

Si₃N₄-Mo 梯度连接及其反应结合机理

陈 斐^{1,2}, 古 星¹, 贾明勇¹, 吴玥奇¹, 沈 强¹

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070;

2. 化学与精细化工广东省实验室, 广东 潮州 521000)

摘 要: 氮化硅陶瓷与金属的有效连接, 对于充分利用二者优异性能、满足材料或构件在复杂环境下服役要求至关重要。利用粉末冶金、梯度复合技术实现了大物性差异氮化硅陶瓷(Si₃N₄)和金属钼(Mo)的梯度连接, 研究和探讨了不同烧结温度以及不同 Si₃N₄ 添加量下各梯度层内 Si₃N₄ 和 Mo 的反应机理。基于反应机理, 结合浓度分布指数 p 对 Si₃N₄/Mo_xSi_y/Mo 梯度材料的过渡层结构进行优化, 实现了 Si₃N₄ 和 Mo 的梯度连接及力学性能的提升。结果表明: Si₃N₄ 和 Mo 主要通过 Mo、Si 之间的扩散反应形成钼硅化合物, 反应过程为(Mo+Si)→(Mo₃Si/MoSi₂+Si)→(Mo₅Si₃); 当浓度分布指数 $p=1.5$ 时, Si₃N₄/Mo_xSi_y/Mo 梯度材料的弯曲强度达到最大值 371.42 MPa, 剪切强度达到最大值 30.58 MPa, 过渡层内各元素呈连续梯度分布。

关键词: 陶瓷/金属复合材料; 氮化硅; 钼; 梯度连接

中图分类号: TB333 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)10-2638-13

网络出版时间: 2022-08-26



Gradient Joining of Si₃N₄-Mo and Reaction Bonding Mechanism

CHEN Fei^{1,2}, GU Xing¹, JIA Mingyong¹, WU Yueqi¹, SHEN Qiang¹

(1. State Key Laboratory for Advanced Materials Composite Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Chaozhou 521000, Guangdong, China)

Abstract: The effective joining between silicon nitride ceramics and metals is crucial for making full use of their excellent properties and meeting the service requirements of materials or components in complex environments. The gradient joining of silicon nitride ceramic (Si₃N₄) and molybdenum (Mo) with large physical properties difference was realized by a powder metallurgy gradient composite technology. The reaction mechanism of Si₃N₄ and Mo in each gradient layer under different sintering temperatures and Si₃N₄ additions was investigated. The transition layer structure of Si₃N₄/Mo_xSi_y/Mo gradient material was optimized based on the reaction mechanism and the concentration distribution index p , obtaining the gradient connection of Si₃N₄ to Mo and improving the mechanical properties. The results show that Si₃N₄ and Mo mainly form molybdenum-silicon compounds through the diffusion reaction between Mo and Si. The reaction process follows (Mo+Si)→(Mo₃Si/MoSi₂+Si)→(Mo₅Si₃). The bending strength of Si₃N₄/Mo_xSi_y/Mo gradient material reaches the maximum value of 371.42 MPa, the shear strength reaches the maximum value of 30.58 MPa, and the elements in the transition layer appear a quasi-continuous gradient distribution when $p=1.5$.

Keywords: ceramic/metal composite; silicon nitride; molybdenum; gradient joining

氮化硅(Si₃N₄)陶瓷因其优异的力学性能(高弯曲强度, 高断裂韧性), 以及出色的高温性能和耐腐蚀性能等, 在机械、冶金、航空航天、电子信息、

半导体等领域均得到广泛的应用^[1]。纯氮化硅陶瓷可作为制动器、离合器和其他能量吸收装置的摩擦材料^[2], 大功率半导体器件基片材料^[3], 以及铸铁等

收稿日期: 2022-03-07。 修订日期: 2022-05-04。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究重大项目(2021B0301030001); 深圳市科技计划项目(JCYJ20190809153405505); 国家自然科学基金(51972246, 51521001); 国家重点研发计划项目(2018YFB0905600); “111”项目(B13035)。

第一作者: 陈 斐(1981—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-03-07. Revised date: 2022-05-04.

First author: CHEN Fei (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chenfei027@whut.edu.cn

硬脆材料的高效切削工具等^[4]。然而, 氮化硅陶瓷的众多潜在工程应用要求制造大型、形状复杂的组件且需要在功能或结构上与其他金属组件进行结合。陶瓷材料由于其固有的脆性、硬度大等特性, 难以制造大型、复杂形状的部件^[5]。金属或合金通常具有优异的可加工性、导电性、导热性和韧性等性能^[6], 却缺乏陶瓷材料具备的耐高温和耐腐蚀等性能。因此, 将陶瓷与金属进行有效连接, 可以充分利用二者的优异性能, 满足材料或构件现阶段面临的极端服役环境要求^[7]。目前, 氮化硅陶瓷与金属连接件在新能源汽车、电子电器、半导体封装等领域有着广泛的应用^[8]。在液态金属电池领域中, 氮化硅陶瓷迫切需要与电池不锈钢外壳进行封接。在半导体领域中, 氮化硅通常用作陶瓷基板材料并需要在其表面覆金属铜。在未来电动汽车领域中, 氮化硅陶瓷将会与无氧铜进行封接, 并运用到电动汽车的绝缘栅双极晶体管模块中^[9]。将氮化硅陶瓷和金属进行连接对拓展氮化硅陶瓷的应用具有必要性。

氮化硅陶瓷与金属的连接具有较高的难度, 其原因大致可以归纳为^[10]: 1) 陶瓷、金属键型不同: 陶瓷多为共价键和离子键, 而金属多为金属键, 连接界面难以发生反应和原子扩散, 实现可靠连接; 2) 陶瓷与金属的热膨胀系数差异大: 导致金属化过程中接头处产生较大的残余应力; 3) 陶瓷表面润湿性差: 大多数金属与氮化物陶瓷的润湿性较差, 难以润湿陶瓷; 4) 难以发生固溶反应或者易反应生成脆性化合物。目前, 实现陶瓷与金属连接的方法主要有: 自蔓延高温合成连接、钎焊连接、固相扩散连接、瞬间及部分瞬间液相扩散连接、激光焊接等^[11-13]。不论是何种连接方法, 接头均会存在明显的陶瓷/金属连接界面, 界面处材料热膨胀系数、弹性模量的突变必然会影响连接件整体的力学性能及其他相关性能。陶瓷/金属功能梯度材料具有特殊的微观结构, 其物理性能可以从陶瓷侧到金属侧平稳连续地变化, 避免陶瓷/金属直接连接所造成的界面处材料属性的突变, 最大程度地缓和界面处产生的热应力^[14-17]。因此, 利用功能梯度复合的思想有助于实现氮化硅陶瓷与金属的可靠连接。

金属与陶瓷在组织结构、反应活性、烧结致密化条件等诸多方面均存在着显著差异, 为陶瓷/金属梯度材料的制备带来一定挑战性。一方面, 氮化硅陶瓷的放电等离子烧结致密化温度通常达到 $1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[18], 需要遴选高熔点金属与氮化硅陶瓷组合才能达到一

体化致密烧结的目的; 另一方面, 为了缓和烧结过程中异相界面处热膨胀系数差异过大导致的热应力集中问题, 需要匹配热膨胀系数与氮化硅(热膨胀系数为 $2.8\times 10^{-6}\sim 3.1\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)相近的金属。综合上述条件, 金属钼是一种低热膨胀系数(热膨胀系数为 $5.2\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), 高熔点(熔点为 $2\,620\text{ }^{\circ}\text{C}$)的金属, 高能球磨后的钼粉经过 $1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热压烧结后相对密度可达 95% ^[19]。通过连续地改变梯度过渡层中氮化硅陶瓷/金属钼的组成和结构, 使其内部界面消失, 减缓热应力, 有助于实现大物性差异梯度连接。此外, 在氮化硅中加入部分高热膨胀系数的氧化镁可调节陶瓷与金属热膨胀系数差异^[20], 降低氮化硅烧结致密化温度^[21], 有助于梯度材料的制备。

本工作是通过匹配热物理特性的原理, 以 Si_3N_4 作为陶瓷组分, 选择高熔点、低热膨胀系数的 Mo 作为金属组分, 为了最小化梯度材料内应力, 依据 WAKASHAMA 幂函数设计了梯度过渡层成分, 运用粉末冶金梯度复合技术, 研究了不同烧结温度、 Si_3N_4 添加量对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料(由于反应程度不同, 反应得到的产物不同, Mo_xSi_y 可为 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si 、 MoSi_2)致密化行为的影响, 并总结了 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料烧结反应机理。基于反应机理, 并结合浓度分布指数 p 对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料的过渡层结构进行优化, 研究了不同 p 值对梯度材料的显微结构和力学性能的影响, 实现了 Si_3N_4 和 Mo 的梯度连接及力学性能的提升。

