

文章编号: 1004 - 0609(2005)08 - 1236 - 07

TiO₂/O'-Sialon 界面反应过程^①

刘 欣, 薛向欣, 杨 建, 段培宁
(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 以反应烧结的 O'-Sialon 和金红石型 TiO₂ 为研究对象, 设计制备了 TiO₂/O'-Sialon 扩散偶, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)及电子探针微区分析(EPMA)等方法, 对扩散偶的扩散界面及垂直于界面的断面进行了物相分析、形貌观察及元素面分布分析, 并在此基础上探讨了 TiO₂/O'-Sialon 界面反应过程。XRD 结果表明: TiO₂ 与 O'-Sialon 在界面处发生反应生成 TiN 和 SiO₂, 但在 1 200 ℃时扩散反应程度微弱, 界面处存在 Sm₂O₃ 偏析, 并且与 SiO₂ 生成 Sm₂Si₂O₇; SEM 照片显示 TiO₂/O'-Sialon 界面处存在不规则硅酸盐熔融层; EPMA 元素面分布分析表明 Ti、Si 等元素富集于硅酸盐熔融层内, 只有微量元素扩散至基体内。综合分析结果得出, TiO₂/O'-Sialon 界面反应过程可分为三个阶段: 物理接触阶段、熔融层形成及元素富集阶段、熔融层增长阶段。

关键词: TiO₂/O'-Sialon; 扩散偶; 界面反应; 电子探针

中图分类号: TQ 174.58

文献标识码: A

Reactive process in interface between TiO₂ and O'-Sialon

LIU Xin, XUE Xiang-xin, YANG Jian, DUAN Pei-ning

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: TiO₂/O'-Sialon diffusion couple was designed and prepared with reactive sintered O'-Sialon and rutile TiO₂ as raw materials. The phases of interface and cross-section phases were determined by XRD and morphology and element section distribution were analyzed by SEM and EPMA. On the base of information obtained above, the reactive process in the interface of TiO₂/O'-Sialon diffusion couple was discussed. The results of XRD show that TiO₂ reacts with O'-Sialon in the interface, which produces TiN and SiO₂, but the degree of the reaction is weak at 1 200 ℃, gravity segregation of Sm₂O₃ is found and Sm₂Si₂O₇ is generated by Sm₂O₃ and SiO₂ in the interface; and irregular fusion zone is observed in the interface through SEM; the analysis of element distribution by EPMA states that element Si and Ti enrich in the zone but there is only micro-element diffusion to the base. The conclusion is obtained by analysis mentioned that the reactive process can be divided into three stages: physical contact, formation of fusion zone and element-enrichment, growth of fusion zone.

Key words: TiO₂/O'-Sialon; diffusion couple; interface reaction; electron probe

Sialon 被认为是最有希望的工程陶瓷, 其中 β-Sialon 综合机械性能最好, 研究也最为广泛; O'-Sialon 力学性质不如 β-Sialon, 但具有优异的抗氧化性和抗热震性, 具有很大的研究潜力。通过复相化的办法可在充分发挥 O'-Sialon 优势性能的同时

弥补其不足, 制备出综合性能改善的 O'-Sialon 复相陶瓷, 扩展其应用领域^[1-10]。谢^[11]通过原位复合技术合成出纳米 TiN/O'-Sialon 复相陶瓷, 该材料表现出低密度、高强度、高硬度、良好的抗侵蚀能力及高温抗氧化性等优异的结构力学性能, 同时还

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50202004)

收稿日期: 2005 - 01 - 14; 修订日期: 2005 - 05 - 21

作者简介: 刘 欣(1978 -), 女, 博士。

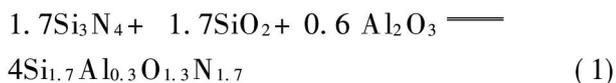
通讯作者: 刘 欣, 博士; 电话: 024 - 83681711; 传真: 024 - 23906316; E-mail: sisixiaoxin@163.com

具有接近于 TiN 的优良导电性, 是一种综合性能优越的复相材料; 随后, 杨^[12] 利用纳米 TiO_2 粉与碳热还原氮化法合成的 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 粉作为原料, 获得 TiO_2 复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基复相陶瓷, 对其制备工艺及材料功能性质进行了研究, 发现许多新现象。在他们的努力下, 开发出的新型 Ti 化合物复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基复相陶瓷以其结构—功能性质一体化的特点展现出广阔的应用前景。

