

文章编号: 1004-0609(2006)12-1999-06

计算金属-Si-C 体系相稳定图的新方法^①

张 超, 杜 勇

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 概述了金属-Si-C 体系界面反应和相稳定图的研究近况以及用 Thermo-Calc 软件计算相稳定图的局限性; 阐明在相平衡条件下由化合物的 Gibbs 生成自由能计算活度的原理。通过将相稳定图分解为 4 种拓扑结构并使用相标号的方法, 得到适用于三元系中存在线性化合物的相稳定图的算法, 并利用 Matlab 语言编写相稳定图的计算和绘图程序。使用者只需将相平衡信息和化合物的 Gibbs 生成自由能写入普通的文本文件, 即可快速得到所需体系的相稳定图。以 Cr-Si-C 和 Nb-Si-C 三元系为例, 分别计算 1 000 ℃和 1 300 ℃的相稳定图并讨论其在分析和判断扩散通道方面的应用。

关键词: 金属-Si-C 体系; 碳化物; 相稳定图; 活度; 固态反应

中图分类号: O 642

文献标识码: A

New method for calculating phase stability diagram of metal-Si-C system

ZHANG Chao, DU Yong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The current understanding on the interface reactions and the phase stability diagrams in the metal-Si-C systems were reviewed. The principle for deriving activities from the Gibbs energy of formation for compounds was described. Splitting the phase stability diagram into four topological structures and using the phase mark method, a new approach was built up to calculate the phase stability diagrams of ternary systems with stoichiometric binary and ternary compounds. Consequently, a program for calculating and plotting the phase stability diagrams was developed by utilizing the programming language of Matlab. Users can get the phase stability diagram immediately after only importing the phase equilibria information and Gibbs energy of formation for compounds into txt format documents. The method and program developed in this work were successfully applied to the Cr-Si-C and Nb-Si-C systems at 1 000 ℃ and 1 300 ℃, respectively. The computed diffusion paths agree reasonably with the experimentally observed ones.

Key words: metal-Si-C system; SiC; phase stability diagram; activity; solid-state reaction

SiC 不仅是颇具前景的高温电子器件和短波光发射材料^[1-3], 并且作为金属基复合材料和高温结构材料中的增强体被广泛使用^[4]。复合材料的性能在很大程度上取决于界面在高温中的稳定性^[5]。因此关于 SiC 和相关金属的界面反应的研究变得愈加重要。

相稳定图(Phase stability diagram)通过描述各固态相在一定温度下化学势的变化情况, 为解释和预测界面反应中扩散通道的走向提供了理论依据。

金属-Si-C 体系的界面反应和相稳定图的研究一直引起人们的关注。Kao 等^[6]通过构筑 Nb-Si-C 体系 1 300 ℃的相稳定图, 预测了 NbC-Si 界面热力

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50425103)

收稿日期: 2006-03-14; 修订日期: 2006-09-12

通讯作者: 杜 勇, 教授; 电话: 0731-8836213; E-mail: yongduyong@gmail.com

学稳定的扩散通道, 并佐以实验验证。Bhanumurthy 和 Schmid-Fetzer^[7-8] 利用 Cr-Si-C 体系 1 000 °C 的相稳定图, 解释了 Cr 和 SiC 构成扩散偶时在 SiC 上生成的是 τ 相 ($\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}$) 而不是 Cr_3C_2 的原因, 他们还利用扩散偶技术研究了 Zr-Si-C 体系的 1 050 °C 时 Zr-SiC 界面的固态反应。甘国友等^[9-10] 计算并绘制了 1 200 °C 时 Mo-Si-C 体系和 Ti-Si-C 体系的相稳定图。

