

Si粉特性对反应烧结Si₃N₄多孔陶瓷的强韧性及介电性能的调控作用

张电¹ 王钰¹ 杨晓凤^{1,2} 刘璇¹ 马茸茸¹

(1 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055)

(2 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司先进耐火材料国家重点实验室, 洛阳 471039)

文 摘 Si₃N₄多孔陶瓷具有优异的力学性能、介电性能、热学性能和化学稳定性等,特别适用于高温、大载荷、强侵蚀环境下的宽频透波材料。反应烧结Si₃N₄多孔陶瓷在性能、工艺和成本方面优势显著,原料Si粉特性显著控制着其物相、显微结构、力学和介电性能。本文以不同粒径和纯度的Si粉为原料制备凝胶成形、反应烧结Si₃N₄多孔陶瓷。结果表明,双粒径配料使素坯产生紧密堆积效应,其遗传并进一步演化出两级显微组织强韧化机制,双粒径配料5 & 45 μm时的弯曲强度和断裂功获得最大值109.94 MPa和990.74 J/m²。该值分别比单粒径配料5和45 μm时的值提高了111.42%、25.97%和46.55%、20.46%;介电常数和介电损耗分别约为4.20和0.007。凝胶成形、反应烧结Si₃N₄多孔陶瓷可以兼顾力学性能和介电性能,适用于透波罩等异形、大尺寸构件。

关键词 Si₃N₄多孔陶瓷, Si粉, 凝胶成形, 紧密堆积, 强韧化, 介电性能

中图分类号: TQ174.44

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.05.009

The Regulation Effect of Si Powders Characteristics on The Strength, Toughness and Dielectric Properties of Reaction Bonded Si₃N₄ Porous Ceramics

ZHANG Dian¹ WANG Yu¹ YANG Xiaofeng^{1,2} LIU Xuan¹ MA Rongrong¹

(1 College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

(2 State Key Laboratory of Advance Refractories, Sinosteel Luoyang Institute of Refractories Research Co., Ltd., Luoyang 471039)

Abstract Silicon nitride porous ceramics possessed excellent mechanical, dielectrical, thermal properties and chemical stability. It was very suitable for broadband wave transparent materials using in high temperature, large load and strong corrosion circumstance. Reaction bonded silicon nitride porous ceramics had advantages of excellent properties, convenient process and low cost. The characteristics of Si powders remarkably controlled the phase component, microstructure, mechanical and dielectric properties. In this study, Si powders with different particle size and purity were used to prepare gelcasting and reaction bonded silicon nitride porous ceramics. The results show that dual granularity produces close packing effect in the green body, which is inherited and further evolves into a reinforcing and toughening mechanisms of two-tier microscopic tissue in the sintered body. Dual granularity of 5 μm and 45 μm obtains the largest bending strength of 109.94 MPa and work of fracture of 990.74 J/m². The values are 111.42% and 25.97% higher than that of single granularity of 5 μm as well as 46.55% and 20.46% higher than that of single granularity of 45 μm. The dielectric constant and dielectric loss are about 4.20 and 0.007 respectively. Gelcasting and reaction bonded silicon nitride porous ceramics can possess both good mechanical and dielectric properties, which are suitable for special-shaped and large scale component such as radome.

Key words Si₃N₄ porous ceramics, Si powders, Gelcasting, Close packing, Reinforcing and toughening effect, Dielectric properties

0 引言

氮化硅多孔陶瓷(Si₃N₄-PC)耐高温、抗侵蚀、抗

氧化,其强度、韧性和气孔率高,其密度、介电常数和介电损耗低,特别适用于宽频透波材料、过滤器、分

收稿日期:2022-01-01;修回日期:2022-02-24

基金项目:先进耐火材料国家重点实验室开放课题(SKLR202004)

