

[文章编号] 1004-0609(2002)01-0031-05

1 200 °C Mo-Si-C 三元系组元化学势稳定性相图^①

甘国友, 孙加林, 陈敬超, 陈永翀, 严继康

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

[摘要] 收集并计算了 Mo-Si-C 三元系在 1 200 °C 下各组元化合物的热力学数据。利用 Mo-Si-C 三元系在该温度下的平衡相图以及收集计算的热力学数据, 计算了该三元系中各组元的化学势, 并作出了相应的化学势稳定性相图。讨论了热力学、物质平衡和动力学原则在固态置换反应原位合成复合材料中的应用。对于 MoSi₂-SiC 复合材料的原位合成, 可以确定反应起始物为 Mo₂C 和 Si。利用 Mo-Si-C 三元系 1 200 °C 下的平衡相图和组元化学势稳定性相图分析了固态置换反应原位合成 MoSi₂-SiC 复合材料可能的反应路径。

[关键词] Mo-Si-C 三元系; 平衡相图; 化学势; 化学势稳定性相图

[中图分类号] O 642

[文献标识码] A

二硅化钼(MoSi₂)及其复合材料(SMCs)以其高熔点(2030 °C), 高的使用温度(1 600 °C), 良好的高温抗氧化性, 适中的密度(6.30 g/cm³), 良好的导热性和导电性等优良性能, 被认为是继 Ni 基超合金之后出现的一类极具竞争力的新型高温结构材料^[1, 2]。但由于 MoSi₂ 原子结合键的特点, MoSi₂ 在室温呈脆性, 且在 1 000 °C 左右会发生脆性-韧性转变(简称 BDT)。因此, MoSi₂ 在 BDT 温度以下表现为陶瓷般的硬脆性, 在 BDT 温度以上呈现出金属般的软塑性。所以, 低温增韧和高温补强是 MoSi₂ 作为高温结构材料实用化的关键。

复合材料的综合性能在很大程度上受材料内部界面的影响, 对高温结构复合材料尤其如此。在这类复合材料中, 界面的化学稳定性显得特别重要^[3]。基体和增强物如果存在化学反应的可能性, 将严重降低材料的力学性能, 限制材料的使用温度以及高温下的使用时间。因此必须着眼于寻找一种新的复合材料合成方法, 使合成的复合材料具有化学稳定的界面。由于 SiC 与 MoSi₂ 之间具有良好的界面相容性和热力学稳定性, 因此 MoSi₂-SiC 被认为是最具开发应用前景的 MoSi₂ 基复合材料。Henager 等^[4-7]的实验表明: 通过 Mo₂C 与 Si 混合粉末的固态置换反应原位合成的 MoSi₂-SiC 复合材料具有良好的综合力学性能。

为了进一步优化复合材料的力学性能, 就必须通过控制反应过程的条件, 如温度、反应时间及原

始反应物尺寸, 来设计或调控复合材料的最终显微组织。对于 MoSi₂-SiC 复合材料就需要对固态置换反应的机制有一个基本的理解。平衡热力学和动力学数据是研究反应机制的两个基本信息。为此作者利用 Mo-Si-C 三元系在 1 200 °C 温度下的平衡相图和该体系中已知的热力学数据, 估算未知的热力学数据, 并利用处于稳定状态时的相平衡条件, 计算 Mo-Si-C 三元系在 1 200 °C 温度下各组元的稳定性化学势, 再作出化学势稳定性相图, 作为分析和判断固态置换反应合成 MoSi₂-SiC 复合材料反应路径的基本理论依据之一。

1 平衡相图和热力学数据计算

固态置换反应合成 MoSi₂-SiC 复合材料的反应条件须根据 Mo-Si-C 三元系平衡相图来选择。制备 MoSi₂-SiC 复合材料过程中, 对于 Mo-Si-C 三元系存在的相关系, Costa 等^[8]作了详细的研究。简化的 Mo-Si-C 三元系在 1 200 °C 时的稳定性相图^[9]如图 1 所示。