利用 Thermo-Calc^[11] 等热力学计算软件, 可以计算并绘出如图 1 所示的固溶度很大的三元系的相稳定图。然而由于线性化合物的 Gibbs 生成自由能曲线仅在化学计量点处有一个数值, 因此对于如图 2 所示的存在三元线性化合物的金属-SiC 体系, Thermo-Calc 等对迭代初始值要求较高的软件就无法处理。因此发展计算多元线性化合物的相稳定图的新方法是一项有价值的工作。

本文作者从相稳定图的拓扑结构出发, 利用 Matlab 简便的数学函数(Linsolve)和强大的图形函数(Plot), 建立了适用于存在三元线性化合物的金

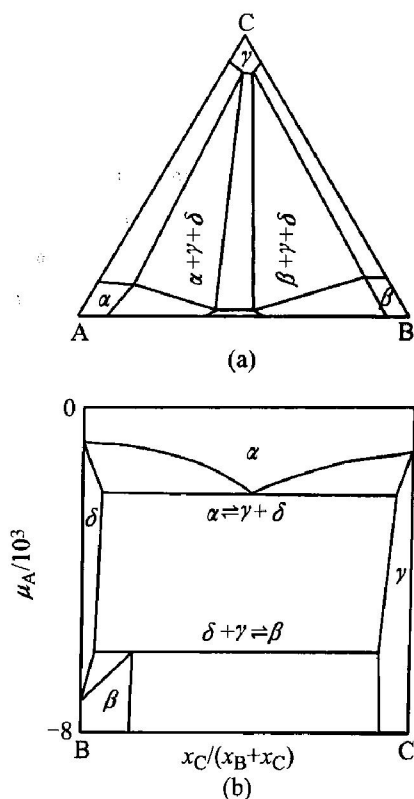


图 1 三元系 A-B-C 的等温截面图(a) (α , β , γ 均为固溶体相) 和等温截面所对应的相稳定图^[12] (b)

Fig. 1 Example isothermal section of A-B-C ternary system (a) (α , β and γ are solid solutions) and corresponding phase stability diagram^[12] (b)

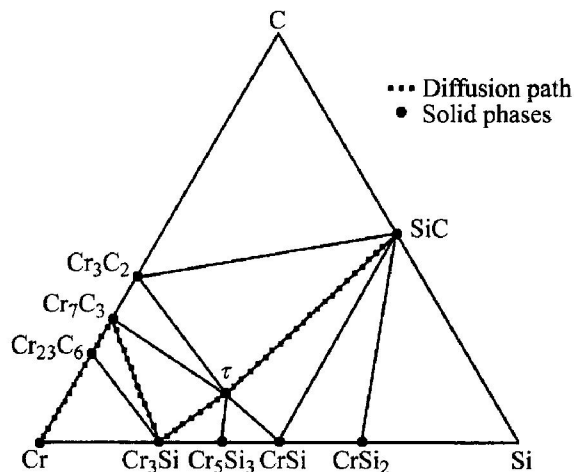


图 2 简化的 Cr-Si-C 体系 1 000 °C 时的等温截面^[7]

Fig. 2 Simplified isothermal section of Cr-Si-C ternary system at 1 000 °C^[7]

属-SiC 体系相稳定图的通用计算和绘图程序。使用者只需输入相平衡信息和 $\Delta_f G$ 即可得到所需的相稳定图。下面首先概述由 $\Delta_f G$ 计算活度的原理, 然后分析相稳定图绘制的算法思路, 最后以 Cr-Si-C 和 Nb-Si-C 体系为例计算相稳图并对其在解释和预测扩散通道方面的应用进行讨论。

1 通过 $\Delta_f G$ 计算活度的原理

根据化合物的 Gibbs 生成自由能的概念, 可得:

$$\Delta_f G_\tau = RT(a \ln a_A + b \ln a_B + c \ln a_C) \quad (1)$$

式中 τ 是 A-B-C 体系的某一相, a , b , c 是 τ 相的化学计量数。

在三元系中三相平衡时, 根据相平衡条件^[13], 可得

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma \quad (2)$$

($i = A, B, C$; α, β, γ 分别为相平衡时的 3 个相)