第一作者简介:张电,1978出生,博士,讲师,主要从事氮化物的微纳结构、晶体、陶瓷等研究工作。E-mail:zhangdian@xauat.edu.cn

离膜、催化剂载体^[1-3]。随着高超声速飞行器的快速发展, Si₃N₄-PC 在雷达透波罩中的应用引起广泛重视^[4]。

Si₃N₄-PC 的制备方法可归纳为两大类^[5]:第一类直接利用坯体内原料的高温物理化学变化形成孔结构,包括不完全烧结法^[6]、反应烧结法^[7-8]、相变烧结法^[9]和碳热还原氮化法^[10];第二类是在第一类基础上,进一步在坯体中引入气孔或者牺牲相,经高温烧结形成孔结构,包括挤出成形法^[11]、直接发泡法^[12]、模板复制法^[13]和牺牲模板法^[14]。相变烧结法是制备 Si₃N₄-PC 透波材料的主要方法,包括无压烧结和气压烧结两种,其烧结温度超过 1 700 °C 以实现 α→β 相变,设备和能耗成本高,且难以制备大尺寸构件;此外,β 相的介电常数(7.9)比 α 相的(5.6)高^[15],且烧结剂所含 Y、Ca、Mg 等金属元素进入非晶相、形成结晶态异相、掺杂入氮化硅晶格,都对介电性能不利^[16]。

反应烧结(RB) Si₃N₄-PC 以 Si 粉为原料,成型后的素坯在 N₂ 气氛中于 1 400 °C 左右发生氮化反应,从而实现自结合。该方法无烧结剂,有利于发挥 Si₃N₄ 的优异透波性能;原位生成的 Si₃N₄ 晶须和纤维^[5]有益于强度和韧性的提高及孔结构形成;原料、能耗和设备的成本优势显著,并且适合制备大尺寸构件。RB Si₃N₄ 的介电常数 ε' 和介电损耗 tanδ 通常在 4.5~9.3 和 0.010~0.149^[17],含有较多气孔的 RB Si₃N₄-PC 的 ε' 和 tanδ 将进一步降低^[18]。然而, Si₃N₄-PC 的气孔率与强度处于矛盾平衡状态,为追求低 ε' 和 tanδ 而过分强调高气孔率,将导致其强度严重下降^[5],难以达到透波罩的力学性能要求。另外,注凝成形工艺能实现大尺寸和复杂构件的近净尺寸成形,已被应用于 Si₃N₄-PC 的制备中^[7-8]。YAO^[7]以粒径 1.28 μm、纯度 99.9% 的 Si 粉为原料制成水基浆料,经注浆成型、1 450 °C 的反应烧结,制备出 RB Si₃N₄-PC,当气孔率为 40.0% 时,其弯曲强度达 108.0 MPa,但当气孔率提高到 50.90% 时,其弯曲强度仅为 47.0 MPa。ALEM^[8]以粒径小于 8 μm、纯度 99.995% 的 Si 粉为原料,PMMA 小球为造孔剂,采用水基注凝成形和反应烧结制备 Si₃N₄ 泡沫陶瓷,当气孔率 41.59% 时,其弯曲强度为 18.0 MPa,但当气孔率提高到 60.89% 时,其弯曲强度仅为 4.50 MPa 左右。

Si 粉原料的特性控制着 RB Si₃N₄-PC 的显微结构、力学和介电性能,但相关研究不足;非水基注凝成形工艺能避免 Si 粉水化反应造成的不利影响,但其在透波罩中的应用研究缺乏。本文采用非水基注凝成形工艺、反应烧结法制备 Si₃N₄-PC,通过调控原料 Si 粉特性,以期兼顾气孔率、力学和介电性能。

1 实验

1.1 原料和配料

采用三种特性的 Si 粉原料,其粒径、纯度和化学成分如表 1 所示。表 2 为不同特性的 Si 粉配料及样品编号,其中,采用双粒径配料 1 & 5 μm 和 5 & 45 μm 时,小粒径 Si 粉与大粒径 Si 粉之质量比为 70%:30%。

表 1 Si 粉的化学成分

Tab. 1 The chemical compositions of Si powders

Si 粉粒径 /μm	纯度 /%	化学成分/(%w)				
		Si	Fe	Al	Ca	其他
45	98.5	98.50	0.50	0.50	0.30	0.20
5	99.9	99.90	0.015 3	0.009 5	0.004 2	0.071 0
1	99.9	99.90	0.008 7	0.003 5	0.001 3	0.086 5

表 2 样品的配料和编号

Table 2 The formula and number of the samples

Si 粉粒径/μm	Si 粉素坯编号	Si ₃ N ₄ -PC 编号
1	A'	A
1 & 5	B'	B
5	C'	C
5 & 45	D'	D
45	E'	E

1.2 制备工艺

样品制备工艺流程如图 1 所示,将原料 Si 粉、分散剂(聚乙烯亚胺)和乙醇球磨混合(240 r/min×2 h),取出浆料并添加 11% (w) 的环氧树脂,磁力搅拌 20 min 后,添加 35.0% (w) 的固化剂,调节浆料的固相含量至 80.0% (w),真空脱气 10 min,随后经注模、室温固化 12 h、脱模,再经阶梯升温至 110 °C 恒温干燥 3 h,获得素坯。