利用《无机物热力学数据手册》^[10]中的数据, 用内插法可以计算出图 1 中 Mo-Si-C 三元系某些物质相的热力学数据。三元相 Mo₅Si₃C(T 相)的 Gibbs 自由能采用文献[11]中的方法计算, 误差为 ±8.1 kJ/mol, 该方法经与其它方法比较, 计算结果比较可靠。Mo-Si-C 三元系各相 Gibbs 自由能数据见表 1。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59672033)

[收稿日期] 2001-02-16; [修订日期] 2001-07-09

[作者简介] 甘国友(1965-), 男, 教授, 博士。

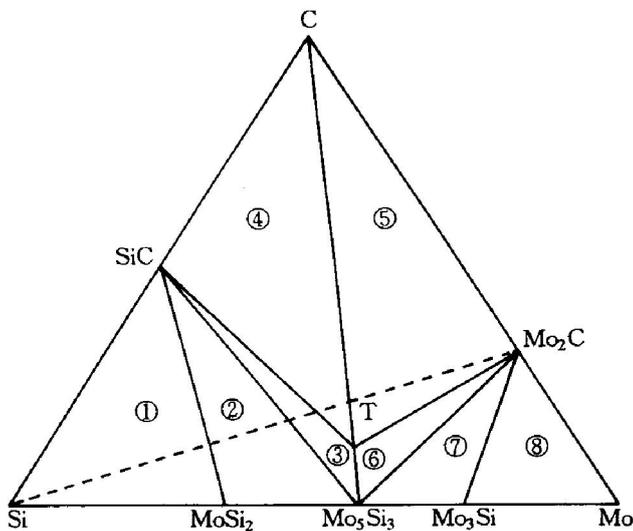


图1 简化的 Mo-Si-C 三元系 1 200 °C 平衡相图^[8]

Fig. 1 Simplified isothermal section of Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C^[8]

表1 1 200 °C 下 Mo-Si-C 三元系各相的 Gibbs 自由能

Table 1 Gibbs free energy of phases in Mo-Si-C system at 1 200 °C

Phase	Mo	Si	C	SiC	MoSi ₂
$G/(kJ \cdot mol^{-1})$	- 73.0	- 55.5	- 26.5	- 143.5	- 312.1

Phase	Mo ₅ Si ₃ C	Mo ₅ Si ₃	Mo ₂ C	Mo ₃ Si
$G/(kJ \cdot mol^{-1})$	- 883.1	- 849.3	- 224.2	- 389.4

2 稳定性化学势计算及化学势相图

2.1 1 200 °C Mo-Si-C 三元系稳定性化学势的计算

在一稳定体系中, 处于相平衡的条件^[12]为

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2$$

$$\mu_3^1 = \mu_3^2 = \mu_3^3 = \dots = \mu_3$$

...

$$\mu_c^1 = \mu_c^2 = \mu_c^3 = \dots = \mu_c$$

由上式可以求出在 Mo-Si-C 系平衡相图中各相构成的平衡三角形内各组元的稳定化学势。计算过程举例如下:

在 1 200 °C 平衡三相三角形 Si-MoSi₂-SiC 中有

$$\Delta G(\text{Si}) = - 55.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G(\text{MoSi}_2) = - 312.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G(\text{SiC}) = - 143.5 \text{ kJ/mol}$$

根据组元处于平衡状态的条件, 有

$$\mu(\text{Si}) = - 55.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu(\text{Mo}) + 2\mu(\text{Si}) = - 312.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu(\text{Si}) + \mu(\text{C}) = - 143.5 \text{ kJ/mol}$$