Ti 化合物复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基复相陶瓷是一种新型复相材料, 揭示 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面反应原理, 可为该复相陶瓷材料的研究积累经验和素材, 并加深和增进对结构—功能性质一体化陶瓷的认识。本研究以 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 烧结体和金红石型 TiO_2 烧结体为研究对象, 设计制备了 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 扩散偶, 采用扩散偶/电子探针技术对 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 的界面反应过程进行研究。

1 实验

采用烧结得到的 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 与金红石型 TiO_2 作为扩散偶原料。其中, $\text{O}'\text{-Sialon}$ 的分子式为 $\text{Si}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_{1+z}\text{N}_{2-z}$, 是以 Si_3N_4 、 SiO_2 、 Al_2O_3 为原料, 以 Sm_2O_3 为烧结助剂, 如合成 $z = 0.3$ 的 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 的反应方程式为



根据式 (1) 按等化学剂量配料, 经混料、模压成型, 于高纯 N_2 气氛下 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 经反应烧结获得的。纳米金红石型 TiO_2 粉经压型后于 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中烧结得到较致密的 TiO_2 烧结体。坯体通过上述过程得到预先充分的收缩, 从而保证获得有效的扩散偶。实验中加热设备均为 MoSi_2 电阻炉。

扩散偶/电子探针技术主要被广泛地应用于金属/金属及金属/非金属的相平衡研究^[13, 14]、原子扩散研究^[15-17]、材料扩散连接技术研究^[18, 19]及固/固相反应过程实验理论研究上^[20-24]。近年来, 随着非金属材料(尤其是先进陶瓷材料)的发展, 人们也逐渐将扩散偶/电子探针技术应用于非金属材料的研究上。但由于非金属材料与金属材料相比, 具有韧性差、热导率低、导电性差等缺点^[18], 使得扩散偶的制备难度较大, 从而制约了该技术的应用, 因此对扩散偶/电子探针技术在陶瓷材料研究上的应用仍处于摸索与完善中。理想的扩散偶要求扩散界面平直, 结合紧密, 结合面上无外来夹杂物、孔洞等缺陷, 以保证扩散组元通过界面进行扩散时不受

影响; 结合面要求有足够的强度, 以保证机械加工和扩散退火时不开裂^[15, 25]。因此对 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 和 TiO_2 烧结体进行了适当的表面处理, 将其表面磨平、抛光, 再经超声波清洗、干燥后备用。

将处理后的 TiO_2 平放于 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 上, 从上向下施加一定压力, 在 MoSi_2 电阻炉中于高纯 N_2 下升至扩散温度并恒温一定时间进行退火得到 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 扩散偶。

利用日本理学 DMAX-rB 型 X 射线衍射仪对扩散偶的扩散界面进行物相分析。并将样品垂直于扩散界面切割开, 分置于无水乙醇(分析纯)中超声波清洗, 干燥后断面喷镀约 10 nm 厚的金层, 以保证其具有良好的导电性, 将其用导电胶粘在铝制样品座上, 利用日本岛津 EPM810-Q 型电子探针对其进行形貌观察和元素面分布分析。

2 结果与讨论

2.1 扩散界面组织分析

2.1.1 扩散界面物相组成

$\text{O}'\text{-Sialon}$ 与 TiO_2 在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 时就已经开始发生反应^[12], 考虑到低温时反应速度会较慢, 故选择扩散温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 恒温不同时间考察反应的进行。图 1 所示为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h 扩散条件下 X 射线衍射谱。图谱显示主晶相为 $\text{O}'\text{-Sialon}$, 有少量 $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 相。表明在这个温度下 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 与 TiO_2 的扩散反应进行的很不充分, 各产物含量较低, X 射线衍射没能检测出相应的产物物相。另外, $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的出现是由于在扩散过程中, Sm_2O_3 向界面迁移, 形成局部偏析, 与界面处 SiO_2 结合而形成的。