由式(1)和(2)以及 $\mu = RT \ln a$ 的关系, 可以得到:

$$RT \cdot \begin{bmatrix} a_\alpha & b_\alpha & c_\alpha \\ a_\beta & b_\beta & c_\beta \\ a_\gamma & b_\gamma & c_\gamma \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \ln a_A \\ \ln a_B \\ \ln a_C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta_f G_\alpha \\ \Delta_f G_\beta \\ \Delta_f G_\gamma \end{bmatrix} \quad (3)$$

在 Matlab 中可利用 Linsolve 函数^[14] 解这个线性方程组, 从而得到元素 A, B, C 的活度。

关于参考态的选取, 通常是将标准态下的纯组元作为参考态, 若相平衡中出现纯组元, 那么纯组元的 $\Delta_f G$ 为零。

2 相稳定图绘制的算法思路

三元系中相稳定图通常是以体系中某一组元的化学势或活度来作为纵坐标, 体系中另外 2 个组元的相对浓度作为横坐标, 如图 3 所示。其中单相区用竖直线表示, 两相区为一个区域, 而三相区则是水平线, 并且左右纵轴各表示一个边际二元系。

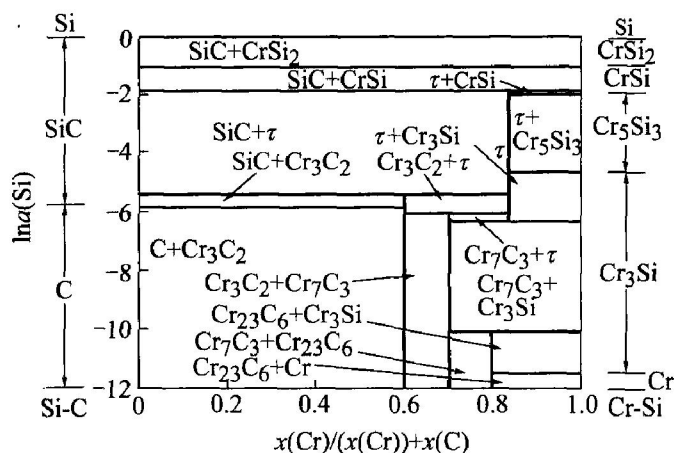


图 3 通过本程序计算得到的
Cr-Si-C 体系 1000 °C 的相稳定图

Fig. 3 Calculated phase stability diagram of
Cr-Si-C ternary system at 1000 °C by
using program developed in present work

尽管相稳定图看似复杂, 但实际上只有 4 种拓扑结构(这里先不考虑三元相): 1) 三相平衡中三相处于各不相同的 3 个边际二元系, 如图 4(a) 所示; 2) 三相平衡中有两相处于横轴方向上的二元系, 剩余一相处于纵轴方向上的二元系, 如图 4(b) 所示; 3) 三相平衡中有两相处于纵轴方向上的同一个二元系, 剩余一相处于横轴方向上的二元系, 如图 4(c) 所示; 4) 三相平衡中有两相处于纵轴方向上的同一个二元系, 剩余一相处于纵轴方向上的另一个二元系, 如图 4(d) 所示。

因此该程序的算法思路便是先找出三相平衡中的每个相对应的相标号(Phase mark), 然后对标号进行计数, 接着通过计数的结果将该平衡划分入 4 种拓扑结构(Topological structure)中, 进而通过与每种拓扑结构相对应的绘图程序进行该平衡的绘制。例如: 对于 Cr-Si-C 体系, 在 1000 °C 有 CrSi+SiC+CrSi₂ 的三相平衡。如果以 Si 的活度作为纵坐标, 以 Cr 在 Cr-C 中的原子分数为横坐标, 建立相稳定图, 如图 3 所示。若将处于 Si-C 边际二元系的相记为 phase 1, 处于 Si-Cr 边际二元系的相记为

