

## 摘 要

二硅化钼 ( $\text{MoSi}_2$ ) 是结构与键能特征介于金属和陶瓷材料之间的一种金属间化合物, 它既可以作为功能材料应用, 也可作为结构材料应用, 因而成为近几十年来材料科学与工程研究的热点材料之一, 其制造工艺也随之不断得到改进。

由二元系估算三元系和多元系的几何模型是当今在热力学和相图计算中用的最广泛的一种溶液模型。本文根据 Miedema 模型和新一代几何模型(周模型), 建立了计算金属间化合物和三元合金中各组分的活度系数的方程, 计算了不同温度下金属间化合物以及 Si-C-W、Si-C-Mo、Mo-W-Si 和 Mo-W-C 四个三元体系中各组分的活度系数及活度, 从而对 Mo-Si-C-W 四元体系进行了热力学计算预测, 为原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料提供了理论依据。热力学计算结果表明, 混合 Mo、Si、C、W 四种粉末在 1800K 左右温度下得到的稳定产物主要为 SiC、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$ , 并与试验有较好的吻合, 说明高温热压一次原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料是可行的。

本文在国内外对  $\text{MoSi}_2$  合金化及复合化研究的基础上, 根据 Mo-Si-C-W 四元体系热力学计算, 以 Mo 粉、W 粉、Si 粉和 C 粉为原料, 采用原位反应高温热压一次复合工艺制备了不同配比的  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料, 测定了其力学性能, 并采用光学显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪研究了其微观形貌和相结构。探讨了原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的强韧化效果与机制。实验结果表明,  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料中的增强相 SiC 分布在基体  $\text{MoSi}_2$  的晶界和晶内,  $\text{WSi}_2$  固溶入  $\text{MoSi}_2$ , 起到了协同强化的作用, 强化效果比单一加入 SiC 或  $\text{WSi}_2$  更为显著。 $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的抗弯强度最高达到 592MPa, 断裂韧性达到  $5.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 维氏硬度达到 19.4 GPa, 分别比相同工艺制备的纯  $\text{MoSi}_2$  提高了 5 倍, 2.1 倍和 2.2 倍。

通过本文的研究, 可预计采用 Mo、Si、C、W 四种粉末制备  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的原位反应高温热压一次复合工艺具有较大的发展潜力。

关键词: 二硅化钼复合材料, 活度系数, 热力学, 原位反应热压复合, 强度, 韧性

---

---

## Abstract

Molybdenum silicide is a kind of intermetallic compounds, which has characters of metal and ceramic about structure and chemical bond. It can be applied not only as functional material, but also as structural material. This kind material has been received much attention in recent years for structural applications. The process of manufacturing  $\text{MoSi}_2$  has been improved greatly.

The geometric model for calculating the ternary and polytery system base on binary geometric model is the most extensive solution model in calculation of thermodynamics and phase diagram. Based on Miedema model and Chou's model for calculating the heat of formation of binary solution, the integral equation has been established for calculating the activity coefficient in intermetallics and ternary systems. The activity coefficient and activity for compents with different temperature in intermetallics and ternary systems Si-C-W, Si-C-Mo, Mo-W-Si and Mo-W-C were calculated with the equation. Thus, the thermodynamic prediction for Mo-Si-C-W quaternary system was conducted and the theoretic base for in-situ synthesis of  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  compotises was founded. The thermodynamic calculation indicates that three stable products including  $\text{SiC}_p$ ,  $\text{WSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2$  can be obtained by means of *in situ* reaction and hot press synthesis of the Si, Mo, W and C powders at 1800K, which was confirmed by experiments. It was predicated that the synthesis of the  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  composites by the *in situ* reaction and hot press is feasible.

Based on the research on alloying and compositing of  $\text{MoSi}_2$  and the calculation of thermodynamics of Mo-Si-C-W quaternary system,  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  composites were fabricated by means of *in situ* reaction and hot pressing the Si, Mo, W and C powders. The mechanical properties of the composites were measured and the microstructure was observed by using optical microscope, scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The effect of strengthening and toughening the composites was analyzed and the mechanism was discussed. The results showed that, in the  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  composites, the reinforcement SiC is distributed around and in the grains of matrix  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{WSi}_2$  is dissolved into the  $\text{MoSi}_2$ . The co-strengthening of SiC and  $\text{WSi}_2$  makes the mechanical properties of the  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  composites much higher. The flexural strength of 592MPa, fracture

toughness of  $5.9 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$  and Vicker's hardness of  $19.4 \text{ GPa}$  were measured for the composites, which is respectively 5, 2.1 and 2.2 times higher than those of pure  $\text{MoSi}_2$  manufactured by the same process.

It is predicted by the study that the technology of *in situ* reaction and hot pressing  $\text{MoSi}_2$  composites based on the pure powders of Mo-Si-C-W has big potential in the future.

**Key Words:**  $\text{MoSi}_2$  composites, activity coefficient, thermodynamics, in-situ hot-press synthesis, strength, toughness

# 第1章 绪论

## 1.1 前言

近二十年来,金属间化合物作为性能介于金属与陶瓷之间的一类新型材料异军突起,逐渐成为先进高温结构材料研究的热点之一<sup>[1]</sup>,特别是以二硅化钼( $\text{MoSi}_2$ )为典型代表的难熔金属硅化物材料,因其在1473K~1873K高温氧化性条件下所表现出的优良综合性能,而极有希望成为继C/C复合材料及陶瓷/陶瓷复合材料后的又一类新型高温结构材料。根据选择航空用高温结构材料时需要考虑的三个主要性能参数:高熔点、低比重、强高温抗氧化性,由于二硅化钼在所有金属硅化物中具有最好的高温抗氧化性,以及足够高的熔点和适中的比重而倍受材料学者们的关注<sup>[2]</sup>。

人们对 $\text{MoSi}_2$ 的研究可以追溯到上个世纪的四、五十年代。目前, $\text{MoSi}_2$ 作为电炉发热元件和难熔金属的抗氧化涂层材料已经实现了工业化应用<sup>[3,4]</sup>,同时,人们把它用作大规模集成电路元件材料的研究工作也已取得很大进展<sup>[5,6]</sup>,美国人Maxwell最早提出了 $\text{MoSi}_2$ 可以作为高温结构材料使用的建议,但人们真正认识到 $\text{MoSi}_2$ 作为高温结构材料的潜在价值则是最近二十年的事情<sup>[2]</sup>,二十世纪八十年代以来,美、日、德等国的材料学者从变形机理、氧化机理和复合强韧化等三方面对二硅化钼进行了大量的研究<sup>[7~10]</sup>,并已取得可喜的进展,特别在美国,自二十世纪八十年代中期,在此方面的开发和研究蓬勃兴起,并于一九九一年由美国海军研究局主持召开了首届结构硅化物讨论会,为二硅化钼在高温结构材料方面的应用提供了重要依据,随后这方面的研究开始遍布世界各地。近十年来,我国材料界对二硅化钼作为高温结构材料的研究也得到了重视,在材料的基础理论、制备工艺优选以及改进材料特性方面的研究已逐步展开<sup>[11~15]</sup>,但其研究的深度与广度与国外相比还差距甚大。

## 1.2 硅化物及基本性质

元素周期表IV、V和VI族金属元素与硅形成的硅化物具有熔点高,导热性好等特点,并且在空气中加热时由于硅的氧化而在表面生成一层致密的 $\text{SiO}_2$ 保护膜从而具有优异的抗氧化性能。IV、V和VI族金属元素与硅形成的硅化物一般有 $\text{M}_3\text{Si}$ 、 $\text{M}_5\text{Si}_3$ 和 $\text{MSi}_2$ 三种,表1-1给出了各种硅化物的物理性能,其中Mo-Si相图如图1-1所示。一般说来,硅化物中的硅含量越低,它的熔点则越高;由

于硅含量的减少,在高温使用过程中,形成的  $\text{SiO}_2$  数量随之减少,从而没有足够的  $\text{SiO}_2$  保护膜而使抗氧化性能降低,而  $\text{MoSi}_2$  是其中含硅量最高的一种中间相。由于 Mo、Si 原子半径<sup>[16]</sup>相差不多 ( $r_{\text{Mo}}=1.39\text{nm}$ ,  $r_{\text{Si}}=1.34\sim 1.17\text{nm}$ ),电负性又比较接近 ( $X_{\text{Mo}}=1.80\sim 2.10$ ,  $X_{\text{Si}}=1.80\sim 1.90$ ),所以它们能以 1:2 的严格原子数之比形成成分固定的道尔顿 (Daltide) 型金属间化合物<sup>[17,18]</sup>,其结构符号为  $\text{C11}_b$ 。这种晶体结构是由三个体心立方点阵 3 次重叠而成,Mo 原子位于中心结点及 8 个顶角上,而 Si 原子则位于其它结点上,从而形成如图 1-2 所示的稍微特殊的体心正方晶体结构。

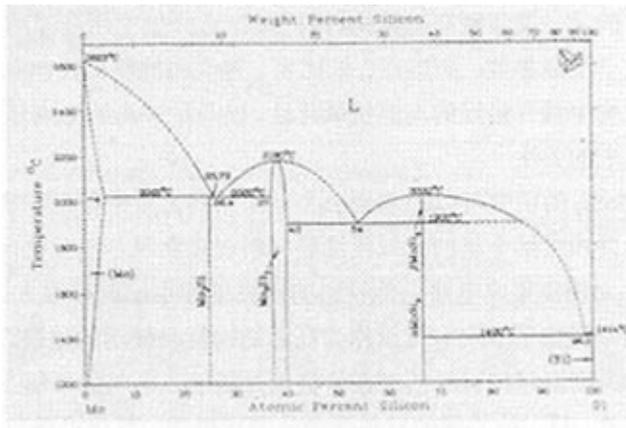


图 1-1 Mo-Si 二元系相图

Fig 1-1 Phase diagram of Mo-Si system

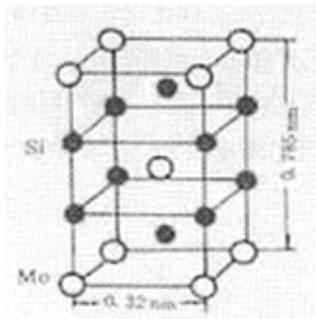
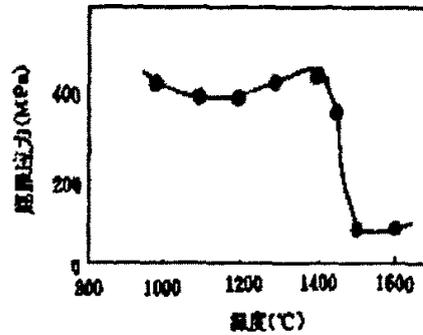
图 1-2  $\text{C11}_b$  型  $\text{MoSi}_2$  的晶体结构Fig 1-2 Crystal structure of  $\text{C11}_b$  type  $\text{MoSi}_2$ 图 1-3  $\text{MoSi}_2$  烧结材料的强度与温度图Fig. 1-3 Temperature dependence of yield stress for sintered  $\text{MoSi}_2$

表 1-1 各种硅化物的物理性能  
Table 1-1 List of physical properties of Silicides

| Silicides                       | Melting Point/°C | Crytal Structure | Electrical Resistivity/ $\Omega \cdot \text{cm}$ | Density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|---------------------------------|------------------|------------------|--|--|
| MoSi <sub>2</sub>               | 2030             | C11 <sub>b</sub> | $21.5 \times 10^{-6}$                            | 6.24                                     |
| WSi <sub>2</sub>                | 2160             | C11 <sub>b</sub> | $33.4 \times 10^{-6}$                            | 9.86                                     |
| NbSi <sub>2</sub>               | 1930             | Hexagonal        | $6.3 \times 10^{-6}$                             | 5.66                                     |
| TaSi <sub>2</sub>               | 2200             | Hexagonal        | $8.5 \times 10^{-6}$                             | 9.10                                     |
| TiSi <sub>2</sub>               | 1500             | Rhomboidan       | $123 \times 10^{-6}$                             | 4.04                                     |
| Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> | 2160             | Tetragonal       |  | 8.24                                     |
| W <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>  | 2370             | Tetragonal       |  | 14.50                                    |

正是由于 Mo 和 Si 原子以上述结合方式表现出金属键和共价键共存的特征<sup>[19]</sup>, 所以使二硅化钼具有金属和陶瓷的双重特性<sup>[2]</sup>, 其主要性质如下: (1) 高熔点 (2303K); (2) 高温抗氧化性好, 二硅化钼是所有金属硅化物中高温抗氧化性最强的, 其抗氧化温度可达 1873K 上, 可与 SiC 等硅基陶瓷媲美; (3) 适中的比重 ( $6.24\text{g}/\text{cm}^3$ ); (4) 热膨胀系数较低 ( $8.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ); (5) 良好的电热传导性 (电阻率  $21.5 \times 10^{-6}\Omega \cdot \text{cm}$ , 热传导率  $25\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ); (6) 较高的脆韧转变温度 (BDTT 1273K), 即在 BDTT 以下表现为陶瓷的硬脆性, 而在 BDTT 以上则表现出金属般的软塑性; 特别是, (7) 它具有 R' 特性, 如图 1-3 所示<sup>[20,21]</sup>, 即在一定的温度范围内, 随着温度的提高其强度基本保持不变, 该特性正是 MoSi<sub>2</sub> 可用作高温结构材料使用的主要原因之一。

表 1-2 列出了 MoSi<sub>2</sub>、镍基超合金 (MAR M-246) 以及目前已有应用的几种金属间钼化物的部分物理性能和化学性能, 由表中数据可以看出, MoSi<sub>2</sub> 不仅密度和热膨胀系数较低, 而且其突出的优点是熔点比其它材料高出 673K 以上。这些特性都为开发 MoSi<sub>2</sub> 用作高性能、高温结构材料创造了有利条件。

另外, 在温度为 1173~1573K 的氧化气氛中, MoSi<sub>2</sub> 表面可氧化生成连续的石英玻璃质薄膜保护层, 并与 MoSi<sub>2</sub> 基体牢固结合, 从而可防止材料的进一步氧化, 因此, MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料具有了较好的抗氧化性能, 在高温发热体元件以及高温抗氧化涂层等方面有着较好的应用。

其次, 由于 MoSi<sub>2</sub> 的晶体结构比较简单, 所以可实现塑性加工, 同时由于它所具有的良好导电性, 因此也可以采用电火花加工。

最后, MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的生产过程对环境污染比较小, 并且还可以再生制备<sup>[2]</sup>。

综上所述, MoSi<sub>2</sub> 的晶体结构与基本性质使其成为了一种极具潜力的航空结

构用高温结构材料。

表 1-2 几种金属间化合物的部分物理性能和化学性能  
Table. 1-2 The physical and chemical properties of some intermetallic compounds

| Material           | Density/<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Melting<br>Point/(°C) | Inoxidizable<br>Temperature/(°C) | BDTT<br>Temperature/(°C) | Heat Expansion<br>coefficient<br>/ (×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------|---|
| MoSi <sub>2</sub>  | 6.30                             | 2030                  | 1600                             | 1000                     | 8.1   |
| FeAl               | 5.56                             | 1337                  | 1027                             | 430                      | 16.5  |
| Fe <sub>3</sub> Al | 6.70                             | 1540                  |                                  | 550                      | 16.5  |
| NiAl               | 5.86                             | 1647                  | 1227                             | 527                      | 15  |
| Ni <sub>3</sub> Al | 7.65                             | 1390                  |                                  | 700                      | 12.5  |
| TiAl               | 3.91                             | 1462                  | 827                              | 700                      | 11  |
| Ti <sub>3</sub> Al | 4.2                              | 1602                  | 652                              |                          | 10  |
| TiAl <sub>3</sub>  | 3.30                             | 1352                  | 1027                             | 527                      | 13  |
| NbAl <sub>3</sub>  | 4.5                              | 1577                  | 1027                             | 727                      | 9   |
| MARM-246           | 8.44                             | 1317                  | 927                              |                          | 16  |

### 1.3 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的应用

#### 1.3.1 在熔化玻璃中的抗腐蚀

在熔化玻璃中 MoSi<sub>2</sub> 的抗腐蚀性能已得到研究<sup>[22~24]</sup>。在温度区间 1273~1823K, 对熔化玻璃的三处区域的腐蚀进行了研究(在液相线上面、液相线和液相线下面)。在熔化玻璃中 MoSi<sub>2</sub> 材料的腐蚀性能和难熔陶瓷类材料 AZS (铝氧化锆硅) 类似, 而后者广泛被用于玻璃行业。MoSi<sub>2</sub> 优于 AZS 是由于它能导电 (AZS 为绝缘体)。

#### 1.3.2 耐磨性能

耐磨性能是许多工业运用的一个重要方面。Alman<sup>[25,26]</sup>研究了 MoSi<sub>2</sub>-SiC, MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的耐磨性能。对于 MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料的耐磨性能随着 MoSi<sub>2</sub> 相的增加而降低。这是因为 MoSi<sub>2</sub> 相比 SiC 相质地软。对于 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料在加入 10~20vol%MoSi<sub>2</sub> 相时, 耐磨性能比纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的耐磨性能好。这就可以使 MoSi<sub>2</sub> 基材料在高温耐磨和耐氧化/腐蚀的环境下得以应用。

### 1.3.3 作为发热元件材料

$\text{MoSi}_2$  电热元件因其具有升温速度快、抗氧化能力强等优点,从而作为发热元件的主流之一。在玻璃工业、电子工业、冶金工业、陶瓷工业等领域得到广泛应用<sup>[26,27]</sup>,其代表商品为瑞典康泰尔公司制造的 Kanthal-Super,使用温度可达 2073K,我国天津硅酸盐研究所于 1960 年开始研制二硅化钼发热元件,经研制和测试阶段后而投入工业生产。与 SiC 发热体(使用温度在 1073~1673K)相比, $\text{MoSi}_2$  电热元件不仅使用温度高(可达 2073K),而且在长期使用过程中不会发生“老化”现象<sup>[28]</sup>。但纯  $\text{MoSi}_2$  发热体在使用过程中存在机械强度低以及安装困难等问题,目前常用的办法是与其它陶瓷组分制成复合发热体或采用  $\text{WSi}_2$  合金化制成 (Mo, W)  $\text{Si}_2$  合金型发热体,从而不仅使其机械强度得到提高,而且可使其最高使用温度从 1973K 提高到 2173K。

### 1.3.4 作为增强材料

由于  $\text{MoSi}_2$  在 BDTT 温度以上是一种韧性相,从而可以对脆性陶瓷产生韧化作用。文献<sup>[30~32]</sup>用热压法研究了  $\text{MoSi}_2$  对 SiC、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 Sialon 等硅基陶瓷材料的韧化效果,研究结果表明, $\text{MoSi}_2$  的加入不仅提高了陶瓷的断裂韧性,并且对其高温强度的提高起到了良好的作用。例如,因  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{MoSi}_2$  的热膨胀系数十分相近,在  $\text{MoSi}_2$  增强  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时,可以很好地避免热应力裂纹的产生,而沈建兴等人用  $\text{MoSi}_2$  分别增强  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  后也获得了具有较高机械性能的复合材料, $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MoSi}_2$  的抗弯强度随温度的升高而上升,1673K 时的抗弯强度是  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的 2 倍,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MoSi}_2$  复合材料在弹性模量及抗弯强度变化很小的情况下,1273K 时的断裂韧性为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 2 倍。

### 1.3.5 柴油机火花塞

已经生产出汽车用柴油机  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的火花塞<sup>[33]</sup>。这种火花塞对汽车柴油机的性能有很显著的提高。它延长了在汽油燃烧环境下火花塞的工作寿命(13年)。它产生的热效率要比金属火花塞的高,使得柴油机的启动更快,大约能提高 2 个因子。采用  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的火花塞的成分为 30vol% $\text{MoSi}_2$  +  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。它包括一个内核和一个外套,两者都含有相同的  $\text{MoSi}_2$  相成分,但具有不同的  $\text{MoSi}_2$  相组织。内核的  $\text{MoSi}_2$  是相互连接的,所以有电导性,而外套中的  $\text{MoSi}_2$  互不相连,呈现绝缘性。内核和外套两者都是由相同成分的复合材料而

除了在相的分布不同外，所以两者具有良好匹配的热膨胀系数和材料相容性。

### 1.3.6 作为基体材料

MoSi<sub>2</sub>基复合材料的机械性能适合于大范围的工业和军备行业，其应用是很广泛的<sup>[34,35]</sup>。MoSi<sub>2</sub>最新的应用研究是作为高温结构用复合材料的基体相，从二十世纪80年代后期开始，这方面的研究和开发工作首先在美国蓬勃兴起<sup>[2,9]</sup>，随后遍及世界。但目前，限制其在该领域广泛应用的主要原因是单相 MoSi<sub>2</sub>材料室温断裂韧性较低，而高温时的抗蠕变能力不够高，所以，室温增韧和高温补强是 MoSi<sub>2</sub> 作为高温结构材料实用化的关键。已有研究表明，MoSi<sub>2</sub> 与许多陶瓷增强体都具有很好的化学相容性，特别是在高温下，MoSi<sub>2</sub> 仍然能够与较多增强体保持良好的相容性，因此，MoSi<sub>2</sub> 材料作为理想高温结构用复合材料的基体相，具有十分诱人的开发潜力。

### 1.3.7 作结构陶瓷的连接件

一直以来，高温结构陶瓷的高温连接是一项难题。结构陶瓷如 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 SiC 所具有的热膨胀系数明显低于大多数金属，导致了焊接时应力分布不均匀。普通钎焊材料也没有足够的高温抗氧化性，如 Ag-Cu-Ti 钎焊合金用于连接结构陶瓷和金属，只能在 1073~1273K 的范围内使用。研究表明<sup>[36~38]</sup>：MoSi<sub>2</sub> 用作 SiC 的钎焊连接材料时，经 1950K 的热等静压在 SiC 层之间获得一坚实的厚约 25μm 的 MoSi<sub>2</sub> 连接面，连接区域没有出现裂缝的迹象，且与 SiC 无界面反应。可见，MoSi<sub>2</sub> 和 MoSi<sub>2</sub> 基合金具有作为结构陶瓷高温钎焊材料的潜力。

### 1.3.8 作为高温抗氧化涂层材料

在高温下（1473K 以上）MoSi<sub>2</sub> 表面会迅速形成致密的 SiO<sub>2</sub> 薄膜，由于 SiO<sub>2</sub> 的粘性较小，很容易流进裂纹中去，从而起到修补裂纹或裂纹自愈自合的功能，因此 MoSi<sub>2</sub> 可用作难熔金属和 C/C 复合材料的高温抗氧化涂层材料。文献<sup>[39]</sup>通过同步燃烧热压（SC+HP）法在金属 Mo 基体上制备了 SiC 体积分数基本呈连续变化的功能梯度（FGM）型 MoSi<sub>2-x</sub>SiC（*x* 为 mol 分数）复合涂层，这种涂层既保持了纯 MoSi<sub>2</sub> 良好的抗氧化性，又消除了 MoSi<sub>2</sub> 与 Mo 基体之间明显的界面，从而有效避免了涂层在热循环使用过程中的过早剥落。采用化学气相沉积（CVD）和物理气相沉积（PVD）法也己能获得致密、功能良好的 MoSi<sub>2</sub> 涂覆涂层。

### 1.3.9 作为航空复合材料

MoSi<sub>2</sub> 作为航空材料是研究中最具有应用前景的一个方面, 该复合材料目前正在被用以研制航空发动机叶片外面的空气密封装置部件, 以 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 颗粒作基体, 用 SiC 连续纤维增强的混合型复合材料, 其中 MoSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 组元有两个作用, 第一, 可以完全去除在中温 773K 时氧化的不良行为; 第二, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 组元的加入是为了使复合材料与 SiC 纤维的热膨胀系数相匹配, 从而有效防止热膨胀系数不匹配后引起的基体裂纹扩展。对该种试样进行的室温~1673K 温度范围内力学性能测试结果表明, 该复合材料的断裂韧性可达 35MPa·m<sup>1/2</sup>[36], 其抗冲击能比 SiC 高出许多倍, 可与铸造超合金相媲美。这样的力学性能使得它完全能够成为制造航空发动机部件的一种理想材料。

### 1.3.10 MoSi<sub>2</sub> 的其他应用

利用 MoSi<sub>2</sub> 与熔融金属 Na、Li、Pb、Bi、Sn 等不起化学反应的特性, 可将 MoSi<sub>2</sub> 用作熔炼这些金属的各种器皿<sup>[40]</sup>; 还可利用其良好的电热传导性将 MoSi<sub>2</sub> 用作制备原子堆的热交换器<sup>[41]</sup>和电触头材料<sup>[42]</sup>。