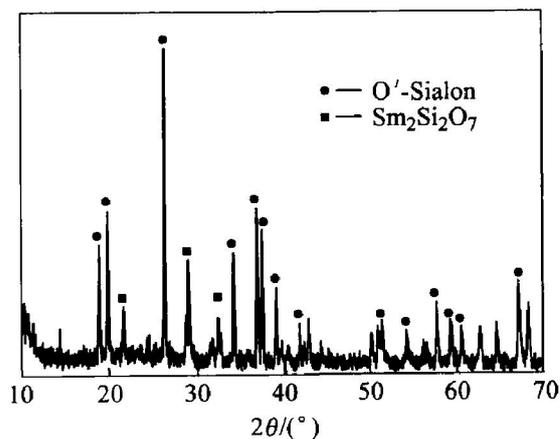


图 1 $1200\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h 制备的扩散偶中 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 接触面的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{O}'\text{-Sialon}$ interface in diffusion couple prepared at $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h

图 2 所示为 1 400 °C, 4 h 条件下制备的 TiO₂/O'-Sialon 扩散偶的 X 射线衍射谱。其物相组成列于表 1。结果显示与 TiO₂ 接触的 O'-Sialon 界面(A) 主晶相仍为 O'-Sialon, 次晶相为 TiN, 还有少量的 TiO₂ 及微量的 TiO_x; 与 O'-Sialon 接触的 TiO₂ 界面(B) 主晶相为 TiN, 有少量 Ti₃O₅ 及 SiO₂; 不与 O'-Sialon 接触的 TiO₂ 表面(C) 则只存在 TiO₂ 及钛的低价氧化物。本实验是在高纯 N₂ 气氛下进行的, TiO₂ 在通常条件下不与 N₂ 发生反应, 只有在加热时可与氮及氢的混合物反应生成 TiN^[26], XRD 检测也显示 TiO₂ 表面(C) 上没有 TiN 生成, 这排除了 TiO₂ 与 N₂ 反应生成 TiN 的可能。而在

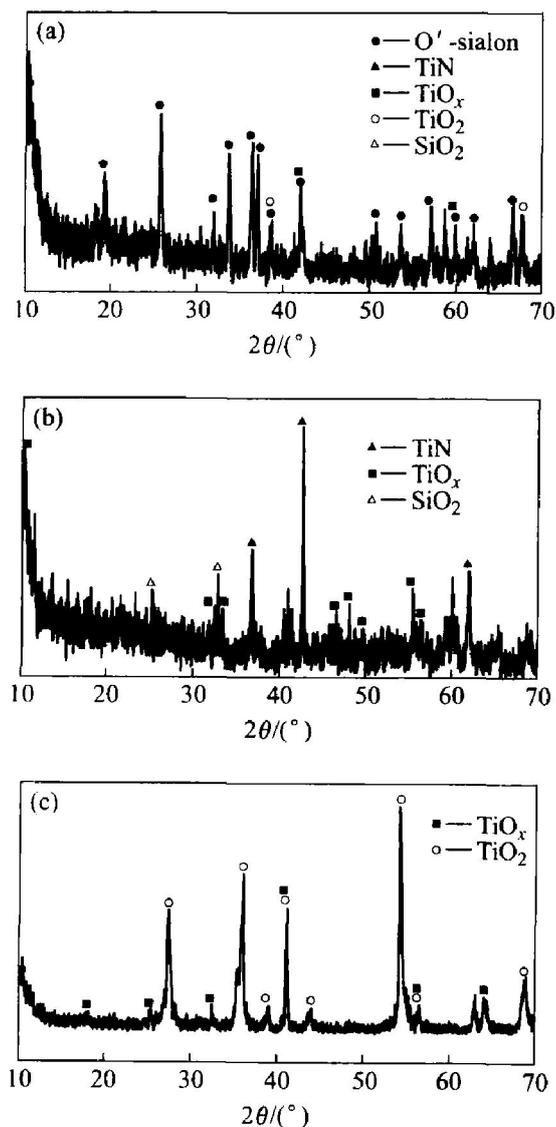


图 2 1 400 °C, 4 h 条件下制备扩散偶的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of diffusion couple prepared at 1 400 °C for 4 h
 (a) —O'-Sialon interface (A);
 (b) —TiO₂ interface (B);
 (c) —Free surface of TiO₂ (C)

表 1 1 400 °C, 4 h 制备扩散偶的物相组成

Table 1 Phases composition of diffusion couple prepared at 1 400 °C for 4 h

Detected surface	O'-sialon	TiO ₂	TiN	SiO ₂	TiO _x
A	◆	+	+		+
B			◆	+	+
C		◆			+

A—O'-Sialon interface; B—TiO₂ interface; C—Free surface of TiO₂; “◆”—Main phase; “+”—Secondary phase; TiO_x—Low oxide of Ti.