从而求得

$$\mu(\text{Mo}) = - 201.1 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu(\text{Si}) = - 55.5 \text{ kJ/mol}$$

$$\mu(\text{C}) = - 88.0 \text{ kJ/mol}$$

计算结果如表 2 所示。

表2 Mo-Si-C 三元系 1 200 °C 三相平衡区的组元化学势

Table 2 Constituent chemical potential of Mo-Si-C system in different equilibrium area at 1 200 °C(kJ/mol)

No.	Phases equilibrium area	$\mu(\text{Mo})$	$\mu(\text{Si})$	$\mu(\text{C})$
①	Si-MoSi ₂ -SiC	- 201.1	- 55.5	- 88.0
②	SiC-MoSi ₂ -Mo ₅ Si ₃	- 108.9	- 101.6	- 41.9
③	SiC-Mo ₅ Si ₃ -Mo ₅ Si ₃ C	- 104.0	- 109.7	- 33.8
④	C-SiC-Mo ₅ Si ₃ C	- 101.1	- 117.0	- 26.5
⑤	C-Mo ₅ Si ₃ C-Mo ₂ C	- 98.9	- 120.8	- 26.5
⑥	Mo ₅ Si ₃ C-Mo ₅ Si ₃ -Mo ₂ C	- 95.2	- 124.4	- 33.8
⑦	Mo ₅ Si ₃ -Mo ₂ C-Mo ₃ Si	- 79.7	- 150.2	- 64.8
⑧	Mo-Mo ₂ C-Mo ₃ Si	- 73.0	- 170.4	- 78.2

2.2 1 200 °C Mo-Si-C 三元系化学势稳定性相图及应用

由表 2 给出的各组元的化学势计算值, 以组元的化学势为纵坐标, 组元的相对摩尔分数比为横坐标, 建立 1 200 °C 下组元的化学势稳定性相图, 如图 2 所示。利用图 1 所示的平衡相图和各组元的化学势稳定性相图, 可以确定起始反应物, 并与实验结果结合, 可以分析和判断在该温度下各组元的反应路径, 以确定生成所需复合材料的最佳合成路线。

要通过固态置换反应原位合成 SiC 增强 MoSi₂ 基复合材料, 就必须恰当地选择反应起始物。根据图 1 所示平衡相图, 很自然的选择是 Mo₂C 和 Si, 因为 Mo₂C 和 Si 在相图中不处于热力学平衡状态。如果在此温度下两相接触, 将发生固态反应。反应路径、反应速率及反应产物的微观结构取决于 Mo-Si-C 三元系的热力学和动力学性质。然而, 三元系和三元以上系中的固态反应机理还不很清楚, 例如, 无法预测系统趋于平衡态过程中会出现哪些中间相以及反应产物的微观结构。这与二元系不同, 在二元系中, 根据相应的相图, 可以预测其生成相。三元系固态反应的复杂性, 使我们有更多可能, 如通过改变反应条件(起始物的类型、形态、比例)和热处理条件, 来制备所需的复合材料和设计、控制材料的微观结构。