另外, 利用 MoSi<sub>2</sub> 的热敏电阻特性还可以制备高温热电偶及其保护管, 例如 MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub> 热电偶具有较高的热电势和灵敏度, 可长期在氧化气氛中用于 1700℃左右的测温。焦德辉等人<sup>[43]</sup>对 MoSi<sub>2</sub> 热电偶保护管的研究表明, 它不仅能延长热电偶的使用寿命, 而且节约测温费用, 降低生产成本。

综上所述, MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料因其优异的综合性能, 以及兼有陶瓷和金属的两重特性, 已经展现出诱人的应用前景, 经过金属学家和陶瓷学家的共同努力, 随着不断深入和完善的研究, MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料不仅可在 1473~1873K 范围内用作结构材料, 同时在作为功能材料, 特别是在大规模集成电路的栅极材料等方面也将有着十分广阔的应用前景

## 1.4 MoSi<sub>2</sub> 及其复合材料的研究现状及发展趋势

MoSi<sub>2</sub> 作为高温结构材料, 目前有三个问题还没有解决: 1) MoSi<sub>2</sub> 的低温脆性, 在 MoSi<sub>2</sub> 脆塑性转变温度 (1273K) 以下, 断裂是没有明显的塑性变形发生的。室温断裂韧性只有 2.5MPa·m<sup>1/2</sup>; 2) MoSi<sub>2</sub> 在高温时的蠕变抗力不足; 3) MoSi<sub>2</sub> 在 723~823K 有加速氧化即“PEST”现象<sup>[44]</sup>。

因此, MoSi<sub>2</sub> 的低温增韧和高温补强是其作为结构材料实用化的关键技术。

为了解决上述问题,美国、日本等国材料学者近几年主要研究如何通过加入塑性金属进行合金化或加入第二相陶瓷颗粒制备复合材料来达到低温增韧和提高高温强度的目的。无论用什么方法,都要遵守这样一条原则:在为  $\text{MoSi}_2$  选择增强剂时,除了要使材料保持  $\text{MoSi}_2$  的抗氧化性外,还必须要求增强剂与基体之间有很好的物理和化学相容性<sup>[45,46]</sup>。

### 1.4.1 合金化方面的研究

对于金属来讲,合金化是提高其室温断裂韧性的主要方法,而对于陶瓷,由于它的离子-共价键,所以用合金化的方法增韧的效果微乎其微。 $\text{MoSi}_2$  这种金属陶瓷,由于存在金属-共价键,使其利用合金化的方法进行增韧成为可能<sup>[4]</sup>。用第一性原理的方法计算表明<sup>[47]</sup>,在 C11b 结构  $\text{MoSi}_2$  中,加入 Al、Mg、V、Nb 或 Tc 可增加其塑性,而加入 Ge 或 P 则起相反的效果。

合金化旨在减弱 Mo-Si 之间的结合力,使得塑性形变先于裂纹的产生。合金化后能改变滑移方式,从而降低  $\text{MoSi}_2$  的脆韧转变温度(BDTT)。能形成与  $\text{MoSi}_2$  相同或相似晶体结构的难熔金属硅化物如  $\text{WSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  等中的金属元素是合金化的主要选择元素,连续的难熔金属丝具有很好的增韧效果,其中以 W 元素为最佳,形成的合金化合物  $(\text{Mo,W})\text{Si}_2$  的蠕变速率低于  $\text{MoSi}_2$ ,从而提高了材料的高温强度,但用 W 元素合金化后的  $\text{MoSi}_2$  的比重优势丧失。

#### 1.4.1.1 加 Al 的合金化

近几年来,对  $\text{MoSi}_2$  中加入 Al 进行了广泛的研究<sup>[48-50]</sup>。在  $\text{MoSi}_2$  中,Mo-Mo 原子之间是较弱的金属键,而 Mo-Si 原子之间是很强的共价键,正是这个强共价键使材料产生脆性;加入 Al 后,Al 可以替代 Si 原子,使  $\text{MoSi}_2$  共价键减少,金属键增加,从而增加了它的金属性质。研究表明<sup>[76,79]</sup>,Al 在  $\text{MoSi}_2$  的反应过程中,提高了过渡液相的形成,在 802K Al-Si 的共晶点,可能形成液相的 Al-Si 共晶物;在 933K Al 开始熔化,这有助于 Si-Mo 原子之间的扩散,使反应温度下降,致密度提高,高致密度的材料可减轻或消除 PEST 现象<sup>[49]</sup>。AlmanD.E<sup>[51]</sup>在 1073K, 30MPa 压力下,用热压烧结方法烧结 15 分钟得到了相对密度为 90%的  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  合金。

另外,Al 可以吸收原粉中的氧,原位形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  将作为裂纹钉扎元素并可减少晶界处脆性的  $\text{SiO}_2$  相,使材料的硬度、弯曲强度和断裂韧性等力学性能都得到提高。

## 1.4.1.2 加 Re 的合金化

在  $\text{MoSi}_2$  中加入 Re 可形成  $(\text{Mo}, \text{Re})\text{Si}_2$  合金。Re 在 Cl1b 型  $\text{MoSi}_2$  中有很好的固溶强化作用, 这种强化作用的温度范围从室温一直到 1573K。Re 的硬化率远比原子尺寸错配所产生的硬化效果高, 这是 Re 对 Mo 的置换与 Si 产生的空位共同作用的结果。但加入 Re 的合金化对  $\text{MoSi}_2$  室温断裂韧性没有提高<sup>[52,53]</sup>。

## 1.4.1.3 加入其它金属元素合金化

黎文献<sup>[33]</sup>等研究了 Co 对  $\text{MoSi}_2$  组织和性能的影响, 利用机械合金化方法, 在  $\text{MoSi}_2$  中加入 1.5%、3%、5% 的 Co, 合金中出现一种六方结构的新相  $\text{CoMoSi}$ , 随 Co 含量的增加, 材料硬度下降, 断裂韧性提高, 加 5%Co 的材料  $K_{Ic}$  可达  $10.03 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

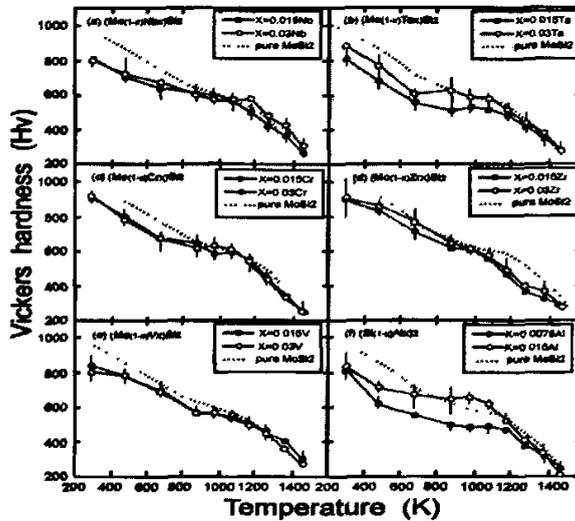


图 1-4 温度与合金化  $\text{MoSi}_2$  显微硬度的关系<sup>[54]</sup>

Fig.1-4 Temperature dependence of microhardness

(a)  $(\text{Mo}, \text{Nb})\text{Si}_2$ , (b)  $(\text{Mo}, \text{Ta})\text{Si}_2$ , (c)  $(\text{Mo}, \text{Cr})\text{Si}_2$ ,  
(d)  $(\text{Mo}, \text{Zr})\text{Si}_2$ , (e)  $(\text{Mo}, \text{V})\text{Si}_2$ , (f)  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$

Inui H<sup>[54]</sup>等用高纯 Mo、W、Si 粉通过有氩气保护的电弧冶炼方法制得  $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$  单晶,  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 。研究表明, 随  $x$  增加, 在 (001) 上的堆垛层错密度增加, 材料的硬度也增加; 发生塑性流动的开始温度也随  $x$  的增加而增加, 说明与 W 合金化无法提高  $\text{MoSi}_2$  的室温断裂韧性。

用 V、Nb、Ta、Re、Zr 部分替代 Mo (见图 1-4), 可以降低材料的硬度, 这对改善其室温的断裂韧性是非常有益的。用 Mg、Al、Ge 部分替代 Si, 研究

结果发现, V、Nb、Mg、Al 的效果较好, 在不显著降低其它物理性能的情况下, 可增加  $\text{MoSi}_2$  的塑性。

## 1.4.2 $\text{MoSi}_2$ 基复合材料的研究

复合材料就是将两种或两种以上的材料加以复合, 充分发挥各组元的优异性质, 以求得加以更加优良的性能。

$\text{MoSi}_2$  与  $\text{SiC}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiC}$  以及  $\text{TiB}_2$  等陶瓷有很好的化学相容性, 以陶瓷颗粒、晶须和纤维等第二相作为增强剂制备的  $\text{MoSi}_2$  基复合材料, 其高温强度有很大提高, 且低温脆性也有所改善, 这类材料越来越引起人们的关注。

### 1.4.2.1 $\text{MoSi}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料

研究了,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入使  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料的晶粒长大倾向减小, 这是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  改变了  $\text{SiO}_2$ - $\text{MoSi}_2$  的界面能和  $\text{MoSi}_2$  的晶界能。通过在  $\text{MoSi}_2$  中加入过量的 Al, 可以得到  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合材料, 原位形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为裂纹钉扎元素, 对韧性提高有一定贡献<sup>[56]</sup>。

### 1.4.2.2 $\text{MoSi}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 复合材料

Petrovic J.J.<sup>[7]</sup>研究了在  $\text{MoSi}_2$  中加入不稳定  $\text{ZrO}_2$  颗粒。结果表明,  $\text{ZrO}_2$  由四方相向单斜相转变时, 体积膨胀 4%, 使  $\text{MoSi}_2$  中产生大量位错, 对脆塑性转变温度产生影响, 从而也影响断裂韧性,  $K_{Ic}$  值提高 3 倍多; 而对于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分稳定  $\text{ZrO}_2$ , 随  $\text{Y}_2\text{O}_3$  含量的增加, 韧化效果减弱, 直至消失<sup>[7,57]</sup>。

### 1.4.2.3 $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合材料

$\text{Si}_3\text{N}_4$  具有高强度、良好的抗热振性和较高的室温断裂韧性值, 而被认为是重要的结构陶瓷<sup>[58,59]</sup>。Mohan.Ghebsur<sup>[60]</sup>研究了在  $\text{MoSi}_2$  中加入不同量  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒制备的复合材料,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料的室温断裂韧性达到  $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ; 在  $1200^\circ\text{C}$  复合材料的蠕变速率达  $10^{-8}$  数量级。在高温氧化试验中,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料显示了比  $\text{MoSi}_2$  更优异的抗氧化性: 在  $900^\circ\text{C}$  循环氧化试验, 未发现  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  有 PEST 现象, 氧化 500h, 重量几乎没有增加;  $500^\circ\text{C} / 50$  次循环氧化后, 用 XRD 分析显示,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  有很强的  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  峰而没有  $\text{MoO}_3$  峰, 而  $\text{MoSi}_2$  的氧化层是由  $\text{MoO}_3$  和非晶的  $\text{SiO}_2$  组成的片层结构, 这种结构给氧提供了容易扩散的途径, 使氧化层不断增厚。

在  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间加入  $\text{SiC}$  纤维, 经热压及热等静压烧结, 制成  $\text{SiC} / \text{MoSi}_2$ -

$\text{Si}_3\text{N}_4$  混合复合材料。这种材料断裂韧性高达  $35 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 1473K 蠕变速率达到了  $10^{-9}/\text{s}$  数量级<sup>[61]</sup>。

#### 1.4.2.4 硼化物增强的复合材料

Cook J 等研究了在  $\text{MoSi}_2$  中分别加入  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{SiC}$  颗粒的复合材料, 所有材料的高温强度和韧性都得到提高, 在 723K 的氧化实验中都没发现有 PEST 现象发生; 在低温氧化条件下,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{TiB}_2$  复合材料可形成  $\text{B}_2\text{O}_3$  保护层, 表现出比  $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  更好的抗氧化性, 而在高温,  $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  复合材料的抗氧化性更优异。

#### 1.4.2.5 $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$ 复合材料

$\text{SiC}$  由于具有优异的高温强度和抗高温蠕变能力, 热压  $\text{SiC}$  材料在 1873K 的高温抗弯强度基本和室温相同; 同时,  $\text{SiC}$  有良好的抗氧化性能, 低的密度 ( $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ ) 以及与  $\text{MoSi}_2$  有良好的化学相容性而成为  $\text{MoSi}_2$  的一种非常理想的第二相增强材料<sup>[58,59]</sup>。

近年来, 对以  $\text{SiC}$  颗粒或晶须为第二相增强体加入  $\text{MoSi}_2$  基体中, 制成  $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  复合材料已有不少报道<sup>[62-66]</sup>。

Mitra R<sup>[66]</sup>等用  $\text{Mo}$ 、 $\text{Si}$  和  $\text{SiC}$  粉通过反应热压方法制备了  $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  复合材料。研究表明,  $\text{Mo}$  的颗粒尺寸对致密化和  $\text{MoSi}_2$  的晶粒尺寸有显著影响, 同时也影响弯曲强度和相应变形和断裂机理。这种复合材料与  $\text{MoSi}_2$  相比有较高的弯曲强度和高温屈服强度, 韧脆转变温度 (BDTT) 也有所下降。 $\text{SiC}$  颗粒是通过裂纹偏转机理使断裂韧性值提高。

张来启等<sup>[15]</sup>利用  $\text{Mo}$ 、 $\text{Si}$  和  $\text{C}$  粉按比例湿混后, 在  $1450^\circ\text{C}$  预烧结 1 小时, 将反应后的材料经粉碎机粉碎成粉末, 再在  $1700^\circ\text{C}$  用热压烧结方法制成  $\text{SiC} / \text{MoSi}_2$  复合材料。当复合材料的  $\text{SiC}$  体积从 10% 增加到 45% 时, 断裂韧性分别为  $4.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  和  $5.71 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 在  $1400^\circ\text{C}$  时复合材料的  $\sigma_{0.2}$  为 285MPa, 比单一的  $\text{MoSi}_2$  提高了 140%。

#### 1.4.2.6 $\text{MoSi}_2$ 纳米复合材料

陶瓷材料的实际断裂强度大大低于理论强度的根本原因, 在于陶瓷材料中无法避免材料中的气孔与各种缺陷 (如裂纹等)。超细化和纳米化是减小陶瓷煅烧体中气孔、裂纹和尺寸、数量和均匀性的最有效的途径; 因此, 也是陶瓷强化最有效的途径之一。

对于制备纳米  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  复合材料的研究已有报道。Jong IK Lee<sup>[67]</sup>等将

MoSi<sub>2</sub>颗粒混入聚碳硅烷和正己烷的溶液中，充分搅拌后，在 293K 恒温炉中干燥 24 小时，得到由 SiC 聚合先驱体包裹的 MoSi<sub>2</sub> 粉末，然后在 1750℃、30MPa 的压力下真空热压烧结 30 分钟合成了 SiC/MoSi<sub>2</sub> 纳米复合材料，材料主要由 MoSi<sub>2</sub>、SiC、Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 组成，这种纳米复合材料高温强度大幅提高，在 1250℃ 时的弯曲强度分别是相同热压烧结工艺制备的单一 MoSi<sub>2</sub> 和 SiC<sub>p</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料的 8 倍和 3.5 倍。

利用 MoSi<sub>2</sub> 直接加入纳米 SiC 粉热压制备的纳米复合材料<sup>[68]</sup>，断裂韧性提高 1.5 倍，弯曲强度从 600MPa 提高到 1215 MPa·m<sup>3/2</sup>，SiC 增加断裂韧性的机理是 MoSi<sub>2</sub> 加入 SiC 后，断裂是穿晶断裂；在高温时，SiC 与 MoSi<sub>2</sub> 是共格的，冷却时产生大约 1.49GPa 的压缩错配残余应力，使 MoSi<sub>2</sub> 受到压应力作用，这对断裂韧性的提高也有一定的贡献。

### 1.4.3 制备方法

由于硅化物的高熔点和室温脆性，使它的制备和性能测试都很困难，到目前为止还没有一个完整的结构硅化物及其复合材料的生产规范。但自 1906 年硅化钨发现以来，人们已经开发出多种制备方法，归纳如下：

#### 1.4.3.1 机械合金化 (MA)

机械合金化是一种通过机械-化学的作用使纯元素的混合物经高能球磨而合成新材料的方法，它是一个原料粉颗粒不断破裂和不断焊合的过程<sup>[69]</sup>。在 MA 过程中，一些因素如冷焊体的大小，薄片层的片层间距，断裂界面的污染程度等对化合物的形成有重大影响，这种技术具有以下几点优点：①球磨在室温下也能产生原子级的合金化；②能生产杂质含量非常低的合金；③能灵活控制固溶或第二相添加以及产物的晶粒/粒子尺寸，并对最终的加工和性能有好的作用<sup>[70]</sup>。

MA 技术可用在生产 MoSi<sub>2</sub> 粉上，利用 MA 技术制备 MoSi<sub>2</sub> 的研究已有大量的报道<sup>[23,104~106]</sup>。MA 过程中，MoSi<sub>2</sub> 的形成机理有两种：一是按化学计量比混合的 Mo-Si 体系，是以高温自蔓延合成 (SHS) 的机理形成 MoSi<sub>2</sub>，反应速度快，反应产物为低温的 C11b 型体心正方结构 α-MoSi<sub>2</sub> 相；另一种是按非化学计量比混合的 Mo-Si 体系，反应需要更长的孕育期，且反应过程较慢，一般认为这种机械合金化的机理是机械合金化诱导扩散控制反应 (MDR)<sup>[71]</sup>。其反应产物既有低温的 C11b 型体心正方结构的 α-MoSi<sub>2</sub> 相，又有高温的 C40 型六方结构 β-MoSi<sub>2</sub> 相。MA 过程中 MoSi<sub>2</sub> 晶粒可被细化到只有 5~10nm，同其它制备技术相比，用 MA 技术生产的 MoSi<sub>2</sub> 在硬度和电导率上没有显著的区别。然而，机械合

金化粉末的超细结构使热压固结温度降低（比普通粉末烧结低 673K 左右），最终的致密度超过 97%，而且能够减少氧的含量，具有相当好的化学均匀性。

MA 技术具有工艺简单、生产成本低和生产效率高的特点，很适于产业化的开发和应用。但在操作过程中应注意避免粉体被球磨介质及球磨气氛的污染。

#### 1.4.3.2 低真空等离子沉积 (LVPD)

等离子喷涂工艺结合了细化颗粒技术与原位反应工艺的优点，可进行净尺寸加工。低真空等离子沉积 (LVPD) 是在低真空环境中，使其内的惰性气体（氩气或氮气）形成高速等离子体，将喷涂材料粉末熔化并随等离子流撞击基体而沉积。形成晶粒尺寸非常小、化学均匀性好、不平衡溶解性强和接近产品最终形状的材料<sup>[59]</sup>。

用 LVPD 法合成的  $\text{MoSi}_2$  其相对密度达 95~98%，并表现出高度细化的显微组织，其硬度和断裂韧性大大提高。

#### 1.4.3.3 反应合成 (Reaction Synthesis)

反应合成是让原料混合物发生固（液）相反应或原料混合物与外加气（液）体发生固—气（液）反应以合成材料的一种技术。它又可以具体分为以下几种方法。

**1.4.3.3.1 自蔓延高温合成 (SHS)** 自蔓延高温合成是利用反应物的化学反应所放出的热能来合成新材料的一种方法<sup>[72]</sup>。原料粉混合物被冷等静压成型，在一端加热，使其在一个小体积范围内点火反应，然后逐渐蔓延到整个压坯试样。在用 SHS 方法合成  $\text{MoSi}_2$  时<sup>[59]</sup>，利用 Mo-Si 之间高的放热函数 ( $\text{Hf}_{\text{MoSi}_2} = -131.8\text{KJ/mol}$ ) 所放出的生成热使邻近的物料温度骤然升高而引发新的化学反应，并以燃烧波的形式蔓延通过整个反应物，使合成反应在体系中自发完成。SHS 技术具有如下优点：生产简单，投资少，能量利用充分，反应时间短（几秒钟到几分钟），加热速度快，但是也正是因为如此，使反应难以控制，生成的材料的致密度较低。

**1.4.3.3.2 原位反应烧结 (in situ Reaction Sintering)** 原位反应烧结<sup>[73,74]</sup>是将具有一定化学混合比的单质原料粉加热到某一温度，发生原位化学反应生成热力学稳定化合物并完成烧结过程的技术。反应可能很快也可能很缓慢，可能是放热反应也可能是吸热反应，这取决于开始和终了的反应物的化学成份、反应物的显微结构、是否有压力以及热边界条件。对于高熔点的硅化物和其它不易烧结的金属间化合物，这是一种非常有效的合成方法<sup>[111]</sup>。与自蔓延高温合成方法相比，原位反应烧结过程可以通过改变工艺参数来人为控制，并可利用加压和液相

烧结的方法促进致密化。 $\text{MoSi}_2$ 可以利用 Mo-Si 的反应使 Si 融化的液相烧结方法,使两种工艺技术协同作用,不仅能降低材料生产费用,而且还可以提高材料的机械性能。它是制备所谓“可设计材料”的一种有效的技术。

**1.4.3.3.3 固态置换反应 (Solid-state displacement reaction)** 固态置换反应也可以简单地描述为扩散相变反应,固态置换反应是 2 到 3 种元素和化合物原位反应生成热力学稳定的新化合物的过程<sup>[75]</sup>。生成物的形貌有片层状和团聚状两种,生成物的形貌由反应体系和反应物与生成物之间的溶解度等热力学和动力学参数来控制。用这种技术可以成功地加工陶瓷和金属间化合物基体的复合材料。例如, Henager 等<sup>[74]</sup>通过下面的反应原位合成了  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  复合材料。



在这个反应中,  $\text{Mo}_2\text{C}$  和 Si 组成的扩散对在真空炉中,在  $10^4\text{Pa}$  的压力下,  $1473\text{K}$  保温 20 小时或  $1623\text{K}$  保温 16 小时得到了 SiC 是片层状的  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  复合材料。由于是原位反应,故能产生很洁净的基体增强剂界面,没有外来的污染。但固态置换反应速度慢、费用高而限制了它的应用。

**1.4.3.3.4 XD<sup>TM</sup> 技术 (Exothermic Dispersion technique)** XD<sup>TM</sup> 工艺最初是由 Martin-Marietta 实验室发展的一种用来制备在金属或金属间化合物基体中细微地分散着陶瓷或金属间化合物颗粒的复合材料<sup>[34]</sup>。这种工艺是高温陶瓷增强相的组成元素混在基体相中(通常是金属基体)加热,基体相在远低于陶瓷相形成的温度下溶化而成为溶剂,组成元素产生放热反应,在溶化的基体中形成微米尺寸的陶瓷颗粒。因为,分散体是在原位反应中形成的,这样就可能产生外来物质污染的洁净的基体与增强相的相界面。用 XD<sup>TM</sup> 技术制备的  $\text{MoSi}_2$  基复合材料暴露在  $723\sim 823\text{K}$  的空气中 48 小时无 PEST 现象发生<sup>[30]</sup>。XD<sup>TM</sup> 技术可以归结为一种控温铸造技术,因此,同样存在宏观和微观孔隙以及宏观和微观元素偏析的缺点。

除了以上所述,还有几种比较传统的方法,如电弧熔炼、铸造或粉末压制烧结等<sup>[76]</sup>。但是,传统的熔炼方法被  $\text{MoSi}_2$  高熔点所阻碍,而且氧在材料合成过程中会与 Si 反应形成  $\text{MoSi}_2$  第二相而存在于基体和晶界中,降低材料的力学性能。而直接采用 Mo-Si 化合物粉末压制烧结所需温度高、周期长,其致密化过程十分困难。

综上所述,本课题研究着眼于材料的实用化和产业化,拟采用原位技术,在热压烧结炉中通过热压烧结的方法制备  $\text{SiC} / \text{MoSi}_2$  复合材料,并研究其组织和性能。