TiO₂/O'-Sialon 扩散偶界面(A) 及界面(B) 都检测到 TiN, 故 TiN 只能是 TiO₂ 向 O'-Sialon 基体扩散并与之反应生成的。钛的低价氧化物一方面可能是由于高纯 N₂ 气氛存在微量氧, 导致 TiO₂ 失氧形成的; 另一方面也可能是 TiO₂ 在此反应条件下被氮化的不彻底, 残留了部分氧。

另外, 图 2 中的图谱基线较高, 有大量的面包峰出现, 表明在扩散偶的制备过程中有液相生成并在降温过程中以非晶相的形式保存下来。这是由于添加剂 Sm₂O₃ 的存在及钛的引入降低了体系的共熔温度。而作为界面产物之一的 SiO₂ 的衍射峰并不十分明显, 就可能是由于其溶于非晶相中而未能检测到。

2. 1. 2 扩散界面形貌及元素面分布

图 3~ 5 所示分别为 1 200 °C, 8 h、1 300 °C, 4 h 及 1 400 °C, 4 h 条件下制备的扩散偶界面的 SEM 照片及 Ti、Si 等元素的面分布。在下面的分析中将以元素的分布情况来代表反应物及产物在界面的分布情况。

从 SEM 照片中(图 3, 4(a), 5(a)) 能够清楚地



图 3 1 200 °C, 8 h 条件下制备的扩散偶 TiO₂ 截面的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of TiO₂ cross-section in diffusion couple prepared at 1 200 °C for 8 h

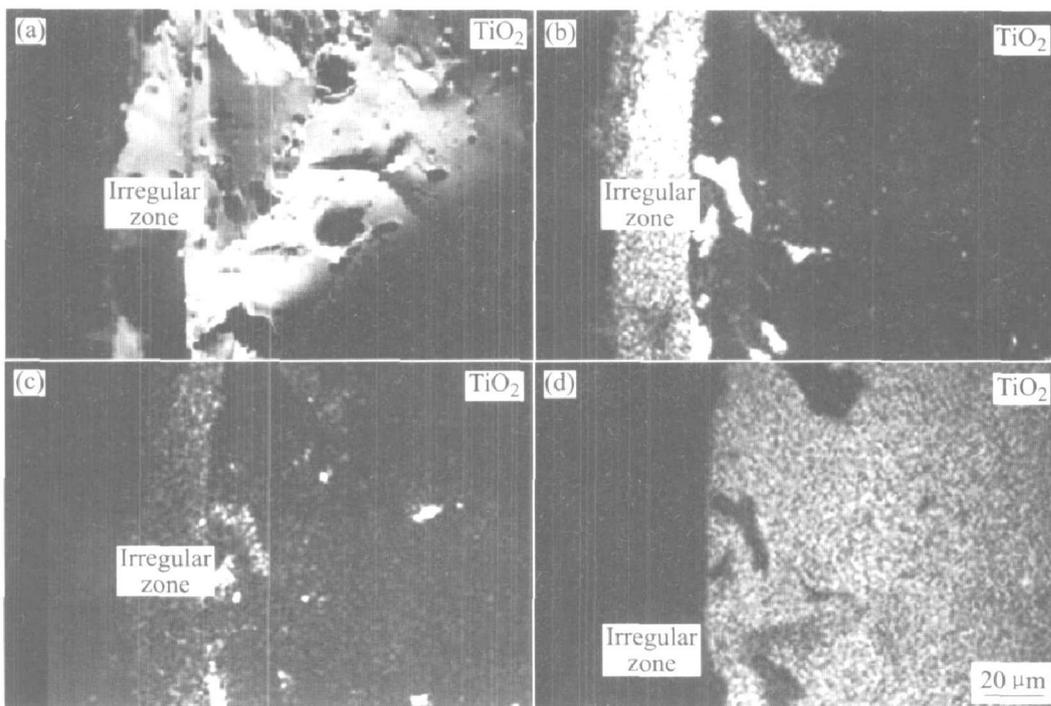


图 4 1300 °C, 4 h 条件下制备的扩散偶中 TiO_2 截面的 SEM 照片和元素面分布

Fig. 4 SEM micrograph and element section distributions of TiO_2 cross-section in diffusion couple prepared at 1300 °C for 4 h
(a) —SEM micrograph; (b) —Section distribution of Si;
(c) —Section distribution of Al; (d) —Section distribution of Ti