1 实验

1.1 样品制备

实验原料包括 Si_3N_4 粉[日本宇部兴产株式会社, 平均粒径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量 $>95\%$ (质量分数, 下同), 总氧含量 $\leq 0.8\%$], 烧结助剂 Y_2O_3 粉末(阿拉丁, 中国上海, $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$; 纯度 $\geq 99.99\%$), 烧结助剂 MgO 粉末(阿拉丁, 中国上海, $2\text{ }\mu\text{m}$, 纯度 $> 99.5\%$), 金属 Mo 粉末(长沙天久, $15\text{ }\mu\text{m}$, 纯度 $> 95\%$)。将 Si_3N_4 和 Mo 的粉末以不同体积比从 $100\%\text{ Si}_3\text{N}_4$ 到 $100\%\text{ Mo}$ 不同比例进行混合, 使用高速球磨机(RetschPM100, Haan, 德国)在 300 r/min 球磨 2 h , 并放入 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 3 h 。然后, 将 Si_3N_4 和 Mo 混合粉末在 $1\,100\sim 1\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 40 MPa 的压力、真空环境下通过等离子活化烧结装置(Ed-PAS-III, ELENIX, Inc, 日本)以 $100\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 的加热速率进行烧结, 并保温 5 min , 得到不同 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 成

分比例的复合材料。根据 WAKASHAMA 幂函数公式(1)可以计算出某梯度过渡层中 Mo 的添加量, 先使用简单的梯度结构设计: 浓度分布指数 $p=1$, 梯度过渡层层数为 9 层, 单层梯度过渡层厚度为 0.25 mm。此外 $p=1$ 的 1 号试样标为 $p=1(1\#)$, $p=1$ 的 2 号试样标为 $p=1(2\#)$, 1#与 2#的区别仅在于梯度过渡层数, 如表 1 所示。在直径为 25 mm 的石墨模具中按 Mo 体积分数的依次上升形成梯度分布, 如图 1 所示。然后在 1 500 °C、40 MPa 压力下通过等离子活化烧结装置进行烧结, 获得了直径为 25 mm 的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 的梯度材料。再根据上述梯度材料研究结果, 通过改变 p 值、梯度层层数以及梯度层厚度进行梯度材料结构优化, 各梯度层 Mo 含量如表 1 中 $p=1.5$, $p=0.4$, $p=1(1\#)$ 所示, 并以相同流程参数进行铺粉、等离子活化烧结装置烧结, 得到不同显微结构与力学性能的直径为 25 mm 的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料。

每层梯度层金属含量由式(1)^[22]计算得出:

$$f(x) = (x/n)^p \times f(s) \quad (1)$$

其中: $f(x)$ 为梯度过渡层中 Mo 的体积分数; x 为梯度过渡层层数, 由里向外依次是 1, 2, …, n ; p 为梯度指数; $f(s)$ 为表面金属含量。

表 1 根据 p 值的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度成分设计
Table 1 Graded structure design of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ functionally gradient materials (FGMs) according to the exponent p

Layer	Volume fraction of Mo/%			
	$p=1(1\#)$	$p=1.5$	$p=0.4$	$p=1(2\#)$
1	10	3.2	39.81	10
2	20	16.4	52.53	30
3	30	35.4	61.78	70
4	40	58.6	69.31	80
5	50	85.4	75.78	90
6	60	93.7	81.52	100
7	70	100.0	100.00	
8	80			
9	90			
10	100			

1.2 样品表征

通过 X 射线衍射仪(XRD; Rigaku, UltimaIII, 日本)对不同烧结温度以及不同 Si_3N_4 添加量烧结的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料进行物相分析。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM; JEOL, JSM-7500F, 日本)分析 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料以及梯度材料的微观结构, 并对局部进行了能谱(EDS)元素分析, 结合 XRD 测试结果, 对部分物相进行了标注。通

过同步热分析(STA449F 3, Netzsch, 德国)对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 混合粉末进行从室温到 1 500 °C 的热重-差热(TG-DSC)测试。通过 Archimedes 排水法测量样品相对密度。通过万能试验机(INSTRON, Instron5566, Norwood, 美国)采用三点弯曲法, 在室温测量 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料以及梯度材料尺寸为 3 mm×4 mm×20 mm 的试样的弯曲强度, 取 3 组样品的强度平均值为其弯曲强度。通过万能试验机对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料进行抗剪切性能测试。样品尺寸加工成 6 mm×7 mm×10 mm 的样条, 以 0.05 mm/min 施加力, 取 3 组样品的强度平均值为其剪切强度, 剪切强度计算如式(2)所示:

$$\tau = \frac{P}{S} \quad (2)$$

式中: τ 为表面金属梯度化剪切强度(MPa); P 为断裂载荷(N); S 为有效截面积(mm²)。

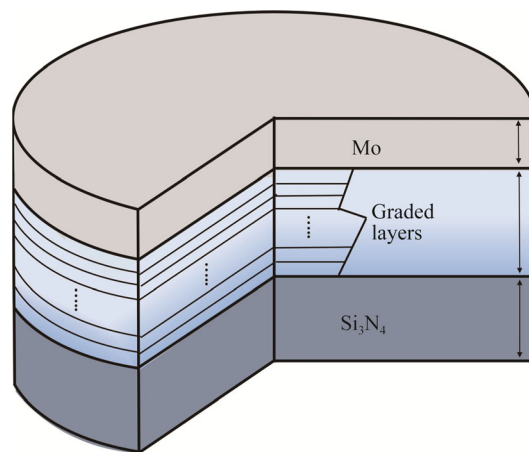


图 1 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ FGM 的立体模型
Fig. 1 Geometry of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ FGMs

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料致密化行为的影响

在 1 100~1 500 °C, 40 MPa 运用等离子活化烧结装置对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 9:1, 5:5, 1:9 的粉末进行烧结得到不同组分的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料。从图 2 可见, 烧结温度为 1 100 °C 时, Si_3N_4 和 Mo 发生了反应, 生成了 Mo_3Si 与少量 Mo_5Si_3 , 此时, 主要的物相组成为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Mo 和 Mo_3Si 。随着烧结温度的上升, Mo_3Si 的衍射峰减弱, Mo_5Si_3 的衍射峰增强, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰减弱, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰增强。烧结温度为 1 500 °C 时, 主要的物相组成为 Mo_5Si_3 , Mo, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 9:1 烧结的复合材料在 1 100 °C 时, Si_3N_4 和 Mo

反应生成 Mo_3Si , 随着烧结温度的增加, Mo_3Si 逐渐向 Mo_5Si_3 转化, 且在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转化为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

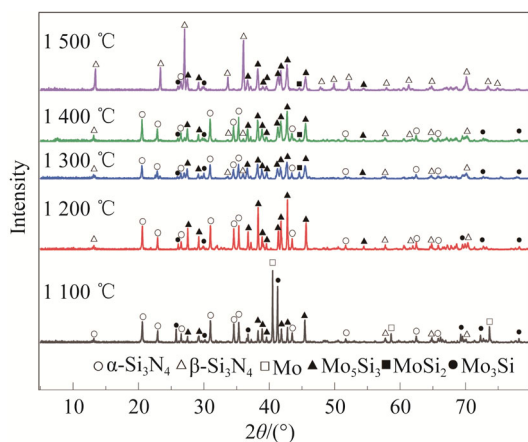


图 2 $1\,100\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 9:1 时烧结后复合材料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of composites sintered at $1\,100\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 9:1

