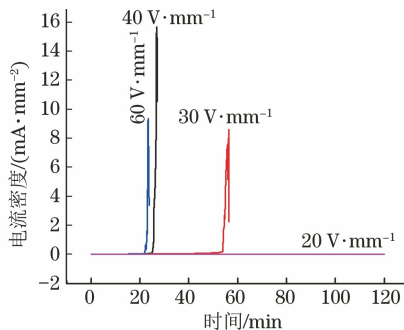


图 3 不同外加电场强度下试样的电流密度随时间的变化曲线(试验温度 $780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、限流电流 2.0 A)

Fig.3 Curves of current density vs time in samples at different applied electric field intensities (test temperature of $760 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and limiting current of 2.0 A)

选取试验条件中的 2 种极端条件进行研究,分别为试验温度 $740 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、外加电场强度 $30 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、限流电流 1.0 A 以及试验温度 $780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、外加电场强度 $60 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 、限流电流 2.0 A 。由式(3)计算得到,这 2 种条件下热解时试样(分别记作试样 1 和试样 2)的温度分别达到 $1201.3, 1394.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$,这个热解温度达到了碳热还原反应需要的温度,因此在温度 $740 \sim 780 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、限流电流 $1.0 \sim 2.0 \text{ A}$ 、外加电场强度 $30 \sim 60 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 条件下可成功制备出 SiOC 陶瓷。

2.2 陶瓷的物相组成和微观结构

由图 4 可见,在 2θ 约为 22° 处的馒头峰为 SiO_2 非晶峰,根据 JCPDS No.01-073-1665, 2θ 为 $35.7^{\circ}, 41.5^{\circ}, 60.1^{\circ}, 72.0^{\circ}$ 的 4 个衍射峰分别对应于 SiC 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。相较于传统热解试样,外加电场闪电烧结试样的 SiO_2 非晶峰强度很弱, SiC 的 4 个衍射峰强而尖锐。可知,外加电场闪电烧结陶瓷的物相与传统热解法相同,但是闪电烧结陶瓷中 SiC 的结晶度更高。试样 2 的 SiC 衍射峰强度高于试样 1,说明试验温度、电场强度和限流电流越高,闪电烧结进行得越完全,这与用式(5)估算的温度更高的结果一致。

由图 5 可见:试样 1 的自由碳只有 2~3 层短程

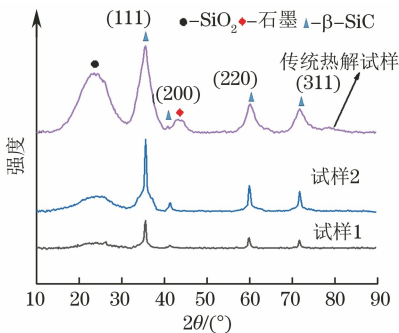


图 4 闪速烧结与传统热解得到 SiOC 陶瓷试样的 XRD 谱
Fig.4 XRD patterns of SiOC ceramic samples obtained by flash sintering and traditional pyrolysis

有序,是呈无规则排列的非晶相, SiC 晶粒非常细

小,长度为 3~4 nm。试样 2 中的自由碳长度大约为 10 nm,碳层数为 3~4 层,但是由于碳层数较少, XRD 未测得其衍射峰; SiC 晶体的长度为 6~7 nm,结晶度更高,在 XRD 谱中其衍射峰更尖锐。传统热解试样中存在长度大约为 5 nm 的有序自由碳, SiC 晶体的长度为 3~4 nm。可知,闪速烧结工艺有助于形成结晶度更高的 SiC 和更有序的自由碳。自由碳可以改变陶瓷材料的导电性能。在外加电场作用下,前驱体在炉温为 740~780 ℃时就会发生相分离,该温度比传统热解温度低 660~620 ℃,而且闪速热解过程只需要几分钟即可结束,远小于传统热解时间。