## 1.5 研究内容

根据新一代模型（周氏模型）计算 Mo-Si-C-W 四元体系的活度系数及活度；  
判断各元素之间的结合强度；

计算出 Mo-Si-C-W 四元体系的 Gibbs 自由能及结合相图的分析，从而预测  
Mo-Si-C-W 四元体系的原位合成规律；

研究原位反应合成  $\text{SiC}_p$ - $\text{WSi}_2$ / $\text{MoSi}_2$  复合材料的制备工艺；

研究颗粒  $\text{SiC}_p$  和  $\text{WSi}_2$  的合成，对  $\text{MoSi}_2$  基复合材料性能的影响，并对其强  
韧化机理进行探讨。

## 第 2 章 Mo-Si-C-W 四元体系活度系数及活度的计算

活度系数及活度在研究合金和金属间化合物熔炼过程中合金元素的挥发损失<sup>[77]</sup>, 研究冶金熔体中各种反应特别是研究金属基复合材料界面反应机理方面<sup>[92]</sup>有重要的用途。活度及活度系数因其能反映基体中各元素间相互作用和元素的活泼性, 可作为二硅化钼基复合材料的选择参数。

当前计算活度系数及活度的模型可分为两大类: 一为物理模型, 另一为数值模型。前者是从物质结构出发, 根据量子力学和统计力学的原理去推算宏观的熔体热力学性质。这种模型的优点是物理图像清晰, 缺点则是运用范围窄, 外延性小, 准确度较差。数值模型则是一种半经验方法, 它将理论和具体数据相结合, 推导出应用范围较广的计算公式, 它的物理意义虽不如物理模型那样明确, 但所得到的结果较准确有用。在当前热力学数据的估算以及相图的计算, 用得较多的是数值模型。其中, 数值模型中引用最广泛是要算“几何模型”, 即由二元系的热力学去推算三元系和多元系的热力学性质。由二元系估算三元系和多元系的几何模型是当今在热力学和相图中用得最为广泛的一种溶液模型。

最早的几何模型是出现于 60 年代。1960 年 Kohler 和 Bonnier 分别提出了两种不同的几何模型。60 年代中, Toop 和 Coliner 又提出了另外两种几何模型。在 70 年代后, Muggianu 和 Jacob 等分别提出了同样的模型。在此基础上, 70 年代末和 80 年代初, Ansara 和 Hiller 对这一类模型建立了 Hille 模型。1986 年 Luck 等又提出了两种模型。到此为止, 国外出现了七八种几何模型。自 1986 年周国治和他的小组对几何模型开展了大量的研究, 1989 年周和 Chang 对以前开展的模型进行了较为系统的总结, 以后国内外的学者提出的新模型基本上与周等提出的普遍方法是相同的<sup>[77]</sup>。

在预测金属熔体热力学性质的各种理论模型中, 应用最广泛的是几何模型, 最近, 周国治提出了新一代几何模型(简称为周模型), 该模型克服了原有几何模型存在的理论缺陷, 在理论上更合理, 在实际运用中更准确、方便<sup>[77-80]</sup>。

结合 Miedema 模型预测二元系金属熔体热力学性质和周国治提出的新一代几何模型预测三元系以及多元系金属熔体的热力学性质。本文采用范鹏和周国治提出以周模型和 Miedema 模型为基础的一个新理论模型。因为这个模型能够根据组元的物性参数(而不必根据相关的二元系的热力学性质实测数据)预测三元和多元系的热力学性质。

## 2.1 模型的建立

### 2.1.1 二元系金属熔体的热力学性质

#### 2.1.1.1 生成热的计算

根据 Miedema 模型<sup>[81,82]</sup>二元系金属熔体的生成热  $\Delta H_y$  由下列式子计算:

$$\Delta H_y = f_y (\{x_i V_i^{2/3} [1 + u_i x_j (\phi_i - \phi_j)]\}^{-1} + \{x_j V_j^{2/3} [1 + u_j x_i (\phi_j - \phi_i)]\}^{-1})^{-1} \quad (2-1a)$$

其中:

$$f_y = \frac{2pV_i^{2/3}V_j^{2/3}}{(n_i^{1/3})^{-1} + (n_j^{-1/3})^{-1}} [q/p(n_i^{1/3} - n_j^{1/3})^2 - (\phi_i - \phi_j)^2 - a(r/p)] \quad (2-1b)$$

式中:  $x_i$  和  $x_j$  为纯组元  $i$ 、 $j$  的摩尔分数;

$V_i$  和  $V_j$  为纯组元  $i$ 、 $j$  的摩尔体积;

$\phi_i$  和  $\phi_j$  为纯组元  $i$ 、 $j$  的电负性;

$n_i$  和  $n_j$  分别是纯组元  $i$ 、 $j$  的电子密度。

其中  $p$ ,  $q$ ,  $r$ ,  $a$ ,  $u$  为经验常数, 且  $p/q=9.4$ , 以上参数都可以从参考文献<sup>[83]</sup>中查到最新修订值。

#### 2.1.1.2 Miedema 模型求二元系的活度

过剩 Gibbs 自由能  $G_y^E$ , 过剩熵  $S_y^E$  及混合热  $\Delta H_y$  之间的关系如下:

$$G_y^E = \Delta H_y - TS_y^E \quad (2-2)$$

式中:  $T$  为绝对温度。通常  $TS_y^E$  的绝对值远小于  $\Delta H_y$  的绝对值, 所以假定二元系熔体的过剩熵  $S_y^E$  为零, 刚过剩  $G_y^E$  与混合热相等, 即:

$$G_y^E = \Delta H_y \quad (2-3)$$

因此, 将 (2-2) 式代入 (2-3) 中, 可得预测二元系金属熔体的过剩 Gibbs 自由能的计算公式:

$$G_y^E = f_y (\{x_i V_i^{2/3} [1 + u_i x_j (\phi_i - \phi_j)]\}^{-1} + \{x_j V_j^{2/3} [1 + u_j x_i (\phi_j - \phi_i)]\}^{-1})^{-1} \quad (2-4)$$

对于高温熔体, 当温度很高的时候,  $TS_y^E$  的变化很大, 所以  $TS_y^E$  是不能忽略的。根据 Tanaka 和 Gokcen<sup>[100]</sup>等人推导出二元系金属熔体的过剩  $S_y^E$  与混合热  $\Delta H_y$  之间存在, 其修正公式如下:

$$S_y^E = \frac{1}{14} \Delta H_y \left[ \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right] \quad (2-5)$$

其中:  $T_i$ 、 $T_j$  分别是纯组元 i、j 的熔点。

将 (2-5) 式代入 (2-3) 式中可得到  $G_y^E$  的修正公式:

$$G_y^E = \theta_y \Delta H_y \quad (2-6a)$$

其中令:

$$\theta_y = 1 - \frac{1}{14} \left[ \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right] \quad (2-6b)$$

将 (2-6) 式代入 (2-4) 式中即可得到考虑过剩熵时预测二元系金属熔体过剩 Gibbs 自由能的计算公式:

$$G_y^E = f_y' \left( \{x_i V_i^{2/3} [1 + u_i x_j (\phi_i - \phi_j)]\}^{-1} + \{x_j V_j^{2/3} [1 + u_j x_i (\phi_j - \phi_i)]\}^{-1} \right)^{-1} \quad (2-7a)$$

其中:

$$f_y' = \theta_y f_y \quad (2-7b)$$

$$\theta_y = 1 - \frac{1}{14} \left[ \frac{1}{T_i} + \frac{1}{T_j} \right] \quad (2-7c)$$

$$f_y = \frac{2pV_i^{2/3}V_j^{2/3}}{n_i^{-1/3} + n_j^{-1/3}} [q/p(n_i^{1/3} - n_j^{1/3})^2 - (\phi_i - \phi_j)^2 - a(r/p)] \quad (2-7d)$$

二元系中组元的活度系数  $\gamma_i$  与体系的过剩 Gibbs 自由能  $G_y^E$  间的关系如下:

$$RT \ln \gamma_i = u_i^E = G_y^E + (1 - x_i) \frac{dG_y^E}{dx_i} \quad (2-8)$$

将 (2-7) 式代入 (2-8) 中, 可得预测二元系金属熔体中组元活度系数的计算公式。

其中令:

$$A = f_y \left( \{x_i V_i^{2/3} [1 + u_i x_j (\phi_i - \phi_j)]\}^{-1} + \{x_j V_j^{2/3} [1 + u_j x_i (\phi_j - \phi_i)]\}^{-1} \right)^{-1} \quad (2-9a)$$

$$B = x_j \left( \{x_i V_i^{2/3} [1 + u_i x_j (\phi_i - \phi_j)]\}^{-1} + \{x_j V_j^{2/3} [1 + u_j x_i (\phi_j - \phi_i)]\}^{-1} \right)^{-1} \quad (2-9b)$$

$$C = \frac{1+u_i(\phi_i-\phi_j)(x_j-x_i)}{V_i^{2/3}x_i^2[1+u_jx_j(\phi_i-\phi_j)]^2} - \frac{1+u_j(\phi_j-\phi_i)(x_i-x_j)}{V_j^{2/3}x_j^2[1+u_ix_i(\phi_j-\phi_i)]^2} \quad (2-9c)$$

从而计算出活度系数:

$$RT \ln \gamma_i = A \times (1 + B \times C) \quad (2-9d)$$

令(2-9)式中 $x_j=1$ 和 $x_i=0$ , 则可预测*i-j*二元系金属熔体中组元*i*在无限稀浓度时活度系数 $\gamma_i^0$ 的计算公式为:

$$RT \ln \gamma_i^0 = f_j V_j^{2/3} [1 + u_i(\phi_i - \phi_j)] \quad (2-10)$$

## 2.1.2 三元系金属熔体的热力学性质

### 2.1.2.1 三元系金属熔体的过剩 Gibbs 自由能

根据周模型<sup>[78]</sup>, *i-j-k*三元系金属熔体的过剩 Gibbs 自由能 $G_y^E$ 、 $G_\mu^E$ 、 $G_H^E$ 进行预测:

$$G^E = \frac{x_i x_j G_y^E}{(x_i + \xi_y x_k)(x_j + \xi_\mu x_k)} + \frac{x_j x_k G_{jk}^E}{(x_j + \xi_\mu x_i)(x_k + \xi_H x_i)} + \frac{x_k x_i G_H^E}{(x_k + \xi_H x_j)(x_i + \xi_\mu x_j)} \quad (2-11a)$$

其中:

$$\left. \begin{aligned} \xi_y &= \frac{\eta_i}{\eta_i + \eta_j} & \xi_\mu &= \frac{\eta_j}{\eta_i + \eta_j} \\ \xi_\mu &= \frac{\eta_j}{\eta_j + \eta_k} & \xi_H &= \frac{\eta_k}{\eta_k + \eta_j} \\ \xi_H &= \frac{\eta_k}{\eta_i + \eta_k} & \xi_\mu &= \frac{\eta_i}{\eta_i + \eta_k} \end{aligned} \right\} \quad (2-11b)$$

$$\begin{aligned} \eta_i &= \int_0^1 (G_y^E - G_H^E)^2 dx_i \\ \eta_j &= \int_0^1 (G_\mu^E - G_y^E)^2 dx_j \\ \eta_k &= \int_0^1 (G_H^E - G_\mu^E)^2 dx_k \end{aligned} \quad (2-11c)$$

式中:  $\xi$  为相似系数;  $\eta$  为平方和偏差。均为周模型特别引入的模型参数。根据以上公式即可求出预测三元系金属熔体过剩 Gibbs 自由能 $G^E$ 的计算公式。

### 2.1.2.2 三元系中任一组元的活度系数 $\gamma_i$ 的计算

三元系中任一组元的活度系数  $\gamma_i$  可按式求算:

$$RT \ln \gamma_i = u_i^E - G^E + \frac{\partial G^E}{\partial x_i} - \sum_{i=1}^3 x_i \frac{\partial G^E}{\partial x_i}$$

(2-12) 其中将 (2-7) 式代入 (2-11) 式并求导可得:

$$\frac{\partial G}{\partial x_i} = \frac{A_1(A_2 + A_3)}{A_4^2} + \frac{B_1(B_2 + B_3)}{B_4^2} + \frac{C_1(C_2 + C_3)}{C_4^2} \quad (2-13a)$$

其中:

$$A_1 = f_{ij}' x_j [1 + u_i(\phi_i - \phi_j)(x_j + \xi_{ij} x_k)] V_i^{2/3} V_j^{2/3} \quad (2-13b)$$

$$A_2 = [u_j(\phi_j - \phi_i)(x_i + \xi_{ij} x_k)^2 + \xi_{ij} x_k [1 + u_i(\phi_i - \phi_j)(x_j + \xi_{ij} x_k)]^2] V_i^{2/3} \quad (2-13c)$$

$$A_3 = (x_j + \xi_{ij} x_k) [1 + u_j(\phi_j - \phi_i)(x_i + \xi_{ij} x_k)]^2 V_j^{2/3} \quad (2-13d)$$

$$A_4 = (x_i + \xi_{ij} x_k) [1 + u_i(\phi_i - \phi_j)(x_j + \xi_{ij} x_k)]^2 V_i^{2/3} + (x_j + \xi_{ij} x_k) [1 + u_j(\phi_j - \phi_i)(x_i + \xi_{ij} x_k)]^2 V_j^{2/3} \quad (2-13e)$$

$$B_1 = f_{ik}' x_i [1 + u_i(\phi_i - \phi_k)(x_k + \xi_{ik} x_j)] V_i^{2/3} V_k^{2/3} \quad (2-13f)$$

$$B_2 = [u_k(\phi_k - \phi_i)(x_i + \xi_{ik} x_j)^2 + \xi_{ik} x_j [1 + u_i(\phi_i - \phi_k)(x_k + \xi_{ik} x_j)]^2] V_i^{2/3} \quad (2-13h)$$

$$B_3 = (x_k + \xi_{ik} x_j) [1 + u_k(\phi_k - \phi_i)(x_i + \xi_{ik} x_j)]^2 V_k^{2/3} \quad (2-13i)$$

$$B_4 = (x_i + \xi_{ik} x_j) [1 + u_i(\phi_i - \phi_k)(x_k + \xi_{ik} x_j)]^2 V_i^{2/3} + (x_k + \xi_{ik} x_j) [1 + u_k(\phi_k - \phi_i)(x_i + \xi_{ik} x_j)]^2 V_k^{2/3} \quad (2-13j)$$

$$C_1 = f_{jk}' x_j x_k V_j^{2/3} V_k^{2/3} \quad (2-13k)$$

$$C_2 = \xi_{jk} [1 + u_j(\phi_j - \phi_k)(x_k + \xi_{jk} x_i)]^2 V_j^{2/3} + \xi_{jk} [1 + u_k(\phi_k - \phi_j)(x_j + \xi_{jk} x_i)]^2 V_k^{2/3} \quad (2-13l)$$

### 2.1.2.3 金属熔体中组元的活度相互作用系数

在 i-j-k 三元系中, 假定组元 k 为溶剂 i 和 j 为溶质, 则组元 j 对组元 i 的活

度相互作用系数  $\xi_i^j$  及组元  $i$  的活度自相互作用系数  $\xi_i^i$  可以根据 Wagner<sup>[85]</sup> 的定义获得:

$$\xi_i^j = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x_i=1} \quad (2-14)$$

$$\xi_i^i = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial^2 G^E}{\partial x_i^2} \right)_{x_i=1} \quad (2-15)$$

结合公式 (2-1)、(2-5)、(2-7) 和 (2-10) 可得:

$$\xi_i^j = A - B - C \quad (2-16)$$

其中:

$$A = \frac{f_j'}{RT} \left\{ \frac{\xi_{ij}}{V_j^{2/3} [1 + \xi_{ij} u_j (\phi_i - \phi_j)]} + \frac{\xi_{ji}}{V_i^{2/3} [1 + \xi_{ji} u_i (\phi_i - \phi_j)]} \right\}^{-1} \quad (2-17a)$$

$$B = \frac{f_j' V_j^{2/3}}{RT} \left\{ \xi_{ij} + u_j (\phi_j - \phi_k) + \xi_{jk} \frac{V_j^{2/3}}{V_k^{2/3}} [1 + u_j (\phi_j - \phi_k)]^2 \right\} \quad (2-17b)$$

$$C = \frac{f_k' V_i^{2/3}}{RT} \left\{ \xi_{ik} + u_i (\phi_i - \phi_k) + \xi_{ki} \frac{V_i^{2/3}}{V_k^{2/3}} [1 + u_i (\phi_i - \phi_k)]^2 \right\} \quad (2-17c)$$

$$\xi_i^i = \frac{2f_i' V_i^{2/3}}{RT} \left\{ u_i (\phi_i - \phi_k) + [1 + u_i (\phi_i - \phi_k)]^2 \frac{V_i^{2/3}}{V_k^{2/3}} \right\} \quad (2-17d)$$

同时, 以上所有公式中, 还存在以下关系式<sup>[78]</sup>:

$$\begin{aligned} f_j &= f_{\mu} \\ f_j &= f_{\mu} \\ f_{\mu} &= f_{\mu} \end{aligned} \quad (2-18)$$

和

$$\xi_i^j = \xi_j^i \quad (2-19)$$

由二元系估算三元系和多元系的几何模型是当今在热力学计算和相图计算中用得最为广泛的一种溶液模型。但是在以前的很多这类模型中由于假设的模型与所处理的具体体系无关, 结果造成了一些不可克服的固有缺陷。而新一代的溶

液几何模型引进了“相似系数”这一新概念以后，一种新的更合理的模型出现了，这一类模型统称为新一代的几何模型。这是几何模型发展史上新的一页。

Wu<sup>[86]</sup>，和薛松柏<sup>[87]</sup>等人利用周的新一代模型计算一些四元体系得到了比较理想的结果。因此，本文也以新一代几何模型和 Miedema 模型为基础，由二元系的热力学性质估算三元和多元系热力学性质的方法来估算 Si-C-W-Mo 四元合金体系的热力学性质。对于 Si-C-W-Mo 四元合金体系，由于 Si、C 与 Mo、W 在周期表中处于较远的位置，它们的性质相差较大，而且其中 Si 与 C、Mo 与 W 的许多热力学性质相近，并可以相互固溶，因此，计算时，可以把 Si-C-W-Mo 简化成四个三元体系：Si-C-W 体系、Si-C-Mo 体系、Mo-W-Si 体系、Mo-W-C 体系，从而用这四个三元体系的热力学性质来推导 Si-C-W-Mo 四元体系的热力学性质。

## 2.2 二元金属化合物各组分活度系数及活度的计算

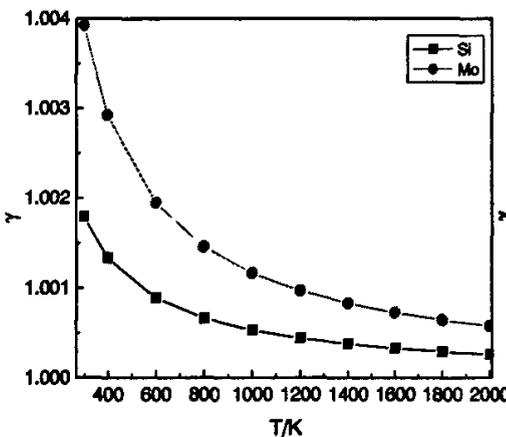


图 2-1 不同温度下  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  中各元素的活度系数  
Fig.2-1 Activity coefficient of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  under different temperatures

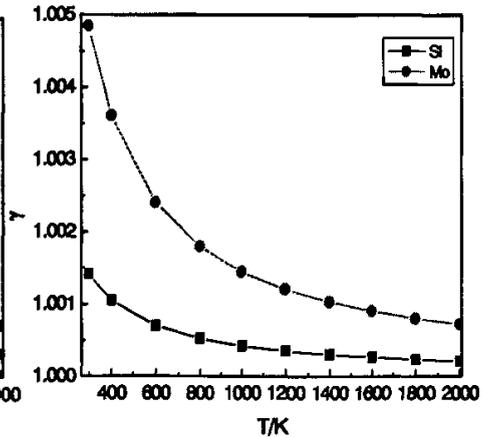


图 2-2 不同温度下  $\text{Mo}_3\text{Si}$  各元素的活度系数  
Fig.2-2 Activity coefficient of  $\text{Mo}_3\text{Si}$  under different temperatures

采用公式 (2-12)、(2-13) 式，分别计算了 Mo-Si-C-W 四元体系中，所有的二元金属间化合物各组分的活度系数如图 2-1~图 2-10。图 2-1~图 2-3 分别计算了 Mo 与 Si 所形成的三种金属间化合物  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  和  $\text{MoSi}_2$  各组元的活度系数。从图可以看出，Mo-Si 金属间化合物的活度系数都大于 1，对 Raoult 定律产生正偏差（即在一定温度下，系统的蒸气总压始终介于  $P_A$ 、 $P_B$  之间）；硅和钼组分的活度系数均随温度升高而降低，因为随温度的升高，硅与钼的原子受约束彼此减小，因此，硅与钼的相互作用力也随之减小。活度系数反映了基体中

组元相互作用力的大小,当数值大于1时,基体中组元之间的相互作用力为排斥力,其中活度系数有如下顺序大致为  $\text{Mo}_3\text{Si} < \text{Mo}_5\text{Si}_3 < \text{MoSi}_2$ ,但是三种化合物的活度系数彼此相差不大。以上结果说明:对于硅与钼形成的三种化合物系中 Si 原子受基体的约束力相差不大,以及这三种 Si 化物都具有较好的高温性能,说明  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Mo}_3\text{Si}$  是好的高温结构材料,这就与硅化物都具有较好的高温性能相吻合。同时,还可以推断 Si 在这三种化合物中的活泼性相似。从 Si-Mo 相图(图 1-1)也可以看出,不同的 Si 原子百分比下,在常温下形成三种不同的化合物,即  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  和  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,所以,Mo-Si 混合下,形成的稳定物与 Mo、Si 两种元素的原子比有关。

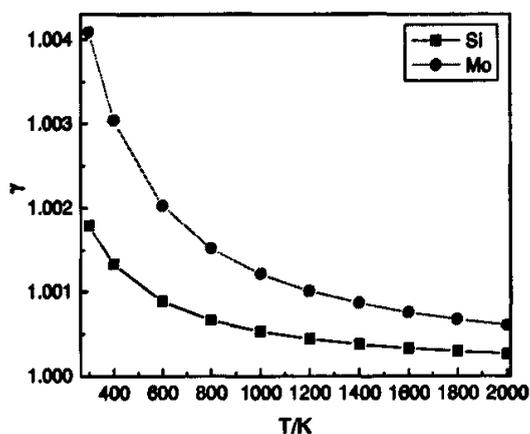


图 2-3 不同温度下  $\text{MoSi}_2$  中各元素的活度系数

Fig.2-3 Activity coefficient of  $\text{MoSi}_2$  under different temperatures

图 2-4、图 2-5 分别作出了 Mo 与 C 所形成的两种金属间化合物  $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{MoC}$  各组元的活度系数。从图可以看出,Mo-C 金属间化合物的活度系数都小于 1,对 Raoult 定律产生负偏差(即在一定温度下,系统的蒸气总压始终小于  $P_A$ 、 $P_B$ );碳和钼组分的活度系数均随温度升高而增大,是因为温度的升高,原子的不规则运动加快,原子间的相互作用减小,从而碳与钼的活度系数均随温度的升高而增大。当活度系数数值小于 1 时,Mo 与 C 之间的相互作用力为吸引力。对于 Mo 的活度系数有如下顺序大致为  $\text{MoC} < \text{Mo}_2\text{C}$ ,说明: Mo 在  $\text{Mo}_2\text{C}$  原子受基体的约束力要小于在  $\text{MoC}$  的约束力,从而,MoC 相对于  $\text{Mo}_2\text{C}$  更稳定

图 2-6、图 2-7 是 C-W 之间形成的两种金属化合物  $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}$  各组元的活度系数随温度变化曲线。从图可以看出,W-C 金属间化合物的活度系数都小于 1,对 Raoult 定律产生负偏差;碳和钨组分的活度系数均随温度升高而增大。其原因与 Mo-C 之间的相似,从而不累赘。活度系数数值小于 1 时,W 与 C 之间的

相互作用力为吸引力。对于 W 的活度系数有如下顺序大致为  $WC < W_2C$ , 说明: W 在  $W_2C$  原子受基体的约束力要小于在 WC 的约束力, 从而, WC 对于  $W_2C$  更稳定

