

Hf-Si-La-O-N 体系中 HfN 的形成及相关关系

刘洋, 陆有军, 李彦瑞, 林立群, 袁振侠, 黄振坤

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘要: 本研究探讨了一步法制备 HfN 复合硅酸镧盐陶瓷材料的可行性和配方设计问题, 并对 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统反应合成 HfN 进行了实验验证。因为在 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统的反应过程中涉及到硅酸镧盐 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统, 所以将其延伸为 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HfN}$ (Hf-Si-La-O-N) 五元系统, 研究了 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 二元系统的反应途径以及 Hf-Si-La-O-N 体系的相关关系, 阐明了 HfN 与系统内镧盐相的共存关系, 并绘制了 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统和 Hf-Si-La-O-N 五元系统 1500 °C 的实验相图, 提出的 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 截面图为 HfN 复合硅酸镧盐陶瓷材料的配方设计提供了思路。实验发现: $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 二元系统高温下合成 HfN 的反应中存在中间产物 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$; 引入 La_2O_3 促进了系统生成 HfN, 并降低了陶瓷烧失率; Hf-Si-La-O-N 五元系统内存在 HfN 与 $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ 、 $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}$ 、 LaSiNO_2 、 $\text{La}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 五种镧盐的共存相。

关键词: 氮化铪; 氧化铪-氮化硅-氧化镧; 相关关系; 复合物相

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

HfN Formation and Phase Relationships in the Hf-Si-La-O-N System

LIU Yang, LU Youjun, LI Yanrui, LIN Liqun, YUAN Zhenxia, HUANG Zhenkun

(School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In this study, the synthesis feasibility and formulation design of HfN composite lanthanum silicate ceramics were explored. The feasibility of HfN synthesis by ternary reaction of $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ system was verified by experiments, and the relationship between reaction pathway of $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ binary system and Hf-Si-La-O-N was studied. Considering that the lanthanum silicate salt in the reaction of $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ternary system was contained in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system, lanthanum silicate was extended to the $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HfN}$ (Hf-Si-La-O-N) system, which clarified the coexistence of HfN and the lanthanum salt phases in the system. Experimental phase diagrams of $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ternary system and Hf-Si-La-O-N system at 1500 °C were proposed. The results show that intermediate product $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ formed in the synthesis of HfN at high temperature in $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ binary system. Introduction of La_2O_3 promoted the system to generate HfN which was beneficial to reduce the burning loss rate of ceramics. There existed HfN and $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$, $\text{La}_5\text{Si}_3\text{NO}_{12}$, LaSiNO_2 , $\text{La}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ five lanthanum salt phases in the Hf-Si-La-O-N system.

Key words: hafnium nitride; hafnium oxide-silicon nitride-lanthanum oxide; phase relationship; composite phase

收稿日期: 2020-07-07; 收到修改稿日期: 2020-08-20; 网络出版日期: 2020-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(51662002, 51762002); 宁夏重点研发计划项目(2018YBZD0625, 2019BFH02021)

National Natural Science Foundation of China (51662002, 51762002); Key Research and development plan of Ningxia (2018YBZD0625, 2019BFH02021)

作者简介: 刘洋(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: Yang.Liu_CN@hotmail.com

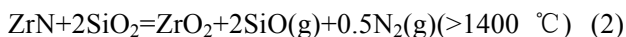
LIU Yang(1995-), male, Master candidate. E-mail: Yang.Liu_CN@hotmail.com