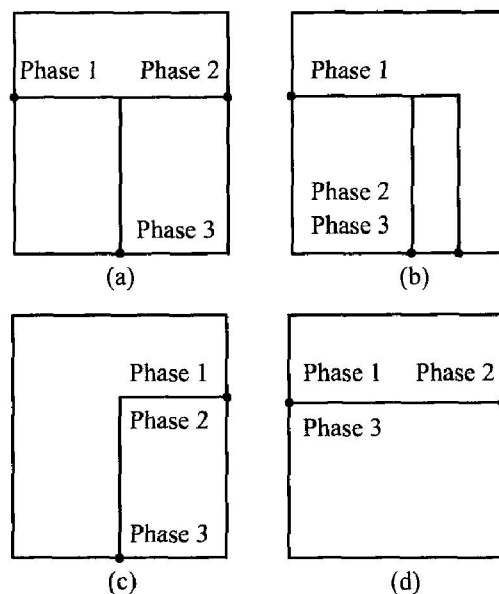


图 4 相稳定图中的 4 种拓扑结构

Fig. 4 Four topological structures
in phase stability diagram

phase 2, 处于 Cr-C 边际二元系的相记为 phase 3, 那么 CrSi 和 CrSi₂ 的相标号均为 phase 2, SiC 的相标号为 phase 1, 因此划分入相稳定图中 4 种拓扑结构中的第 4 种, 其图像类似于图 4(d)。

按照如上的方法, 结合由 $\Delta_r G$ 计算得到的活度, 所有的平衡依次绘出, 从而得到了完整的相稳定图。整个程序的流程图如图 5 所示。

如果相平衡中出现三元相, 其基本的处理方式同上, 只是由于三元相不属于任何一个边际二元系, 因此在相稳定图中将以一条线段的形式出现, 例如图 3 中的粗实线。在绘图时只需要记录三元相出现的起始和终了位置即可。

3 Cr-Si-C 和 Nb-Si-C 体系相稳定图的计算及讨论

利用该程序计算相稳定图时, 只需将由等温截面获取的相平衡信息和通过实验或文献得到的 $\Delta_r G$ 写入 2 个 txt 格式的文本文件即可。其他的诸如计算活度, 相标号以及绘图的工作都可交由程序完成。图 6 所示为计算 Cr-Si-C 体系 1300 °C 相稳定图时所需的 2 个文本文件。在 equilibria.txt 文件中每一行表示该温度下的一个三相平衡, 而 formation.txt 文件中的每行则是该温度下的三元系截面上出现的固态相及其 Gibbs 生成自由能。固态相的输入方式延循了 Thermo-Calc 的习惯格式, 使用者可以