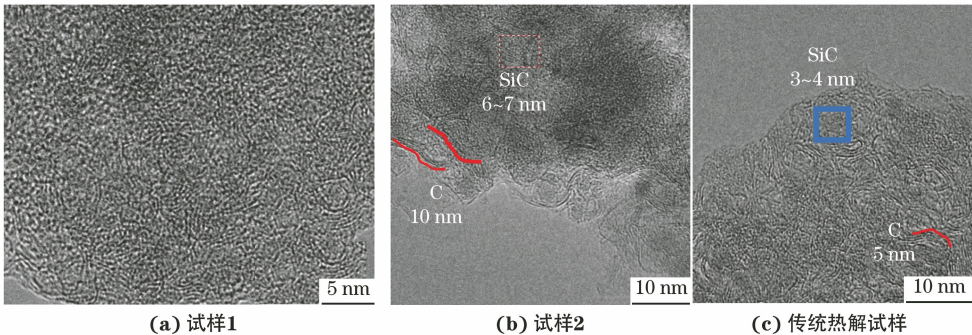


图 5 闪速烧结与传统热解得到 SiOC 陶瓷试样的 TEM 形貌

Fig.5 TEM morphology of SiOC ceramic samples obtained by flash sintering and traditional pyrolysis: (a) sample 1; (b) sample 2 and (c) traditional pyrolysis sample

2.3 陶瓷的物理性能和热稳定性能

由表 1 可知:与传统热解试样相比,闪速烧结试样的陶瓷产率较低;随着外加电场强度、试验温度或限流电流的增加,陶瓷产率和体积密度降低,线变化率和显气孔率增大。在 1 200~1 400 ℃热解过程中,陶瓷坯体中的 SiOC 相会分离为非晶态 SiO₂、SiC(β)和自由碳,而 SiO₂ 与自由碳会发生碳热反

应,生成 SiC(β)和 CO 气体^[18-19]。因此,较高含量的自由碳会导致更多的 SiC 生成和 CO 释放,从而使得 SiOC 陶瓷产率下降,显气孔率和线变化率增加,体积密度降低。闪速烧结陶瓷产率的急剧下降是由于在电场作用下温度迅速升高,自由碳快速反应造成的。电场强度越大,微观结构变化的驱动力越大,则质量损失也越大。

表 1 闪速烧结与传统热解得到陶瓷试样的物理性能

Table 1 Physical properties of ceramic samples obtained by flash sintering and traditional pyrolysis

试样	试验温度/℃	电场强度/(V·mm ⁻¹)	限流电流/A	线变化率/%	陶瓷产率/%	体积密度/(g·cm ⁻³)	显气孔率/%
传统热解试样				15.2	75.3	1.15	32.5
	740	40	2.0	16.1	70.2	1.23	32.1
	760	40	2.0	17.3	67.3	1.16	33.5
	780	40	2.0	18.0	61.7	1.14	33.8
闪速烧结试样	760	40	1.0	16.0	69.7	1.18	32.0
	760	40	1.5	16.5	68.5	1.16	32.3
	780	30	2.0	17.5	65.3	1.19	32.2
	780	60	2.0	18.3	59.2	1.13	34.7

由图 6 可以看出:外加电场闪速烧结 SiOC 陶瓷在试验过程中的质量保持率大于传统热解试样,

说明其热稳定性更好;随着外加电场强度、试验温度、限流电流的增加,陶瓷的质量保持率增大,可知

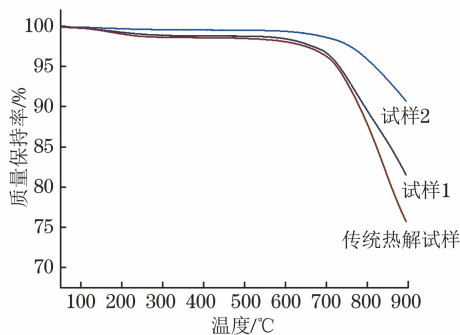


图6 闪速烧结与传统热解得到陶瓷试样的质量保持率随温度的变化曲线

Fig. 6 Curves of mass retention vs temperature of ceramic samples obtained by flash sintering and traditional pyrolysis

其热稳定性提高。试样2可以在低于742 °C的温度下稳定存在,而传统热解 SiOC 陶瓷仅能在低于630 °C的温度下稳定存在,可知闪速烧结 SiOC 陶瓷的热稳定性温度提高了约112 °C。SiOC 陶瓷的热稳定性取决于自由碳、SiOC 非晶基体和 SiC 的含量。随着外加电场强度、试验温度、限流电流的增加,在外加电场闪速烧结过程中会产生更多的焦耳热,使得自由碳与 SiO₂ 发生碳热反应并且反应进行得更完全, SiOC 非晶基体减少,高温下氧化反应 (SiOC + O₂ → SiO₂ + CO_x ↑) 程度降低^[20], 因此 SiOC 陶瓷的热稳定性提高。

3 结 论

(1) 以交联 PVMS-PHMS 为前驱体,利用外加电场闪速烧结法成功制备 SiOC 陶瓷的温度范围为740~780 °C,限流电流范围为1.0~2.0 A,外加电场强度范围为30~60 V·mm⁻¹,试验温度比1400 °C传统热解温度低660~620 °C,热解时间大大缩短。