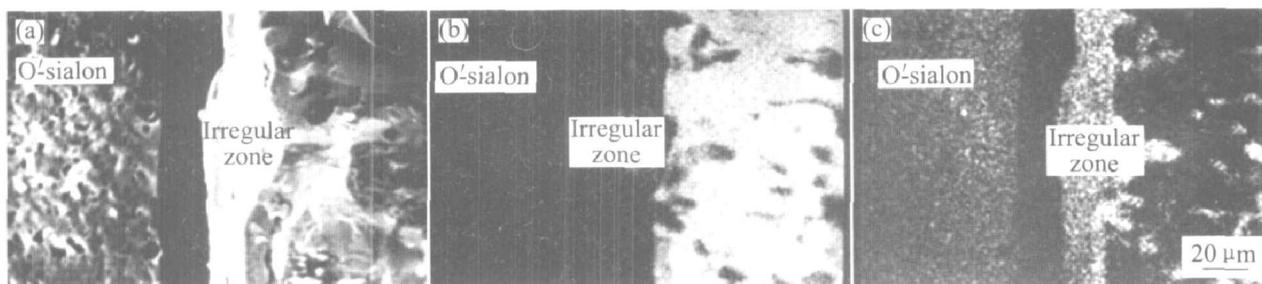


图 5 1400 °C, 4 h 条件下制备的扩散偶的界面的 SEM 照片和元素面分布

Fig. 5 SEM micrograph and element section distributions of interface in diffusion couple prepared at 1400 °C for 4 h
(a) —SEM micrograph; (b) —Section distribution of Ti; (c) —Section distribution of Si

看到呈连续网络编织状的 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基体与相对疏松的 TiO_2 基体。可以注意到 1300 °C 时界面处开始出现一层不同于基体结构的区域, 但从形貌上看还不是很明显, 在 1400 °C 时则体现为发亮区域, 为讨论方便, 称该区域为不规则层。元素面分布显示 (如图 4(b)~(d)、图 5(b)~(c) 所示), 1200 °C 条件下, Si 和 Ti 的扩散十分微弱, 几乎看不到扩散的痕迹; 随着扩散温度升高, Si、Ti 等元素进一步扩散, 在 1300 °C 时可看到 Si、Al 元素富集于不规则层中, 同时伴有少量的 Ti; 1400 °C 时不规则层中同样富集 Si 元素, 并且 Ti 元素分布增加, 表明

扩散更为明显。另外, 还有少量扩散元素富集于基体的气孔、裂缝等缺陷处。

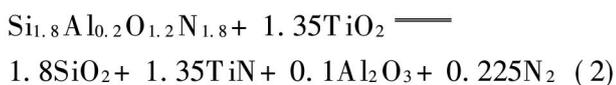
分析表明 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面处存在不规则层, Si、Ti 等元素富集在该层内, 没有进一步向基体中扩散, 即使在温度足够高, 时间足够长的条件下, TiO_2 与 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面处仍未出现理想的扩散反应现象, 即随温度的升高和恒温时间的延长, Si 和 Ti 从各自基体中向另一侧基体中的扩散的程度应逐渐增加。

这种反常现象的出现可以从材料的结构上加以解释。对于较致密、气孔率较低 (30% 以下) 且含有

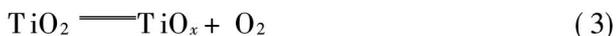
足够的硅基成分的材料, 当温度升至一定程度时, 由于内部的金属离子或杂质扩散并富集于表面, 材料表面会生成低熔点硅酸盐熔融层(试样冷却后表面覆盖一层透明的釉状薄膜), 使气孔被封闭^[11]。对 O'-Sialon 烧结体的显气孔率检测, 样品气孔率平均值为 18.01%, 远低于 30%。实验观察发现, 除了在 1 200 °C 时, 其它条件下的扩散偶界面均存在不规则层, 该不规则层即为扩散过程中界面处生成的硅酸盐熔融层, 致使表面气孔被封闭, Ti、Si 等扩散元素失去快速通道, 不能向基体中进一步扩散而滞留于该熔融层内。

2.2 TiO₂/O'-Sialon 界面反应过程

随着 Ti、Si 等元素的扩散, TiO₂ 与 O'-Sialon 在界面处发生化学反应, 主要反应为:



同时伴随着 TiO₂ 失氧反应:



根据固/固相反应理论^[27], 可以认为反应(2)属于置换反应类型。O'-Sialon 从 TiO₂ 中夺取氧从而被氧化, TiO₂ 则被 O'-Sialon 氮化生成 TiN。低价钛氧化物的存在, 一方面是 TiO₂ 在高纯 N₂ 气氛下失氧形成的; 另一方面也可能是 TiO₂ 在此反应条件下被氮化的不彻底, 残留了部分氧。由此可将界面反应过程大致分为三个阶段。

2.2.1 物理接触阶段

物理接触阶段主要是在压力的作用下表面的微观凸起部分产生塑性变形, 从而达到紧密接触, 并在塑性变形能的作用下使界面区原子处于激活状

态, 为随后的扩散作准备。在该阶段原子的扩散程度甚微, 因此无反应层出现^[19], 如图 6(a) 所示。

2.2.2 熔融层形成及元素富集阶段

随着热处理时间的延长, Si、Al 等元素开始由 O'-Sialon 侧向 TiO₂ 侧扩散, TiO₂ 侧的 Ti 元素也开始逆向扩散。由于两侧均为氧化物, O 元素的扩散可忽略。当达到反应温度时, 按反应式(2)生成 TiN 及 SiO₂。同时, 当温度足够高时(1 200 °C 以上), O'-Sialon 表面形成硅酸盐熔融层, 气孔逐渐被封闭, 令产物滞留于熔融层内富集, 而不能形成如 O'-Sialon|TiN|SiO₂|TiO₂ 清晰的界面产物层结构, 如图 6(b) 所示。

2.2.3 熔融层增长阶段

此时, 两侧基体相互提供所需反应元素, 使扩散反应进行更加充分。某一元素在熔融层内达到饱和后, 或由于气体产物的不断逸出, 会使少量元素能够穿过熔融层进入基体并与基体发生反应而形成相应产物层, 如图 6(c) 所示。

2.3 界面熔融层对材料的影响

通过对 TiO₂ 和 O'-Sialon 界面反应研究, 发现 Ti、Si 等元素富集于熔融层中, 在另一侧基体中的扩散却很少, 可以认为熔融层对于扩散反应有抑制作用。这提示我们, 若对本研究中扩散偶的制备工艺加以完善, 很有可能对 O'-Sialon 陶瓷材料进行镀膜处理, 使陶瓷表面镀上 TiO₂ 薄层或 TiN 薄层, 从而得到表面镀 TiO₂(TiN) 的 O'-Sialon 复相陶瓷。

O'-Sialon 在各种 Sialon 材料中抗氧化性最佳, 但强度和硬度较差, 而 TiN 作为间隙化合物, 硬度

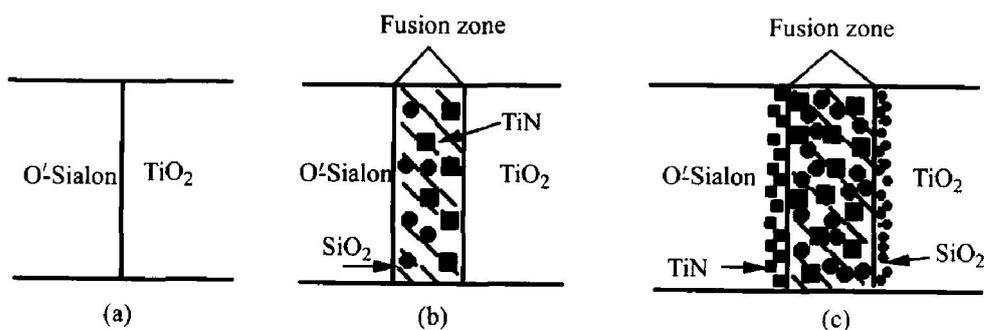


图 6 TiO₂/O'-Sialon 界面反应层变化示意图

Fig. 6 Diagrammatic sketch of variation in reaction layers of TiO₂/O'-Sialon diffusion couple

(a) —Physical contact; (b) —Formation of fusion zone and element-enrichment; (c) —Growth of fusion zone