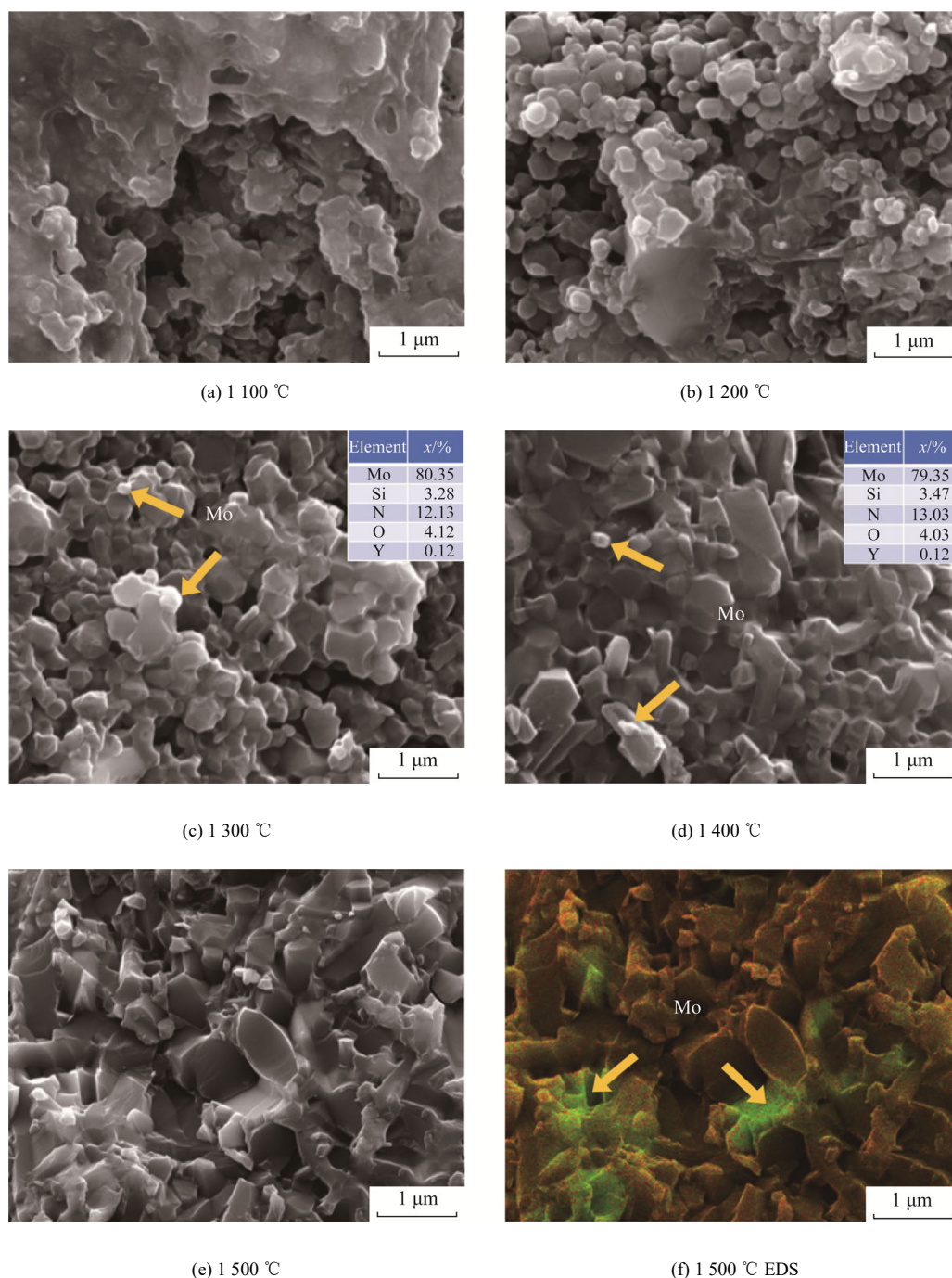
对不同温度下烧结的复合材料进行弯曲强度测试, 其断面形貌如图 3 所示, 由图 3 可见, 烧结温度为 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 粉体颗粒已经有部分相互连接表明此温度下传质过程已经开始, 但是由于烧结温度较低, 不能看到清晰的陶瓷晶粒。随着烧结温度升高, 陶瓷晶粒尺寸逐渐长大, 晶粒形状更加规则, 晶界更加明显, 且孔隙率逐渐降低, 复合材料逐渐致密化。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 9:1 烧结的复合材料断裂行为有沿晶断裂和穿晶断裂, 以沿晶断裂为主。该体积比的复合材料在烧结温度为 $1\,200\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 未发现由 Si_3N_4 和 Mo 反应生成气体所导致的气孔。

为进一步探究烧结温度对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料烧结工艺的影响, 分别研究了烧结温度从 $1\,100\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 5:5 和 1:9 烧结后的复合材料的物相组成、显微结构及力学性能。从图 4 中 XRD 谱可见, Si_3N_4 和 Mo 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成 Mo_3Si , 随着烧结温度的上升 Mo_3Si 逐渐向 Mo_5Si_3 进行转化。 Si_3N_4 添加量为 50% 时, 随着烧结温度的上升, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料中 Si_3N_4 的衍射峰逐渐消失, 该现象是由于 Si_3N_4 和 Mo 之间产生了化学反应。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 5:5 烧结的复合材料在 $1\,200\sim 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Si_3N_4 转化为 Mo_xSi_y 化合物, 烧结温度为 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 5:5 烧结的复合材料主要的物相组成为 Mo_5Si_3 。从图 5 断面 SEM 照片可见, 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时不同粉末间的传

质过程已经开始, 当烧结温度上升到 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 形貌发生较大变化, 晶界开始出现, 有少数陶瓷晶粒, 伴随着 Si_3N_4 和 Mo 反应有少数气孔生成, 随着烧结温度上升, 反应生成的气孔逐渐增多。图 5 中未发现符合 Si_3N_4 陶瓷的断裂形貌, 样品的断面较长且平整, 该组分的复合材料以穿晶断裂为主。结合 XRD 和断面形貌可知: 体积比为 5:5 的复合材料在 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Si_3N_4 和 Mo 之间充分反应, 生成 Mo_5Si_3 。

当 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 1:9 时, 从图 6 的 XRD 谱可见, 此时复合材料物相组成以 Mo 为主, 当烧结温度为 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Si_3N_4 和 Mo 反应生成少量 Mo_3Si , 随着烧结温度的上升 Mo_3Si 的衍射峰降低, 有向 Mo_5Si_3 转化的趋势, 这和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 体积比为 9:1, 5:5 时的反应规律一致, 但是由于 Si_3N_4 添加量较少, Mo_3Si 并不能完全转化为 Mo_5Si_3 。从图 7 的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料断面 SEM 照片可见, 在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 各粉末间传质过程已经开始, 并随着烧结温度的上升出现明显的晶界, 及少量的气孔。断裂行为有沿晶断裂和穿晶断裂, 随着烧结温度上升, 以穿晶断裂为主。

对上述不同温度烧结的 3 种 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料进行了弯曲强度和相对密度的测试, 结果如图 8 所示。由图 8 可见, 当 Si_3N_4 添加量较大时, 复合材料随着温度的上升, 相对密度和弯曲强度先上升后趋于平缓。在 Si_3N_4 烧结中适当的添加金属 Mo, 产生一定的反应有助于陶瓷材料进一步致密化, 与添加 5% Y_2O_3 和 2% MgO 烧结的 Si_3N_4 材料相比弯曲强度和相对密度有所提高^[23]。当 Mo 含量进一步增加时, 复合材料出现了相对密度和弯曲强度不一致的趋势。这是由于 Mo 和 Si_3N_4 反应程度增大, 产生了较多气孔, 并且主要物相由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 Mo_5Si_3 转化, 而 Mo_5Si_3 的弯曲强度比 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的弯曲强度低^[24], 且 Mo_5Si_3 是一种脆性相, Si_3N_4 的弯曲强度随着 Mo_5Si_3 颗粒的加入而得到提高, 但随着 Mo_5Si_3 颗粒含量的增加而降低^[25]。图 8c 中出现了力学性能先上升后下降的趋势, 是由于在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 相对密度上升且 Si_3N_4 和 Mo 反应程度不高, 反应起到促进材料致密的作用, 随着温度上升, 反应逐渐剧烈生成了较多氮气产生孔隙^[26], 导致了力学性能的下降, 后续随着烧结温度继续上升, Mo_3Si 向 Mo_5Si_3 转化, 且 Mo_5Si_3 的力学性能优于 Mo_3Si ^[27]。



x is mole fraction.

图3 1100~1500 °C, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料比为 9:1 烧结后复合材料的断面 SEM 照片和 EDS 图(绿色代表 Mo, 红色代表 Si)

Fig. 3 Cross-sectional views of composites using $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 9:1 sintered at 1100–1500 °C after the bending test (green for Mo, red for Si)

2.2 Si_3N_4 添加量对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料致密化行为的影响

烧结温度为 1500 °C 时, 对不同 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比烧结后的复合材料进行 XRD 测试, 结果如图 9 所示。由图 9 可见, 当 Si_3N_4 添加量在 50%~90% 时, 复合材料物相以 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 Mo_5Si_3 为主, 当其添加量在 10%~40% 之间时, 复合材料

物相以 Mo 和 Mo_3Si 为主, 其中有少量的 MoSi_2 和 Mo_2N 产生, MoSi_2 和 Mo_2N 主要在 Mo 含量较大的组分中产生。当 Si_3N_4 添加量小于 50% 时, XRD 谱中看不到 Si_3N_4 衍射特征峰, 这是由于 Si_3N_4 和 Mo 反应剧烈生成了 Mo_xSi_y 的化合物, 放出了氮气, 消耗了 Si_3N_4 [26]。针对复合材料三点弯曲实验后的断裂样品进行了断面 SEM 的表征, 并

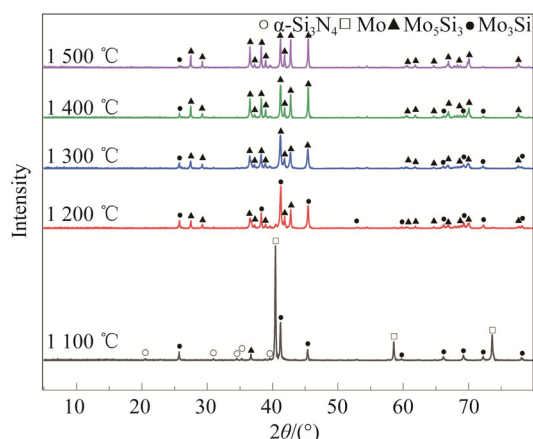


图 4 1100~1500 °C, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 5:5 时烧结后复合材料的 XRD 谱

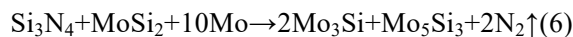
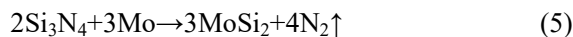
Fig. 4 XRD patterns of composites sintered at 1100–1500 °C with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 5:5