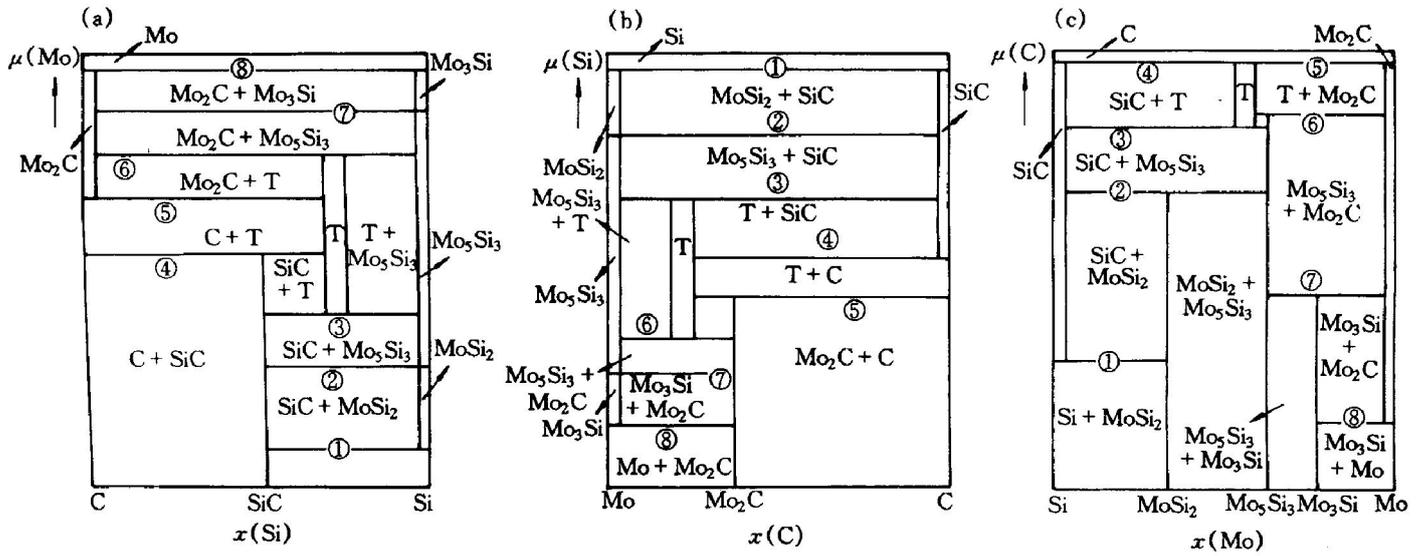


图 2 1 200 °C 下的化学势稳定性相图

Fig. 2 Stabilized chemical potential diagram at 1 200 °C

(a) -Mo; (b) -Si; (c) -C

下面是控制三元体系固态置换反应的几条法则^[13], 为设计和制备具有理想显微结构和性能的复合材料提供指导。

2.2.1 热力学条件

在固态置换反应中, 局部热力学平衡通常很快就能达到。由于局部热力学平衡的要求, 在 Gibbs 等温相图中, 与一对正在反应的扩散偶相邻的中间相必须用一条直线连接。如在图 1 中, Mo₂C 和 Si 不存在平衡, 可以作为反应起始物, Mo₂C 和 Si 之间反应可能得到的中间相必须是相邻的相, 如 SiC, MoSi₂, Mo₅Si₃, T 等。如果出现相邻的两相, 如 MoSi₂ 和 T, 由于它们之间不处于热力学平衡状态, 因而其界面不稳定, 将在界面上形核生成 SiC 或 Mo₅Si₃。

2.2.2 物料平衡条件

如果没有被遗漏的反应物, 那么在 Gibbs 等温相图中描绘的扩散路径至少要通过连接起始反应物的连线一次。这条法则仅仅与物料平衡的要求一致, 在连接反应起始物直线一侧的扩散路径显然不符合该法则, 在封闭系统中的任何三元扩散偶都要严格遵循该法则。如果不符合该法则, 要么是分析错误, 要么是在加热或其他步骤中有物质遗漏。

在一定情况下, 物料平衡法则可以用来决定反应产物的相对量, 也可用来确定反应起始物的比例。例如在 Mo-Si-C 三元系的最终产物中不希望有 Si 剩余, 因为它的熔点低, 会降低材料的性能, 通过调节原料的比例可以保证不出现 Si。此外, 通过微调反应起始物中某些反应物比例, 可以获得具有

优良性能的金属陶瓷三相复合材料。

2.2.3 动力学条件

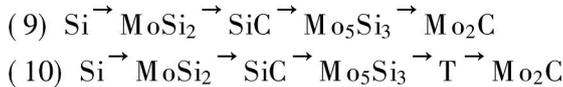
在稳定的二元固溶体中, 化学势梯度的方向总是与浓度梯度方向一致, 每个组元都沿其化学势梯度下降的方向扩散, 对于三元体系却不一定如此。在三元体系和更高的体系中, 高组分浓度并不代表高化学势。传统的 Gibbs 等温相图不能表示组分元素的化学势, 也就不能用于推测复合材料原位合成的组元扩散。因此需要一定温度和压力下表现化合物组分的化学势稳定相图。