通信作者: 陆有军, 教授. E-mail: youjunlu518@hotmail.com

LU Youjun, professor. E-mail: youjunlu518@hotmail.com

氮化物陶瓷是高温结构陶瓷材料中一类具有优良的耐高温、抗磨损等性能的硬质材料^[1]。HfN 作为 IVB 族金属氮化物, 熔点为 3310 °C、显微硬度为 16.4 GPa, 化学稳定性好, 在 0~150 GPa 压强下晶体结构不会发生改变^[2], 主要应用于高温防护涂层^[3]、烧结陶瓷的添加剂^[4-5]和电子器件薄膜^[6]等领域。HfN 与同族氮化物(TiN, ZrN)在性能上类似, 熔点更高。目前 HfN 主要以氮化金属钆粉或氧化钆的方式生产。张小波等^[7]采用磁控溅射法制备了 HfN 薄膜; Bab 等^[8]采用机械辅助气-固反应法制备了纳米晶型 HfN 粉体, 并研究了不同机械研磨速率和不同气压下的反应动力学, 发现金属钆在转变为 c-HfN 前, 会形成间隙固溶体 α -Hf; 小林秀彦等^[9]使用镁还原-氮氧化钆的方法合成出直径为 50~300 nm 的 HfN 细粉, 同时发现直接由 N₂ 氮化 HfO₂ 制备 HfN 非常困难。氮化钆具有强共价键, 在较低温度下难以烧结致密。

复合陶瓷在近几十年的发展中得到了广泛应用, 性能也有了很大程度的提升。Parlak 等^[10]依据 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系统相图, 以天然沸石为硅源, 采用机械合金化法制备了高密度、高堇青石含量的复合陶瓷粉末, 在 1250 °C 烧结得到了致密的陶瓷材料, 密度达到 2.69 g/cm³; Ghosh 等^[11]依据 ZrO₂-Si₃N₄-Al₂O₃ 系统相图, 采用固相反应制备了 ZrN-Sialon 复合材料, 提升了复合陶瓷的抗氧化能力; 陆有军等^[12]和李彦瑞等^[13]将 SrO 和 La₂O₃ 引入 ZrO₂-Si₃N₄ 系统, 一步反应烧结制备了 ZrN 复合陶瓷, 发现加入 SrO 和 La₂O₃ 降低了生成 ZrN 的温度, 改变了先合成 ZrN 粉体再进行二次烧结的传统制备工艺。本世纪初, Li 等^[14]在研究以 HfO₂ 为添加剂辅助烧结 Si₃N₄ 陶瓷时, 发现 HfO₂ 与 Si₃N₄ 在高温下会发生反应生成 HfN、N₂ 和 SiO(g)。同时, 根据 Weiss 等^[15]对 ZrO₂-Si₃N₄ 系统反应机理的研究结果, 证实在高温下会发生反应(1)和(2):



基于以上研究, HfO₂-Si₃N₄ 二元系统也可能在高温下发生类似于式(1)和(2)的反应。由于 HfO₂ 和 Si₃N₄ 均为酸性, 较难进行反应, 需要很高的反应温度, 所以要借助其他方法加快反应进程。Mitomo 等^[16]研究发现 Si₃N₄-La₂O₃ 体系在 1200~1500 °C 时可反应生成多种硅酸镧盐相, 证明氧化镧有促进氮化硅分解的作用。Sun 等^[17]研究了 Si-Zr-Mg-O-C 系统的相关系, 发现强碱性氧化物能够破坏酸性物质之间的反应平衡, 加快酸性物质之间的置换反应。本研究基于 Si₃N₄-HfO₂ 和 Si₃N₄-La₂O₃ 二元体系,

研究了添加稀土氧化物 La₂O₃ 的 HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 三元系统反应合成 HfN 的可行性, 通过酸碱反应促进氮化硅的分解和氧化钆氮化为氮化钆, 并伴随生成硅酸镧盐相, 避免产生气体, 降低烧失率。以生成的镧盐相为烧结助剂, 可促进 HfN 陶瓷的致密化, 提升陶瓷的性能。另外, 钆酸镧、硅酸镧盐属于稀土钆酸盐和稀土硅酸盐材料, 作为复合陶瓷的组分时可有效提高材料的高温抗氧化性能和抗水盐侵蚀能力^[18-19], 且具有较强的共价键, 能显著提高材料的高温力学性能^[20]。本工作将研究 1500 °C 下 Hf-Si-La-O-N (HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃) 系统的相关系, 并根据实验结果绘制 HfO₂-SiO₂-La₂O₃ 三元系统和 Hf-Si-La-O-N 五元系统实验相图, 为进一步法制备 HfN 基复相陶瓷提供理论依据, 也可为下一步工作中确定 HfN 复合硅酸镧盐陶瓷复合相的优选原则提供设计思路。