通过 EDS 扫描元素分析, 结合 XRD 测试结果与形貌特征, 对部分物相进行了标注, 其结果如图 10 所示。随着 Si_3N_4 添加量的减小, 断裂形式从以沿晶断裂为主逐渐变化为以穿晶断裂为主, 且随着 Si_3N_4 添加量的减小, 样品因反应产生的气孔先增多后减小, 气孔较多的形貌主要集中在 Si_3N_4 添加量为 30%~50% 烧结的样品中。如图 11 所示, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料中 Mo 添加量在 50%~70% 时, 烧结后的复合材料弯曲强度较差(129.30~178.30 MPa), 较差的弯曲强度与该添加量下 Si_3N_4 和 Mo 反应剧烈产生 N_2 使得相对密度下降, 以及 Mo_xSi_y 化合物均为脆性相有关^[28], 同时也因为复合材料中 Si_3N_4 含量降低, 而陶瓷相是 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料中力学性能的支撑。

2.3 Si_3N_4 和 Mo 烧结反应机理

利用同步热分析仪对未烧结的干燥粉末进行了从室温到 1500 °C 的 TG-DSC 测试, 如图 12 所示。由图 12 可见, 初始阶段不同比例的粉体都呈现出吸热的状态, 这也符合烧结过程中的粉体状态, 粉体吸收了足够多的热量, 材料内部反应开始发生^[29], 对应 DSC 曲线上升部分, 当温度达到 1500 °C 时, 均出现了不同比例的质量损失, 这也说明了反应中生成了气体, 从氮化硅和钼的反应可知, 生成的气体为氮气^[26]。

结合 TG-DSC 和不同温度以及不同原料配比烧结后的产物 XRD 谱, Si_3N_4 和 Mo 烧结反应过程如下:



Si_3N_4 添加量在 50%~90% 时, 1100 °C, 反应生成 Mo_3Si , 随着烧结温度上升, Mo_3Si 进一步结合 Si 和 Mo 生成 Mo_5Si_3 , 放出氮气。反应式(4)在 1100 °C 时就已经开始进行, 利用 Factsage 软件^[30]计算反应式(4)的 Gibbs 自由能, 发现式(4)的反应 Gibbs 自由能在 1100 °C 以上始终为负值。反应式(5)在 1300 °C 左右开始进行, 利用 Factsage 软件计算反应式(5)的 Gibbs 自由能, 发现式(5)的反应 Gibbs 自由能在 1300 °C 以上始终为负值。此烧结状态为真空烧结, 未在较高氮气气氛下, 所以在高温下 Si_3N_4 会产生部分分解^[31]。当温度升高时, Si_3N_4 分解产生 Si, 进而发生反应式(6)和反应式(7), 导致物相的变化。反应式(6)和反应式(7)主要在 Si_3N_4 添加量为 50%~90% 时发生, 当 Si_3N_4 添加量在 10%~40% 时, 不足以支撑 Mo_3Si 和 MoSi_2 进一步反应完全生成 Mo_5Si_3 。 Si_3N_4 和 Mo 主要通过 Mo—Si 之间的扩散反应形成钼硅化合物, 其主要的形成方向为 $(\text{Mo} + \text{Si}) \rightarrow (\text{Mo}_3\text{Si}/\text{MoSi}_2 + \text{Si}) \rightarrow (\text{Mo}_5\text{Si}_3)$ 。反应式(8)发生在 Si_3N_4 添加量于 20%~30%, 此时 Mo_2N 峰的强度较低, 有少量的 MoSi_2 生成。根据热力学计算可知反应式(8)为非自发反应, 因此需要较高的温度来引发反应进行, 而且从产物的含量也可看出其反应程度较低。

2.4 Si_3N_4 和 Mo 的梯度连接及力学性能

根据 WAKASHAMA 幂函数设计了梯度成分, 运用等离子活化烧结成功制备出了 $p=1$, 梯度过渡层为 9 层的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料, 烧结后的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料显微结构如图 13a 所示, 在梯度层第 6 层~第 8 层时产生了较多孔隙, 这是由于 Si_3N_4 和 Mo 发生了反应产生氮气造成的, 其主要的反应产物为 Mo_3Si , 此现象与 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料在 Si_3N_4 添加量于 20%~40% 之间烧结时会产生剧烈的反应生成 N_2 一致。可以根据 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 复合材料烧结工艺和反应机理的研究结果以及 p 值对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料进行梯度过渡层结构的优化。首先, 在 $p=1$ 下, 减少了梯度过渡层的层数, 从 9 层梯度过渡层减少到了 5 层梯度过渡层, 结合 Si_3N_4 和 Mo 烧结反应机理的研究, 减小了梯度过渡层 Mo 添加量为 70% 的层厚度, 控制该梯度过

渡层间的反应程度, 烧结出的梯度材料如图 13d 所示。每个梯度层的过渡是均匀的, 各层之间的界面连接良好, 每个界面上都没有发现裂纹, 处于良好的结合状态。然后结合浓度分布指数 p 对梯度结构进行优化, 分别选择 $p=0.4$ 和 $p=1.5$ 进行梯度样品的制备, 各梯度层结构设计如表 1 所示, 并结合 Si_3N_4 和 Mo 烧结反应机理的研究内容, 使得梯度过渡更加平稳, 主要的梯度过渡形式为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Mo}_5\text{Si}_3\text{--}$

$\text{Mo}_3\text{Si--Mo}$, 并减少反应生成 Mo_3Si 梯度过渡层的厚度, 以控制层间反应的程度。得到的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料梯度层分布明显, 且未有较明显的气孔生成。然后对 $p=1(2\#)$ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料进行了 EDS 元素分布的分析, 如图 13e~图 13i 所示。由图 13e~图 13i 可见, 梯度材料主要的元素 Mo 和 Si 呈现良好的梯度分布, Mg 元素主要存在于陶瓷层中, 由于扩散作用在梯度层有少量的分布。

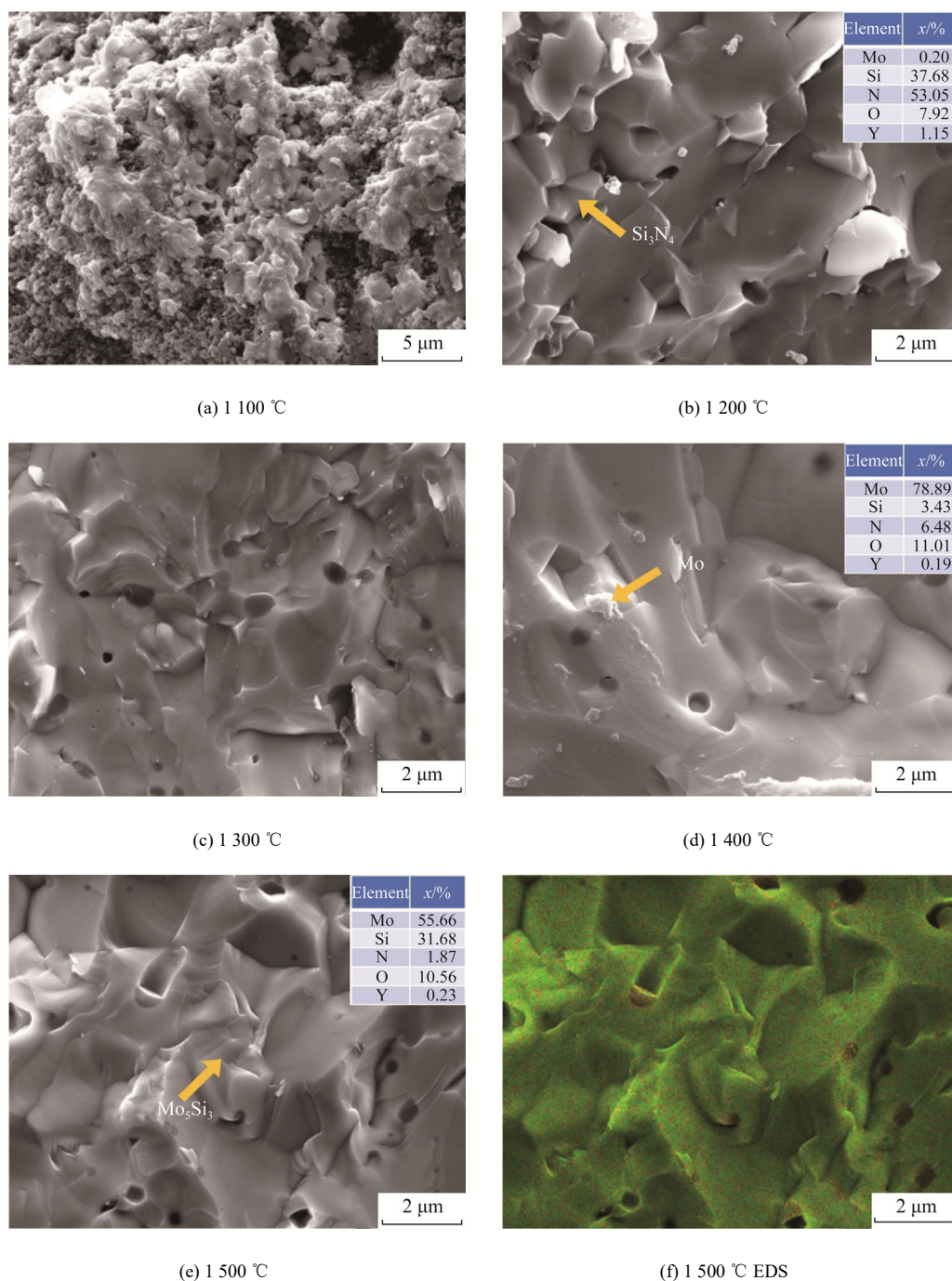


图 5 1 100~1 500 °C, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料比为 5:5 烧结后的复合材料断面 SEM 照片和 EDS 图(绿色代表 Mo, 红色代表 Si)
Fig. 5 Cross-sectional views of composites using $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 5:5 sintered at 1 100–1 500 °C after the bending test (green for Mo, red for Si)