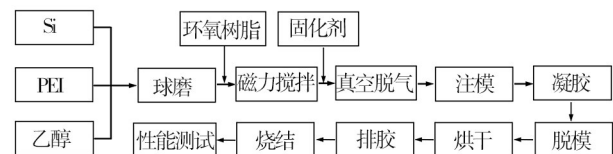


图 1 样品制备流程图

Fig. 1 The flowchart of sample preparation

素坯在马弗炉中排胶,从室温以 1.5 °C/min 的速率升温至 550 °C 并保温 5 h。随后,样品在管式炉内常压流动 N₂(99.999%) 气氛中氮化烧结,为保证充分氮化,采用分段升温:首先从室温升至 1 350 °C 并保温 3 h,随后升温至 1 400 °C 并保温 2 h,全程升温速率为 5 °C/min, N₂ 气流量为 1.0 L/min。随炉降至室温后 RB Si₃N₄-PC 样品被取出。

1.3 性能表征

采用阿基米德法测试样品的体积密度 D_v 和显气孔率 P_a。样块经切割、研磨加工成尺寸为 4 mm (b) × 3 mm (d) × 20 mm (l) 的样条,在万能试验机上测试三点弯曲

强度 σ_F , 跨距 L 和加载速率分别为 16.0 mm 和 0.5 mm/min。通过式(1)计算试样的 σ_{F_0}

$$\sigma_F = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

式中, P 为载荷。同时, 为表征材料韧性, 利用三点弯曲测试中加载起点到样品断裂点之间的载荷-位移曲线与 x 轴所包围的积分面积, 求得试样断裂表面能 W , 再通过式(2)计算断裂功 γ_{wof}

$$\gamma_{wof} = \frac{W}{2A_c} \quad (2)$$

式中, A_c 为断裂表面面积。Si₃N₄-PC 的物相组成通过 X 射线衍射 (D/Max2400, Rigaku) 进行分析, 测试条件为 CuK α 射线, 扫描范围 5°~90°, 速度 2°/min, 步长 0.02°。采用场发射扫描电子显微镜 (FEG-600, FEI) 分析样品端口形貌。采用矢量网络分析仪 (MS4644A, ANRITSU) 测试样品的介电常数 ϵ' 和介电损耗 $\tan\delta$, 频率范围 8.2~12.4 GHz。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

A、C 和 E 试样的 XRD 衍射图谱 (图 2) 中均未出现明显的 Si 衍射峰, 表明氮化反应完全, 生成 α 和 β 相 Si₃N₄, A 中还生成 Si₂N₂O 相, 各相含量如表 3 所示。

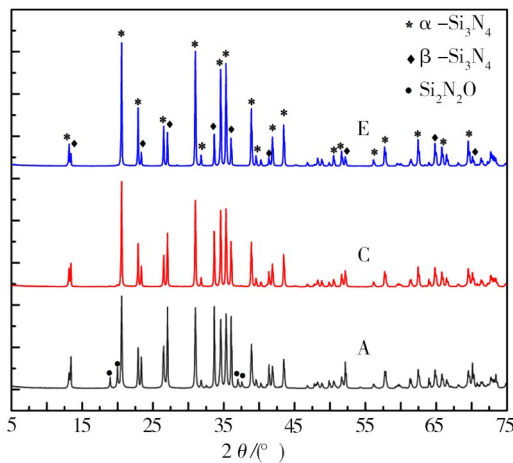


图 2 RB Si₃N₄-PC 的物相分析

Fig. 2 Phase analysis of RB Si₃N₄-PC

表 3 RB Si₃N₄-PC 的物相含量

Tab. 3 Phase contents of RB Si₃N₄-PC

编号	α -Si ₃ N ₄ /%	β -Si ₃ N ₄ /%	Si ₂ N ₂ O/%
A	39.5	21.5	39.0
C	76.0	24.0	0
E	63.5	36.5	0