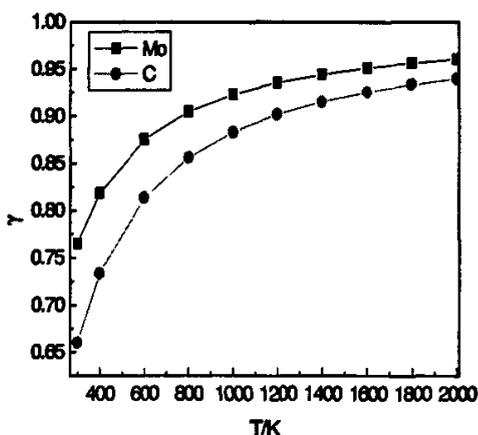


图 2-4 在不同温度下 MoC 各组元的活度系数  
Fig.2-4 Activity coefficient of MoC under different temperatures

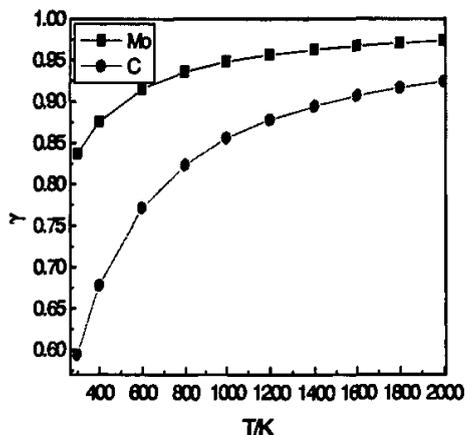


图 2-5 在不同温度下  $Mo_2C$  各组元的活度系数  
Fig.2-5 Activity coefficient of  $Mo_2C$  under different temperatures

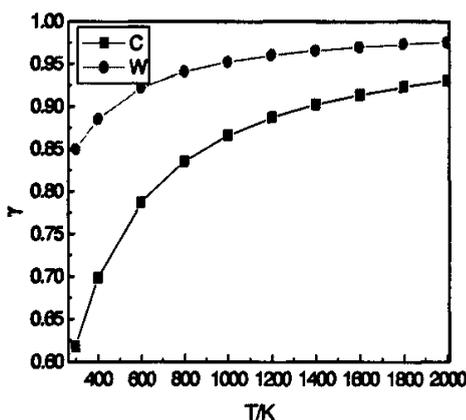


图 2-6 在不同温度下  $W_2C$  各组元的活度系数  
Fig.2-6 Activity coefficient of  $W_2C$  under different temperatures

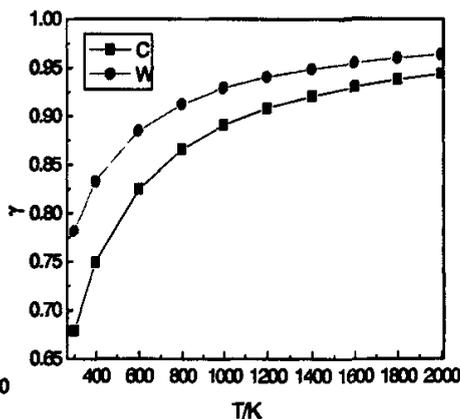


图 2-7 在不同温度下 WC 各组元的活度系数  
Fig.2-7 Activity coefficient of WC under different temperatures

图 2-8、图 2-9 是 Si-W 之间形成的两种金属化合物  $WSi_2$ 、 $W_5Si_3$  各组元的活度系数随温度变化曲线。从图可以看出, Si-W 金属间化合物的活度系数均小于 1, 对 Raoult 定律产生负偏差; 硅和钨组分的活度系数均随温度升高而增大, 活度系数数值小于 1 时, Si 与 W 之间的相互作用力为吸引力。对于 Si 的活度系数有如下顺序可以看出  $WSi_2$  明显小于  $W_5Si_3$ , 说明: W 在  $W_5Si_3$  原子受 Si 的约束力

小于  $WSi_2$  的约束力, 因此,  $W_5Si_3$  比  $WSi_2$  更活泼, 但  $WSi_2$  比  $W_5Si_3$  更具有稳定的化学性。

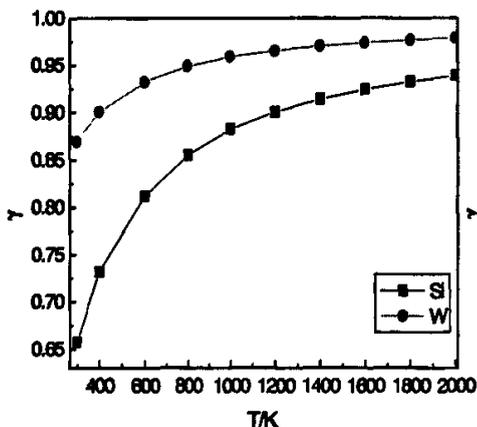


图 2-8 在不同温度下  $WSi_2$  各组元的活度系数  
Fig.2-8 Activity coefficient of  $WSi_2$  under different temperatures

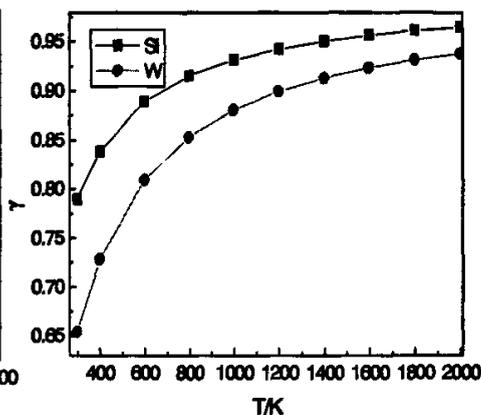


图 2-9 在不同温度下  $W_5Si_3$  各组元的活度系数  
Fig.2-9 Activity coefficient of  $W_5Si_3$  under different temperatures

图 2-10 是  $SiC$  中各组元的活度系数与温度变化曲线。从图中可以看出,  $Si$  的活度系数均大于 1, 并随温度的升高而降低, 对理想溶液呈正偏差; 而  $C$  的活度系数均小于 1, 并随温度的升高而增加, 与  $Si$  的刚好相反。此图说明, 在低温下,  $Si-C$  的束缚力较小, 在高温下反而增强了彼此的束缚力, 这也说明,  $SiC$  具较好的高温性能。

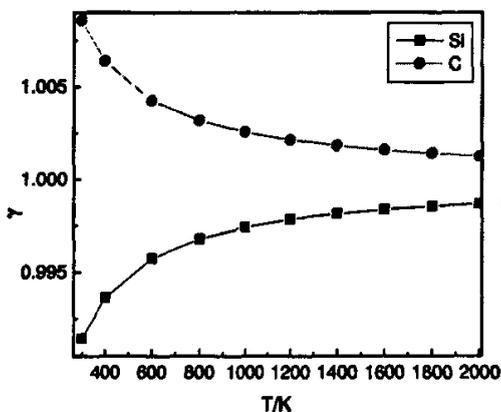


图 2-10 在不同温度下  $SiC$  各组元的活度系数  
Fig.2-10 Activity coefficient of  $SiC$  under different temperatures

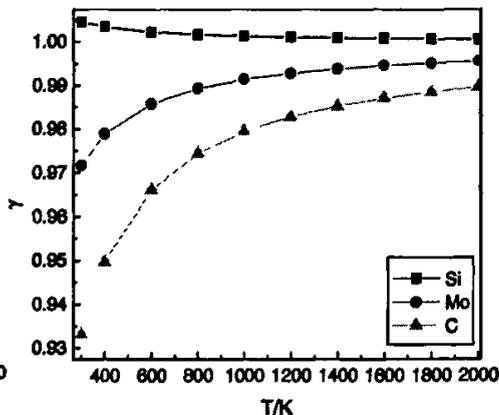


图 2-11 不同温度下  $MoSi_2:SiC$  摩尔分数为 1:1 中各元素的活度系数  
Fig.2-11 Activity coefficient of elements in  $MoSi_2:SiC$  under different temperatures

## 2.3 三元合金各组元的活度系数及活度的计算

### 2.3.1 C-Si-Mo 三元体系活度系数及活度的计算

图 2-11 为 C-Si-Mo 三元体系中  $\text{MoSi}_2$  与  $\text{SiC}$  按原子百分比为 1:1 配比计算出各组元的活度系数。从图可以看出, Si 的活度系数均大于 1, 并随温度的升高而降低, 但是总体变化趋势不大, 几乎可以忽略。而 Mo、C 的活度系数均小于 1, 随温度的升高而增加, 并 Mo 的活度系数稍微大于 C 的。说明在 C-Si-Mo 三元体系中, Si-C 的结合力强于 Si-Mo 的结合力。这就与 Si-C 化学键本身强于 Si-Mo 化学键相符合。

表 2-1 为 C-Si-Mo 三元体系中不同温度下硅组分的活度值。表 2-1 显示出, Si 在  $\text{MoSi}_2$  中的活度值大于在  $\text{SiC}$  中的活度值, 在两种化合物中, Si 的活度值随温度的升高, 只有很微小的变化。从化学热力学判据  $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln J_a$  可知: 当  $\Delta_r G^\circ$  一定时, 体系中各组分相互反应的  $\Delta_r G$  取决于  $J_a$ 。  $J_a$  与基体中 Si 和 Mo、C 的活度  $a_i$  成反比, 即  $a_i$  值愈大,  $J_a$  越小, 则  $\Delta_r G$  越负, 反应越易进行。从而可以预测, 在相同条件下, 硅与钼和碳反应的难易程度为  $\text{MoSi}_2$  易于  $\text{SiC}$ 。

表 2-1 C-Si-Mo 三元体系中不同温度下硅组分的活度值  
Table.2-1 Activity of Si in C-Si-Mo ternary system at different temperatures

| T/K             | 298.15  | 600     | 800     | 1200    | 1600    | 2000    |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $\text{MoSi}_2$ | 0.6712  | 0.6706  | 0.67045 | 0.6703  | 0.67022 | 0.67018 |
| $\text{SiC}$    | 0.49573 | 0.49788 | 0.49841 | 0.49894 | 0.49920 | 0.49936 |

图 2-12 为在 1800K 温度下, Si 的摩尔分数为 0.6 保持一定, 各元素随 Mo 的原子分数变化图。从图可以看出, 在 1800K 温度下 Si 含量一定时, Mo 的变化量对 Si 的活度影响不大, 而随着 Mo 的含量的增大, C 的活度下降, Mo 的活度增加; 同样, C 的变化量对 Si 元素的活度影响也不大, 而随着 C 元素含量的增大, C 的活度增加, Mo 的活度减小。说明: Mo 和 C 活度受彼此含量的影响, 在系统中, 哪一种的摩尔分数越大, 那一种元素的活度就高。因此, 在 Si-Mo-C 体系中, Si 元素的活度受 Mo、C 元素的影响很小, 而 Mo、C 的活度相互制约, 原子含量大的一种元素, 其活度就大, 则与 Si 反应的几率就大。

从图 2-12 中还可以看出, 在 Mo 的摩尔分数为 20% 左右时, Mo 与 C 的活度的两条曲线相交。在热力学上的含义, 是体系内 Mo-C-Si 体系在此点达到化学平衡。

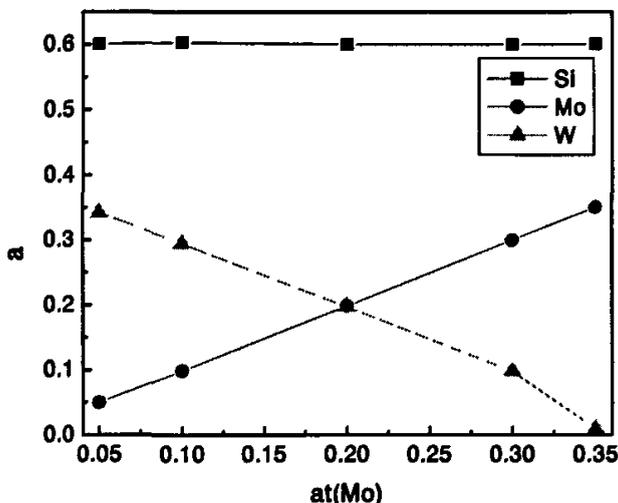


图 2-12 1800K 时 Mo 的摩尔百分含量对 C-Si-Mo 三元体系各组元活度系数的影响  
Fig.2-12 Activity coefficient of C-Si-Mo ternary system as function of molar fraction of Mo at 1800K

### 2.3.2 Si-C-W 三元体系中各组元活度系数及活度的计算

图 2-13、图 2-14 分别计算了在 1800K 温度下, Si 的含量为 0.6 不变, C 的摩尔百分含量对 Si-C-W 三元体系各组元活度系数以及活度的影响。从图 2-13 可以看出, Si-C-W 三元体系中各元素的活度系数随着 C 含量的增大而减小。这是因为 C-Si 和 C-W 都具有很强的结合力, C 含量的增加, 则增大了与硅和钨的结合几率。Si 与 C 的活度系数在 C 的原子百分比为 0.32 时相交。当  $at(C) < 0.32$  时, Si 的活度系数小于 C 的活度系数, 因此 Si-W 的结合力大于 W-C 的结合力; 而当  $at(C) > 0.32$  时则相反, 即 Si-W 的结合力小于 W-C 的结合力。在 Si-C-W 三元体系中, W 的活度系数最小。这可以从 Si、C、W 所在的元素周期表的位置及其原子半径和化学键的结合力来解释。

从图 2-14 中可以看出, 随 C 的含量的增加, 对 Si 的活度影响不大, 而 C 的活度增加, W 的活度减小。在  $at(C) = 0.19$  处, C 的活度与 W 的活度相交, 说明在这一点, Si-C-W 三元体系中达到化学平衡, 也说明 Si-C-W 三元体系中 C、W 的活度受 C 和 W 的含量影响。

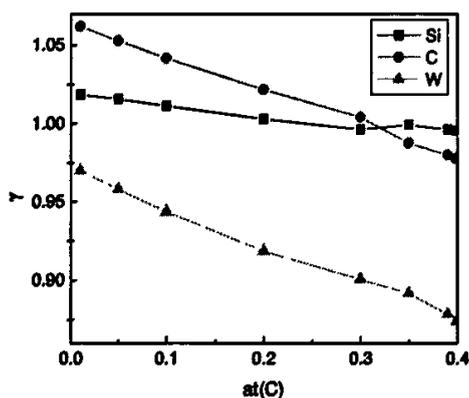


图 2-13 1800K 时 C 的摩尔百分含量对 Si-C-W 三元体系各组元活度系数的影响

Fig.2-13 Activity coefficient of Si-C-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

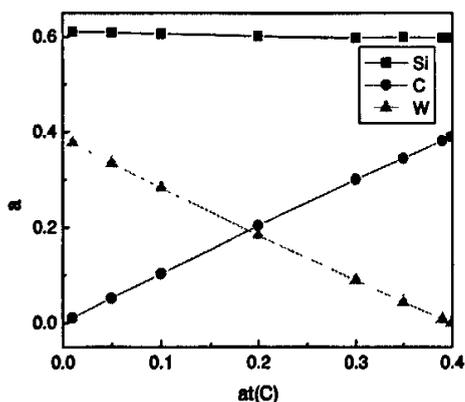


图 2-14 1800K 时 C 的摩尔百分含量对 Si-C-W 三元体系各组元活度的影响

Fig.2-14 Activity of Si-C-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

### 2.3.3 Si-W-Mo 三元体系中各组元活度系数及活度的计算

图 2-15 和图 2-16 为 Si-W-Mo 三元体系中  $\text{MoSi}_2$  与  $\text{WSi}_2$  按原子百分比为 1:1 配比计算出各组元的活度系数和活度随温度变化曲线图。从图 2-15 可以看出, 各组元的活度系数均小于 1, 对理想溶液呈负偏差, 并随温度的升高各组元活度系数均只有微小的变化, Mo 与 W 的活度系数几乎相等。说明, Si 与 W、Mo 的结合力基本相等。但 Mo 的活度值小于 W 的活度值(如图 2-16)。说明, 在 Si-W-Mo 三元体系中, Si 易于 Mo 发生反应, 但 Si-W 形成的化合物应该更稳定。综合图 2-15 和图 2-16, Si-W 的结合力强于 Si-Mo 的结合力。周飞<sup>[69]</sup>对  $\text{WSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  相得价电子结构计算出  $\text{WSi}_2$  的共价电子数为 0.4349, 大于  $\text{MoSi}_2$  的共价电子数 0.3998, 也得出  $\text{WSi}_2$  的共价性强于  $\text{MoSi}_2$ 。

图 2-17 和图 2-18 分别计算了在 1800K 温度下, Si 的百分含量为 0.6 条件下, Mo 的摩尔百分含量对 Si-Mo-W 三元体系各组元活度系数以及活度的影响。从图 2-17 中可以看出, 随 Mo 含量的增加, Si 和 Mo 的活度系数降低, 主要因为 Mo 含量的增加, Si 与 Mo 相结合的几率相应增大。当  $\text{at}(\text{Mo}) < 0.16$  时, Si 与 W 的结合力大于 Si 与 Mo 的结合力, Mo 的含量对 W 的活度系数影响不大; 当  $\text{at}(\text{Mo})$  约为 0.30 时, 在此体系中, Si-Mo 占主体。从图 2-18 可以看出, 当  $\text{at}(\text{Mo})$  为 0.2 时, 体系达到化学平衡。

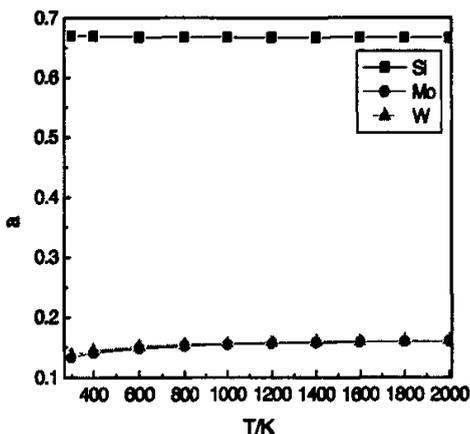


图 2-15 不同温度下  $\text{MoSi}_2:\text{WSi}_2$  摩尔分数为 1:1 中各元素的活度系数

Fig.2-15 Activity coefficient of elements in  $\text{MoSi}_2:\text{WSi}_2$  under different temperatures

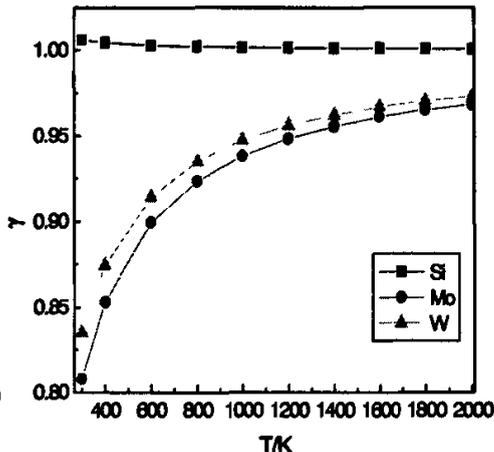


图 2-16 不同温度下  $\text{MoSi}_2:\text{WSi}_2$  摩尔分数为 1:1 中各元素的活度系数

Fig.2-16 Activity of elements in  $\text{MoSi}_2:\text{WSi}_2$  under different temperatures

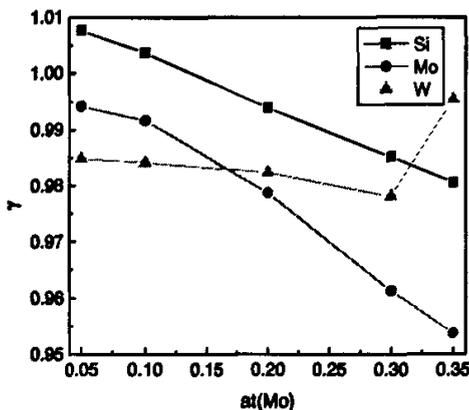


图 2-17 1800K 时 Mo 的摩尔百分含量对 Si-Mo-W 三元体系各组元活度系数的影响

Fig.2-17 Activity coefficient of Si-Mo-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

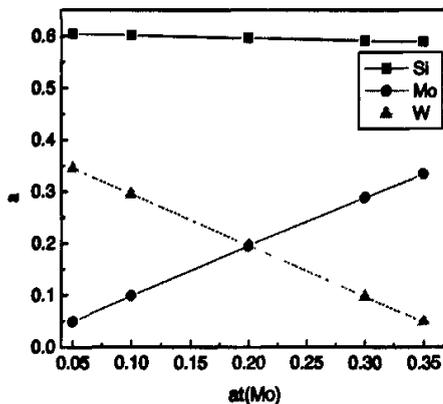


图 2-18 1800K 时 C 的摩尔百分含量对 Si-Mo-W 三元体系各组元活度的影响

Fig.2-18 Activity of Si-Mo-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

### 2.3.4 C-W-Mo 三元体系中各组元活度系数及活度的计算

图 2-19 和图 2-20 分别计算了在 1800K 温度下, Mo 的含量为 0.6 不变化下, C 的摩尔百分含量对 C-Mo-W 三元体系各组元活度系数以及活度的影响。从图 2-19 可以看出, 随 C 摩尔百分比增加, W 的活度系数的变化规律为, 现变化平

坦后下降，而 Mo 的活度系数则是先增加再降低。从图 2-20 可以看出，在  $a(C) = 0.2$  时，此体系达到化学平衡。

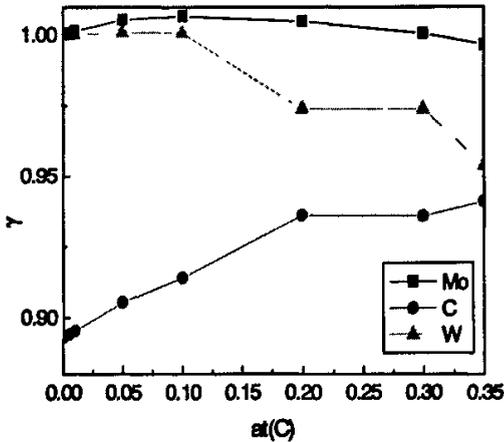


图2-19 1800K时C的摩尔百分含量对C-Mo-W三元体系各组元活度系数的影响

Fig.2-19 Activity coefficient of C-Mo-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

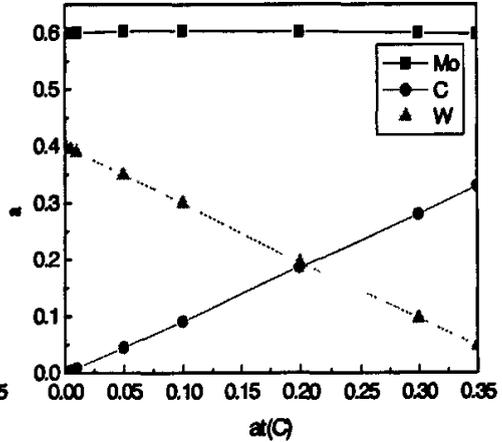


图2-20 1800K时C的摩尔百分含量对C-Mo-W三元体系各组元活度系数的影响

Fig.2-20 Activity of C-Mo-W ternary system as function of molar fraction of C at 1800K

根据二元体系及三元体系合金的活度系数及活度的计算，并进行对比分析，可以推测出在 Mo-Si-C-W 四元体系中，SiC 具有较好的高温性能，WC 比  $W_2C$  稳定，MoC 比  $Mo_2C$  稳定， $WSi_2$  比  $W_5Si_3$  具有更稳定的化学性。而对于对于 Si 与 Mo 所形成的三种金属间化合物  $Mo_5Si_3$ 、 $Mo_3Si$  和  $MoSi_2$  的活度系数相差不大，所形成的稳定物主要与 Si 与 Mo 原子配比有关。

## 2.4 本章小结

利用 Miedame 二元模型和新一代几何模型（周模型）推导出了计算 Mo-Si-C-W 体系中金属间化合物以及 Si-C-Mo、Mo-W-Si、Mo-W-C 和 Mo-W-C 四个三元体系的活度系数的计算方程。

计算出 Mo-Si-C-W 体系中的金属间化合物以及 Si-C-Mo、Mo-W-Si、Mo-W-C 和 Mo-W-C 四个元元体系各组元的活度系数和活度。通过对比分析可得出，在 Mo-Si-C-W 四元体系中，SiC 具有较好的高温性能，WC 比  $W_2C$  稳定，MoC 比  $Mo_2C$  稳定， $WSi_2$  比  $W_5Si_3$  具有更稳定的化学性。而对于对于 Si 与 Mo 所形成的

三种金属间化合物  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  和  $\text{MoSi}_2$  的活度系数相差不大，所形成的稳定物主要与 Si 与 Mo 原子配比有关。