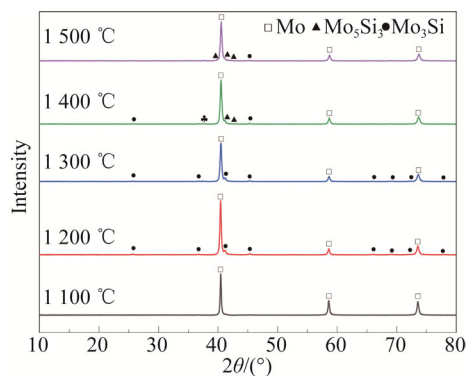
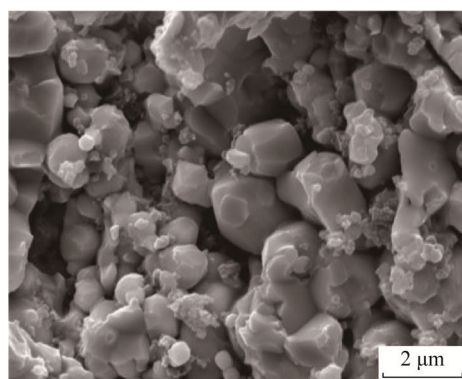
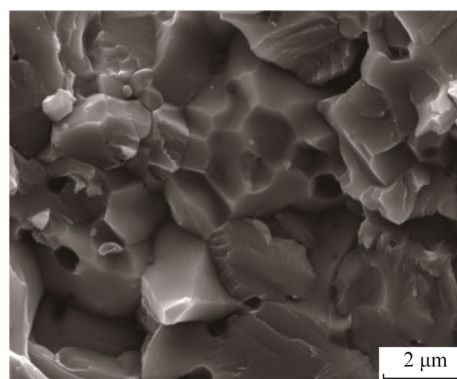


图 6 1100~1500 °C, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比为 1:9 时烧结后复合材料的 XRD 谱

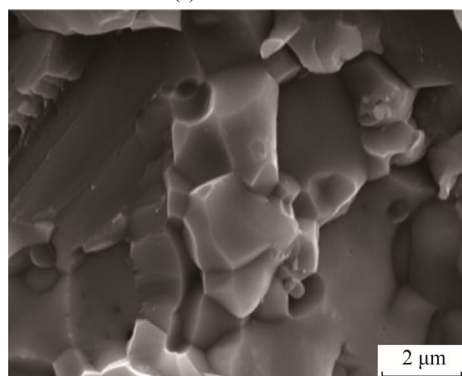
Fig. 6 XRD patterns of composites sintered at 1100–1500 °C with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 1:9



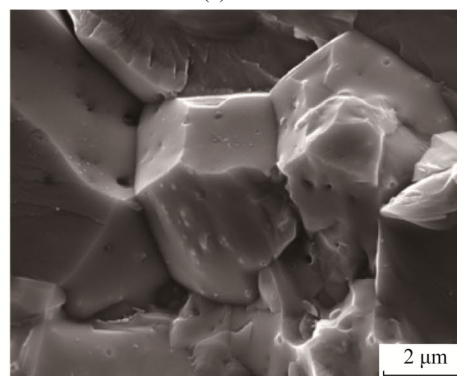
(a) 1100 °C



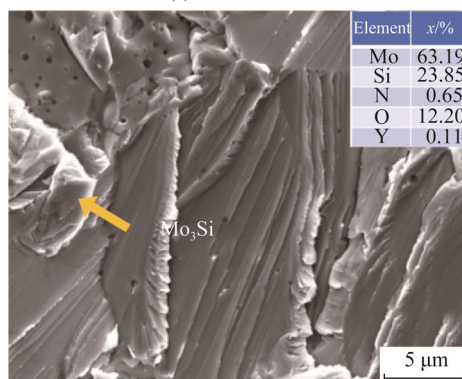
(b) 1200 °C



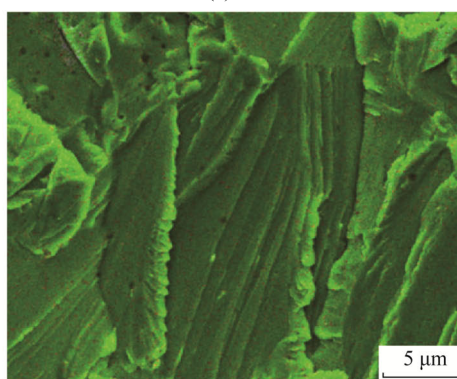
(c) 1300 °C



(d) 1400 °C



(e) 1500 °C



(f) 1500 °C EDS

图 7 1100~1500 °C, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料比为 1:9 烧结后的复合材料断面 SEM 照片和 EDS 图(绿色代表 Mo, 红色代表 Si)

Fig. 7 Cross-sectional views of composites using $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with ratio of 1:9 sintered at 1100–1500 °C after the bending test (green for Mo, red for Si)

图 14 为不同结构设计的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_3/\text{Mo}$ 梯度材料的弯曲强度和剪切强度。当 $p=1.5$ 时, 弯曲强度达到最大值 371.42 MPa, 比 $p=0.4$ 时的最小值高了 248.34 MPa。这可能是由于 $p=1.5$ 时梯度层中陶瓷的含量较高, 能提供材料整体的力学支撑且当 $p=1.5$ 时梯度过渡层的主要物相为 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si}$ (少量)-Mo, 层间反应程度低, 未生成较多气孔, 有利于梯度连接。通过对比 $p=1$ 优化前后的样品弯曲强度发现优化后的弯曲强度明显提高, 从 165.10 MPa 提高到 315.04 MPa, 力学性能的提升与结构优化后明显减少了梯度过渡层中气孔的分布, 各层之间连接良好无裂纹有关。

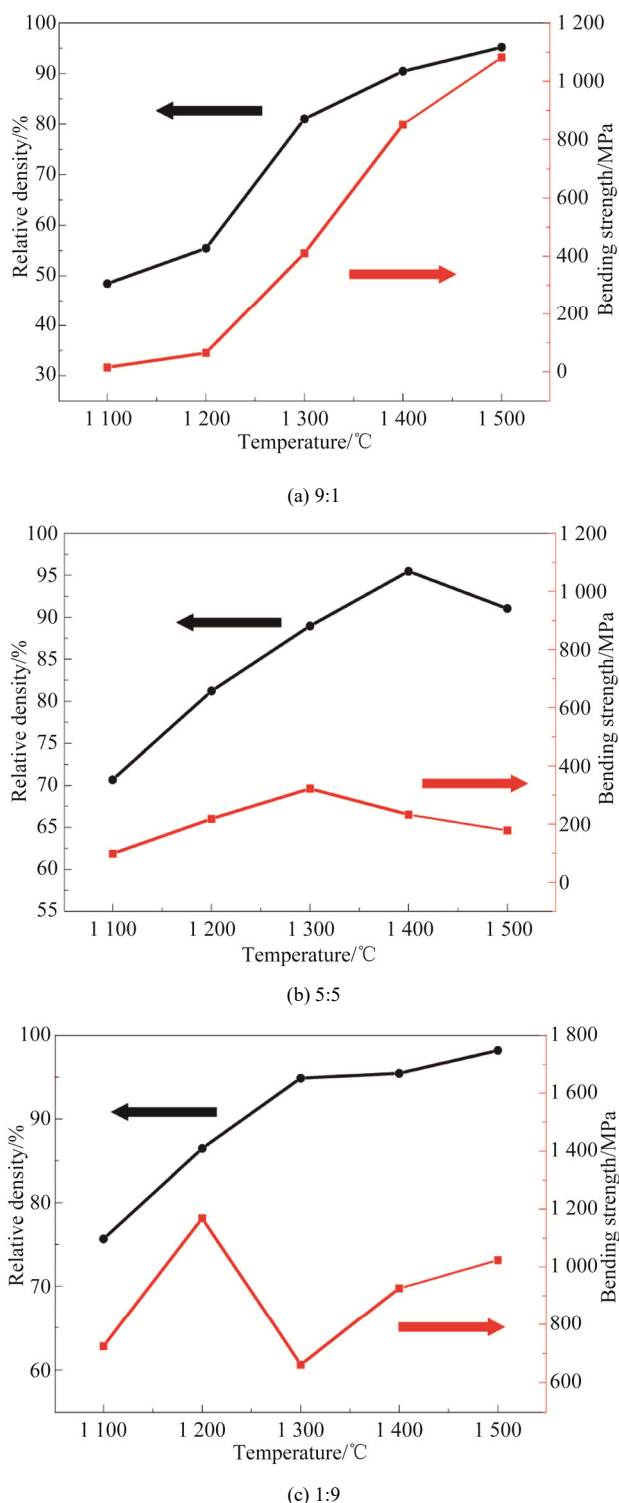


图8 1100~1500 °C, 不同 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比烧结后复合材料的抗弯强度和相对密度