1 实验方法

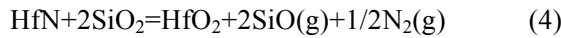
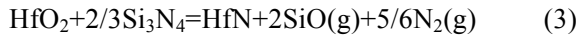
本实验所使用原料为 HfO₂(纯度 ≥ 99.9%, D₅₀ = 100 nm)、Si₃N₄(纯度 ≥ 99.9%, D₅₀ = 0.7 μm)、La₂O₃(纯度 ≥ 99.9%, D₅₀ < 10 μm), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; SiO₂(上海麦克林生化科技有限公司, 分析纯, D₅₀ = 5 μm)。实验中配方质量均为 5g, 在玛瑙研钵中使用正己烷(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯)湿法混合 1 h 后进行干燥, 将干燥后的粉末干压成型为 φ20 mm 的素坯(压力为 30 kN), 置于高温烧结炉中进行无压烧结。其中, HfO₂-Si₃N₄ 二元系统实验分别在 Ar 气氛中 1400、1600 和 1800 °C 烧结; HfO₂-SiO₂-La₂O₃ 三元系统实验在 Ar 气氛中 1500 °C 烧结; HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 三元系统实验在 N₂ 气氛中 1500 °C 烧结, 升温速率均为 5 °C/min, 保温时间均为 1 h, 随炉降温。采用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对烧结样品进行分析, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 2 (°)/min。热力学计算软件为 HSC6.0。

2 结果与讨论

2.1 HfO₂-Si₃N₄ 二元系统

Li 等^[14]对 HfO₂-Si₃N₄ 系统的高温反应研究表明, 此二元系统在高温下反应生成 HfN 时有 N₂ 和 SiO 气体放出; Weiss 等^[15]认为 ZrO₂-Si₃N₄ 系统在高温下会发生反应(1, 2)。鉴于此, 本课题组认为 HfO₂-Si₃N₄ 二元系统在高温下可能存在类似式(3, 4)的反应。图 1 为反应(3, 4)在 1200~2000 °C 范围内 Gibbs 自由能(ΔG_m)随温度的变化曲线, 根据热力学计算,

温度达到 1920 °C 时, 反应(3)的 Gibbs 自由能 ΔG_m 为负值, $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 方可产生反应。并且, 反应(4)要优先于反应(3), 这与 $\text{ZrO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系统^[15]中反应(1)和(2)的顺序是一致的。



为了明确 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 二元系统在高温下的反应, 设计了一组 $n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{HfO}_2) = 1 : 1.5$ 样品, 研究其在 1400~1800 °C 区间内的反应。表 1 为 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 二元系统样品在 1400、1600 和 1800 °C、Ar 气氛中无压烧结后的物相组成及烧失率。图 2 为在不同温度下烧结样品 1Si1.5Hf 的 XRD 图谱。由表 1 和图 2 可知, 样品 1Si1.5Hf 在 1400 °C 烧结后的物相为 HfO_2 、 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ 和 Si_3N_4 , $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ 是 HfO_2 氮化后的产物, 说明在 1400 °C HfO_2 只能氮化生成 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$, 无法生成 HfN。样品在 1600 °C 烧结的物相组成为 HfO_2 、 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ 、 Si_3N_4 和 HfN, 在此温度下可反应生成 HfN, 但剩余 Si_3N_4 , 表明反应(3)不完全。在 1800 °C 烧结样品中 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ 和 Si_3N_4 的衍射峰消失, 说明 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 反应完全, 也证实了 $\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$ 为 HfO_2 和 Si_3N_4 反应生成 HfN 的中间产物。1800 °C 烧结样品的 HfN 衍射峰与 1600 °C 烧结样品相比较明显变弱, 这可能是由于 HfN 与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 发生了反应(4), 生成了 HfO_2 ; 同时, Si_3N_4 在高温下自身的分解也会导致残余 HfO_2 。