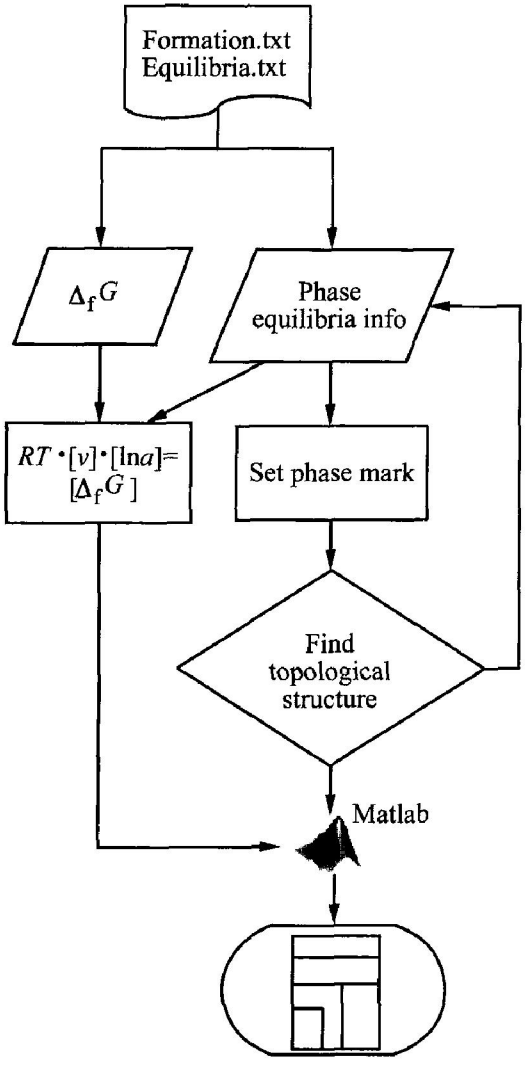


图 5 相稳定图计算程序的流程图

Fig. 5 Flow chart for calculation of phase stability diagram

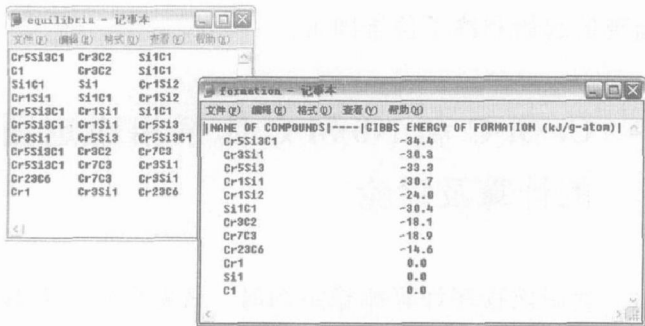


图 6 包含化合物的 Gibbs 生成自由能和相平衡信息的数据文件

Fig. 6 Data files containing Gibbs energies of formation for compounds and phase equilibria information

根据自己的需要进行编辑,而不是局限于金属-Si-C 体系。如果 $\Delta_f G$ 的实验数据有更新,使用者只需对 formation.txt 文件进行很小的修改,再次运行程

序,就可完成新的相稳定图的绘制。

界面反应的显微结构可以通过扩散通道(Diffusion path)来表示,在三元系等温截面中扩散通道代表着平行于最初扩散偶界面的平面上的平均成分轨迹^[15]。而利用相稳定图我们可以预测扩散通道的走向。例如 SiC-Cr 组成的扩散偶在 1 000 °C 时,由于 C 原子扩散最快,因此扩散通常是按照 C 活度降低的方向进行的。利用所得到的 Cr-Si-C 体系 1 000 °C 的相稳定图,可以明显看出当扩散通道穿过三元相 τ 时其 C 活度降低的程度远大于穿过 Cr_3C_2 时的情况,也就是说在 SiC 表面形成的应该是三元相 τ 而不是 Cr_3C_2 。因此得到可能的扩散通道是 SiC/ τ Cr_3Si / Cr_7C_3 / $Cr_{23}C_6$ / (Cr),其中点 a 代表 SiC 和 τ 两相平衡,点 b 代表 τ 和 Cr_3Si 两相平衡,点 c 代表 Cr_3Si 和 Cr_7C_3 两相平衡,点 d 代表 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 两相平衡,点 e 代表 $Cr_{23}C_6$ 和 (Cr) 两相平衡,而 Bhanumurthy 和 Schmid-Fetzer^[7] 通过实验得到扩散通道是 SiC/ τ Cr_3Si / Cr_3Si + Cr_7C_3 / Cr_7C_3 / $Cr_{23}C_6$ / (Cr),二者的结果非常相近。