A 中 Si₂N₂O 含量高达 39.0% (w), 这是因为 1 μ m Si 粉原料粒径小, 比表面积大, O 杂质含量高, 其参与氮化反应后生成 Si₂N₂O 相。C 和 E 的 Si 粉粒径大, O 杂质含量低, 未生成明显的 Si₂N₂O 相。 β 相含量较高

且受粒径和纯度的影响, 可见无液相参与时, Si 粉在 1 400 °C 的氮化反应就能生成较多 β 相, 这可能与反应速率、颗粒内部温度和应力等因素有关。

2.2 断口形貌及成分

通常 RB Si₃N₄ 陶瓷的显微结构包括颗粒状、纤维状或晶须状的 α -Si₃N₄, 一定量无规则形貌颗粒状或短棒状的 β -Si₃N₄, 以及少量颗粒状 Si₂N₂O。图 3 所示为 A、C、E 和 D 样品的断口形貌, B 样品断口形貌因无显著特征未列出。图 3(a) 表明 A 样几乎全部生成粒径 1 μ m 以下颗粒结合的多孔结构。1 μ m Si 粉的颗粒细小, 存在大量表面 O 杂质, 从而生成大量 Si₂N₂O。同时, 细小 Si 粉便于 N 原子扩散, 反应在较低的温度下迅速完成, 未产生足量 Si 蒸汽和气相反应, 因而未能生成 α -Si₃N₄ 纤维或晶须。由于反应温度较低, β -Si₃N₄ 的生成量低。

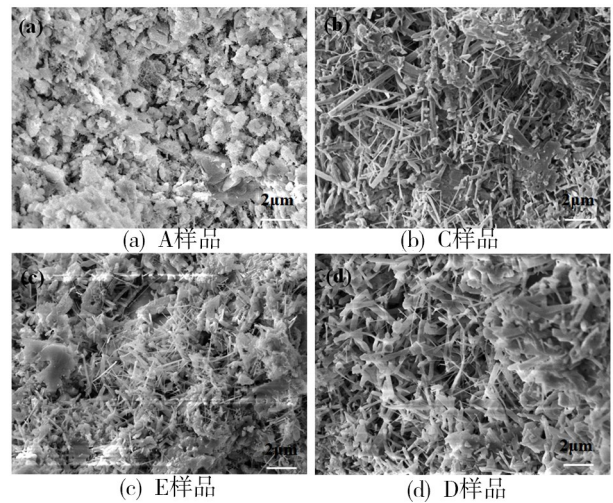


图 3 RB Si₃N₄-PC 的断口显微形貌

Fig. 3 Morphologies of fracture surface of RB Si₃N₄-PC

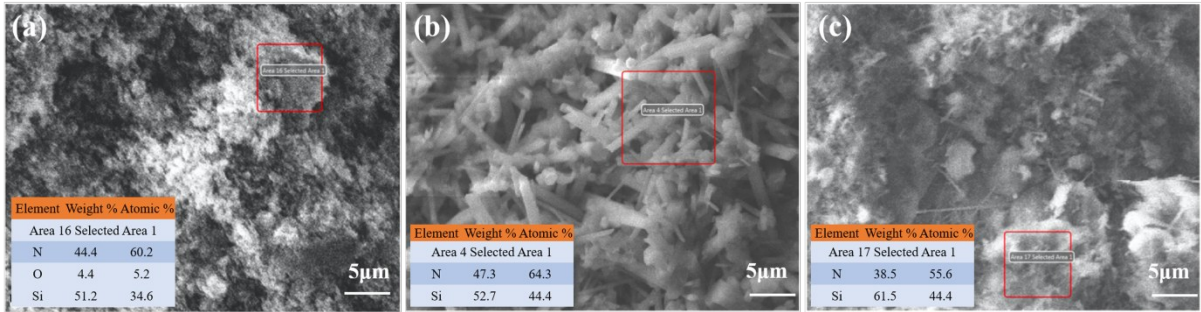
图 3(b) 表明 C 样大部分已转化成直径 600 nm 以下、长度 5 μ m 以下的晶须, 同时生成少量微米颗粒, 并呈交错结合的架状结构。5 μ m Si 粉的颗粒较大, 表面 O 杂质少, 未生成 Si₂N₂O; N 原子扩散进入 Si 粉内部需要较长时间, 从而能产生大量 Si 蒸汽并发生气相反应, 生成 α -Si₃N₄ 晶须, 原颗粒内核生成少量颗粒。由于氮化反应的放热, Si 粉内部温度较高, 这可能有利于 β 相生成。