(2) 随着外加电场强度、试验温度或限流电流的增加,在闪速烧结过程中由自由碳和 SiO₂ 发生碳热反应形成的 SiC 含量增加, SiO₂ 含量减少。

(3) 随着外加电场强度、试验温度或限流电流的增加,陶瓷产率和体积密度降低,线变化率和显气孔率增大;与1400 °C传统热解 SiOC 陶瓷相比,闪速烧结 SiOC 陶瓷具有更高的热稳定性,其热稳定性温度提高了约112 °C,且随着外加电场强度、试验温度、限流电流的增加,热稳定性提高。

参考文献:

[1] LI J K, LU K. Highly porous SiOC bulk ceramics with water vapor assisted pyrolysis[J]. Journal of the American Ceramic

Society, 2015, 98(8): 2357-2365.

- [2] 胡智瑜, 马青松. 异质元素改性聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷研究进展[J]. 材料工程, 2019, 47(7): 19-25.
HU Z Y, MA Q S. Research progress in SiOC ceramics derived from hetero element-modified polysiloxane [J]. Journal of Materials Engineering, 2019, 47(7): 19-25.
- [3] 陈雅琦, 马青松, 郭蕾. 纤维增强聚硅氧烷衍生 SiOC 陶瓷复合材料研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(12): 4379-4388.
CHEN Y Q, MA Q S, GUO L. Research progress of fiber reinforced polysiloxane-derived SiOC ceramic composites [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(12): 4379-4388.
- [4] 祝诗洋, 潘棚, 钟业盛, 等. SiOC 气凝胶/柔性陶瓷纤维复合材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2022, 36(4): 298-306.
ZHU S Y, PAN X, ZHONG Y S, et al. Preparation and properties of SiOC aerogel/flexible ceramic fiber composite [J]. Chinese Journal of Materials Research, 2022, 36(4): 298-306.
- [5] 徐世帅, 张旺玺, 梁宝岩. 先驱体法制备碳化硅/硅氧碳陶瓷复合材料[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(2): 62-66.
XU S S, ZHANG W X, LIANG B Y. Synthesis of SiC/SiOC ceramic composites by pyrolysis of precursor [J]. China Ceramics, 2016, 52(2): 62-66.
- [6] 周诗桐. 致密 SiOC 基陶瓷的制备及热力性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
ZHOU S T. Preparation and thermal properties of dense SiOC-based ceramics [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [7] 马青松. 聚硅氧烷先驱体转化制备陶瓷基复合材料研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.
MA Q S. Study on preparation of ceramic matrix composites by transformation of polysiloxane precursor [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2003.
- [8] 梁田. 热解硅氧烷合成低碳硅氧碳陶瓷和金属复合[D]. 天津: 天津大学, 2008.
LIANG T. Synthesis of low carbon silicone carbon ceramics and metal composite by pyrolysis of silicone [D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [9] 徐天恒. 聚硅氧烷转化 SiOC 陶瓷微观结构的演变与改性[D]. 长沙: 国防科技大学, 2011.
XU T H. Evolution and modification of microstructure of SiOC ceramics transformed by polysiloxane [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2011.
- [10] YU S, TU R, GOTO T. Preparation of SiOC nanocomposite films by laser chemical vapor deposition [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 403-409.
- [11] PIVIN J C, COLOMBO P, SORARÙ G D. Comparison of ion irradiation effects in silicon-based preceramic thin films [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 83(4): 713-720.