### 第3章 Mo-Si-C-W 四元体系的热力学计算及预测

热力学主要是研究各种过程中能量转换规律的科学,其主要是依据是热力学第一定律和第二定律。

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<sup>[88]</sup>。其基体和增强物如果存在化学反应的可能性,将降低材料的力学性能,限制材料的使用温度以及在高温下的使用时间。因此必须着眼发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、WSi<sub>2</sub> 和 MoSi<sub>2</sub> 之间具有良好的界面相容性和热力学稳定性,添加 SiC、WSi<sub>2</sub> 到 MoSi<sub>2</sub> 基体中具有很大的开发应用前景。

本文主要是通过吉布斯自由能来判断 Si-Mo-C-W 四元体系的热力学性质。甘国友等人<sup>[89,90,91]</sup>计算了在一定温度下 Si-Mo-C 三元体系的稳定性相图,但是他们主要是基于 Mo<sub>2</sub>C 与 Si 混合粉末的固态置换反应原位合成的 MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料,而本文是将 Si-Mo-C-W 四种粉末混在高温合成。关于 Si-Mo-W 三元体系,以其他三元体系和 Si-Mo-C-W 四元体系的热力学性质判断报道的很少。

#### 3.1 热力学基本原理

判断复合材料中两组元(增强体/基体)之间在一定温度、一定环境下是否发生化学反应以及化学反应程度,选用了最小自由焓为基本判据,即在恒温、恒压条件下,封闭体系中过程自发进行的方向,是使其自由焓降低( $dG < 0$ )的方向。从热力学可知,任何自发进行反应的系统的自由能必然降低,而熵增加。一般,在一定温度条件下,系统的吉布斯(Gibbs)的变化值  $\Delta G$  作为热力学可能性的判据,  $\Delta G$  愈小,反应愈易进行。设在一个恒温、恒压的封闭体系中有下列化学反应:



发生一个单位反应时,体系自由焓变  $\Delta G$ :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln J_a = -RT \ln K_a + RT \ln J_a = RT \ln(J_a + K_a) \quad (3-2)$$

式中:  $\Delta_r G^0 = \sum r_i G_i^0$  为反应的标准自由焓变;  $K_a$ : 反应的平衡常数;  $G_i^0$ : 各组元的标准自由焓;  $J_a = \prod a_i^{r_i}$  为反应的活度熵,其中  $a_i$  为活度。活度  $a_i$  可由

以下公式求得:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3-3)$$

其中:  $\gamma_i$  为活度系数,  $x_i$  为摩尔分数。活度系数  $\gamma_i$  根据第 2 章中公式 (2-12)、(2-13) 计算而得。

在一定温度下, 标准 Gibbs 自由能<sup>[108]</sup>试如下:

$$\Delta_r G_T^0 = (\Delta H_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T C_p dT) - (T \Delta S_{298.15}^0 + \int_{298.15}^T (C_p/T) dT) \quad (3-4)$$

对于反应方程  $fF + hH = mM + nN$  式的标准生成自由能变化  $\Delta G^0$  值<sup>[108]</sup>:

$$\Delta_r G_{T(\text{反应})}^0 = m \Delta_r G_{T(\text{C相})}^0 + n \Delta_r G_{T(\text{D相})}^0 - f \Delta_r G_{T(\text{A相})}^0 - h \Delta_r G_{T(\text{B相})}^0 \quad (3-5)$$

式中:  $\Delta G$ 、 $\Delta H$ 、—分别为系统自由能、标准焓、的变化值, KJ/mol;

$C_p$ 、 $\Delta S$ —热容、标准熵, J/mol。

对于纯物质的标准吉布斯自由能函数:

$$\Delta_r G_T^0 = -\frac{G_m^0(T) - H_m^0(T)}{T} \quad (3-6)$$

## 3.2 模型建立

计算基体 A、B 和增强体 C、D 之间可能发生各种化学反应时, 由于基体元素 A、B 与增强体 C、D 之间可能生成二元甚至多元化合物, 而且有许多种类, 因此假设只考虑生成二元反应产物。这主要是由于多元化合物的热力学数据都无法查询, 在此基础上, 为简化计算, 建立了两个基本模型<sup>[109]</sup>。

### 3.2.1 稳定产物模型

对于基体元素 A、B 与增强体 C、D 之间两两可能生成的某种化合物, 可以从二元相图中查找。对于原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料体系中,  $\text{MoSi}_2$  为基体,  $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  为增强体。基体  $\text{MoSi}_2$  与增强体  $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  之间的反应, 为了得到可能的反应产物, 分别查找 Si-C、Si-W、Si-Mo、C-W、C-Mo 五个二元相图。从这些相图中得知可能的反应产物, 以及从这些可能的产物中, 得出其中可能存在的最终最稳定的产物。

对于某一确定的 IMCs 体系, 判断出稳定产物后, 可以大大减少要考虑的化学方程的数量。因为产物的范围大大地缩小了。

### 3.2.2 可能反应模型

根据基体 A、B 与增强体 C、D 之间可能的化学反应进行分类建立了三种可能的反应模型。

基体中的一个元素与增强体发生置换反应。比如反应：



这类反应中假设基体元素 A 以外的其他物质的活度为 1（单位活度）  
基体的一个元素与增强体反应，生成两种化合物



对于这类情况的处理方法与①类似，究竟 (4-7a)、(4-7b) 哪一种发生反应，则主要由 AC、AD、BD 中哪些是稳定产物而定。

反应物溶解于增强体的元素溶解于基体中

考虑这种类型是对 (1) 和 (2) 类型的补充。例如在反应式 (3-7) 中，设  $a_{AC} = a_D = 1$ ，这样计算得到的  $J$  值是  $(J)_{max} > K$ ，并不意味着反应一定不能正向进行。在实际反应中，如  $\underline{A} + CD \rightarrow AC + D$ ，若 AC 溶解于 CD 中，D 溶解于基体中，显然  $a_{AC}$ 、 $a_D$  值小于 1。所以实际活度商  $J$  要小于  $(J)_{max}$ 。处理的方法是假设反应产物中只有一种物质，如 AC，是非单位活度 ( $a_{AC} < 1$ )，而由  $J_{eq} = K$  计算得到这种物质的平衡活度  $[a_{AC}]_{eq}$ ，若这个平衡活度  $[a_{AC}]_{eq}$  较大（如大于  $10^{-3}$ ）则说明 AC 可有较多地溶解于增强体 CD 中，即 AB 与 CD 会发生化学反应，如果  $[a_{AC}]_{eq}$  远小于  $10^{-3}$ ，则认为不起化学反应，而  $[a_{AC}]_{eq}$  处于  $10^{-3}$  附近，则认为介于反应与不反应之间的情形 (borderline situation)。

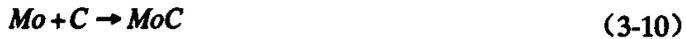
### 3.2.3 计算过程

在计算过程中主要是分三步进行：(1)、确定基体和增强体。本文研究的主要是原位合成  $SiC_p$ - $WSi_2$ / $MoSi_2$  复合材料，所以，可以确定  $MoSi_2$  为基体， $SiC_p$ 、 $WSi_2$  则为增强体。(2)、热力学数据的收集。热力学数据包括基体、增强体和可能产物的标准自由能、标准自由焓，以及基体中组元的活度值，并包括相图的搜集。(3)、程序的设计。本文对数据的处理主要是通过 MATLAB 和 EXCEL 两种软件进行计算，通过 ORIGIN 进行绘图编制，以及用 WORD 进行总结。

### 3.3 热力学计算结果与讨论

#### 3.3.1 Mo-Si-C-W 体系中可能存在二元的反应

在 Mo-Si-C-W 体系中所有可能直接形成二元化合物的反应为:



在 Mo-Si-C-W 体系中可能存在的反应方程如 (3-9) ~ (3-18), 形成十种二元金属间化合物。其中热力学数据均来自于 Barin<sup>[94]</sup>。计算相应的标准反应自由能, 可以得到图 3-1 的二元化合物标准反应自由能随温度的变化曲线。

从图 3-1 中可以看出, 在室温到 2000K 的温度范围内, 公式 (3-9) ~ (3-18) 所有反应标准自由生成能  $\Delta G^0 < 0$ , 说明在这个温度范围内, 都有自发反应的可能。在一个体系中  $\Delta G$  最负的方程最容易反应, 稳定相可以定义为那些不与其它相彼此发生化学反应的相。在 Mo 的二元化合物中, 标准自由生成能中有如下关系:  $\Delta G_{\text{Mo}_5\text{Si}_3}^0 < \Delta G_{\text{MoSi}_2}^0 < \Delta G_{\text{Mo}_3\text{Si}}^0 < \Delta G_{\text{Mo}_2\text{C}}^0 < \Delta G_{\text{MoC}}^0$ 。因此可以推测, 对于 Mo 化合物反应中,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  最先生成, 即式 (3-14) 最先发生反应, 依次为 (3-12)、(3-13)、(3-11)、(3-10) 相应反应产物为:  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{MoC}$ 。在 W 的二元化合物中, 标准自由生成能中有如下关系:  $\Delta G_{\text{W}_5\text{Si}_3}^0$  最低, 其次是  $\Delta G_{\text{WSi}_2}^0$ , W 与 C 化合物次之。因此可以推测, (3-16) 最先发生生成得  $\text{W}_5\text{Si}_3$ , 其次是发生式 (3-15)

得到  $WSi_2$ 。W 与 C 的化合物中,  $\Delta G_{WC}^0$  与  $\Delta G_{W_2C}^0$  在 1600K 左右相交, 当温度低于 1600K 时,  $\Delta G_{WC}^0 < \Delta G_{W_2C}^0$ , 式 (3-17) 先于式 (3-18), 当温度大于 1600K 时,  $\Delta G_{WC}^0 > \Delta G_{W_2C}^0$  则式 (3-18) 先于式 (3-17)。在 C 的化合物中, 在 1400K 温度时,  $\Delta G_{SiC}^0$  与  $\Delta G_{Mo_2C}^0$  相交,  $\Delta G_{MoC}^0$  与  $\Delta G_{W_2C}^0$  相交, 当温度低于 1400K 时,  $\Delta G_{SiC}^0$  最小, 其次是  $\Delta G_{Mo_2C}^0$ ,  $\Delta G_{WC}^0$ ,  $\Delta G_{MoC}^0$ ,  $\Delta G_{W_2C}^0$ ; 当温度高于 1400K 时,  $\Delta G_{Mo_2C}^0$  为最小, 其次是  $\Delta G_{SiC}^0$ ,  $\Delta G_{WC}^0$ ,  $\Delta G_{MoC}^0$ ,  $\Delta G_{W_2C}^0$ , 在 1600K 左右,  $\Delta G_{MoC}^0$  与  $\Delta G_{W_2C}^0$  曲线相交, 温度低于 1600K 时,  $\Delta G_{MoC}^0 < \Delta G_{W_2C}^0$ , 反之则  $\Delta G_{MoC}^0 > \Delta G_{W_2C}^0$ 。可见, 在不同温度下, C 的化合物中有不同的反应。在 Si 的化合物中, 在室温到 2000K 的温度范围内, 有如下标准自由生成能有如下关系:  $\Delta G_{Mo_3Si_3}^0 < \Delta G_{W_3Si_3}^0 < \Delta G_{Mo_2Si_2}^0 < \Delta G_{Mo_3Si}^0 < \Delta G_{W_3Si_2}^0 < \Delta G_{SiC}^0$ , 因此可以推测, 在室温到 2000K 的温度范围内, Si 的化合物的反应中, 式(3-14)最先反应, 次之为式(3-16)、(3-12)、(3-13)、(3-15), 最后为式 (3-9) 反应。

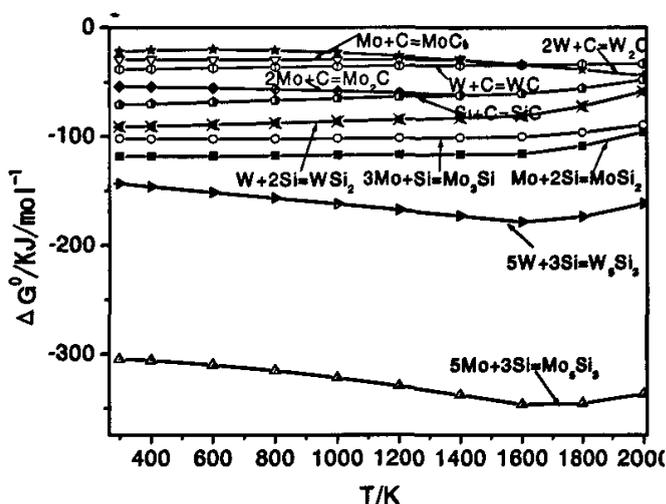


图 3-1 Mo-Si-C-W 体系中二元化合物标准反应自由能随温度变化曲线

Fig.3-1 the standard reaction free energy is changed with temperature in Mo-Si-C-W system

以上只是单纯地以标准生成自由能为基础, 如果只判断  $\Delta G^0 < 0$ , 仍可能  $\Delta G > 0$ , 反应同样不能正向进行。当以 (3-2) 式判断  $\Delta G < 0$  时, 这与以往判断一个反应能否进行只判断  $\Delta G^0 < 0$  相比要进一步。图 3-2 是 Mo-Si-C-W 体系中  $\Delta G$  随温度变化曲线, 即考虑体系中各元素之间的相互影响 (即考虑活度的因素)。从图中可以看出,  $\Delta G$  的值也都小于零, 说明 (3-9) ~ (3-18) 式都能正向进行, 并均为不可逆反应。与图 3-1 相比, 反应方程的  $\Delta G$  值一般都大于  $\Delta G^0$  值, 变化

曲线趋势相似，仅个别的不一样，比较图 3-1、3-2 则可以发现差别，在这就不累赘地叙述了。

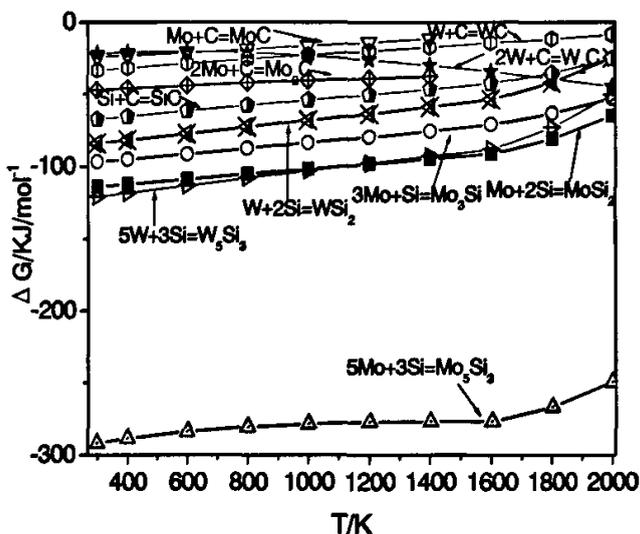


图 3-2 Mo-Si-C-W 体系中二元化合物反应自由能随温度变化曲线  
Fig.3-2 The  $\Delta G$  of two phase reactions with temperature in Mo-Si-C-W systems

### 3.3.2 Mo-Si-C-W 四元体系计算

因本文主要研究原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料体系，将 Mo、Si、C、W 四种粉末混合在一起，在 1823K 合成，在 1923K 烧结，因此分析 Mo-Si-C-W 体系在 1800K 温度下的热力学性质。并作以下假设：（1）、假设 Mo-Si-C-W 体系在 1800K 温度是以上十种二元化合物的方式存在，以及剩余的 Mo、Si、C、W 粉末，而不是单以 Mo、Si、C、W 四种粉末存在。因从图 3-2 中可以看出，在 1800K 温度下可能存在  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{Mo}_2\text{C}$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{W}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{SiC}$  十种二元化合物。（2）、假设  $\text{MoSi}_2$  为基体， $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  则为增强体；（3）、以三元体系代替四元体系活度的计算，比如  $8\text{WSi}_2 + 7\text{WC} \rightarrow 7\text{SiC} + 3\text{W}_5\text{Si}_3$  此方程的反应，当考虑各元素的活度时，则以 Si-W-C 体系为考虑，从而忽略 Mo 的影响。作以上三种假设后按照 3.2 的两种模型进行计算 Mo-Si-C-W 体系的热力学性质。

方程式 (a) ~ (i)，属于一个元素与增强体发生置换反应，只有一种化合物生成如 (3-6)，这类反应中假设基体元素 A 以外的其他物质的活度为 1（单位

活度), 比如: 反应方程 (a) 的自由能  $\Delta G$  的计算表达式为:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{a_{Mo}} \quad (3-19)$$



根据热力学数据 Barin<sup>[94]</sup>计算出方程式 (a) ~ (i) 的  $\Delta G^0$ 、 $\Delta G$  列于下  $\Delta G_a \sim \Delta G_i$ 。通过以上的计算可知, 除了  $\Delta G_a$ 、 $\Delta G_f$  大于零以外, 其他  $\Delta G$  都小于零, 说明, 除了式 (a) 和 (f) 不可以正向进行, 其他反应都可以正向反应, 并都是不可逆反应。式 (a) 和 (f) 不可反应, 是因为在 1800K 温度下, MoC 比  $Mo_2C$  要稳定, WC 比  $W_2C$  稳定 (如图 3-2), 这与第 2 章 2.2 节关于 Mo-C、W-C 活度系数计算的结果相符合。由此可以推测, 在 1800K 温度下, 经过反应方程 (a) ~ (f) 之后, 如果反应物质的配比刚好符合反应方程的要求, 给定足够的反应时间, 则最终的稳定物为 SiC、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ 。

$$\Delta G_a^0 = -2.683 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_a = 5.914 \text{ KJ/mol};$$

$$\Delta G_b^0 = -70.369 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_b = -62.732 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_c^0 = -67.686 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_c = -60.064 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_d^0 = -136.418 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_d = -115.675 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_e^0 = -198.896 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_e = -184.222 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f^0 = -5.097 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f = 5.886 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_g^0 = -189.149 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_g = -172.362 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_h^0 = -21.958 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_h = -14.357 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_i^0 = -16.861 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_i = -9.387 \text{ KJ/mol}$$

方程式 (j) ~ (q), 则属于一个元素与增强体发生反应, 有两种化合物生

成, 反应式如 (3-8a)、(3-8b), 这类反应中假设元素 A、B 以外的其他物质的活度为 1 (单位活度)。比如反应方程 (j) 的自由能  $\Delta G$  的计算表达式为:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{a_c} \quad (3-20)$$



根据热力学数据 Barin<sup>[94]</sup> 计算出方程式 (j) ~ (q) 的  $\Delta G^0$ 、 $\Delta G$  列于下  $\Delta G_j \sim \Delta G_q$ 。通过计算可知, 除了  $\Delta G_k$ 、 $\Delta G_m$  大于零以外, 其他  $\Delta G$  都小于零, 说明, 除了式 (k) 和 (m) 不可以正向进行, 其他反应都可以正向反应, 并都是不可逆反应。式 (k) 和 (m) 不可反应, 是因为在 1800K 温度下,  $Mo_5Si_3$  比  $MoSi_2$ 、 $SiC$  要稳定,  $MoSi_2$  比  $SiC$  稳定 (如图 3-2), 这也与第 2 章 2.3 节中二元化合物的活度系数计算的比较相符合。由此可以推测, 在 1800K 温度下, 经过反应方程 (j) ~ (q) 之后, 存在的稳定物为  $SiC$ 、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $MoC$ 、 $WC$ 。但是, 经过反应方程式 (a) ~ (i) 后,  $MoC$ 、 $WC$  最终转变为  $SiC$ 。所以最终的稳定产物为  $SiC$ 、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$  这三种化合物。

以上是通过公式 (3-2) 计算出 Mo-Si-C-W 体系中, 在 1800K 温度下可能发生的反应方程 (a) ~ (q) 的自由能。利用自由能的变化作为 Mo-Si-C-W 体系热力学的判据, 通过计算和分析最终可以推测, 在 1800K 温度下, 如果物质的配比刚好符合反应方程的配比, 足够的反应时间, 则最终的稳定物为  $SiC$ 、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$  三种化合物。

|  |  |
|--|--|
| $\Delta G_j^0 = -106.649 \text{ KJ/mol}$ | $\Delta G_j = -72.802 \text{ KJ/mol};$ |
| $\Delta G_k^0 = 466.393 \text{ KJ/mol}$  | $\Delta G_k = 501.063 \text{ KJ/mol}$  |
| $\Delta G_l^0 = -28.745 \text{ KJ/mol}$  | $\Delta G_l = -3.391 \text{ KJ/mol}$   |
| $\Delta G_m^0 = -31.84 \text{ KJ/mol}$   | $\Delta G_m = 56.005 \text{ KJ/mol}$   |
| $\Delta G_n^0 = -162.183 \text{ KJ/mol}$ | $\Delta G_n = -154.709 \text{ KJ/mol}$ |
| $\Delta G_o^0 = -285.482 \text{ KJ/mol}$ | $\Delta G_o = -277.844 \text{ KJ/mol}$ |
| $\Delta G_p^0 = -67.564 \text{ KJ/mol}$  | $\Delta G_p = -60.090 \text{ KJ/mol}$  |
| $\Delta G_q^0 = -106.215 \text{ KJ/mol}$ | $\Delta G_q = -98.577 \text{ KJ/mol}$  |

为了进一步证实以上的推测，以下将分别查找 Si-C、Si-W、Si-Mo、C-W、C-Mo 五个二元相图。从这系列的相图中可得知两两元素之间可能的反应产物，以及产物中可能存在的最终最稳定的产物。从图 1-1 的 Mo-Si 相图中可以看出，常温到约为 2000K 的温度范围内，对于不同的配比 Si，可得到  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$ 、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  三种化合物，因本文是以  $\text{MoSi}_2$  作为基体，所以 Mo 和 Si 是按  $\text{MoSi}_2$  为最终物质作为配比，所以最终会得到  $\text{MoSi}_2$  产物。虽然没有找到 W-Si 相图，但 Mo 与 W 的性质相似，从 Mo-W 相图（如图 3-3），Mo 与 W 无限固溶，从而也可以推测 W、Si 最终产物为  $\text{WSi}_2$ 。从图 3-4 和表 3-1 的 C-Mo 相图中，C 和 Mo 在 1493K 温度下，开始反应生成  $\text{MoC}$ ，并没有  $\text{Mo}_2\text{C}$  的存在，在 1800K 温度下为  $\beta'$  过渡相以及 C 和 W 单质。张来启等<sup>[15]</sup>原位合成  $\text{MoSi}_2$ -SiC 复合材料中，在 1433K 的烧结温度下检测到  $\text{Mo}_2\text{C}$  得存在，在 1723K 的烧结温度下保温 1 小时后的衍射峰中，主要  $\text{MoSi}_2$ 、SiC 为主相，以及少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  相，并没有  $\text{Mo}_2\text{C}$  相，说明方程 (b)、(c) 已经完全反应， $\text{MoC}$  和  $\text{Mo}_2\text{C}$  已经完全转换成 SiC。从图 3-5 和表 3-2 的 C-W 相图可以看出，C 和 W 之间很难生成  $\text{WC}$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ ，在高温下存在几种不稳定的过渡相。因此，Mo-Si-C-W 体系在 1800K 温度下，C 和 W 更难有化合物生成，即是有也会最终转化成 SiC。从图 3-6 和表 3-3 的 C-Si 相图可以看出，在此温度下，主要是 SiC 相。综合以上的相图分析，也可以判断

Mo-Si-C-W 体系在 1800K 温度下的最终稳定产物也为 SiC、WSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub> 这三种化合物。说明本文通过自由能计算出的结论可行。