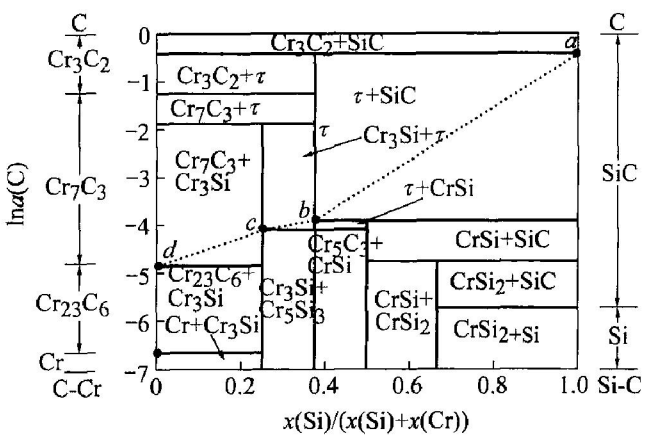


图 7 以 C 的活度为纵坐标的 Cr-Si-C 体系 1 000 °C 的相稳定图

Fig. 7 Phase stability diagram of Cr-Si-C system at 1 000 °C with activity of carbon as y-axis

图 8 所示为 Nb-Si-C 体系 1 300 °C 等温截面及相稳定图。从图 8(b) 中可知在 NbC-Si 组成的扩散偶中,当扩散通道穿过 SiC 层时 C 原子活度降低最大,因此计算的扩散通道是 NbC/ SiC/ NbSi₂/ (Si)。在图中即为 $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d$,而 Kao 等^[6] 的实验表明扩散偶中出现了 SiC 和 NbSi₂ 两相的混合物,即实际的扩散通道为 NbC/ SiC+ NbSi₂/ (Si)。计算的扩散通道能较好预测实验的扩散通道。为了更精确地预测实际的扩散通道,必须综合考虑相稳定图及组

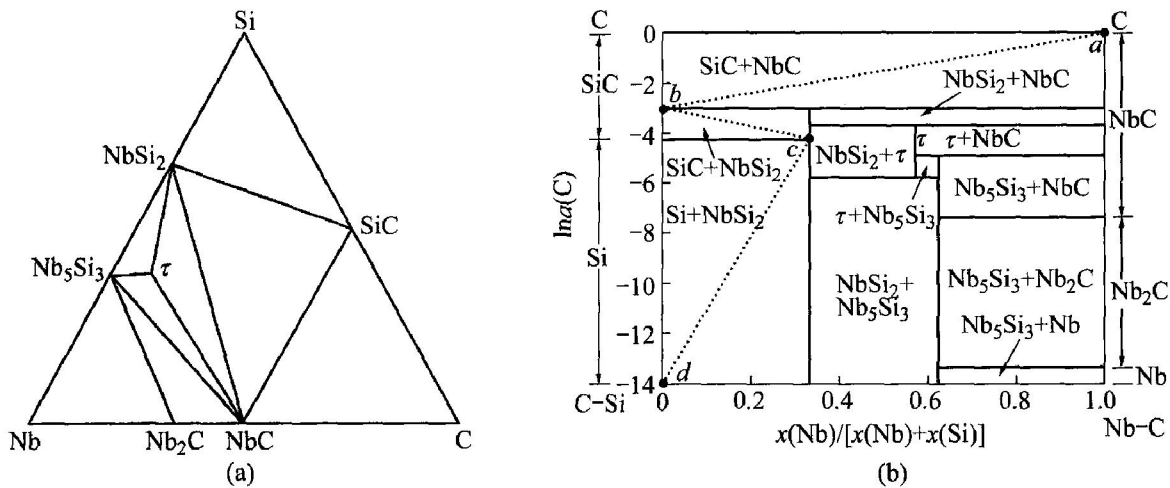


图 8 简化的 Nb-Si-C 体系 1 300 °C 时的等温截面 (a) 和相稳定图 (b)

Fig. 8 Simplified isothermal section (a) and phase stability diagram (b) of Nb-Si-C system at 1 300 °C

元的传输性质(如扩散系数)。

通过计算得到的相稳定图为固态反应的研究提供了有用的信息,但由于所采用的等温截面均将固态相处理为线形化合物,所以对于固溶度很大的体系,这样的简化并不合理。因此如何通过接口将本程序与 Thermo-Calc 相连接,利用 Thermo-Calc 计算相平衡信息,从而处理包含固溶体的体系,将是接下来的工作。