尽管有理论和实践表明在金属溶体中, 组分元素会逆化学势梯度相互扩散, 然而, 就目前许多研究结果看, 这种现象从未出现在金属陶瓷系统中, 因而, 我们假定, 物质组元不能逆化学势梯度自发地扩散。这可以在实验之前排除许多不可能的反应路径。

2.2.4 化学势稳定性相图的应用

根据热力学条件和物料平衡条件, 结合平衡相图, 并利用组元化学势相图, 结合动力学条件加以检验, 排除生成相某组元逆化学势扩散的反应路径, Mo₂C/Si 固态反应可能的反应路径为

- (1) Si → SiC → T → Mo₂C
- (2) Si → SiC → T → Mo₅Si₃ → Mo₂C
- (3) Si → SiC → Mo₅Si₃ → Mo₂C
- (4) Si → SiC → Mo₅Si₃ → T → Mo₂C
- (5) Si → SiC → MoSi₂ → Mo₅Si₃ → Mo₂C
- (6) Si → SiC → MoSi₂ → Mo₅Si₃ → T → Mo₂C
- (7) Si → MoSi₂ → SiC → T → Mo₂C
- (8) Si → MoSi₂ → SiC → T → Mo₅Si₃ → Mo₂C



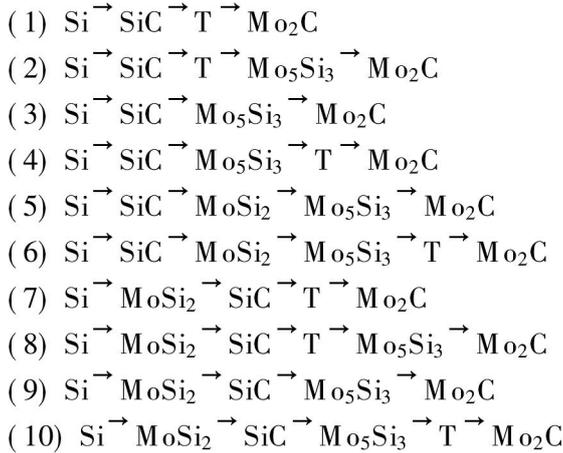
实际反应路径须由扩散偶实验确定。作者经实验研究得出的 Mo_2C/Si 的固态反应的反应路径为 $Si \rightarrow MoSi_2 \rightarrow SiC \rightarrow Mo_5Si_3 \rightarrow T \rightarrow Mo_2C$ 和 $Si \rightarrow SiC \rightarrow MoSi_2 \rightarrow Mo_5Si_3 \rightarrow T \rightarrow Mo_2C$ (作者将另文发表扩散偶实验研究结果)。

3 结论

1) 利用 $Mo-Si-C$ 三元系在 1 200 °C 的平衡相图和 $Mo-Si-C$ 三元系中已知的物相热力学数据, 估算了三元系中三元相 Mo_5Si_3C 的 Gibbs 生成自由能为 - 883. 1 kJ/mol。

2) 利用稳定相平衡条件, 对 $Mo-Si-C$ 三元系处于平衡状态时各组元的化学势进行了计算, 得出了 $Mo-Si-C$ 三元系在 1 200 °C 下各组元的稳定化学势, 并由各组元的稳定化学势作出了化学势稳定性相图。

3) 利用 $Mo-Si-C$ 三元系 1 200 °C 下的平衡相图和组元化学势稳定性相图, 并结合固态置换反应中扩散反应路径的热力学、动力学和物质平衡原则, 得到 1 200 °C 下 Mo_2C/Si 扩散偶发生固态置换反应可能的扩散反应路径