图 3(c) 表明 E 样呈大量细短晶须与少量细小颗粒交织的细密网状结构, 晶须直径 300 nm 以下、长度 3 μ m 以下。E 的 Si 粉临界粒径大, 且存在较多 Fe 等杂质, 一方面杂质起到催化作用, 气相氮化反应更易进行, 生成大量细短晶须, 另一方面晶格中的杂质会加速 N 原子的扩散和反应, 并易于形核生成较细小颗粒, Si 粉内部温度更高, β -Si₃N₄ 含量更高。

双粒径配料样品经氮化烧成后, 其组织结构呈
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023 年 第 5 期

现为单粒径显微结构的混合状态。如图3(d)所示,D样形成了较粗大晶须与细短晶须相互交织并与少量颗粒结合成一体的组织结构。

图4为A样、C样和E样的能谱图,A中含有



注:(a) A样品;(b) C样品;(c) E样品。

图4 RB Si₃N₄-PC的EDX能谱图分析

Fig. 4 EDX spectrum analysis of RB Si₃N₄-PC

2.3 显气孔率和体积密度

素坯的 D_b 和 P_a 如图5(a)所示,对单一粒径Si粉素坯A'、C'和E'而言, D_b 随粒径增大由0.90 g/cm³提高到1.16 g/cm³, P_a 由58.19%降低到44.55%。这是由于1 μm Si粉的粒径最小、分布最窄,颗粒堆积密度最低;45 μm Si粉的粒径最大、分布最宽,颗粒堆积密度最大。双粒径的B'和D'样产生了紧密堆积效应,特别是D',其 D_b 达1.28 g/cm³, P_a 为31.60%,分别比单粒径的C'和E'的相应值提高和降低。

RB Si₃N₄-PC的 D_b 和 P_a 如图5(b)所示,其 D_b 和 P_a

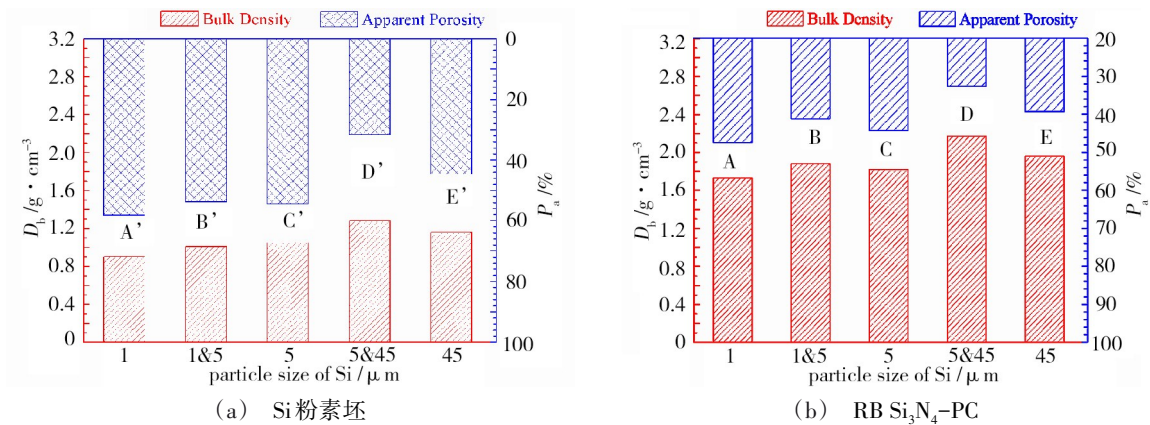


图5 样品体积密度和显气孔率

Fig. 5 The bulk density and apparent porosity of samples

2.4 弯曲强度和断裂功

RB Si₃N₄-PC的 σ_F 和 γ_{wof} 如图6所示。单粒径时, σ_F 随Si粒径增大由A的49.16 MPa提高到E的75.02 MPa。双粒径的 σ_F 值比相应单粒径的提高,D样出现最大值109.94 MPa,分别比C样和E样的 σ_F 大幅提高了111.42%和46.55%。 γ_{wof} 与 σ_F 的变化规律类似,单粒径时, γ_{wof} 随Si粒径的增大逐渐提高,由A的691.89增