Fig. 8 Bending strength and relative density of composites sintered at 1100–1500 °C using $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with different ratios

当 $p=1.5$ 时, 剪切强度达到最大值 30.58 MPa, $p=0.4$ 时达到最小值 10.76 MPa, 通过结构优化之后的 $p=1(2\#)$ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 梯度材料也明显比优化前的剪

切强度高。剪切强度受金属与陶瓷的热膨胀系数差异或其他原因引起的梯度结构变化和残余应力的影响^[32]。在此研究中, 影响剪切强度的主要因素是由于内部 Si_3N_4 和 Mo 产生化学反应, 生成了脆性相 Mo_5Si_3 和 Mo_3Si , 它们都具有高脆性和较差的低温冲击强度, 同时反应还会生成一定的氮气, N_2 在高温高压的作用下向着 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料两端扩散, 同时因为等离子活化烧结装置具有烧结时间短的特点^[33], 扩散的 N_2 来不及逸出, 在梯度层处形成了的气孔, 高的孔隙率会使应力集中在该区域, 使得即使加载一个较低的载荷水平也可能引发断裂。 $p=1.5$ 的梯度过渡层普遍具有较大的陶瓷含量, 且层间不会进行剧烈反应产生大气孔, Mo 和 Si_3N_4 之间适当反应使得连接更加紧密, 所以 $p=1.5$ 时具有较高的剪切强度。

图 15 为 $p=1$ 优化前后的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料断面 SEM 照片。由图 15a 可见, 样品 $p=1(1\#)$ 中层间反应剧烈, 在靠近金属侧的梯度过渡层处出现了大量孔隙, 和图 13a 中表现一致, 导致了过渡层致密度较低。当该梯度材料断裂时, 反应程度较大的层出现了向四周扩展的鳞片状裂纹, 说明该梯度层间反应程度较高, 产生了大量孔隙, 导致裂纹不规则扩展。通过结构优化后的 $p=1(2\#)$ 梯度材料断裂形式如图 15b 所示。由图 15b 可见, 由于控制了层间的反应程度, 该梯度材料连接良好, 没有明显的孔隙生成, 致密度较高, 且断裂路径规则。

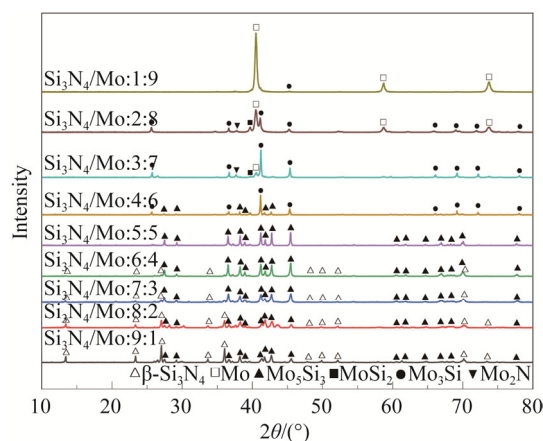
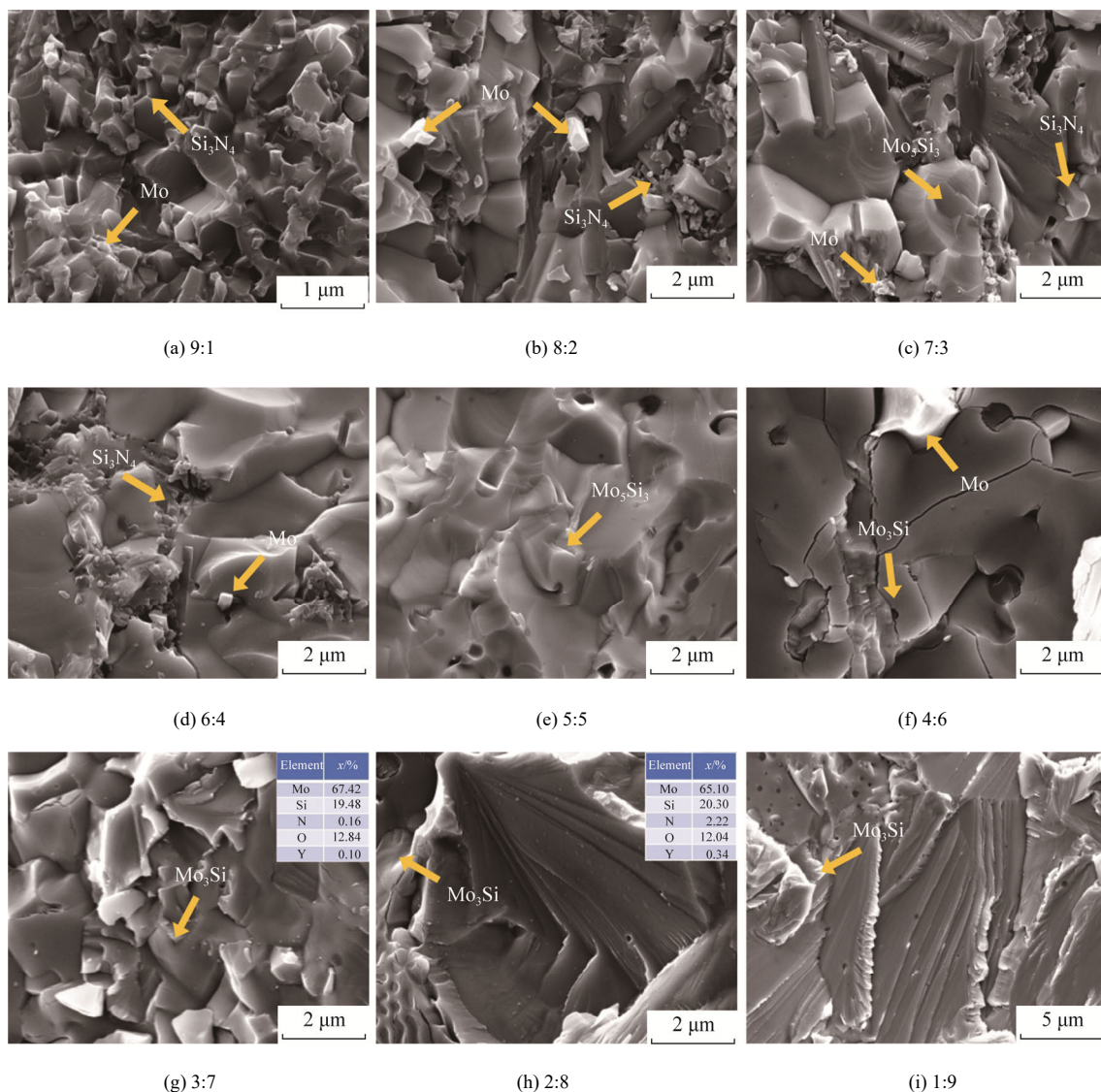
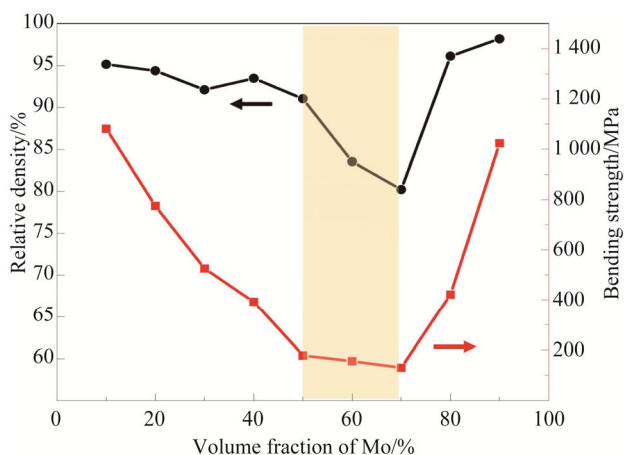


图9 1500 °C, 不同 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 原料体积比烧结后的复合材料 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of composites sintered at 1500 °C with $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ as raw material with different ratios

图 10 1500 °C, 不同 Si_3N_4 /Mo 原料体积比烧结的复合材料的断面 SEM 照片Fig. 10 Cross-sectional views of Si_3N_4 /Mo composites with different raw material ratio sintered at 1500 °C after the bending test图 11 1500 °C, 不同 Si_3N_4 /Mo 原料体积比烧结的复合材料的抗弯强度和相对密度Fig. 11 Bending strength and relative density of composites sintered at 1500 °C with Si_3N_4 /Mo as raw material with different ratios

3 结论

1) 烧结温度为 1500 °C 时, Si_3N_4 /Mo 原料中 Si_3N_4 含量为 50%~90% 时, 烧结成型时反应产物以 Mo_5Si_3 为主; Si_3N_4 含量为 20%~40% 时, 烧结成型时反应产物以 Mo_3Si 为主, 材料间适当的反应有助于材料的致密化, 能提高其力学性能。