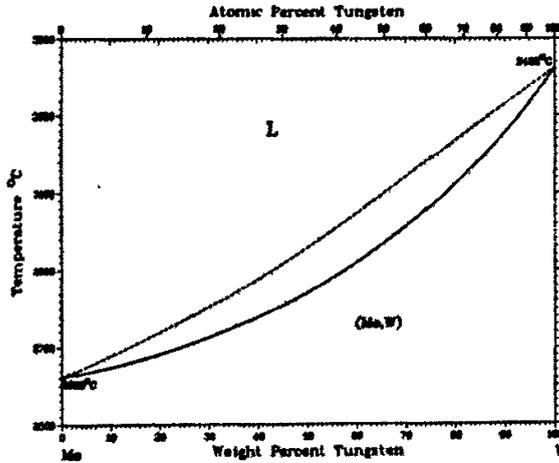


图 3-3 W-Mo 二元系相图<sup>[95]</sup>  
Fig.3-3 Binary phase diagram of W-Mo systems

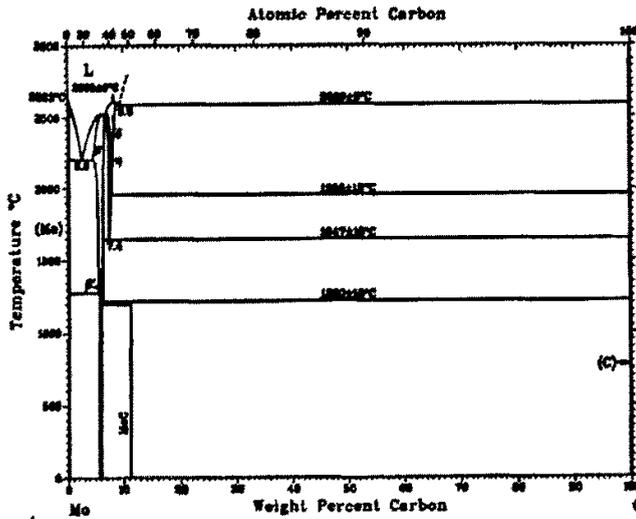


图 3-4 C-Mo 二元相图<sup>[96]</sup>  
Fig.3-4 Binary phase diagram of C-Mo systems

表 3-1 图 3-4 中各符号所表示的意义<sup>[96]</sup>  
Table3-1 the means of all signs in Fig.3-4

| Phase     | Composition, wt% C | Pearson symbol | Space group                    |
|-----------|--------------------|----------------|--------------------------------|
| (Mo)      | 0 to 0.14          | <i>cI2</i>     | <i>Im<math>\bar{3}m</math></i> |
| $\beta$   | 4.4 to 6.6         | <i>hP3</i>     | <i>P6<math>_3</math>/mmc</i>   |
| $\beta'$  | ~5.7               | <i>oP12</i>    | <i>Pbcn</i>                    |
| $\beta''$ | ~5.9               | ...            | ...                            |
| $\eta$    | 6.8 to 7.7         | <i>hP8</i>     | <i>P6<math>_3</math>/mmc</i>   |
| $\delta$  | 6.8 to 8.6         | <i>oF8</i>     | <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i> |
| MoC       | 11                 | <i>hP2</i>     | <i>P6m2</i>                    |
| (C)       | 100                | <i>hP4</i>     | <i>P6<math>_3</math>/mmc</i>   |

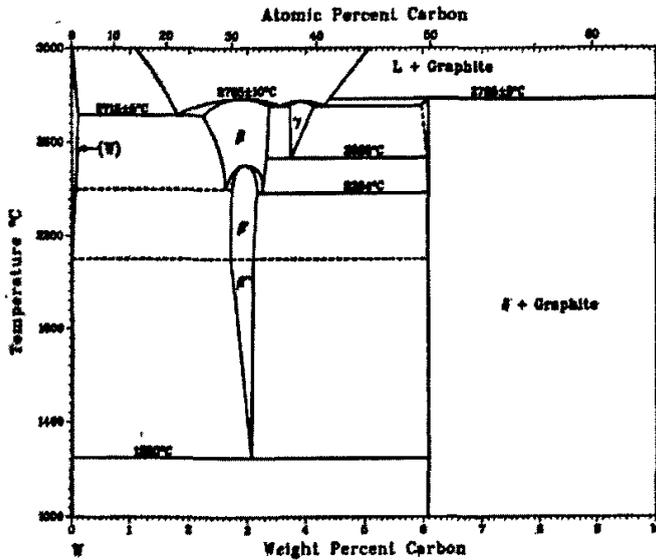


图 3-5 C-W 二元系相图<sup>[97]</sup>  
Fig.3-5 Binary phase diagram of C-W systems

表 3-2 图 3-5 中各符号所表示的意义<sup>[97]</sup>  
Table3-2 the means of all signs in Fig.3-5

| Phase     | Composition, wt% C | Pearson symbol | Space group                    |
|-----------|--------------------|----------------|--------------------------------|
| (W)       | 0                  | <i>cI2</i>     | <i>Im<math>\bar{3}m</math></i> |
| $\beta$   | -2.2 to 3.3        | ...            | ...                            |
| $\beta'$  | -2.7 to 3.1        | <i>hP3</i>     | <i>P6<math>_3</math>/mmc</i>   |
| $\beta''$ | -2.7 to 3.05       | <i>hP3</i>     | <i>P<math>\bar{3}m1</math></i> |
| $\gamma$  | -3.7 to 4.1        | <i>cF8</i>     | <i>Fm<math>\bar{3}m</math></i> |
| $\delta$  | 6.1                | <i>hP2</i>     | <i>P6m2</i>                    |

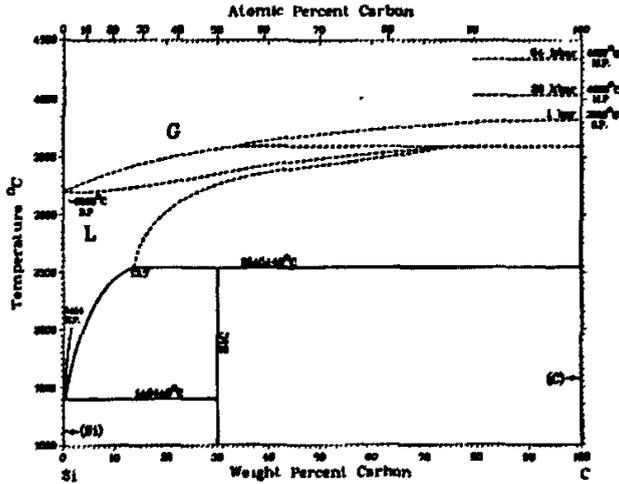


图 3-6 C-Si 二元系相图<sup>[96]</sup>  
Fig.3-6 Binary phase diagram of C-Si systems

表 3-3 图 3-6 中各符号所表示的意义<sup>[96]</sup>  
Table3-3 the means of all signs in Fig.3-6

| Phase              | Composition, wt% C | Pearson symbol | Space group               |
|--------------------|--------------------|----------------|---------------------------|
| (Si)               | 0                  | <i>cF8</i>     | <i>Fd3m</i>               |
| SiC or $\beta$ SiC | 30                 | <i>cF8</i>     | <i>F43m</i>               |
| (C)                | 100                | <i>hP4</i>     | <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> |
| Metastable         |                    |                |                           |
| $\alpha$ SiC(a)    | 30                 | (b)            | ...                       |
| Amorphous          | 22 to 40           | ...            | ...                       |
| High pressure      |                    |                |                           |
| SiC II             | ...                | <i>hR4</i>     | <i>I4<sub>1</sub>/amd</i> |

(a) Other SiC polytypes have been reported. (b) Hexagonal

总之，在 1800K 的温度下 Mo-Si-C-W 四元体系，利用自由能  $\Delta G$  的计算作为热力学性质的判据，并结合相图分析。结果表明：在 1800K 的温度下 Mo-Si-C-W 四元体系的热力学性质表明，只要 SiC、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$  按照一定的配比合成，其最终产物稳定产物为 SiC、 $WSi_2$ 、 $MoSi_2$ ，这就为原位合成  $SiC_p$ - $WSi_2$ / $MoSi_2$  复合材料提供了热力学理论依据。

### 3.4 本章小结

根据标准自由能生成模型和热力学计算模型，以及活度系数的计算，计算出

了 Mo-Si-C-W 四元体系的标准反应自由生成能和反应自由生成能随温度的变化曲线, 分析了自由能随温度变化的规律, 并比较了两种算法的不同之处。

由二元系和三元系计算出 Mo-Si-C-W 四元体系的活度系数和活度, 从而计算出了 Mo-Si-C-W 四元体系在 1800K 温度下, 反应方程的  $\Delta G^0$  和  $\Delta G$  的值, 并结合相图分析, 判断各反应是否能进行正向反应以及最后的稳定产物。结果表明, 原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料在 1800K 下能够得到  $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  三种稳定产物, 得到  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料, 达到原位合成的效果。

## 第4章 原位合成 MoSi<sub>2</sub>复合材料的组织与性能

原位合成即热压（或加压烧结）工艺是集粉末的成形和烧结一体，它不仅可以降低成形压力和缩短烧结时间，同时可以制得密度极高和晶粒极细的材料。对于超细粉末特别是难熔金属及其化合物粉末的成形和烧结一般采用热压工艺来完成<sup>[99]</sup>。

本文主要对球磨后的 MoSi<sub>2</sub>及其复合材料粉末热压烧结体的制备工艺过程，以及制备后试样的显微组织结构分析，采用 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪对原粉进行物相分析，利用 Olympus PM-T3 型光学显微镜对材料的金相组织和 JSM-6360 型扫描电镜对断口形貌进行了观察分析和能谱分析，并分析讨论了其室温断裂强度和韧性的机理。

### 4.1 试验方法

#### 4.1.1 原材料

本试验根据原位复合原理，采用钼粉、硅粉、钨粉和碳粉作为生产原料，其中钼粉由河南省嵩山高温材料厂提供，粒度小于 3.5 $\mu\text{m}$ ，所用市售化学纯硅粉的粒度小于 147 $\mu\text{m}$ 、碳粉的粒度小于 30 $\mu\text{m}$ ，钨粉的粒度小于 3 $\mu\text{m}$ ，上述四种原料粉末的纯度均大于 99.9%。

#### 4.1.2 原粉制备工艺流程及其参数

实验根据不同碳化硅和二硅化钨的体积百分比拟定了五种配比，然后换算出钼粉、硅粉、钨粉和碳粉四种粉末的质量百分比，并根据质量百分比配料。试样编号及其配比如表 4-1。将配得的料装入球磨罐中并加入无水乙醇（纯度>99.7%）后，放入 QM—ISP 行星式球磨机中采用  $\Phi 10\text{mm}$  的玛瑙球进行湿法混料。球料比为 3:1，转速为 300 转/min，湿混时间为 12 小时。最后将其取出后在干燥箱中烘干后即完成原粉的制备。作为对比用材，在同样的条件下制备二硅化钼原粉。

以往的研究结果显示：在原粉的制备过程中，球磨参数如：转速、球料比、以及混料时间对原粉的组织特征均匀性有一定的影响<sup>[100,101]</sup>。因此，在原粉的制备过程中，控制好球磨参数是试样原粉制备的关键。

表 4-1 试样的化学成分  
Table 4-1 composition of samples

| No. | SiC/vol% | WSi <sub>2</sub> /vol% | Mo/at% | Si/at% | W/at% | C/at% |
|-----|----------|------------------------|--------|--------|-------|-------|
| A1  | 20       | 10                     | 38.27  | 46.38  | 12.11 | 3.24  |
| A2  | 20       | 20                     | 36.24  | 37.56  | 23.1  | 3.10  |
| A3  | 20       | 30                     | 34.26  | 29.95  | 32.86 | 2.93  |
| A4  | 30       | 10                     | 40.23  | 41.89  | 12.76 | 5.12  |
| A5  | 40       | 10                     | 42.42  | 36.88  | 13.48 | 7.22  |
| A6  | 0        | 0                      | 63.16  | 36.84  | 0     | 0     |

上述工艺路线及其参数如图 4-1 所示。

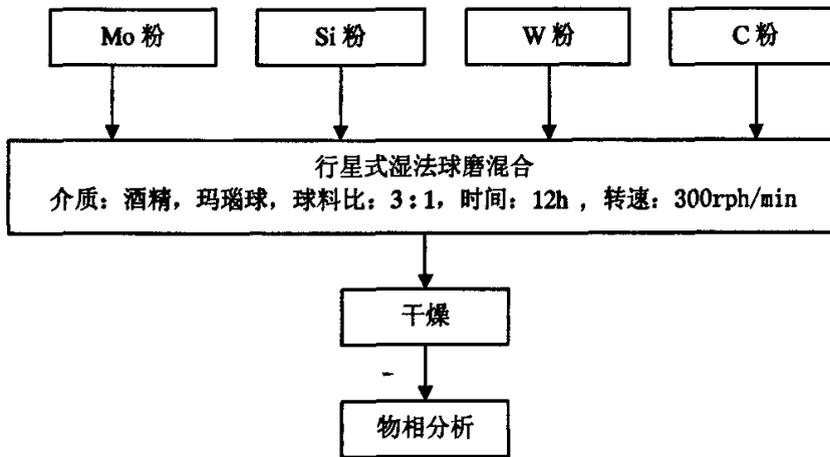


图 4-1 原粉制备工艺路线及其参数  
Fig. 4-1 The technical plan and parameters of raw materials

### 4.1.3 原粉的测试

对按照上述工艺路线制备的粉体进行检测, 结果表明所制原粉混合均匀, 同时采用 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪对原粉进行物相分析, 其中试样 A6、A2 的 XRD 图谱如图 4-2 和图 4-3 所示。

从图 4-2, 本试验制得的纯 MoSi<sub>2</sub> (试样 A6) 试样的原粉物相为单质钼和单质硅, 由图 4-3 可以看出, 试样 A2 的原粉物相为单质钼、单质硅、单质钨和单质碳。其中图 4-3 只见很少量的单质碳, 主要是因为原料中的碳主要是以非晶碳存在。可见两组试样的原粉在上述混料过程中几乎都没有发生化学反应。其它组

分复合材料试样的原粉在进行物相分析后也同样表明, 混料后的原粉中除单质相钼、硅、碳和钨, 没有其它化学成分出现。从而, 确保了本课题在进行粉体制备时所采用的工艺参数能够确保混料工艺后所制备的纯  $\text{MoSi}_2$  (试样 A6) 的原粉成分为单质钼和单质硅, 各组分的  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料试样的原粉成分为单质相的钼、硅、碳和钨粉。

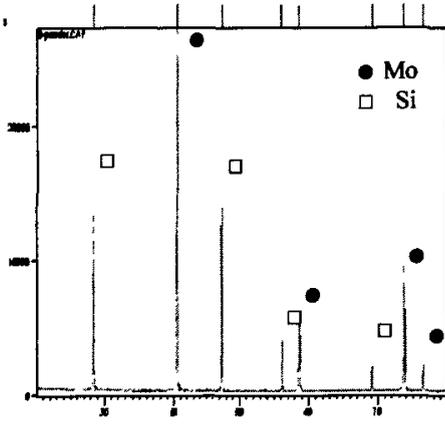


图 4-2 试样 A6 的 X 射线衍射图谱  
Fig.4-2 XRD spectrum of the sample A6 raw

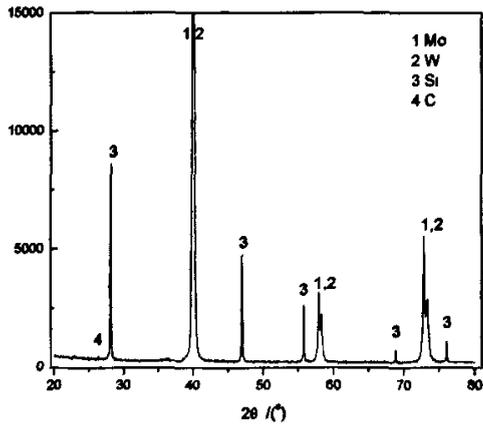


图 4-3 试样 A2 的 X 射线衍射图谱

Fig.4-3 XRD spectrum of the sample A2 raw materials

#### 4.1.4 $\text{MoSi}_2$ 及 $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$ 复合材料试样的制备

按照上述工艺配置, 将干燥后的粉末放入 MLP-18C 型微机程序控制气氛保护高温热压炉中, 以氩气作为保护性气体, 在  $1550^\circ\text{C}$  下保温 40min 后开始缓慢加压并升温至  $1650^\circ\text{C}$ , 最终压力为 25MPa, 并在  $1650^\circ\text{C}$  时保温保压 1 小时, 最后炉冷到室温, 最终制备成  $\phi 60 \times 5\text{mm}$  的试样。

作为对比用材, 在同样的条件下制备纯  $\text{MoSi}_2$  试样 (编号为 A6)。按照上述工艺热压后试样的成分及编号如表 4-2 所示。

表 4-2 复合材料中  $\text{SiC}$  和  $\text{WSi}_2$  的设计含量 (体积百分数)  
Table 4-2 Designed  $\text{SiC}$  and  $\text{WSi}_2$  content in composites (vol%)

| No | $\text{SiC}/\text{vol}\%$ | $\text{WSi}_2/\text{vol}\%$ | No | $\text{SiC}/\text{vol}\%$ | $\text{WSi}_2/\text{vol}\%$ |
|----|---------------------------|-----------------------------|----|---------------------------|-----------------------------|
| A1 | 20                        | 10                          | A4 | 30                        | 10                          |
| A2 | 20                        | 20                          | A5 | 40                        | 10                          |
| A3 | 20                        | 30                          | A6 | 0                         | 0                           |

## 4.2 显微组织分析及结构

### 4.2.1 显微组织分析

对于采用上述工艺原位合成  $\text{MoSi}_2$  及其复合材料, 分别利用 Panalytical X'Pert Pro X 射线衍射仪测定材料的相结构, 利用 Olympus PM-T3 型光学显微镜对材料的金相组织和 JSM-6360 型扫描电镜观察断口形貌以及能谱分析。

### 4.2.2 材料的显微组织及相结构

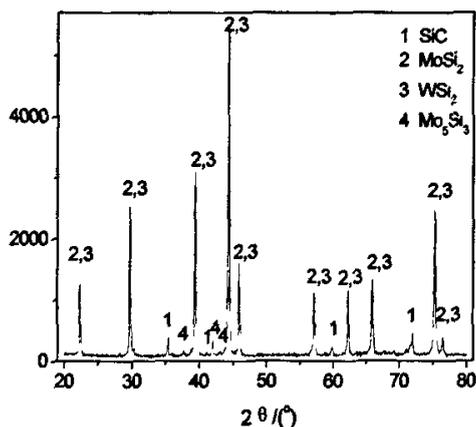


图 4-4 试样 A2 的 X 射线衍射图谱  
Fig.4-4 XRD pattern of the sample A2

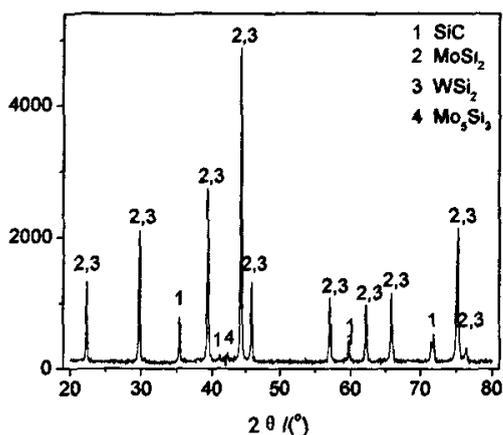


图 4-5 试样 A5 的 X 射线衍射图谱  
Fig.4-5 XRD pattern of the sample A5

X 射线衍射分析结果说明, 原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的纤维组织结构基本相同, 主要为  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$ , 这就证实了第 3 章以自由能为判据推测原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的稳定产物为  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$  的结论。图 4-4 和图 4-5 则以试样 A2 和试样 A5 来举例说明。从表 4-2 中找到, 原料 A2 中  $\text{SiC}$  和  $\text{WSi}_2$  的体积百分含量都是 20%; 原料 A5 中  $\text{SiC}$  的百分含量是 40%,  $\text{WSi}_2$  的百分含量是 10%。结合图 4-4、4-5 可以看出, 试样 A2、A5 的主要相均为  $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$ , 同时  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{WSi}_2$  相互固溶。除了这三种主要相外, 还有少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  相, 其中试样 A5 中的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  要试样 A2 中的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  要少, 因为  $\text{SiC}$  的生成能抑制了  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  相出现。同样文献<sup>[102]</sup>也指出了这一点。而纯  $\text{MoSi}_2$  (试样 A6) 主要是  $\text{MoSi}_2$ , 以及少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 。

图 4-6 比较了纯  $\text{MoSi}_2$  和 20vol% $\text{SiC}$ 20vol% $\text{WSi}_2$  (试样 A2)、20vol% $\text{SiC}$ 30vol% $\text{WSi}_2$  (试样 A3) 和 40vol% $\text{SiC}$ 10vol% $\text{WSi}_2$  (试样 A5) 复合材料的金相组织的区别。从图 4-6 (a) 可以看出, 纯  $\text{MoSi}_2$  试样晶粒粗大, 有明显

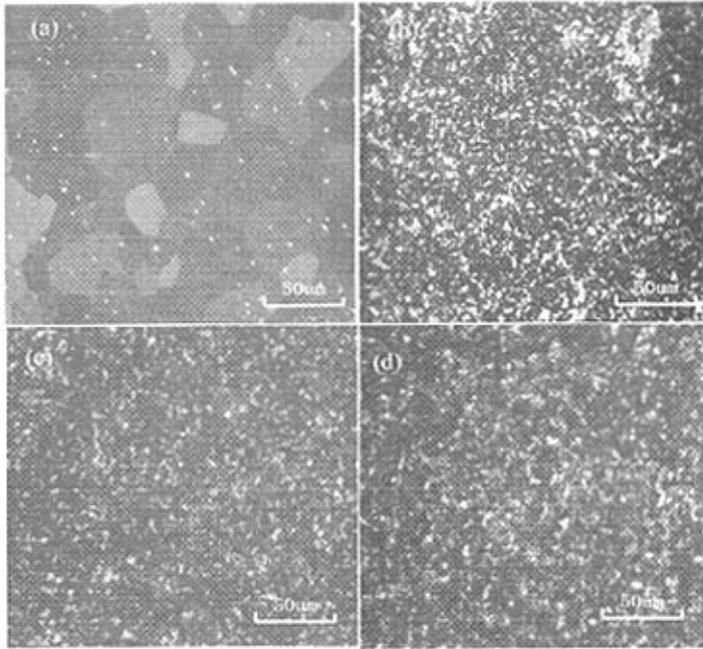


图 4-6 纯  $\text{MoSi}_2$  及其复合材料试样 A2 (a)、A3(b)和 A5(c)的金相照片  
Fig.4-6 Metallograph of pure  $\text{MoSi}_2$  and the composite of the sample A2,A3 and A5

的  $\text{SiO}_2$  玻璃相的“黑十字效应”，一些分布在晶界，一些分布在晶内。图 4-6 (b)、(c)、(d) 显示出原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的晶粒细小，比纯  $\text{MoSi}_2$  要细小的多，很难发现“黑十字效应”，说明  $\text{SiO}_2$  玻璃相大大减少。对试样 A2 的抛光表面和端口形貌进行 SEM 扫描观察（如图 4-7）。从图 4-7 中可以看出，试样 A2 有较小的空洞，较少的表面缺陷，及较高的致密性。试样的表面观察显示，复合材料主要由三种相组成（如图 4-7a）：大量的灰色相、少量浅灰色相以及围绕着这二种相和其内部的黑色相，黑色相的分布从图 4-7 (b) 的断口形态中看得更加清楚，一部分分布在灰色和浅灰色晶间内，一部分分布在灰色和浅灰色相晶界上。图 4-8 (a) 是对 A3 试样的 EDS 分析，结果显示：黑色相主要成分为 Si 和 C，也检测到少量 Mo 和 O（图 4-8a 曲线 1），因而可以推测黑色相可能为  $\text{SiC}$ 。灰色相和浅灰色相所含元素主要 Mo、Si、W 和少量 C，从  $(\text{Mo}+\text{W})$  与 Si 的比值来看，浅灰色相接近于  $(\text{Mo},\text{W})_5\text{Si}_3$ （图 4-8a 曲线 2），而大量的灰色相的成分接近于  $(\text{Mo},\text{W})\text{Si}_2$ （图 4-8a 曲线 3），检测到的少量 C 与其内部含有  $\text{SiC}$  有关。图 4-8b 为该试样的 XRD 图谱，显示了其主要物相为  $\text{MoSi}_2+\text{WSi}_2$ （也可写为  $(\text{Mo},\text{W})\text{Si}_2$ ），还存在一些  $\text{SiC}$  和  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  相。不难理解，W 与 Mo 的原子性质相近，W 与 Mo 可以相互无限固溶（如 W-Mo 相图）。并  $\text{WSi}_2$  与  $\text{MoSi}_2$

具有晶体结构相同，电阵常数也几乎相等，是为数不多的合金化元素之一<sup>[12]</sup>。

但是对于 20vol%SiC10vol%WSi<sub>2</sub> (试样 A1) 和 30vol%SiC10vol%WSi<sub>2</sub> (试样 A4) 虽然晶粒也比纯 MoSi<sub>2</sub> 要细小的多，但仍发现一定的“黑十字效应”，用 SEM 对抛光试样进行观察 (图 4-9)，发现两种复合材料都发生偏析现象，并且有较多的孔洞，所以两种试样的致密度没有纯 MoSi<sub>2</sub> 高，从表 4-3 也反应出来了，甚至试样 A1 的致密度都没有纯 MoSi<sub>2</sub> 试样高，因此推测两种试样的力学性能也不够理想。