5. 20%(a)的O,C和E中未检测出显著O杂质,这与表3中XRD的物相分析结果一致。这反映出,O杂质主要富集于Si粉表面,其含量主要取决于比表面积。

随粒径的变化趋势与素坯的大致相同,这反映出气孔率从Si粉坯体到RB Si₃N₄-PC的遗传性;同时,RB Si₃N₄-PC样相比于Si素坯, D_b 增大 P_a 减小,表明氮化反应发生了显著的内膨胀,充填了部分气孔。对于单粒径配料,随Si粉粒径增大, D_b 由最小值1.73提高到1.96 g/cm³, P_a 由最大值47.44%减小至39.26%。双粒径配料的样品,呈现出明显的紧密堆积效应,D样的 D_b 和 P_a 分别取得最大值2.17 g/cm³和最小值32.66%。由此可见,采用双粒径配料能明显扩大RB Si₃N₄-PC的 D_b 和 P_a 的调控范围。

大到822.49 J/m²。双粒径的 γ_{wof} 显著高于单粒径的值,D的 γ_{wof} 为最大值990.74 J/m²,分别比C和E的 γ_{wof} 提高了25.97%和20.46%。

由此可见,双粒径配料相比于单粒径配料,产生了显著的强韧化作用。 σ_F 和 γ_{wof} 变化规律与图5中 D_b 和 P_a 的一致,可见 σ_F 和 γ_{wof} 与 D_b 和 P_a 之间关系密切,双粒径配料的强韧化作用与紧密堆积效应相关。

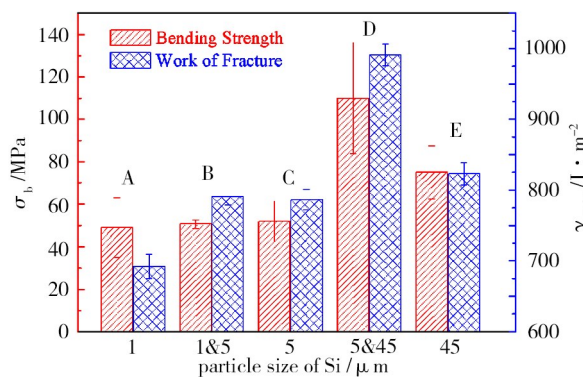


图6 Si粒径对RB Si₃N₄-PC的弯曲强度和断裂功的影响
Fig. 6 Effects of Si particle size on bending strength and work of fracture of RB Si₃N₄-PC

2.5 双粒径组成的强韧化机制

双粒径配料引起的紧密堆积作用是RB Si₃N₄-PC产生强韧化的原因之一。紧密堆积使RB Si₃N₄-PC的密度增大,内部结合力提高,晶界增多,显微组织变复杂,进而使强度和韧性得以提高。然而,双粒径配料时,小粒径与大粒径颗粒之比为70%:30%,仅考虑密度不足以说明 σ_F 和 γ_{wof} 的大幅提高,还应考虑其他强韧化机制。结合XRD和SEM的结果,图7模型所示的两级显微组织可能是主要强韧化机制。

单粒径时,A样形成1 μm 以下颗粒结合而成的多孔结构,C样形成大量长度5 μm 以下较粗晶须和少量微米颗粒交错构建的架状结构,E形成了大量长度3 μm 以下的细密晶须和颗粒结合的网状结构。

双粒径时,坯体内小颗粒充填于大颗粒间隙形成紧密堆积。氮化烧结后的显微结构不仅继承两种单粒径各自特征并形成混杂结构,而且遗传了紧密堆积的特征,并进一步演化成两级显微组织。B为双

粒径1 & 5 μm 的显微组织,1 μm Si粉生成的Si₃N₄颗粒充填并结合于5 μm Si粉生成的Si₃N₄晶须架状结构之间发挥支撑强化作用。D为双粒径5 & 45 μm 的显微组织,其不仅遗传了紧密堆积特征,并且45 μm Si粉生成的细短Si₃N₄晶须网状结构交织于5 μm Si粉形成的晶须架状结构之间,演化成了次级支架结构,对主体框架结构产生了显著的加强作用。这种两级显微组织强韧化机制是5 & 45 μm 配料强度韧性大幅提高的主要来源。