2) 梯度过渡层中, Si_3N_4 /Mo 原料中 Si_3N_4 含量大于 50% 时, 烧结成型时, Si_3N_4 和 Mo 的反应有助于 Si_3N_4 和 Mo 的梯度连接, 当 Si_3N_4 含量在 30%~50% 时, 梯度过渡层间反应剧烈, 产生氮气生成气孔, 不利于梯度过渡层的连接。

3) 经过梯度层结构优化后的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料, 明显减少了梯度层孔隙, 且界面处连接

紧密, 弯曲强度和剪切强度明显上升, 以 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Mo}_5\text{Si}_3\text{--Mo}_3\text{Si--Mo}$ 的形式完成了从 Si_3N_4 到 Mo 的

反应梯度化连接。当 $p=1.5$ 时, 弯曲强度取得最大值 371.42 MPa, 剪切强度取得最大值 30.58 MPa。

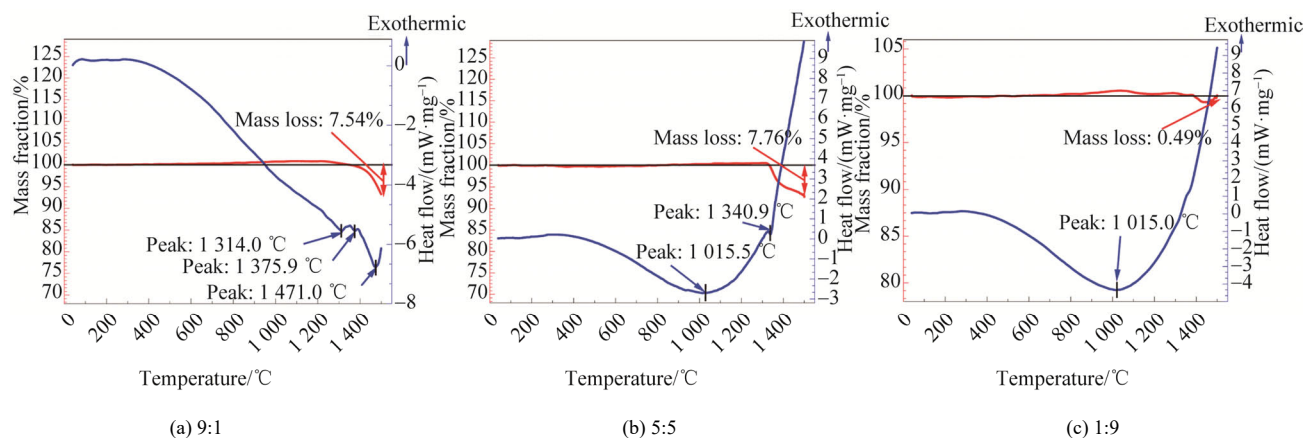


图 12 不同 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ 体积比的粉末的 TG-DSC 试验结果
Fig. 12 TG-DSC test results of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$ powders with different volume ratios

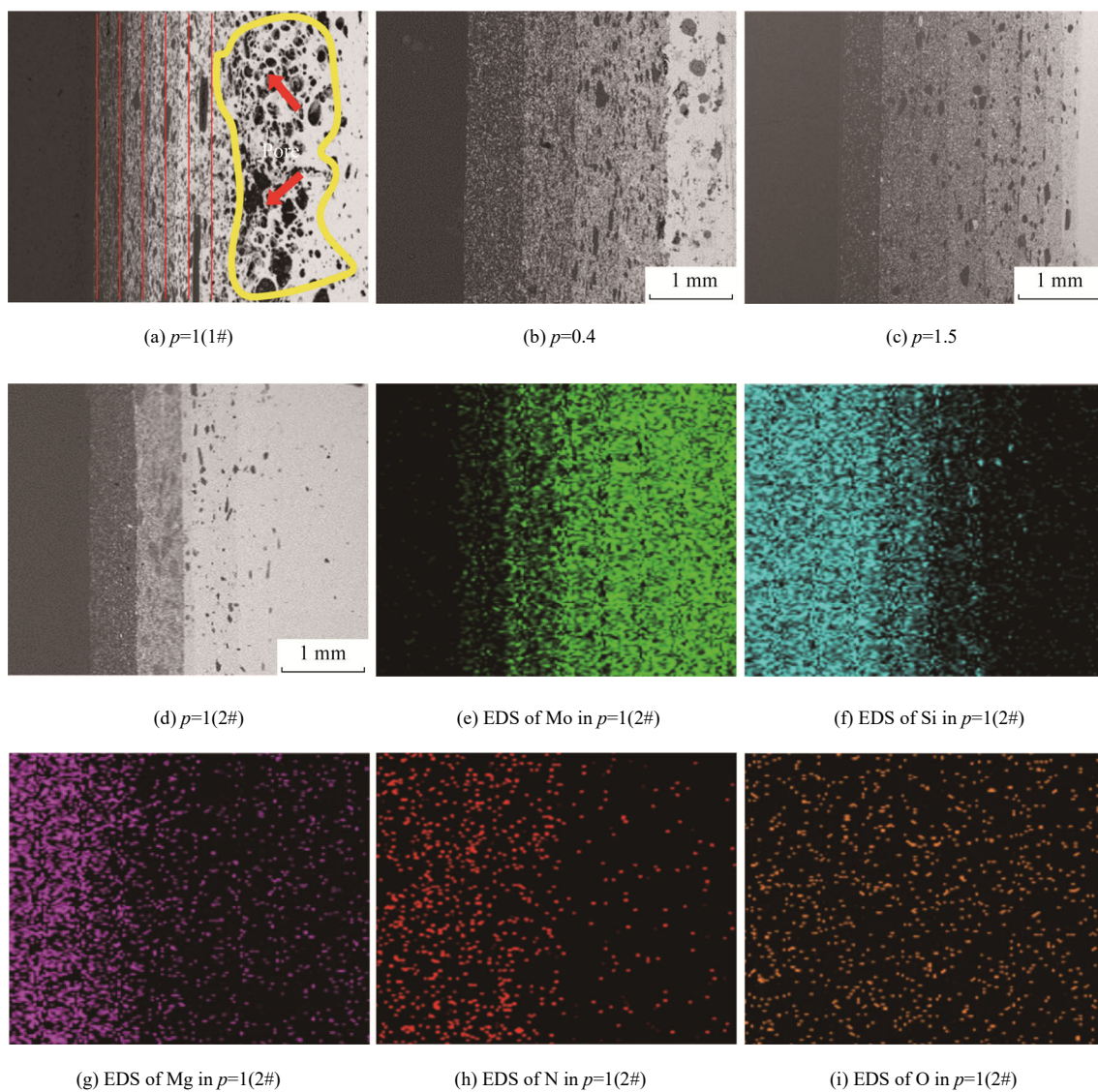


图 13 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料微观结构
Fig. 13 Microstructures of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ FGMs

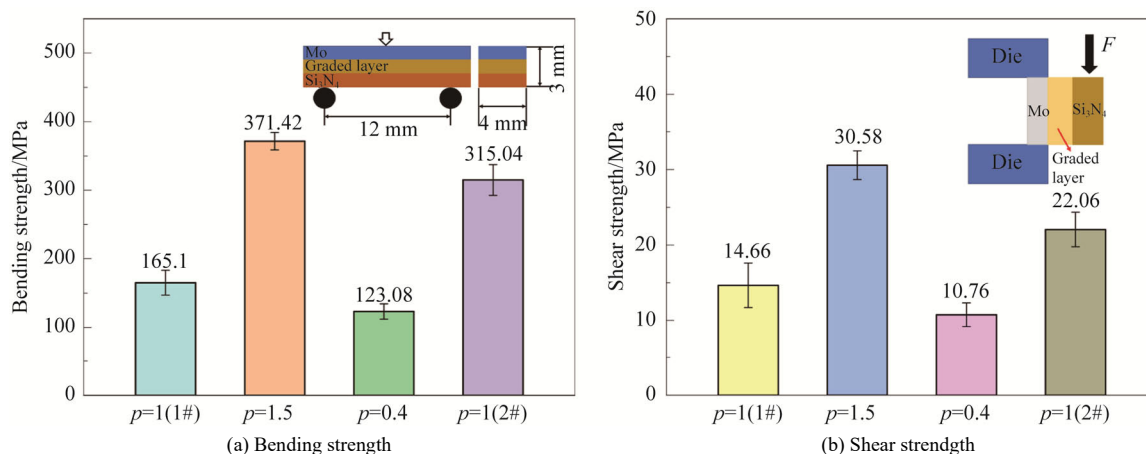


图 14 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料力学性能
Fig. 14 Mechanical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ FGMS