实际的反应路径须由扩散偶实验确定。

[REFERENCES]

[1] Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 1- 17.
 [2] Jeng Y L, Lavernia E J. Processing of molybdenum disilicide [J]. J Mater Sci, 1994, 29: 2557- 2571.
 [3] 甘国友, 孙加林, 陈敬超, 等. 固态置换反应的界面稳定性 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): 167

- 171.
 GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, et al. Interface stability analysis of solid-state displacement reaction [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): 167- 171.
 [4] Henager C H Jr, Brimhall J L, Hirth J P. Synthesis of a $MoSi_2/SiC$ composite in situ using a solid state displacement reaction between Mo_2C and Si [J]. Scr Metall Mater, 1992, 26: 585- 589.
 [5] Henager C H Jr, Brimhall J L, Hirth J P. Synthesis of a $MoSi_2/SiC$ composite in situ using a solid state displacement reaction [J]. Mater Sci Eng, 1992, A155: 109- 114.
 [6] Henager C H Jr, Brimhall J L. Structure and properties of composites synthesized in situ using solid state displacement reactions [A]. Singh M, Lewis D. In-Situ Composites: Science and Technology [C]. Warrendale, PA, 1994. 61- 80.
 [7] Henager C H Jr, Brimhall J L, Brush L N. Tailoring structure and properties of composites synthesized in situ using displacement reactions [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 65- 74.
 [8] Costa e Silva A, Kaufman M J. Phase relations in the $Mo-Si-C$ system relevant to the processing of $MoSi_2-SiC$ composites [J]. Metall and Mater Trans A, 1994, 25A: 5- 15.
 [9] van Loo F J J, Smet F M, Rieck G D, et al. Phase relations and diffusion paths in the $Mo-Si-C$ system at 1 200 °C [J]. High Temp High Pressures, 1982, 14: 25- 31.
 [10] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 332- 339.
 LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Thermodynamic Data Manual of Inorganic Material [M]. Shenyang: North-East University Press, 1993. 332- 339.
 [11] 甘国友, 孙加林, 陈敬超, 等. $Mo-Si-C$ 系金属间化合物 Mo_5Si_3C Gibbs 生成自由能估算 [J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 8- 10.
 GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, et al. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(1): 8 - 10.
 [12] 徐祖耀, 李 麟. 材料热力学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 96.
 XU Zu-yao, LI Lin. Materials Thermodynamics [M]. Beijing: Science Press, 1999. 96.
 [13] Kao C R, Woodford J, Kim Sungtae, et al. Synthesis of in situ composites through solid-state reactions: thermodynamic, mass-balance and kinetic considerations [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 29- 37.

Stabilized chemical potential diagrams for Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C

GAN Guo-you, SUN Jia-lin, CHEN Jing-chao, CHEN Yong-chong, YAN Ji-kang

(School of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

[Abstract] The thermodynamic data of Mo-Si-C ternary system were collected and calculated. The equilibrium phase diagram of Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C and the estimated thermodynamic data of intermetallic compounds were utilized to calculate stabilized chemical potential and to draw the stabilized chemical potential diagrams of Mo-Si-C ternary system. The applications of the principles of thermodynamics, mass balance and kinetics to the synthesis of in situ composites through solid-state displacement reactions has been discussed. Applying these principles to the synthesis of in situ MoSi₂-SiC composites, it is shown that the proper starting reaction materials are Mo₂C and Si. The use of equilibrium phase diagram and stabilized chemical potential diagrams of Mo-Si-C ternary system at 1 200 °C for analyzing reaction paths of the synthesis of in situ MoSi₂-SiC composites through solid-state displacement reactions is demonstrated.

[Key words] Mo-Si-C ternary system; equilibrium phase diagram; chemical potential; stabilized chemical potential diagram

(编辑 杨 兵)