高、强度大、耐高温、抗侵蚀, 还具有很高的导电性。将 TiN 引入到 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 中制成 $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$, 可以弥补 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 的不足, 获得具有综合性能的结构功能复相材料, 在许多领域都有较高的应用价值^[11]。 TiO_2 是一种重要的无机功能材料, 已发现其具有优异的光催化、介电、光电转换、气敏、湿敏等功能性质以及超塑性和高硬度^[26]。其中利用其半导体光催化性质的纳米 TiO_2 以高活性、安全、无毒、可重复利用等优点而被认为是最佳的半导体光催化材料, 在环境治理、污水处理等方面展示出巨大的应用前景, TiO_2 光催化材料已成为目前新材料领域的一个研究热点。通过向 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基体引入 TiO_2 功能相, 使材料亦具有 TiO_2 的诸多功能性质, TiO_2 复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基复相陶瓷材料的光催化性能研究显示, 该材料具有着难以估量的发展潜力^[12]。因此 Ti 化合物复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 复相陶瓷材料的深入研究具有重要的理论价值和实际意义, 而 $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面反应过程的研究有望在推进该类材料系统研究中起到积极的作用。

3 结论

1) TiO_2 与 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 在界面处发生反应生成 TiN 和 SiO_2 ; 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时扩散反应程度微弱, 存在 Sm_2O_3 的偏析并与 SiO_2 生成 $\text{Sm}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 。

2) $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面处存在不规则硅酸盐熔融层, Ti 、 Si 等元素主要富集于硅酸盐熔融层, 只有微量扩散至另一侧基体内。

3) $\text{TiO}_2/\text{O}'\text{-Sialon}$ 界面扩散反应过程分三个阶段: 物理接触阶段、熔融层形成及元素富集阶段、熔融层增长阶段。

4) 硅酸盐熔融层对扩散反应有抑制作用, 利用这一效用有望获得表面镀 TiO_2 (TiN) 的 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 复相陶瓷。

REFERENCES

- [1] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 2-185.
WANG Ling-sen. Special Ceramic [M]. Changsha: Central South University Press, 1996. 2-185.
- [2] Mitomo M, Kuramoto N, Inomata Y. Fabrication of high strength β -Sialon by reaction sintering[J]. J Mater Sci, 1979, 14: 2309-2316.
- [3] 窦叔菊. 赛隆陶瓷[J]. 国外耐火材料, 1995(8): 2-7.
- DOU shu-ju. Silaon ceramic[J]. External Refectory, 1995(8): 2-7.
- [4] 方正国, 刘解华. SiAlON 系耐火材料[J]. 耐火材料, 1983(5): 57-61.
FANG Zheng-guo, LIU Jie-hua. Refractory of SiAlON system[J]. Refectory, 1983(5): 57-61.
- [5] Aucote J, Foster S R. Performance of Sialon cutting tools when machining Nickel base aerospace alloys[J]. Mater Sci Tech, 1986, 2(2): 700-708.
- [6] 张海军, 李文超, 钟香崇. $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-SiC}$ (nm) 的制备及力学性能研究[J]. 耐火材料, 2002, 36(5): 262-265.
ZHANG Hai-jun, LI Wen-chao, ZHONG Xiang-chong. Preparation and mechanical performance of $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-SiC}$ (nm) [J]. Refectory, 2002, 36(5): 262-265.
- [7] 杨建. Sialon 基陶瓷的结构特征及物理和化学性质[J]. 陶瓷工程, 1999, 33(5): 1-6.
YANG Jian. Structure characters and physical and chemical properties of Sialon matrix ceramics [J]. Ceramic Engineering, 1999, 33(5): 1-6.
- [8] Trigg M B. 氮化铝-氧化铝-氧化硅陶瓷材料[J]. 国外耐火材料, 1986(9): 6-9.
Trigg M B. Aluminum nitride-aluminum Oxide-silicon Oxide ceramic [J]. External Refectory, 1986(9): 6-9.
- [9] Ekstrom T, Herbertsson H, James M, et al. Nd_2O_3 -doped Sialons with ZrO_2/ZrN additions formed by sintering and hot isostatic pressing [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(12): 3087-3092.
- [10] 柯昌明, 李楠, 李永全, 等. $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-C}$ 系材料抗 Al_2O_3 沉积性能[J]. 耐火材料, 1998, 32(3): 125-127.
KE Chang-ming, LI Nan, LI Yong-quan, et al. Resistance to Al_2O_3 deposit performance of $\text{O}'\text{-Sialon-ZrO}_2\text{-C}$ materials [J]. Refectory, 1998, 32(3): 125-127.
- [11] 谢朋. 原位合成 $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$ 复相材料的制备工艺、结构和性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1999.
XIE Peng. Study on Preparation Technology, Structure and Property of $\text{TiN}/\text{O}'\text{-Sialon}$ Matrix Multiphase Ceramics Compositd with In situ Technology [D]. Shenyang: Northeastern University, 1999.
- [12] 杨建. TiO_2 (TiN) 复合 $\text{O}'\text{-Sialon}$ 基复相陶瓷的制备及功能性质研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2003.
YANG Jian. Study on Preparation and Functional Properties of $\text{O}'\text{-Sialon}$ Matrix Multiphase Ceramics Compositd with TiO_2 (TiN) [D]. Shenyang: North-