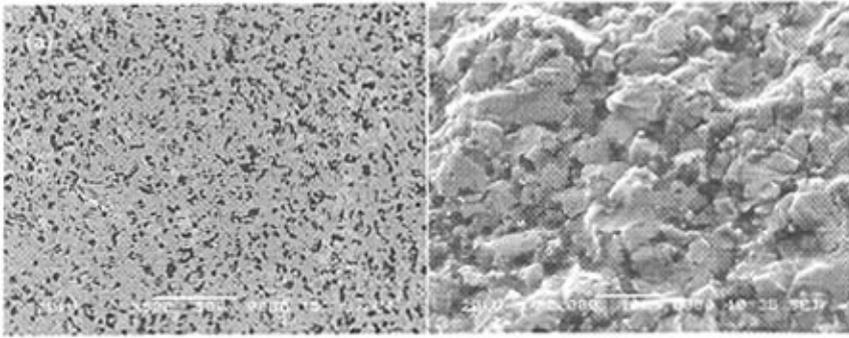


图 4-7 试样 A2 抛光表面的 SEM 照片(a)和断口形态(b)  
Fig.4-7 SEM micrograph and fracture surface of the sample A2

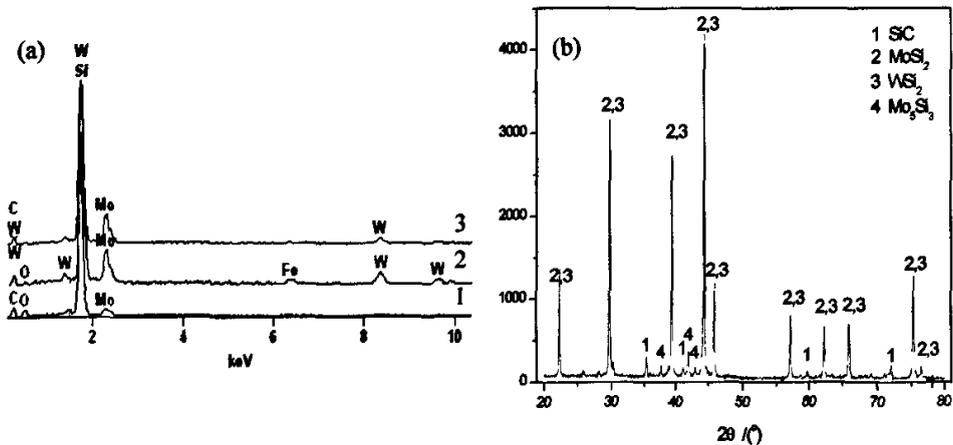


图 4-8 试样 A3 的能谱分析(a)及 X 射线衍射分析图(b)  
Fig.4-8 Surface energy spectrum analysis and XRD pattern of the sample A3

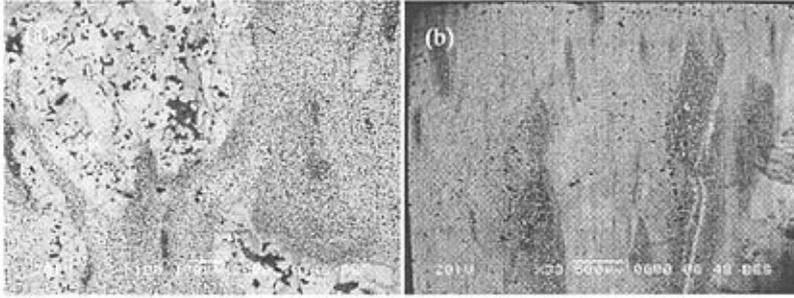


图 4-9 室温抛光试样 A1 (a)、A4 (b) 的表面 SEM 照片  
Fig.4-9 Room temperature SEM fracture surface of the sample A1 and A4

一般来说,原料中都存在 O 元素或其他杂质元素是不可避免的,因此,在 MoSi<sub>2</sub> 的合成中, Si 与 O 会生成少量的 SiO<sub>2</sub> 玻璃相(由于试样中的 SiO<sub>2</sub> 玻璃相为非晶结构且含量较少,所以 X 射线衍射谱中没有明显波峰出现)。复合材料当有 SiC 的生成时会抑制了 SiO<sub>2</sub> 相出现,这是因为,原粉中含有 C 时,除了与 Si 直接形成 SiC 外,还发生如下反应<sup>[71]</sup>:



对于原位合成纯 MoSi<sub>2</sub> 的过程中,由于少量的 SiO<sub>2</sub> 玻璃相生成,使之与 Mo 反应的 Si 量减少,从而出现 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相。而对于原位合成合成 SiC<sub>p</sub>-WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料过程,由于发生了(4-1)式反应,从而减少了 Si 与 O<sub>2</sub> 的反应,因此,增加了 Mo 与 Si 的反应量,这样有利于,合成那个按照原配比进行,最终相以 MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub> 和 SiC 为主,同时抑制了 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 生成的数量。从 X 射线衍射分析其他试样也符合以上分析。

## 4.3 物理性能的测试

### 4.3.1 致密度的测试

根据排水法测定材料的致密度。其中,致密度的测试方法如下:

对于陶瓷材料以及复合材料致密度的测量通常采用排水法。经烧制的陶瓷以及复合材料中的气孔分为两种,浸渍时能被液体填充的气孔或和大气相通的气孔为开口气孔,浸渍时不能被液体填充的气孔以及不和大气相通的气孔为闭口气孔。经烧制的陶瓷以及复合材料中所有开口气孔的体积与其总体积之比值称为显气孔率或开口气孔率,而所有闭口气孔的体积与其总体积之比值称为闭口气孔

率；所有开口气孔与闭口气孔的体积与其总体积之比值称为真气孔率；通过称量陶瓷材料在空气中和水中以及自水中取出后的重量，可以很方便地测量其密度  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 和气孔率  $\theta$  (%) [103]。由 Archimedes 计算公式为如下所示：

$$\rho = W_0 / V_0 = W_0 \cdot \rho_H / (W_2 - W_1) \quad (4-2)$$

$$P = (W_2 - W_0) / (W_2 - W_1) \text{ 或 } P = (\rho_0 - \rho) / \rho_0 \quad (4-3)$$

式中： $W_0$ 、 $V_0$ ：分别为干燥样品在空气中的质量 (g) 和表观体积 ( $\text{cm}^3$ )

$W_2$ ：为试样经充分吸水后在空气的质量；

$W_1$ ：为试样经充分吸水后在水中的表观质量；

$\rho_H$ ：为介质密度（通常蒸馏水，密度取  $1000\text{K}/\text{m}^3$ ）， $P$  为气孔率， $\rho$  为体积密度。

为了使试样充分吸水，将其放入蒸馏水中煮沸 2~3 个小时，在测其干燥时将其放入干燥箱 5 个时后冷却到实温再测量。

理论密度的计算分式如下：

$$\rho_0 \sum_I^N I\% \rho_I \quad (4-4)$$

式中： $I\%$  — 试样中各组分的体积百分比；

$\rho_I$  — 试样中相应组分  $I$  的理论密度， $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

本研究中， $\text{MoSi}_2$  理论密度取  $6.24\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\text{SiC}$  取  $3.23\text{g}/\text{cm}^3$ ， $\text{WSi}_2$  取  $9.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。其计算 A1、A2、A3、A4、A5 和 A6 样品的理论密度和致密度的结果如表 4-3。

表 4-3 复合材料及纯  $\text{MoSi}_2$  的理论密度和致密度  
Table. 4-3 The theory and relative density of composites and  $\text{MoSi}_2$

| No | Theory Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}$ | Relative Density/% |
|----|---|--------------------|
| A1 | 5.95  | 89.7               |
| A2 | 6.27  | 97.5               |
| A3 | 6.78  | 96.8               |
| A4 | 5.65  | 92.6               |
| A5 | 5.44  | 97.7               |
| A6 | 6.24  | 91.3               |

### 4.3.2 维氏硬度的测试

硬度是衡量材料抗屈服能力的一种量度，也是衡量位错运动难易的一种尺度。本试验采用维氏硬度试验测试了复合材料的硬度。

该试验按国家标准 GB4340-84 金属维氏硬度试验法进行。将所制试样用钼丝线切割法切成是  $15\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  弯曲试样，经  $28\mu\text{m}$  的金刚石研磨膏研磨并抛光后，在 HBv-30A 型维氏硬度计上以  $20(\text{Kgf})$  载荷加载，保载时间  $15\text{s}$ ，压痕间距大于  $2\text{mm}$ ，每个试样压制 5 个压痕，并测其压痕特征参数，求得 Vickers 硬度 (HV)。

其中维氏硬度值的计算公式<sup>[104]</sup>为：

$$H = 2 \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right) \cdot \frac{P}{(2a)^2} = 1.854 \cdot \frac{P}{(2a)^2} \quad (4-5)$$

### 4.3.3 抗弯强度和断裂韧性的测试

陶瓷类材料由于脆性大，弯曲试验是评定陶瓷材料强度和韧性的主要试验方法<sup>[83]</sup>。本试验根据国标 GB6569-86 规定，采用三点弯曲试验方法对所制备材料的室温抗弯强度和断裂韧性进行测试。

将试样的原坯在电火花钼丝线切割机上切成  $40\text{mm} \times 4\text{mm} \times 3\text{mm}$  抗弯强度试样以及  $40\text{mm} \times 5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  (中间开槽深度  $2.5\text{mm}$ ) 单边切口 (SENB 梁) 的断裂弯曲试样，如图 4-10 所示。把上述试样经粗、细砂纸磨光及金刚石研磨膏抛光至镜面后，以跨距  $30\text{mm}$ 、压头下压速率  $0.2\text{mm/s}$  在 instron1195 电子拉伸试验机上进行三点弯曲试验，分别测试材料的室温抗弯强度和断裂韧性。

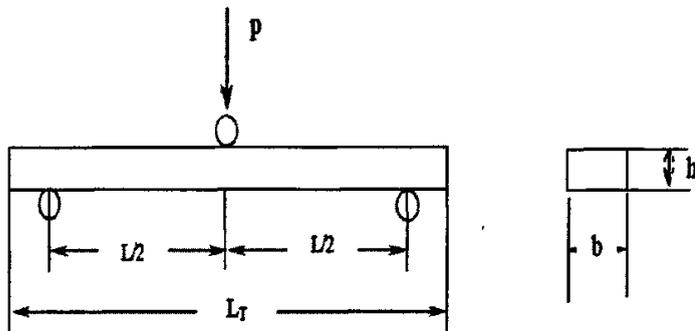


图 4-10 三点弯曲试样测试示意图

Fig.4-10 The diagrammatic sketch of three-point bending of the sample

抗弯强度的计算公式:

$$\sigma_{bb} = \frac{3P \cdot a}{2bh} \quad (4-6)$$

式中:  $P$ —载荷 N;

$a$ —支点到载荷的间距 mm;

$b$ 、 $h$ —支点到载荷的间距 mm。

断裂韧性的计算公式:

$$K_{IC} = \frac{P_Q S}{BW^{3/2}} \cdot f(a/W) \quad (4-7)$$

式中:  $f(a/W) = 2.9(a/W)^{0.5} - 4.6(a/W)^{1.5} + 21.8(a/W)^{2.5} - 37.6(a/W)^{3.5} + 38.7(a/W)^{4.5}$

$f(a/W)$ —形状因子;

$P_Q$ —破坏最大载荷 N;

$S$ —跨距 mm;

$B$ —试样厚度 mm;

$W$ —试样宽度 mm;

## 4.4 实验结果与讨论分析

### 4.4.1 实验结果

表 4-4 是原位合成的纯  $\text{MoSi}_2$  试样及  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料试样的维氏硬度、实温抗弯强度以及实温断裂韧性的结果列表。

#### 4.4.1.1 维氏硬度

按照上述方法测定的纯  $\text{MoSi}_2$  及  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料维氏硬度值如表 4-4 所示,表中每个数据均为 5 个点试样的平均值。从表 4-4 可以看出,纯的  $\text{MoSi}_2$  的维氏硬度值仅为 8.6Gpa,而对于  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料都有很大的提高,明显高于纯  $\text{MoSi}_2$  (试样 A6),其复合材料中试样 A1 (20vol%SiC10vol% $\text{WSi}_2$ ) 的维氏硬度值最低为 14.6Gpa,相对于纯  $\text{MoSi}_2$  维氏硬度提高了约 70%。试样 A2、A3、A4 和 A5 相差不大,都约为纯  $\text{MoSi}_2$  的 2 倍。

在  $\text{MoSi}_2$  基体复合材料中,其中 (20% $\text{ZrO}_2$ +10%SiC)/ $\text{MoSi}_2$  热压工艺维氏硬度最高值高达 1975GPa<sup>[106]</sup>,  $\text{TiB}_2/\text{MoSi}_2$  采用 VPS 法其维氏硬度值达到 1057GPa<sup>[85]</sup>。对于  $\text{MoSi}_2$  基体复合材料一般介于 10GPa~20GPa 之间。本文采用

的原位合成 SiC<sub>p</sub>-WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料相比于 SiC<sub>p</sub>/MoSi<sub>2</sub> 和 WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料有很大的提高。主要是因为原位反应生成的增强体 SiC 颗粒自身的硬度 (Hv 为 33GPa) 和 WSi<sub>2</sub> (1531HM<sup>[108]</sup>) 于 MoSi<sub>2</sub> 基体的硬度 (Hv 为 9.3GPa)。同时, 压入法<sup>[105]</sup>测量的硬度值是材料表面抵抗另一物体压入时所引起的塑性变形能力。材料塑性变形时破坏了原来晶体中共价键配合, 需要消费一定的能量, 并且原来共价键的结合强度越强, 则抵抗变形的能力增加, 宏观上就表现为硬度增加。WSi<sub>2</sub> 和 SiC 共价性比 MoSi<sub>2</sub> 共价性强, 因此, SiC<sub>p</sub>-WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料的硬度值有所提高。

表 4-4 热压材料的维氏硬度以及室温力学性能

Table 4-4 Vickers hardness and mechanical properties of hot-press types at room temperature

|  | $\sigma_{bb}$ /MPa | $K_{IC}$ /MPa <sup>1/2</sup> ·m <sup>1/2</sup> | HV/GPa |
|--|--------------------|--|--------|
| No.A1<br>20vol%SiC10vol%WSi <sub>2</sub> | 134                | 4.1  | 14.6   |
| No.A2<br>20vol%SiC20vol%WSi <sub>2</sub> | 578.6              | 5.5  | 18.8   |
| No.A3<br>20vol%SiC30vol%WSi <sub>2</sub> | 501.8              | 5.9  | 19.4   |
| No.A4<br>30vol%SiC10vol%WSi <sub>2</sub> | 210.6              | 4.7  | 18.4   |
| No.A5<br>40vol%SiC10vol%WSi <sub>2</sub> | 592                | 5.8  | 18.6   |
| No.A6<br>Pure MoSi <sub>2</sub>          | 106.5              | 3  | 8.6    |

#### 4.4.1.2 室温抗弯强度

按照上述方法测定的纯 MoSi<sub>2</sub> 及 SiC<sub>p</sub>-WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料室温抗弯强度值如表 4-4 所示, 表中每个数据均为 5 个试样的平均值。

从表 4-4 可以看出, 纯 MoSi<sub>2</sub> (试样 6) 的室温抗弯强度很低仅 106.5 MPa, 添加增强体后都有很大的提高。当 SiC 体积含量 (SiC-20vol%) 一定时, 当 WSi<sub>2</sub> 含量为 10vol% 增强效果不是很明显, 仅提高了 25.8%; WSi<sub>2</sub> 含量为 20vol%、30vol% 的增强效果都很显著, 当 WSi<sub>2</sub> 含量为 20vol%, 抗弯强度为 578.6MPa, 是纯 MoSi<sub>2</sub> 的 5.4 倍, 当 WSi<sub>2</sub> 体积含量为 30vol%, 抗弯强度为 501.8MPa, 是纯 MoSi<sub>2</sub> 的 4.7 倍。在 WSi<sub>2</sub> 含量 (WSi<sub>2</sub>-10vol%) 一定时, 复合材料的抗弯强度随着 SiC 含量的增加而增大。其中当 SiC 含量为 40vol% 时, 抗弯强度为 592MPa 达到最大, 是纯 MoSi<sub>2</sub> 的 5.6 倍。在文献<sup>[102]</sup>中原位合成的 SiC<sub>p</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料其最大室温抗弯强度为 475.2 MPa, 而原位合成 WSi<sub>2</sub>/MoSi<sub>2</sub> 复合材料的室温抗

变强度报告的较少。相比与文献 7, 本文原位合成的  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料比纯  $\text{MoSi}_2$  和原位合成的  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  复合材料的室温抗弯强度有所提高。

#### 4.4.1.3 室温断裂韧性:

按照上述方法测定的纯  $\text{MoSi}_2$  及  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料室温断裂韧性值如表 4-4 所示, 表中每个数据均为 5 个试样的平均值。

从表中可以看出: 纯  $\text{MoSi}_2$  试样的断裂韧性很低, 仅  $2.96 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。添加增强体会都有显地提高。在  $\text{SiC}$  体积含量 ( $\text{SiC-20vol}\%$ ) 一定时, 复合材料的断裂韧性随着  $\text{WSi}_2$  体积分含量的增加而提高, 当  $\text{WSi}_2$  含量为  $30\text{vol}\%$  达到最大, 其断裂韧性为  $5.88 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 约为纯  $\text{MoSi}_2$  试样的 2 倍; 当  $\text{WSi}_2$  体积分含量 ( $\text{WSi}_2\text{-10vol}\%$ ) 一定时, 复合材料的断裂韧性也随  $\text{SiC}$  体积分含量的增加而提高, 当  $\text{SiC}$  含量为  $40\text{vol}\%$  时, 增韧性效果最好, 断裂韧性达到  $5.81 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 约为纯  $\text{MoSi}_2$  试样的 2 倍。在文献<sup>[102]</sup>采用原位合成的  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  复合材料其最大断裂韧性值为  $5.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 文献<sup>[109]</sup>采用静等压制备的  $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料其最大断裂韧性值为  $568.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 说明本文原位合成的  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料相比而言也有一定的提高。

#### 4.4.2 室温的增强增韧机理

$\text{SiC}$  颗粒的加入, 显著提高  $\text{MoSi}_2$  的强度和韧性这一事实, 已被众多研究者所发现。Bhattacharya<sup>[110]</sup>发现, 当  $\text{SiC}$  的体积分数为  $50\%$  时,  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  复合材料的断裂韧性达到最大值, 约为  $4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 王含英<sup>[102]</sup>采用原位反应热压一次复合  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  复合材料,  $\text{SiC}$  含量在  $5\sim 50\%$  之间, 其抗弯强度最大为  $475.2 \text{ MPa}$ , 断裂韧性最大为  $5.45 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 本次实验的数据明显高于王含英的数据。在此, 对  $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  增强  $\text{MoSi}_2$  复合材料复合材料机理进行探讨。

高强度、高模量的  $\text{SiC}$  颗粒在  $\text{MoSi}_2$  基体中一方面起到弥散强化的作用。如图 4-7, 细小的  $\text{SiC}$  颗粒一部分散在基体的晶界, 一部分镶嵌在晶界内,  $\text{SiC}$  颗粒近似球状或等轴状, 表面呈“小面化”特征, 这有利于界面能的降低, 从而提高界面的结合强度提高材料的强度。因此,  $\text{SiC}$  颗粒具有很好的第二相颗粒增强效果, 利于阻止基体的位错运动, 起到相间障碍强化作用。另一方面  $\text{SiC}$  细化了基体晶粒, 起到细晶强化的作用。 $\text{MoSi}_2$  为体心立方结构, 单胞中  $\text{Mo-Si}$  原子排列具有层状结构, 同时其轴比 ( $c/a=2.45$ ) 较大, 具有非常严重的各向异性。而对于强度较高而脆性又较大的材料, 晶粒尺寸的变化会带来断裂方式的变化<sup>[9]</sup>。细小基体晶粒将有利于“韧窝”断裂的发展, 因而塑性变形及裂纹扩展过程

中将消耗较高的能量。同时，根据如下反应：



合成时加入的 C 粉有利于消除试样中的 SiO<sub>2</sub>，对提高 MoSi<sub>2</sub> 的强度有利。纯 MoSi<sub>2</sub> 材料中存在较多的 SiO<sub>2</sub> 夹杂（如图 4-11），SiO<sub>2</sub> 与 MoSi<sub>2</sub> 相界面易脱离并萌生裂纹，并沿着 Mo—Si 层面发生解理型穿晶脆性断裂（如图 4-11a）。对于复合材料，从室温的 SEM 断口形貌观察表明（如图 4-11b），断裂模式从单一的解理断裂逐渐过渡为解理-沿晶混合断裂，断裂面起伏加大，解理断裂的比例减小，沿晶断裂的比例相应增大，裂纹扩展阻力增大，因而室温下的抗弯强度和断裂韧性明显提高。

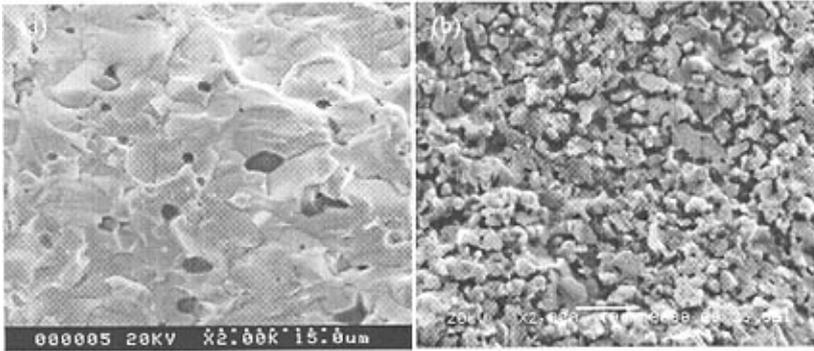


图 4-11 纯 MoSi<sub>2</sub> 和试样 A3 的室温断口形貌

Fig.4-11 Room temperature SEM fracture surface of pure MoSi<sub>2</sub> and the sample A3

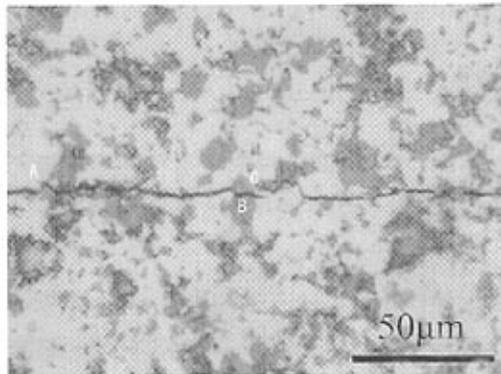


图 4-12 试样 A2 压痕裂纹连续扩展路径

Fig.4-12 Crack propagation path of sample A2 after indentation

通过压痕法观察裂纹扩展时，发现 SiC 颗粒可以使复合材料中裂纹发生偏转

或裂纹断桥，起到增韧效果。在  $\text{SiC}_p/(\text{Mo,W})\text{Si}_2$  复合材料的裂纹扩展过程中，当裂纹遇到  $\text{SiC}$  颗粒时，裂纹可能绕过  $\text{SiC}$  颗粒而沿界面扩展，形成裂纹偏转(如图 4-12 中 A 处)，也可能穿过  $\text{SiC}$  颗粒(如图 4-12 中 B 处)。有时，当裂纹穿过  $\text{SiC}$  颗粒后，裂纹中止从而诱发新的裂纹，比如图 4-12 中，裂纹穿过 B 点后中止了，但在 C 点又出现新的裂纹。裂纹穿过高强度、高模量的  $\text{SiC}$  颗粒和诱发新的裂纹时都需要吸收更多的能量。所有这些均增加裂纹扩展的阻力，吸收更多的断裂能，从而提高复合材料的断裂韧性。