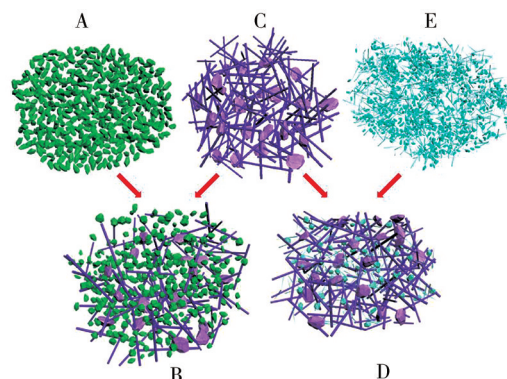


图7 双粒径配料RB Si₃N₄-PC的两级显微组织强韧化机制模型
Fig. 7 The reinforcing and toughening mechanism mode of two-tier microscopic tissue in RB Si₃N₄-PC by dual granularity

2.6 介电性能

RB Si₃N₄的介电常数 ϵ' 和介电损耗 $\tan\delta$ 在4.5~9.3和0.010~0.149^[17]。受Si粉粒径、纯度、坯体密度和氮化程度等因素影响, Si粉中残余Si将显著增大 ϵ' 和 $\tan\delta$ ^[19]。Si粉中的Fe、Al、Ca等金属杂质也会显著增大 ϵ' 和 $\tan\delta$ ^[16]。还应指出, Fe等杂质能促进氮化、减少残余Si从而降低 $\tan\delta$ 值。

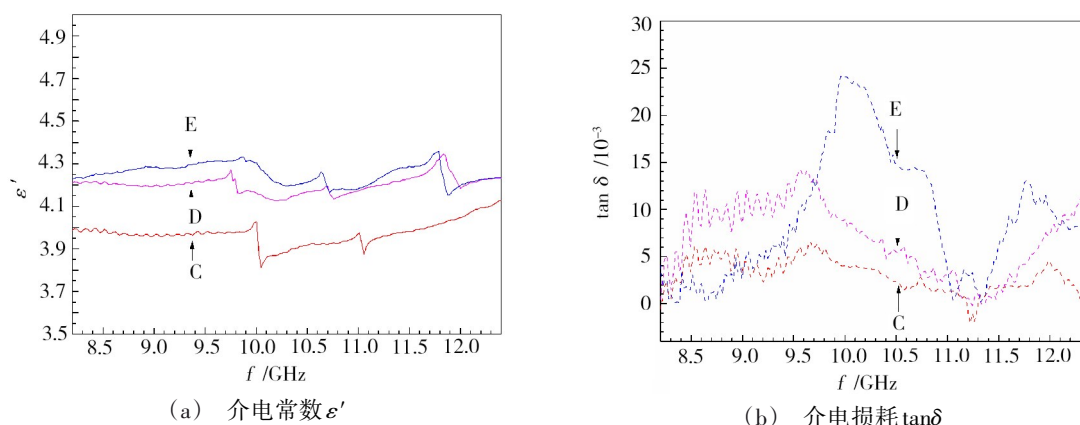


图8 RB Si₃N₄-PC的介电性能

Fig. 8 The dielectric properties of RB Si₃N₄-PC

前述结果已表明,5 & 45 μm 双粒径配料的D样品具有最佳的力学性能,因此,对D样品及相应单粒径配料C和E样品的介电性能进行测试。图8为RB

Si₃N₄-PC的 ϵ' 和 $\tan\delta$ 谱。C样的 ϵ' 及其算数平均值、 $\tan\delta$ 及其算数平均值分别为3.8~4.1及3.97、0~0.006及0.003, E样的相应值分别为4.2~4.3及

4.25、0~0.025及0.009,D样的相应值分别为4.1~4.3及4.20、0~0.015及0.007。该结果表明, RB Si₃N₄-PC的 ε' 和 $\tan\delta$ 随Si粉配料中杂质含量的增大而增大,此外,高 β 相含量也将增大 ε' 值^[15];D样品 ε' 值和 $\tan\delta$ 值适中,符合混合规则^[20]。

3 结论

以不同纯度、粒径分别为1、5和45 μm 的三种Si粉为原料,采用注凝成形、反应烧结制备Si₃N₄多孔陶瓷。结果表明,原料Si粉的粒径和纯度显著控制着物相、结构、力学和介电性能。采用双粒径配料能产生显著的强韧化作用,5 & 45 μm 配料样品的弯曲强度 σ_F 和断裂功 γ_{wof} 出现最大值109.94 MPa和990.74 J/m²,分别比5及45 μm 单粒径配料样品提高111.42%、25.97%和46.55%、20.46%;介电常数 ε' 和介电损耗 $\tan\delta$ 值分别约4.20和0.007。Si粉素坯的紧密堆积效应遗传并演化出两级显微组织,粗大晶须的架状结构被细密晶须的网状结构交织而得以显著加强,这种强韧化机制是强度和韧性大幅提高的主要来源。注凝成形、反应烧结法制备的Si₃N₄多孔陶瓷特别适合异形、大尺寸的宽频透波构件。

参考文献

[1] SCHEFFLE M, COLOMBO P. Cellular Ceramics: structure, manufacturing, properties and applications[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH, UK, 2006.