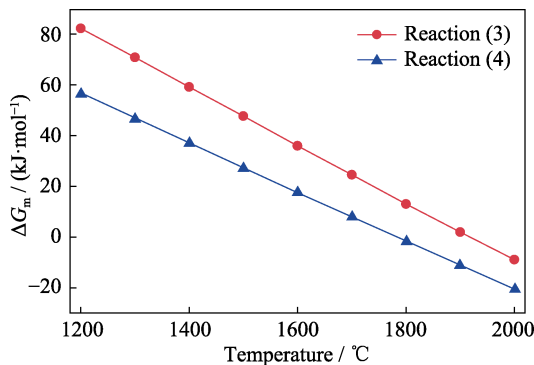


图 1 反应(3, 4)在 1200~2000 °C 的 Gibbs 自由能随温度的变化曲线

Fig. 1 Change of ΔG_m of reaction (3, 4) with temperature from 1200 to 2000 °C

表 1 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ 系统样品烧结后的物相组成和烧失率
Table 1 Phase compositions and mass loss of the $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ system

Sample	$n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{HfO}_2)$	$T/^\circ\text{C}$	Phase composition by XRD	Mass loss/%
1Si1.5Hf	1 : 1.5	1400	$\text{HfO}_2, \text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4, \text{Si}_3\text{N}_4$	8.1
		1600	$\text{HfO}_2, \text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{HfN}$	18.3
		1800	HfO_2, HfN	26.4

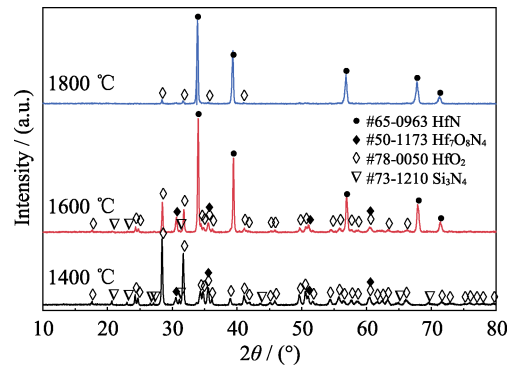


图 2 不同温度烧结样品 1Si1.5Hf 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the sample 1Si1.5Hf sintered at different temperatures

2.2 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统反应合成 HfN

在 $\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统中, 由于 Si_3N_4 被 La_2O_3 分解后的硅元素会与 La_2O_3 形成硅酸镧化合物, 而硅酸镧盐处于 $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 体系中, 且反应会生成 HfN, 故需要将原有的三元系统延伸为 Hf-Si-La-O-N ($\text{HfO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-HfN}$) 五元系统, 包含 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 和 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 两个三元子系统, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统已有研究^[16], $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统未见报道。

2.2.1 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三相关系(1500 °C)

在 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 三元系统中, $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2$ 二元系统存在 HfSiO_4 硅酸铪相^[21]; $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 二元系统存在 $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 相^[22]; $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 二元系统存在 La_2SiO_5 、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$ (OH 相)三个相^[23]。为了研究各化合物之间的相关关系, 设计两组成分配比, 如表 2 所示。样品在 1500 °C、Ar 气氛下进行无压烧结, 烧结样品的物相组成见表 2, XRD 图谱见图 3 和图 4。由实验结果可以看出, 在 1500 °C 烧

表 2 $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系统及 1500 °C 烧结后的物相组成
Table 2 Phase compositions of the $\text{HfO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ system sintered at 1500 °C

Sample	$n(\text{HfO}_2) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{La}_2\text{O}_3)$	Phase composition by XRD (1500 °C)	Mass loss/%
a	6 : 5 : 14	$\text{La}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7, \text{La}_2\text{SiO}_5$	1.30
b	12 : 45 : 43	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7, \text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}, \text{La}_2\text{SiO}_5$	1.60
c	12 : 3 : 5	$\text{HfO}_2, \text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7, \text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$	0.80
d	9 : 26 : 15	$\text{HfO}_2, \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}$	1.10
e	5 : 4 : 1	$\text{HfO}_2, \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{HfSiO}_4$	1.90
f	15 : 73 : 12	$\text{SiO}_2, \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{HfSiO}_4$	2.30
a'	2 : 1 : 2	$\text{La}_2\text{SiO}_5, \text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	1.13
b'	2 : 3 : 3	$\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}, \text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	0.96
c'	5 : 3 : 2	$\text{La}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}, \text{HfO}_2$	0.87
d'	1 : 2 : 1	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{HfO}_2$	0.23
e'	1 : 3 : 1	$\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7, \text{HfSiO}_4$	1.20