4 结论

1) 通过将相稳定图分解为 4 种基本拓扑结构,提出了一种计算和绘制金属-SiC 体系相稳定图的新方法,给出了简便可行的程序。

2) 利用所得程序,分别计算了 Cr-Si-C 体系 1 000 °C 和 Nb-Si-C 体系 1 300 °C 的相稳定图。得到 SiC-Cr 界面反应可能的扩散通道为 SiC/ ∇ Cr₃Si/Cr₇C₃/Cr₂₃C₆/(Cr), NbC-Si 界面反应可能的扩散通道为 NbC/SiC/NbSi₂/(Si)。预测结果与文献报道的实验结果基本一致。

3) 该方法可望扩展到含有固溶体相的多元系。

REFERENCES

- [1] Baling B J. Power semiconductor devices for variable frequency drives [J]. Proc IEEE, 1994, 82: 1112 - 1122.
- [2] Morkoc H, Streite S, Gao G B, et al. Large band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies [J]. J Appl Phys, 1994, 76: 1363 - 1398.
- [3] Park Y S. Semiconductors and Semimetals (Vol 52) [M]. San Diego: Academic Press, 1998.
- [4] Leucht R, Dedek H J. Properties of SiC-fiber reinforced titanium-alloys processed by fiber coating and hot isostatic pressing [J]. Mater Sci Eng A, 1994, A188: 201 - 210.
- [5] Guo S Q, Kagawa Y, Fukushima A, et al. Interface characterization of duplex metal-coated SiC fiber-reinforced Ti-15-3 matrix composites [J]. Metall Mater Trans A, 1999, A30: 653 - 666.
- [6] Kao C R, Woodford J, Kim S, et al. Synthesis of in situ composites through solid-state reactions: thermodynamic, mass-balance and kinetic considerations [J]. Mater Sci Eng A, 1995, A195: 29 - 37.
- [7] Bhanumurthy K, Schmid-Fetzer R. Solid state phase equilibria and reactive diffusion in the Cr-Si-C system [J]. Z Metallkd, 1996, 87: 61 - 71.
- [8] Bhanumurthy K, Schmid-Fetzer R. Interface reactions between SiC/Zr and development of zirconium base composites by in-situ solid state reactions [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 547 - 553.
- [9] 甘国友, 孙加林, 陈敬超, 等. 1 200 °C Mo-Si-C 三元系组元化学势稳定性相图 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 31 - 35.
GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, et al. Stabilized chemical potential diagram for Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 31 - 35.
- [10] 陈秀华, 甘国友, 陈敬超, 等. Ti-Si-C 三元系组元化学势稳定性相图 [J]. 无机材料学报, 2001, 16 (3):

- 563 - 566.
- CHEN Xi-hua, GAN Guo-you, CHEN Jing-chao, et al. Stabilized chemical potential diagram for Ti-Sr-C ternary system[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(3): 563 - 566.
- [11] Andersson J O, Helander T, Höglund L, et al. Thermo-Calc and DICTRA —computational tools for materials science[J]. Calphad, 2001, 26, 273 - 312.
- [12] Lukas H L, Henig E T, Petzow G. 50 years reaction scheme after Erich Scheil[J]. Z Metallkd, 1986, 77: 360 - 367.
- [13] 徐祖耀, 李 麟. 材料热力学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- XU Zu-yao, LI Lin. Materials Thermodynamics[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [14] 张志涌. 精通 MATLAB 6.5 版[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003.
- ZHANG Zhi-yong. Mastering MATLAB 6.5[M]. Beijing: Beihang University Press, 2003.
- [15] Kodentsov A A, Bastin G F, van Loo F J J. The diffusion couple technique in phase diagram determination[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 320: 207 - 217.

(编辑 李向群)