[2] ZHANG Y, YAO D X, ZUO K H, et al. Effects of N₂ pressure and Si particle size on mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared via SHS [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(13): 4454-4461.

[3] LI B, JIANG P, YAN M W, et al. Characterization and properties of rapid fabrication of network porous Si₃N₄ ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709: 717-723.

[4] KANAADI K K, THALLAPLI N, CHILAKALAPALLI S P R. Development of silicon nitride-based ceramic radomes-A review [J]. International Journal of Applied Ceramics Technology, 2015, 12(5): 909-920.

[5] 马茸茸,张电,刘一军,等. 多孔氮化硅陶瓷的研究进展及构效关系中的矛盾平衡[J]. 材料导报, 2020, 34(5): 09101-09109.

MA R R, ZHANG D, LIU Y J, et al. Research progress and contradictory equilibrium of structure-performance relationship of porous silicon nitride ceramics [J]. Materials Reports, 2020, 34(5): 09101-09109.

[6] DING S Q, ZENG Y P, JIANG D L. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant [J]. Materials Letters, 2007, 61(12): 2277-2280.

[7] YAO D X, XIA Y F, ZENG Y P, et al. Porous Si₃N₄

ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride [J]. Ceramics International, 2011, 37(8): 3071-3076.

[8] ALEM A, PUGH M D, DREW R A L. Reaction bonded silicon nitride foams: The influence of iron disilicide on microstructure and mechanical strength [J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4966-4974.

[9] ZOU C R, ZHANG C R, LI B, et al. Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering [J]. Materials and Design, 2013, 44: 114-118.

[10] SHAN S Y, YANG J F, LU Y, et al. Effects of carbon source on microstructural evolution and sintering behavior of porous silicon nitride ceramics [J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 193-196.

[11] YU F L, WANG H R, YANG J F, et al. Effects of organic additives on microstructure and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics [J]. Bulletin of Materials Science, 2010, 33(3): 285-291.

[12] YIN L Y, ZHOU X G, YU J S, et al. New consolidation process inspired from making steamed bread to prepare Si₃N₄ foams by protein foaming method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(7): 1387-1392.

[13] YIN L Y, ZHOU X G, YU J S, et al. Preparation of silicon nitride foam with three-dimensional interconnected pore structure [J]. Materials & Design, 2016, 89(5): 620-625.

[14] YUE J S, DONG B C, WANG H J. Porous Si₃N₄ fabricated by phase separation method using benzoic acid as pore-forming agent [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(7): 1989-1991.

[15] XIA Y F, ZENG Y P, JIANG D L. Dielectric and mechanical properties of porous Si₃N₄ ceramics prepared via low temperature sintering [J]. Ceramics International, 2009, 35(4): 1699-1703.

[16] ZHANG T, ZHANG S R, WU M Q, et al. Studies on dielectric properties of silicon nitride at high temperature [J]. Journal of Electronic Science and Technology of China, 2007, 5(4): 316-319.

[17] FREER R, OWATE I O. The physics and chemistry of carbides, nitrides and borides [M]. Springer, Dordrecht, 1990: 639-651

[18] LI X M, ZHANG L T, YIN X W. Effect of chemical vapor deposition of Si₃N₄, BN and B₄C coatings on the mechanical and dielectric properties of porous Si₃N₄ ceramic [J]. Scripta Materialia, 2016, 66(1): 33-36.

[19] MIYAZAKI H, YOSHIZAWA Y, HIRAO K. Effect of crystallization of intergranular glassy phases on the dielectric properties of silicon nitride ceramics [J]. Materials Science and Engineering B, 2008, 148(1-3): 257-260.

[20] KINGERY W D, BOWEN H K, UHLMANN D R. Introduction to Ceramics [M]. 2nd Edition, Wiley-Interscience Publication, New York, 1976.