- composites sintered with Al or TiC[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2017, 116(5): 254-259.
- [7] MO P C, CHEN C, JIA G, et al. Effect of tungsten content on microstructure and mechanical properties of PcBN synthesized in cBN-Ti-Al-W system[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87: 105138.
- [8] 罗涛, 江文清, 徐敏. TiN-Al 体系结合剂配比对聚晶立方氮化硼复合材料性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2021, 45(11): 34-37.
- LUO T, JIANG W Q, XU M. Effect of TiN-Al system binder ratio on properties of polycrystalline cubic boron nitride composite[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2021, 45(11): 34-37.
- [9] 江文清, 夏志平, 肖乐银, 等. 烧结温度对合成 PcBN 复合片性能的影响[J]. *中国陶瓷*, 2020, 56(8): 39-44.
- JIANG W Q, XIA Z P, XIAO L Y, et al. Effect of sintering temperature on properties of synthetic PcBN composite[J]. *China Ceramics*, 2020, 56(8): 39-44.
- [10] YUAN Y G, CHENG X Z, CHANG R, et al. Reactive sintering cBN-Ti-Al composites by spark plasma sintering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 69: 138-143.
- [11] KONG F, YI M D, XIAO G C, et al. Synthesis and characterization of cBN-Al₂O₃-Al cutting tool material by dual power spark plasma sintering[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2022, 103: 105765.
- [12] 李启泉, 张旺玺, 刘书锋, 等. Co/Al 金属在聚晶立方氮化硼中的作用及加工适用性[J]. *工具技术*, 2020, 54(1): 37-41.
- LI Q Q, ZHANG W X, LIU S F, et al. Role of Co/Al metal in polycrystalline cubic boron nitride and its processing applicability[J]. *Tool Engineering*, 2020, 54(1): 37-41.
- [13] 莫培程, 吴一, 于文霖, 等. cBN-Ti-Al-Si 原位合成 PcBN 复合材料及其力学性能[J]. *材料导报*, 2018, 32(14): 2355-2359.
- MO P C, WU Y, YU W L, et al. In situ synthesis of PcBN composites by cBN-Ti-Al-Si and their mechanical property[J]. *Materials Review*, 2018, 32(14): 2355-2359.
- [14] 苏君, 杨帆. 烧结助剂含量对 PcBN 复合材料显微结构和力学性能的影响[J]. *中国陶瓷*, 2022, 58(2): 32-36.
- SU J, YANG F. Effect of sintering intering content on microstructure and mechanical property of PcBN composites[J]. *China Ceramics*, 2022, 58(2): 32-36.
- [15] 邹文俊, 郝德辉, 彭进, 等. Si₃N₄-Ni 系结合剂聚晶立方氮化硼(PcBN)性能及刀具应用研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2011, 31(3): 43-46.
- ZOU W J, HAO D H, PENG J, et al. Performance of PcBN with Si₃N₄-Ni binder and application of the PcBN turning tool[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2011, 31(3): 43-46.
- [16] DENG W L, DENG F M, LIU R P, et al. Interfacial bonding mechanism of high-pressure sintered Al-Ti-cBN composites[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 91: 29-33.
- [17] ZHANG J F, TU R, GOTO T. Spark plasma sintering of Al₂O₃-cBN composites facilitated by Ni nanoparticle precipitation on cBN powder by rotary chemical vapor deposition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(12): 2083-2087.
- [18] JI H L, LI Z H, SUN K, et al. Assessment of the performance of TiB₂ nanoparticles doped cBN-TiN-Al-Co composites by high temperature high pressure sintering [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 233: 46-51.
- [19] ZHONG S L, CHEN C, LI Z K, et al. In situ synthesis of polycrystalline cubic boron nitride reinforced by different morphologic TiB₂ [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(6): 3784-3791.
- [20] MO P C, CHEN C, CHEN J R, et al. Effect of sintering temperature on synthesis of PcBN in cBN-Ti-Al-W system[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 103: 107714.
- [21] MO P C, CHEN J R, CHEN C, et al. Study on the composition, microstructure and mechanical properties of PcBN composites synthesized by TiN-AlN-Ti combined with cBN[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 1748-17490.

(上接第 29 页)

- [12] PIVIN J C, COLOMBO P. Ceramic coatings by ion irradiation of polycarbosilanes and polysiloxanes; Part II Hardness and thermochemical stability[J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(23): 6175-6182.
- [13] ERB D, LU K. Additive and pyrolysis atmosphere effects on polysiloxane-derived porous SiOC ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4547-4557.
- [14] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in < 5 s at 850 °C [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11): 3556-3559.
- [15] FRANCIS J S C, RAJ R. Flash-sinterforging of nanograin zirconia; Field assisted sintering and superplasticity[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(1): 138-146.
- [16] YOSHIDA H, SAKKA Y, YAMAMOTO T, et al. Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(4): 991-1000.
- [17] LI J K, LU K, LIN T S, et al. Preparation of micro-/mesoporous SiOC bulk ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, 98(6): 1753-1761.
- [18] WANG L X, LU K, MA R X. Effects of different polymer precursors on the characteristics of SiOC bulk ceramics[J]. *Applied Physics A*, 2019, 125(6): 1-13.
- [19] RAJ R. Joule heating during flash-sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32(10): 2293-2301.
- [20] BREWER C M, BUJALSKI D R, PARENT V E, et al. Insights into the oxidation chemistry of SiOC ceramics derived from silsesquioxanes[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, 14(1): 49-68.