- eastern University, 2003.
- [13] 甘卫平, 曹平生. 四元扩散偶技术及其在相图研究中的应用[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(3): 61 - 66.
- GAN Wei-ping, CAO Ping-sheng. Technology of quaternary diffusion couple and its application in research on the phasegraph[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1995, 5(3): 61 - 66.
- [14] 王日初, 王冲, 金展鹏. 三元扩散偶中的相区分布与四相平衡的关系[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 643 - 647.
- WANG Ri-chu, WANG Chong, JIN Zhan-peng. Relationship between phase field distribution in diffusion triple couple and quaternary phase equilibria[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 643 - 647.
- [15] 刘杰, 范光伟. 真空扩散焊接(VDW)法制作扩散偶在研究原子扩散中的应用[J]. 太原重型机械学院学报, 1997, 18(2): 145 - 150.
- LIU Jie, FAN Guang-wei. The application of vacuum diffusion welding(VDW) making diffusion couple in research on atomic diffusion[J]. Journal of Taiyuan Heavy Machinery Institute, 1997, 18(2): 145 - 150.
- [16] 丁学勇, 陈星秋. 三元合金中组元扩散系数的预测模型[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 823 - 827.
- DING Xue-yong, CHEN Xing-qiu. Prediction model of diffusion coefficients for ternary alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(8): 823 - 827.
- [17] 张国光, 刘卫, 谢津桥, 等. $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ 混合导体的制备及氧化扩散研究[J]. 硅酸盐学报, 2000, 28(1): 20 - 24.
- ZHANG Guo-guang, LIU Wei, XIE Jin-qiao, et al. Preparation and oxygen chemical diffusion properties of $\text{SrFe}_{1.5-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2000, 28(1): 20 - 24.
- [18] 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000. 126 - 155.
- REN Jia-lie, WU Ai-ping. Jointing of Advance Materials[M]. Beijing: China Machine Industry Press, 2000. 126 - 155.
- [19] 冯吉才, 李卓然, 何鹏, 等. TiAl/40Cr 扩散连接接头的界面结构及相成长[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 162 - 166.
- FENG Ji-cai, LI Zhuo-ran, HE Peng, et al. Interface structure and phase growth of TiAl/40Cr diffusion bonded joint[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 162 - 166.
- [20] Terao N, Ukyo Y. Diffusion phenomena in Si_3N_4 ceramic with MgO at the grain boundaries[J]. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15: 51 - 52.
- [21] Hannech E B, Lamoudi N, Benslim N, et al. Intermetallic formation in the aluminum-copper system[J]. Surface Review and Letters, 2003, 10(4): 677 - 683.
- [22] Yamada T, Miura K, Kajihara M, et al. Formation of intermetallic compound layers in Sn/Au/Sn diffusion couple during annealing at 433 K[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(4): 2327 - 2334.
- [23] Kim D G, Lee C Y, Jung S B. Interfacial reactions and intermetallic compound growth between indium and copper[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2004, 15(2): 95 - 98.
- [24] TANG Jian-xin, CHENG Ji-hong, CAO Zhao-qiang. Diffusion path and reaction mechanism between Ti and B4C[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(5): 884 - 888.
- [25] Savas M A, Zhu X, Yang B J, et al. Diffusion couple preparation using cast coating technique[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(19): 4093 - 4094.
- [26] 莫畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 84 - 87.
- MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. Titanium Metallurgy[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998. 84 - 87.
- [27] 浙江大学. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 267 - 271, 323 - 340.
- Zhejiang University. Physical Chemistry of Silicate[M]. Beijing: The Chinese Building Industry Press, 1980. 267 - 271, 323 - 340.

(编辑 陈爱华)