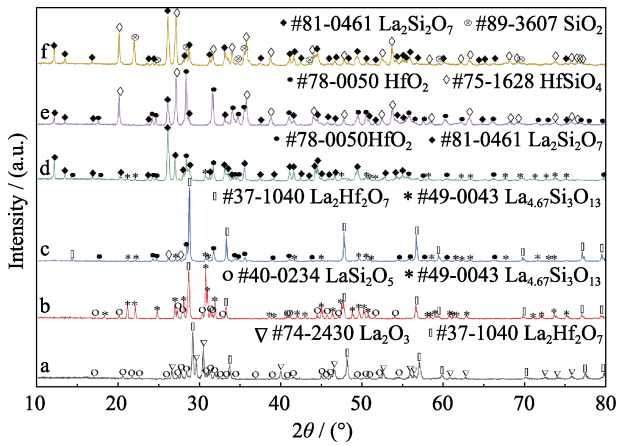


图 3 样品 a~f 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the samples a-f

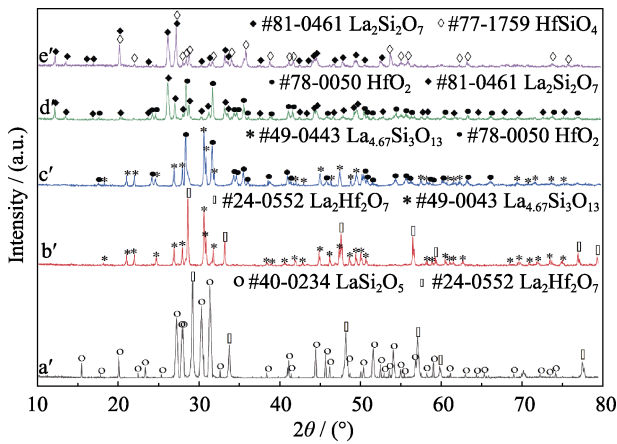


图 4 样品 a'~e' 的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the samples a'-e'

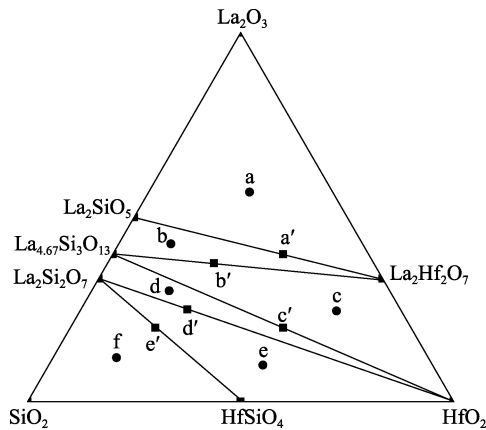


图 5 HfO₂-SiO₂-La₂O₃ 系统 1500 °C 的三元相关系
Fig. 5 Ternary phase diagram of system HfO₂-SiO₂-La₂O₃ at 1500 °C