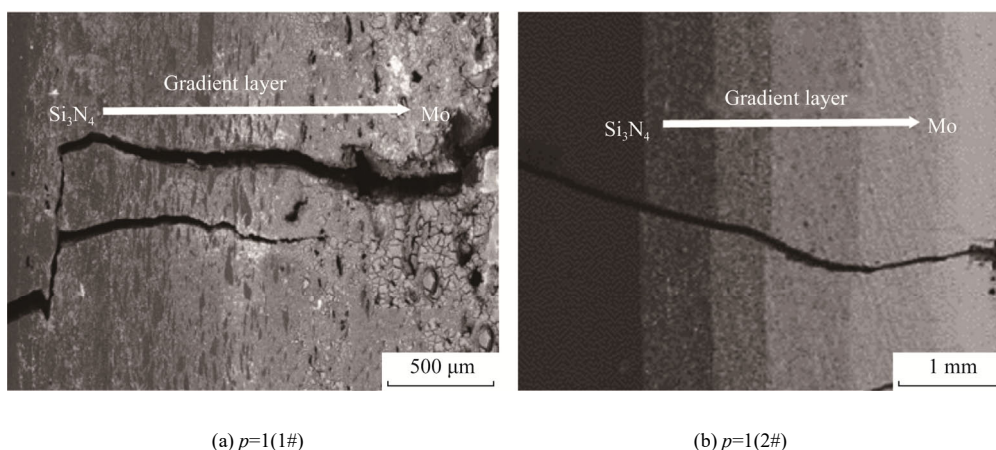


图 15 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ 梯度材料断裂分析
Fig. 15 Fracture analysis of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}_x\text{Si}_y/\text{Mo}$ gradient material

参考文献:

- [1] FERNIE J A, DREW R, KNOWLES K M. Joining of engineering ceramics[J]. *Int Mater Rev*, 2009, 54(5): 283–331.
- [2] CHAUMAT G, DREVET B, VERNIER L. Reactive brazing study of a silicon nitride to metal joining[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17(15/16): 1925–1927.
- [3] 童亚琦, 郑彧, 袁帅, 等. 半导体用陶瓷绝缘基板成型方法研究[J]. *真空电子技术*, 2020(1): 52–56.
TONG Yaqi, ZHENG Yu, YUAN Shuai, et al. *Vac Electron* (in Chinese), 2020(1): 52–56.
- [4] 刘杰, 蒋强国. 含三元烧结助剂的氮化硅陶瓷刀具切削性能研究[J]. *陶瓷学报*, 2018, 39(4): 487–491.
LIU Jie, JIANG Qiangguo. *J Ceram* (in Chinese), 2018, 39(4): 487–491.
- [5] LIU G M, ZOU G S, WU A P, et al. Improvements of the Si_3N_4 brazed joints with intermetallics[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, A415(1/2): 213–218.
- [6] 史康桥, 李敏, 朱冬冬, 等. 陶瓷与金属钎焊连接的研究进展[J]. *热加工工艺*, 2021, 50(13): 7–12.
SHI Kangqiao, LI Ming, ZHU Dongdong, et al. *Hot Working Technol* (in Chinese), 2021, 50(13): 7–12.
- [7] HE Y M, ZHANG J, SUN Y, et al. Microstructure and mechanical properties of the $\text{Si}_3\text{N}_4/42\text{CrMo}$ steel joints brazed with Ag-Cu-Ti+Mo composite filler[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(15): 3245–3251.
- [8] 范彬彬, 赵林, 谢志鹏. 陶瓷与金属连接的研究及应用进展[J]. *陶瓷学报*, 2020, 41(1): 9–21.
FAN Binbin, ZHAO Lin, XIE Zhipeng. *J Ceram* (in Chinese), 2020, 41(1): 9–21.
- [9] 余晓初, 张辉, 陆聪, 等. 氮化硅陶瓷覆铜基板制备及可靠性评估[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(5): 1614–1619.
YU Xiaochu, ZHANG Hui, LU Cong, et al. *Bull Chin Ceram Soc* (in Chinese), 2020, 39(5): 1614–1619.
- [10] 刘书会. 先进材料的连接[J]. *稀有金属快报*, 2001(8): 29.
LIU Shuhui. *Rare Met Lett* (in Chinese), 2001(8): 29.
- [11] WANG T, IVAS T, LEE W, et al. Relief of the residual stresses in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Invar}$ joints by multi-layered braze structure-experiments and simulation[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(6): 7080–7087.
- [12] 孟建芳. TC_4 钛合金与 Si_3N_4 陶瓷钎焊连接和激光连接的研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
MENG Jianfang. Study on the joint of TC_4 alloy and Si_3N_4 ceramic with brazing and laser (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [13] 杨敏, 邹增大, 刘秀忠, 等. Si_3N_4 陶瓷/niconel 600 合金液相诱导扩散连接接头的强度与断裂行为[J]. *焊接学报*, 2003, 24(4): 36–38.

- YANG Min, ZOU Zengda, LIU Xiuzhong, et al. Trans Chin Weld Inst (in Chinese), 2003, 24(4): 36–38.
- [14] NAEBE M, SHIRVANIMOGHADDAM K. Functionally graded materials: A review of fabrication and properties[J]. Appl Mater Today. 2016, 5: 223–245.
- [15] ZHAO X, LIEW K M. Free vibration analysis of functionally graded conical shell panels by a meshless method[J]. Compos Struct, 2011, 93(2): 649–664.
- [16] AGRAWAL P, CONLON K, BOWMAN K J, et al. Thermal residual stresses in co-continuous composites[J]. Acta Mater, 2003, 51(4): 1143–1156.
- [17] TENG L D, LI W C. Residual stress analysis of Ti–ZrO₂ thermal barrier graded materials[J]. Mater Des, 2002, 23(7): 627–632.
- [18] MIR A H, AHMAD S N. A study on fabrication of silicon nitride-based advanced ceramic composite materials via spark plasma sintering[J]. J Mater Appl, 2021, 235(8): 1739–1756.
- [19] 李锴, 王德志, 吴壮志, 等. 高能球磨活化钼粉的低温致密化[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(9): 2447–2454.
- LI Kai, WANG Dezhi, WU Zhuangzhi, et al. Chin J Nonferr Met (in Chinese), 2021, 31(9): 2447–2454.
- [20] 贾明勇. 氮化铝陶瓷表面金属梯度化结构设计、制备及力学性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- JIA Mingyong. Surface graded metallization structure design, preparation and mechanical properties of AlN ceramics (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [21] 李家亮, 牛金叶, 陈斐. 低温放电等离子烧结法制备氮化硅陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(2): 246–250.
- LI Jialiang, NIU Jinye, CHEN Fei. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(2): 246–250.
- [22] 方媛, 苏云峰, 张永胜, 等. 氧化锆基梯度功能材料的设计、制备与性能优化[J]. 硅酸盐学报. 2016, 44(12): 1729–1735.
- FANG Yuan, SU Yunfeng, ZHANG Yongsheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(12): 1729–1735.
- [23] LIU W, TONG W, HE R, et al. Effect of the Y₂O₃ additive concentration on the properties of a silicon nitride ceramic substrate[J]. Ceram Int, 2016, 42(16): 18641–18647.
- [24] PAN Y, WANG P, ZHANG C. Structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo₅Si₃ from first-principles calculations[J]. Ceram Int, 2018, 44(11): 12357–12362.
- [25] IIZUKA T, KITA H. Oxidation behavior and effect of oxidation on mechanical properties of Mo₅Si₃ particle-reinforced Si₃N₄ composites[J]. Mater Sci Eng-A, 2004, 374(1/2): 115–121.
- [26] CHOE H, HSIEH T, WOLFENSTINE J. The effect of powder processing on the coefficient of thermal expansion of MoSi₂–Si₃N₄ composites[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 237(2): 250–255.
- [27] YOON J, LEE J, LEE K, et al. Microstructure and growth kinetics of the Mo₅Si₃ and Mo₃Si layers in MoSi₂/Mo diffusion couple[J]. Intermetallics, 2003, 11(7): 687–696.
- [28] MISHRA S S, CHAIRA D, KARAK S K. Effect of Y₂O₃ and Al₂O₃ sintering additives during fabrication of Si₃N₄–Mo–Si cermet by conventional pressure-less sintering[J]. Ceram Int, 2019, 45(16): 20555–20565.
- [29] 李耘字. 添加 h-BN 的 AlN/Mo 复合材料及其功能梯度材料的制备与力学性能[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2020.
- LI Yunzi. Fabrication and mechanical properties research on AlN/Mo composites with h-BN addition (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2020.
- [30] 曹战民, 宋晓艳, 乔芝郁. 热力学模拟计算软件 FactSage 及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32(2): 216–219.
- CAO Zhanmin, SONG Xiaoyan, QIAO Zhiyu. Chin J Rare Met(in Chinese), 2008, 32(2): 216–219.
- [31] 祖义忠, 唐敬友, 唐翠霞. 高温高压下 α -Si₃N₄ 的相变[J]. 北京科技大学学报. 2009, 31(2): 215–219.
- ZU Yizhong, TANG Jinyou, TANG Cuixia. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 2009, 31(2): 215–219.
- [32] CHEN F, JIA M Y, SHE Y L, et al. Mechanical behavior of AlN/Mo functionally graded materials with various compositional structures[J]. J Alloy Compd. 2020, 816: 152512.
- [33] 李汶霞, 鲁燕萍, 果世驹. 等离子烧结与等离子活化烧结[J]. 真空电子技术. 1998(1): 17–23.
- LI Wenxia, LU Yanping, GUO Shiju. Vac Electron (in Chinese), 1998(1): 17–23.