具有高熔点、高弹性模量的  $\text{WSi}_2$  与  $\text{MoSi}_2$  具有相同的晶体结构 C11b 结构。在  $\text{WSi}_2$  增强  $\text{MoSi}_2$  过程中，一部分的  $\text{Mo}$  被  $\text{W}$  所取代，形成连续固溶体。根据电子理论研究<sup>[111]</sup>， $\text{W-Si}$  之间的结合力最强， $\text{Mo-Si}$  之间的结合力次之，共价键能的提高则材料抵抗变形的能力增加，宏观上表现出硬度增加。因此， $\text{MoSi}_2$  中的部分  $\text{Mo}$  被  $\text{W}$  取代形成固溶体可明显地提高其强度和硬度。同时， $\text{WSi}_2$  可以推迟再结晶温度，有利于晶粒细化，具有细晶强化作用，有利于阻止  $\text{Mo-Si}$  层断裂，减少穿晶断裂，裂纹扩展路径增长，因而提高了材料的强度和韧性，具有较好的综合力学性能。上述分析表明， $\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$  同时对基体  $\text{MoSi}_2$  起到复合化和合金化的协同强韧化作用。此外，在合成中还形成了一些  $(\text{Mo,W})_5\text{Si}_3$  相，比基体具有更高的蠕变能力，对基体也具有强化作用<sup>[112]</sup>。

$\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$  共同对基体  $\text{MoSi}_2$  复合化和合金化的双重协同作用。与单一的  $\text{MoSi}_2$  粉末热压材料相比，添加增强体  $\text{WSi}_2$ 、 $\text{SiC}$  后的复合材料都更好的致密性，不仅高于纯  $\text{MoSi}_2$  材料，且均高于王含英所热压的  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  复合材料。致密性的提高，材料中孔洞和缺陷中相对减小，这样有利于提高材料的强度和韧性。

## 4.5 本章小结

研究了混合  $\text{Mo}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{C}$  和  $\text{W}$  四种粉末经原位热压一次合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的制备工艺，并测定材料的相结构、金相组织以及进行了观察断口形貌和能谱分析。

测试了材料的物理性能，并讨论了其室温强韧化机理，结果表明：原位反应热压一次合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的抗弯强度最高达到 592MPa，断裂韧性  $5.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，维氏硬度 19.4 GPa，分别是纯  $\text{MoSi}_2$  的 5 倍，2.1 倍和 2.2 倍。增强相  $\text{SiC}$  分布在基体  $\text{MoSi}_2$  的晶界和晶内， $\text{WSi}_2$  固溶入  $\text{MoSi}_2$ ，起到了协同强韧化的作用。

## 第五章 结论

本文利用原位合成  $\text{MoSi}_2$  基复合材料的思想, 以  $\text{Mo-Si-C-W}$  体系的热力学性质为指导, 最终原位合成了  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料。由此得到以下结论:

(1) 以新一代几何模型和 Miedema 模型为基础, 计算了  $\text{Si-C-W-Mo}$  四元体系中十种二元化合物各组分的活度系数和活度, 分析了活度系数随温度的变化以及元素之间的相互作用。可以预测  $\text{SiC}$  具有较好的高温性能,  $\text{WC}$  比  $\text{W}_2\text{C}$  稳定,  $\text{MoC}$  比  $\text{Mo}_2\text{C}$  稳定,  $\text{WSi}_2$  比  $\text{W}_5\text{Si}_3$  具有更稳定的化学性。 $\text{Si}$  与  $\text{Mo}$  所形成的三种金属间化合物  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Mo}_3\text{Si}$  和  $\text{MoSi}_2$  的活度系数相差不大, 所形成的稳定物主要与  $\text{Si}$  与  $\text{Mo}$  原子配比有关。

(2) 计算了  $\text{Si-C-W-Mo}$  四元体系中各种反应从室温到 2000K 温度范围内的自由能变化。结果表明, 采用  $\text{Si}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mo}$  四种粉末, 在 1800K 下能够得到  $\text{SiC}_p$ 、 $\text{WSi}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  三种稳定产物, 达到原位合成  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的目的。

(3) 根据热力学研究结果, 原位反应热压一次合成了  $\text{SiC}_p\text{-WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料, 其抗弯强度最高达到 592MPa, 断裂韧性达到  $5.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 维氏硬度达到 19.4 GPa, 分别是纯  $\text{MoSi}_2$  的 5 倍, 2.1 倍和 2.2 倍。增强相  $\text{SiC}$  分布在基体  $\text{MoSi}_2$  的晶界和晶内, 对基体起细晶强化、第二颗粒强化, 以及细晶增韧和改变裂纹扩展途径增韧的效果;  $\text{WSi}_2$  固溶入  $\text{MoSi}_2$ , 起固溶强化和增韧作用; 同时,  $\text{WSi}_2$  和  $\text{SiC}$  对基体共同起到了协同强韧化的作用。

## 参考文献

- 1 Vasudevan A K and Petrovic J J. A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Requirements [J]. Am Ceram Soc Bull, 1989,68 (10) : 18~34.
- 2 Vasudevan A K and Petrovic J J. A Comparative Overview of Molybdenum Disilicide Composites [J]. Mater Sci & Eng, 1992, A 155: 1~17
- 3 美国国家材料咨询委员会金属涂层委员会编, 高温抗氧化涂层, 金石译, 北京: 科学出版社, 1980, 94~103
- 4 Bizsarra V et al. Molybdenum Disilicide Heating Elements: Meeting Heating Ceramics Requirements [J]. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68 (10) : 1834~1841
- 5 Inoue S et al. Phosphorus-Doped Molybdenum Silicide Films for LSI Applications [J]. Electrochem Soc: Solid-State Science and Technology, 1981, 128: 11~18
- 6 牟拉卡 S P, 集成电路用硅化物, 桂子王译, 材料科学与工程, 1984, 2: 40~46
- 7 Petrovic J J. Mechanical behavior of MoSi<sub>2</sub> and composites [J]. Sci & Eng, 1995, A (192~193) : 31~37
- 8 Shibata K. Shima Shohei, and Kashiwagi Masahiro, Crystalline Structure Changes of Molybdenum Silicide Films Deposited by Sputtering and by Coevaporation after Isochronal Annealing [J]. Ibid, 1982, 129 (7) : 1527~1531
- 9 Suzuki M, Nutt S R. Creep behavior of an SiC-reinforced XD<sup>TM</sup> MoSi<sub>2</sub> composite [J]. Mater Sci Eng, 1993, A162: 73~82
- 10 Costa S A, Kaufman M J. Applications of *in situ* reaction to MoSi<sub>2</sub> based materials [J]. Mater Sci Eng, 1995, A195: 75~80
- 11 马勤, 杨延清, 康沫狂, MoSi<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合材料的力学性能与断裂行为[J], 材料工程, 1995, 6: 71~72
- 12 金燕苹, 洪涛, 郑灵仪等, SiC 晶须强韧化 MoSi<sub>2</sub> 复合材料[J], 材料研究学报, 1994, 8 (2): 183~187
- 13 胡冬方, 夏非, 关振铎, 用 (Si+Mo) 合金渗浸反应烧结 SiC 工艺的初步探讨 [J], 硅酸盐学报, 1996, 24 (3) : 347~350
- 14 曲选辉, 刘绍军, 新型超高温结构材料 MoSi<sub>2</sub> 的制备技术[J], 材料导报 1998, 12 (2) 50~52
- 15 张来启, 孙祖庆, 张跃, 等. MoSi<sub>2</sub>-SiC 复合材料原位合成热力学和动力学分析[J], 金属学报, 1998, 11 (34): 1205~1209

- 16 温树林, 材料结构科学, 北京: 高等教育出版社, 1988: 193~196
- 17 (日) 山口正治, 马越佑吉, 金属间化合物, 丁树深译, 北京科学出版社, 1991, 7: 22~26
- 18 唐有琪, 结晶化学, 北京: 高等教育出版社, 1957: 251~259
- 19 Johannes Met at. The Texture in Diffusion Layers of Disilicides  $MeSi_2$  ( $Me=Mo, W, Ti, V, Nb, Ta$ ) [J]. *Z Metallkde*, 1984, 75: 141
- 20 马勤, 非平衡法  $ZrO_2$  增强  $MoSi_2$  基复合材料的研究, 西北工业大学博士学位论文, 1998 2
- 21 艾云龙,  $MoSi_2$ - $WSi_2$  复合发热体研究, 西北工业大学硕士学位论文, 1997, 3
- 22 Costa A and Kaufman M.J. Microstructure modification of  $MoSi_2$  through aluminum additions. *Script Metallurgica et materialia*, 1993, 29, 1141-1145
- 23 William G. Fahrenholtz, Ronald E. Loehman and Kevin G. Ewsuk. Reactive hot pressing of alumina-molybdenum disilicide composites [J]. *Am. Ceram. Soc.*, 2000, 1 (85) : 258-260
- 24 Tanaka K, Inui H, Yamaguchi M. Directional atomic bonds in  $MoSi_2$  and other transition-metal disilicides with the C11b, C40 and C54 structures. *Materials Science and Engineering*, 1999A261 : 158-164
- 25 Chou T.C and Nieh T.G, Comparative studies on the pest reactions of single and poly-crystalline  $MoSi_2$ , *Script Metallurgica et materialia*, 1992, 27, 19-24
- 26 Hagihara T, Nakano and Y. Umakoshi, Mechanical properties of C40-Based ternary  $Mo(Si, Al)_2$  and quaternary  $(Mo, Zr)(Al, Si)_2$  silicides, *Script materialia*. 1998, 38 (3) , 471-476
- 27 Venanzio Bizzarri, Bengt Linder, and Nils Lindskog. Molybdenum Disilicide Heating Elements: Meeting Advanced Ceramics Requirements [J]. *Ceramic Bulletin*, 1989, 68 (10) : 1834~1841
- 28 Vasudevan A K, Petrovic J J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. *Mater Sci & Eng*, 1992, A155: 1~17
- 29 林育炼, 刘盛秋, 耐火材料与能源, 北京: 冶金工业出版社, 1993: 361~363
- 30 Petrovic J J, Horunell R E, Molybdenum disilicide alloy matrix composite [J]. *Materials Letters*, 1990 (9) : 108
- 31 Kim Y. S et al. Densification of molybdenum disilicide by reactive sintering and hot pressing [J]. *Metal Powder Report*, 1995 (50) : 37~45
- 32 Schwarz R. B, Srinivasan S. R, et al. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying [J]. *Mater Sci & Eng A*, 1992 (155) : 75~83

- 33 陈鼎, 唐仁政, 微量 Co 对  $\text{MoSi}_2$  机械合金化材料性能的影响, 矿业工程, 2000, 20 (4) :70-74
- 34 Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides [J]. Mater Sci & Eng, 1999A261:1~5
- 35 Courtright E.L, A comparison of  $\text{MoSi}_2$  matrix composites with other silicon-based composite systems [J]. Mater Sci & Eng, 1999, A261: 53~63
- 36 Petrovic J.J. ,Horunell R.E., Molybdenum disilicide alloy matrix composite [J]. Materials Letters., 1990 (9) : 108
- 37 Kim Y. S et al. Densification of molybdenum disilicide by reactive sintering and hot pressing [J]. Metal Powder Report, 1995 (50) : 37~45
- 38 Schwarz R. B, Srinivasan S. R, et al. Synthesis of molybdenum disilicide by mechanical alloying[J]. Mater Sci & Eng A, 1992 (155) : 75~83
- 39 Zhan B. R, Marino F, et al. In situ formation and high-temperature reinforcing effect of  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{WSi}_2$  on reaction-bonded  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [J]. Mater Sci & Eng A, 1997 (239~240) : 503~506
- 40 王零森, 特种陶瓷, 中南工业大学出版社., 长沙, 1994: 211~212
- 41 Vasudevan A. K, Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites [J]. Mater Sci & Eng A, 1992 (155) : 1~17
- 42 王学成, 柴惠芬, 王笑天,  $\text{MoSi}_2$  新型高温结构材料的研究与开发[J], 材料工程, 1993 (11): 17~21
- 43 焦德辉, 金属间化合物二硅化钼的应用[J], 仪表材料, 1979 (2): 19
- 44 Bertiss D.A and Cerchiaro R.R. Oxidation of  $\text{MoSi}_2$  and comparison with Other silicide materials[J]. Materials Science and Engineering.1992,A155:165-181
- 45 Jayashankar J.S, Ross E.N, Eason P.D. and Kaufman. Processing of  $\text{MoSi}_2$ -Based Intermetallics[J]. Materials Science and Engineering. 1997,A239-240:485-492
- 46 Taya M, Hayashi S, Kobayashi A.S and Yoon H.S. Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress[J]. Journal of the American Ceramic Society.1990, 73 (5) :1382-1391
- 47 陈国良, 林均品, 有序金属间化合物结构材料物理金属学基础, 冶金工业出版社, 1999, 343-351
- 48 Jayashankar J.S, Ross E.N, Eason P.D and Kaufman. Processing of  $\text{MoSi}_2$ -Based Intermetallics[J]. Materials Science and Engineering.1997,A239-240:485-492
- 49 Kazuya Kurokawa, Hajime Houzumi, Isao Saeki and Hideaki Takahashi. Low temperature

- oxidation of fully dense and porous  $\text{MoSi}_2$ [J]. *Materials Science and Engineering*.1999,A261:292-299
- 50 Waghmare U.V, Bulatov V, Kaxiras E, Duesbery M.S. Microalloying for ductility in molybdenum disilicide *Materials Science and Engineering*.1999,A261: 147-157
- 51 Alman D.E and Govier R.D. Influence of Al additions on the reactive synthesis of  $\text{MoSi}_2$ . *Scripta Materialia*.1996,34 (8) :1287-1293
- 52 Michell T.E and Misra A. Structure and mechanical properties of (Mo, Re)  $\text{Si}_2$  alloys[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999, A261: 106-112
- 53 Inui H, Ishikawa K and Yamaguchi M. Creep deformation of single crystals of binary and some ternary  $\text{MoSi}_2$  with the  $\text{C11}_b$  structure[J]. *Intermetallics*. 2000, 8: 1159-1168
- 54 Inui H, Nakamoto T, Ishikawa K and Yamaguchi M. Plastic deformation of single crystals of  $(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{Si}_2$  with the  $\text{C11}_b$  structure[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999,A261:131-138
- 55 Mason D.P and Van Aken D.C. On the Creep of Directionally Solidified  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  Eutectics[J]. *Acta Metall Mater*. 1995,43 (3) :1201-1210
- 56 Guo-Jun Zhang, Xue-Mei Yue and Tadahiko Watanabe. Addition Effects of Aluminum and In Situ Formation of Alumina in  $\text{MoSi}_2$ [J]. *Journal of Materials Science*.1999, (34) :997-1001
- 57 Danqing Yi and Changhai Li.  $\text{MoSi}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Composites-Fabrication Microstructures and Properties[J]. *Materials Science and Engineering*.1999,A261:89-98
- 58 Kingery W.D, Bowen H. K and Uhlmann D.R. 陶瓷导论[M].清华大学无机非金属材料教研室组译.中国建筑工业出版社,1982:610-814
- 59 周玉, 陶瓷材料学[M], 哈尔滨工业大学出版社, 1995: 308-320
- 60 Mohan G. Hebsur. Development and Characterization of  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (p) Hybrid Composites[J]. *Materials Science and Engineering*.1999,A261:24-37
- 61 Sadananda K, Feng C.R, Mitra R and Deevi S.C. Creep and fatigue properties of high temperature silicides and their composites[J]. *Materials Science and Engineering*. 1999,A261:223-238
- 62 Becher P.F, Hsueh C.H, Angelini F and Teigs T.N. Toughening Behavior in  $\text{SiC}_w$  Reinforced Ceramic Matrix Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*.1988,71 (2) :1050-1061
- 63 Jandhyala Subrahmanyam and Renangi Mohan Rao. Combustion Synthesis of  $\text{MoSi}_2$ - $\text{SiC}$  Composites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*.1998, (2) :487-490
- 64 Zhang G.J., M.Yue X, Watanabe T and Yagishita O. In situ synthesis of  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2\text{SiC}$

- composites[J]. Journal of Materials Science. 2000,35:4729-4733
- 65 Henager C.H, and Brimhall Jr. and Hirth J.P. Synthesis of a  $\text{MoSi}_2$ -SiC composite in situ using a solid state displacement reaction[J]. Materials Science and Engineering.1992,A155:109-114
- 66 Mitra R, Mahaian Y.R, Prasad N.E.and Chiou W.A. Processing  $\text{MoSi}_2$  Microstructure Property Relationships in Reaction Hot-Pressed  $\text{MoSi}_2$  and  $\text{MoSi}_2/\text{SiC}_p$  Composites[J].Materials Science and Engineering.1997,A225:105-117
- 67 Jong I K Lee, Norman L. Hecht and Tai-II Mah. In Situ Processing and Properties of SiC/ $\text{MoSi}_2$  Nanocomposites[J]. Journal of the American Ceramic Society.1998,81 (2) :421-424
- 68 贾成广, 陶瓷基复合材料导论[M], 金工业出版社, 2002: 20-26
- 69 John S. Benjamin. Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying[J].Metallurgical Transactions.1970,1 (10) :2943-2951
- 70 Jayashankar J.S, Ross E.N, Eason P.D and Kaufman. Processing of  $\text{MoSi}_2$ -Based Intermetallics[J]. Materials Science and Engineering.1997,A239-240: 485-492
- 71 Bing K. Yen, Tatsuhiko Aizawa and Junji Kihara. Influence of Powder Composition and Milling Media on the Formation of Molybdenum Disilicide by a Mechanically Induced Self-Propagating Reaction[J]. Journa of the American Ceramic Society. 1996,79 (8) :2221-2223
- 72 Seetharama C. Deevi and Narsdh N. Thadhani. Reaction Synthesis of High-Temperature Silicides[J]. Materials Science and Engineering. 1999,A192:604-611
- 73 Peralta P, Dickerson R., Michael J.R and McClellan K. J. Residual Thermal Stresses in  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  in-Situ Composites[J]. Materials Science and Engineering. 1999,A261:261-269
- 74 Henager C.H, Brimhall and Hirth J.P. Synthesis of  $\text{MoSi}_2$ -SiC composite in situ using a solid state displacement reaction[J].Materials Science and Engineering. 1992,A155:109-114
- 75 理查德, J.布鲁克主编, 材料科学与技术丛书[M], 陶瓷工艺, 科学出版社. 1999, V17B: 6-34
- 76 Gaffet E and Bernard. F. From nanostructured powders to dense nanostructured materials: mechanically activated powder metallurgy[J]. Metastable NanOcrystalline Mater. 2003,18:259-266
- 77 周国治, 新一代溶液几何模型及其今后的展望[J], 金属学报, 1997, 33 (2): 126-131
- 78 范鹏, 周国治, 由组元的物性参数预测金属熔体的热力学性质[J], 金属学报, 1994, 35

- (4): 421-426
- 79 张懿, 崔金兰, 热力学计算软件及其应用[J], 计算机与应用化学, 1998, 15 (6): 373-377
- 80 丁学勇, 范鹏, 韩其勇, 二元系金属熔体中的活度和活度相互作用系数模型[J], 中国科学, 1984, 10A: 959-967
- 81 Miedema A R. *J Less-Common Met.* 1973,32:117
- 82 De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals*. Amsterdam, North-Holland, 1998:1
- 83 郭景杰, 傅恒志, 合金熔体及其处理, 机械工业出版社, 2005, 1
- 84 Tanaka T, Gokcen N A, Morita Z Z. *Metallked*, 1993,84:192
- 85 Wagner C. *Thermodynamics of alloys*[M]. Reading, Massachusetts : Addison-Wwsley. 1952,1
- 86 Wu Yu-feng, Du Wen-bo, Nie Zuo-ren et. Thermodynamics calculation of intermetallic compounds in AZ91 alloy containing calcium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2006,16:392-396
- 87 薛松柏, 陈燕, 吕晓春, Sn-Ag-Cu-Ce 无铅钎料合金体系的热力学计算及预测. *焊接学报*, 2005, 26 (5): 20-22
- 88 甘国友, 孙加林, 陈敬超, 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
- 89 甘国友, 孙加林, 陈敬超等, Si-Mo-C 三元体系组元化学势稳定性相图[J], *硅酸盐学报*, 2002, 30 (2): 193-196
- 90 甘国友, 孙加林, 陈敬超等, 1600°C Si-Mo-C 三元体系组元化学势稳定性相图[J], *稀有金属材料与工程*, 2001: 30 (5): 346-348
- 91 甘国友, 孙加林, 陈敬超等, 1200°C Si-Mo-C 三元体系组元化学势稳定性相图[J], *稀有金属材料与工程*, 2002:12 (1) :346-348
- 92 天津大学物理化学教研室, 物理化学[M], 北京: 高等教育出版社, 1985
- 93 Misra A K. *Metall Trans.*1990,21A:441
- 94 Barin I. *Thermochemical Properties of Pure Substances*. VCH Publishes, New York,1991
- 95 Nagender Naidu S.V, Sriramamurthy A.M, Rama Rao P. 1984
- 96 Okamoto H. 1990
- 97 Rudy E, Hoffman J.R. 1967
- 98 Olesinski R.W, Abbaschian G.J. 1984
- 99 黄培云, 粉末冶金原理, 北京:冶金工业出版社, 1982: 34
- 100 王德志, 刘心宇, 左铁镛, 成钧, 钱介文. *中国有色金属学报*, 1998, 12: 600-604
- 101 唐仁正, 李明威, 黎文献, 机械合金化制备 MoSi<sub>2</sub> 和 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, *中南工业大学学报*, 1995,

- 26 (3): 362~364
- 102 王含英, 杨延清, 吴中, 原位反应热压复合  $\text{SiC}_p/\text{MoSi}_2$  的显微结构与力学性能[J], 上海金属, 2006, 28 (3): 20~23
- 103 金格瑞 W.D 等著 (美), 材料科学与工程, 宇航出版社, 1988, 11: 354~357
- 104 来忠红, 朱景川, 王丽艳等.  $\text{MoSi}_2$  及  $\text{MoSi}_2$  基材料的强韧化[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8 (2)
- 105 束德林, 金属力学性能, 机械工业出版社, 1995, 10: 220~222
- 106 艾云龙, 马勤, 邓克明, 金属热处理学报, 2000, 21 (4): 18
- 107 Tiwari R, Herman H. Mater Sci Eng. 1992, A155: 95
- 108 李荣久, 陶瓷与金属复合材料[M], 北: 冶金出版社, 1995: 61~65
- 109 张厚安, 刘心宇, 陈平, 唐果宁,  $\text{WSi}_2/\text{MoSi}_2$  复合材料的摩擦磨损特性, 摩擦学学报, 2002, 22 (3): 165~168
- 110 Bhattacharya A K, Petrovic J J. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 2700
- 111 周飞,  $\text{MoSi}_2$  和  $\text{WSi}_2$  相结构和性能的电子理论研究, 硅酸盐学报, 2000, 28 (5): 462~464
- 112 Toloff N S. An Overview of Powder Processing of Silicide and Their Composites. Mater Sci Eng, 1999, A261: 169~180

## 攻读硕士学位期间所发表的论文

1. 刘红梅, 杨延清, 吴中等. 原位合成  $\text{SiC}_p/(\text{Mo,W})_2$  的制备工艺及性能分析, 西北工业大学学报[J], 2007
2. 刘红梅, 吴中, 杨延清等.  $\text{W}_2\text{C}/\text{MoSi}_2$  的热压制备工艺的研究, 航空精密制造技术[J], 2007

## 致 谢

本文是在导师杨延清教授的悉心指导下完成的，从选题、开题、课题的研究及整个试验过程到硕士论文完成的全过程无不倾注了导师的大量心血和汗水。导师渊博的知识和严谨的治学态度使我受益匪浅并且铭记在心。在近三年的学习期间，导师不仅在学业和研究上给予了精心的指导，在生活上也给予了极大的关心。值此论文完成之际，向关怀和培养我的导师致以崇高的谢意及深深的谢意。

感谢陈彦高级工程师在论文工作中的热情帮助。在论文的实验和测试工作中，得到了本课题组罗贤博士、马志军博士、吕祥鸿博士、吴中博士、刘海威硕士及黄斌博士的大力支持，在此表示衷心的感谢。

在实验和论文的撰写过程中，也得到了刘翠霞博士、原梅妮博士、张荣军博士、李健康博士、杭瑞强硕士、刘玉成硕士、李丽丽博士、任小霞硕士、梅运旺硕士及罗恒军硕士的热情帮助。我的同窗挚友吴红焕硕士的无私帮助使我难以忘怀。同时也感谢材料与工程学院全体领导、教师以及全体同学的帮助和支持。

最后，谨向全力支持我的家人和所有关心我的朋友表示最诚挚的谢意，我的硕士学业的顺利完成凝聚着他们的汗水。

2007年3月于西安

# 西北工业大学

## 学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：刘少梅  
2007年4月1日

指导教师签名：杨建峰  
2007年4月2日

---

## 西北工业大学 学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或他人已申请学位或其它用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

刘少梅  
2007.4.1