结后, 样品 a~f 构成了 6 个三相区, 样品 a'~e' 构成了 5 条结线, 最终形成的 1500 °C 三元系统相图如图 5 所示。

2.2.2 HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 反应过程(1500 °C)

由于 Si₃N₄-La₂O₃ 的反应优先于 Si₃N₄-HfO₂ 的

反应, 可利用 La₂O₃ 与 Si₃N₄ 的反应促进 HfO₂ 氮化为 HfN, 并生成镧盐化合物, 避免 Si₃N₄-HfO₂ 反应放出 N₂ 和 SiO 气体, 降低 HfN 的生成温度和烧失率。SiO₂-La₂O₃ 二元系统存在 La₂SiO₅(1:1)、La₂Si₂O₇(2:1) 和 La_{4.67}Si₃O₁₃(OH 相) 三个相; Si₃N₄-La₂O₃-SiO₂ 三元系统^[16] 中存在 La₄Si₂N₂O₇(J 相)、La₅Si₃NO₁₂(NH 相)、LaSiNO₂(K 相)、La₂Si₆O₃N₈ 四个相(其中 OH 相和 NH 相由于晶体结构类似, 在 1500 °C 可形成固溶相)。在这七个相中, La₂Si₆O₃N₈(2Si₃N₄·1La₂O₃) 可由 La₂O₃ 与 Si₃N₄ 完全反应合成并达到平衡态, 不利于 HfO₂ 的氮化; 其余 6 个相通过 Si₃N₄-La₂O₃ 反应合成时均有多余的氮, 有利于合成 HfN。故 HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 系统在反应合成 HfN 的同时可能伴随着 6 种镧盐共存相, 因此设计了如图 6 所示的 6 个配料点, 具体成分比、各样品的预期产物、物相组成和烧失率见表 3, XRD 图谱见图 7。从图中可以看出, 所有样品均反应生成了 HfN 和镧盐化合物, 证明采用 HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 三元系统合成 HfN 的方法是可行的。但在实际反应中存在 HfO₂-La₂O₃ 的副反应产物 La₂Hf₂O₇, La₂Hf₂O₇ 被用于热障材料和透明陶瓷材料^[24], 有利于提升复合陶瓷的密度和高温力学性能。NH 相的生成取决于氧化镧的添加量和氮化硅粉末表面硅的含量, 且由于 NH 相具有较低的熔点(1600 °C)^[16], 想要获得高温强度, 必须尽量减少材料中 NH 相的含量。样品 1 和 2 未生成图 6 中设计的二元共存相 HfN-La₂SiO₅ 和 HfN-La₂Si₂O₇, 却生成了三元共存相 HfN-NH 相-La₂Hf₂O₇ 和 HfN-OH 相-La₂Hf₂O₇, 因为 HfO₂-La₂O₃ 的二元反应比 Si₃N₄-La₂O₃ 更易发生, 导致原有配比发生变化, 生成非预期的 La₂Hf₂O₇、OH 相和 NH 相。HfO₂ 与 Si₃N₄ 在 1500 °C 反应较完全, 且烧失率较低, 因为 La₂O₃ 的引入能促进 HfN 生成, 固定 Si、N 元素。

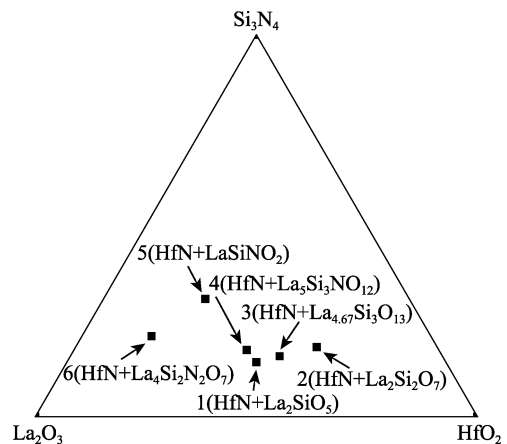


图 6 HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ 系统反应设计配方
Fig. 6 Batching point design of HfO₂-Si₃N₄-La₂O₃ system

参考文献:

- [1] FAHRENHOLTZ, W G, HILMAS G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. *Scripta Materialia*, 2017, **129**: 94–99.
- [2] 柳福提, 程晓洪. 氮化铪的弹性与热力学性质的第一性原理计算. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2012, **29(06)**: 70–74.
- [3] STAIA M H, BHAT D G, PUCHI CABRERA, *et al.* Characterization of chemical vapor deposited HfN multilayer coatings on cemented carbide cutting tools. *Wear*, 2006, **261(5/6)**: 540–548.
- [4] JING A, JINPENG S, GUOXING LIANG, *et al.* Effects of HfB₂ and HfN additions on the microstructures and mechanical properties of TiB₂-based ceramic tool materials. *Materials*, 2017, **10(5)**: 461–471.
- [5] SONG J, CAO L, GAO J, *et al.* Effects of HfN content and metallic additives on the microstructure and mechanical properties of TiC_{0.7}N_{0.3}-based ceramic tool materials. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, **753**: 85–92.
- [6] AILING B, HOGLUND C, HALL-WILTON R, *et al.* Mixing thermodynamics of TM_(1-x)Gd_xN(TM=Ti,Zr,Hf) from first principles. *Applied Physics Letters*, 2011, **98(24)**: 241911–1–3.
- [7] 张小波. 岩盐结构氮化铪薄膜的结构与性质研究. 长春: 吉林大学硕士学位论文, 2015, 20–22.
- [8] BAB M A, MENDOZA-ZÉLIS L, DAMONTE L C, *et al.* Nanocrystalline HfN produced by mechanical milling: kinetic aspects. *Acta Materialia*, 2001, **49(20)**: 4205–4213.
- [9] 小林秀彦, 下坂建一, 三田村孝. Mg 還元テルミット法による HfN 微粉末の合成. 日本セラミックス協会学術論文誌, 1992, **100**: 1338–1342.
- [10] PARLAK TUGBA TUNC, SÜKRAN DEMIRKIRAN A. Zeolite usage as source of silica to produce cordierite in MgO-Al₂O₃-SiO₂ system. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, **7(4)**: 84–93.
- [11] GHOSH G, VAYNMAN S, FINE M E, *et al.* Microstructure of a Sialon composite prepared by hot pressing and reactive sintering of β-Si₃N₄ coated with amorphous Al₂O₃. *Ceramics International*, 1999, **25(7)**: 649–659.
- [12] 陆有军, 袁振侠, 李彦瑞, *et al.* SrO 对 Si₃N₄-ZrO₂-SrO 系统反应合成 ZrN 的影响. 硅酸盐学报, 2018, **46(6)**: 823–828.
- [13] LI YAN-RUI, LU YOU-JUN, LIU YANG, *et al.* Reaction synthesizes of ZrN and phase diagram in the Si₃N₄-ZrO₂-La₂O₃ system. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(7)**: 822–826.
- [14] LI H, KOMEYA K, TATAMI J, *et al.* Effect of HfO₂ addition on sintering of Si₃N₄. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109(4)**: 342–346.
- [15] WEISS J, GAUCKLER L J, TIEN T Y, *et al.* The system Si₃N₄-SiO₂-ZrN-ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 1979, **62(11/12)**: 632–634.
- [16] MITOMO M, IZUMI F, HORIUCHI S, *et al.* Phase relationships in the system Si₃N₄-SiO₂-La₂O₃. *Journal of Materials Science*, 1982, **17(8)**: 2359–2364.
- [17] SUN W Z, CHENG J G, HUANG Z K, *et al.* ZrC formation and the phase relations in the Si-Zr-Mg-O-C system. *Journal of Materials Science*, 2016, **51(17)**: 8139–8147.
- [18] 张晰. 稀土硅酸盐化合物改性氮化硼基复合材料的制备与性能研究. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2015, 109–115.
- [19] 田志林. 几种稀土硅酸盐陶瓷的预测、制备和性能研究. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2016: 161–168.
- [20] LIU B, WANG J Y, LI F Z, *et al.* Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of La₂T₂O₇ (T=Ge, Ti, Sn, Zr, Hf) pyrochlore. *Acta Materialia*, 2010, **58(13)**: 4369–4377.
- [21] PARFENENKOV V N, GREBENSHCHIKOV R G, DOMANSKII A I, *et al.* ChemInform abstract: mischkristalle im system Y₂O₃-HfO₂-SiO₂. *Chemischer Informationsdienst*, 1974, **5(36)**: 1071–1074.
- [22] KOMISSAROVA L N, WANG K S, SPITSYN I, *et al.* The La₂O₃-HfO₂ system. *Zh. Neorg. Khim.*, 1964, **9(3)**: 693–697.
- [23] TOROPOV N A, BONDAR I A, AKAD IZV, *et al.* High-temperature solid solutions of silicates of the rare earth elements. *Trans. Inter. Ceram. Congr. 8th Copenhagen*, 1962, **5**: 85–103.
- [24] WANG Z, ZHOU G, JIANG D, *et al.* Recent development of A₂B₂O₇ system transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2018, **7(4)**: 289–306.