

固相法制备 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 纳米粉体的反应机理研究

高朋召^{1,2†}, 徐墨雨¹, 谢文¹, 吕华南¹, 李青¹, 彭苏华¹, 肖汉宁¹

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湖南大学 喷射沉积技术及应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410082)

摘要:首先通过热力学计算探讨了合成 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体的可能温度区间,进而以钼粉、硅粉和炭粉为主要原料,通过固相反应法来制备 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体.采用 XRD、SEM 和 BET 等方法研究了温度对所得材料组成、比表面积、粒径和微观结构的影响.结果表明:在 1 400 ~ 1 900 K 温度范围内, $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的标准生成吉布斯自由能较低,为 -351.3~-338.1 kJ/mol;在 1 823 K, 1.5 h 时能够获得无杂质相的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体,粉体颗粒呈花状,直径约 3.2 ~ 4.2 μm ,组成花的六方片状晶粒厚度约为 50~80 nm,粉体的比表面积为 0.753 3 m^2/g . 固相法制备 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体的反应机理为:反应温度为 1 373 K 时,主要产物为 Mo_2C ;1 523 K 时,主要产物为 Mo_5Si_3 ,存在少量的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$;当温度升高至 1 673 K 时,主要产物为 $\text{MMo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,仍存 在部分 Mo_5Si_3 ;1 823 K 时,可获得无杂质相的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$.

关键词:热力学计算; $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$; 反应机理

中图分类号:TQ175

文献标志码:A

Study on Formation Mechanism of $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ Nanopowders Prepared by Solid-reaction Method

GAO Pengzhao^{1,2†}, XU Moyu¹, XIE Wen¹, LÜ Huanan¹, LI Qing¹, PENG Suhua¹, XIAO Hanning¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Hunan Provincial Key Laboratory for Spray Deposition Technology and Application, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The thermodynamic calculation was used to evaluate the possible temperature range for preparing the $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ powders by a solid reaction method using molybdenum, silicon and carbon powder as the main raw materials. Influence of temperature on composition, specific surface area, size and microstructure of the obtained materials was investigated by using the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET, et al. The results show that the standard Gibbs free energy for the formation of $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ is only -351.3 ~ -338.1 kJ/mol when the temperature range is between 1 400 ~ 1 900 K. Experimental results show that when the temperature keeps at 1 823 K for 1.5 h, the obtained $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ powder possesses high purity, petal-liked shape with a diameter about 4.5 μm , specific surface area of 0.753 3 m^2/g and particle size of about 1.23 μm . The reaction mechanism for the formation of $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ powder is that, when the reaction temperature keeps at 1 373 K, the main product is Mo_2C ; when it reaches 1 523 K, the main product is Mo_5Si_3 , and a small amount of $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$; when it rises to 1 673 K, the

* 收稿日期:2018-05-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51372078), National Natural Science Foundation of China(51372078); 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ4011), Natural Science Foundation of Hunan Province(2018JJ4011)

作者简介:高朋召(1976—),男,湖北仙桃人,湖南大学教授

† 通讯联系人, E-mail: gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

main product is $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$, and minor Mo_5Si_3 ; finally, when the temperature reaches 1 823 K, no impurities phase of $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ is obtained.

Key words: thermodynamic calculations; $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$; formation mechanism

金属-硅-炭化合物兼具金属和陶瓷的优点,具有良好的导电导热性、低密度、高熔点、高弹性模量、高断裂韧性、耐氧化、耐热震、易加工和良好的自润滑性等特点,在高温结构材料、电工材料及自润滑轴承材料等领域具有广阔的应用前景^[1],但目前对金属-硅-炭三元材料粉体制备方面的系统研究还进行得较少。

$\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 是 Mo-Si-C 系统中唯一稳定的三元相,它属于复杂六方 D_{8h} 型结构^[2],在含氧介质中具有较低的热阻,其缺点是耐热性较差,而 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ -SiC 复合材料可有效提升耐热性,使其可在氧化性气氛中使用^[3]。 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 有比 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 等硅化物更好的抗蠕变性能^[4],更好的断裂韧性和高温机械性^[5],但目前关于其粉体的系统研究未见文献报道。

本文首先通过热力学计算探讨了合成 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的可能温度,进而以钼粉、硅粉和炭粉为主要原料,采用固相反应法制备 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 材料,采用 XRD、SEM、纳米激光粒度仪和 BET 等方法研究了反应温度对所得材料组成、微观结构等的影响。

1 实验

1.1 实验原料

主要原料包括钼粉(Mo)、硅粉(Si)和炭粉(C),其中 Mo 粉的平均粒度约 6.5 μm ,纯度 99.9%;Si 粉的平均粒度小于 7.6 μm ,纯度大于 99.0%;C 粉为酚醛树脂固化裂解产物,平均粒度小于 74 μm ^[6]。

1.2 材料制备

将 Mo、Si 和 C 粉按一定摩尔比混合,球磨混料而后模压成型,在氩气保护的高温炉中反应,升温工艺:室温-目标温度采用 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$,然后在目标温度保温 1.5 h,反应温度根据热力学的计算结果来确定。

1.3 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max2200)对不同温度制备的粉体材料进行物相分析。测试条件:Cu-K α 射线,扫描范围为 10°~80°,步长 0.02°,

扫描速度为 8 °/min。

采用 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜对所制备的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体进行微观形貌观察。测试条件:电压 5.0~20.0 kV,电流 10~20 μA 。

采用 LS-POP(6)激光粒度分析仪对不同温度制备的粉体材料进行粒径测试,测试条件:测试时间 3 min,溶剂为水。

采用 Micromeritics NOVA 1000E 比表面积测试仪对不同温度制备的粉体材料进行粉体的比表面积测试,测试条件:氮气吸附温度 77.4 K。

2 反应过程相关的热力学分析

2.1 热力学计算的理论基础

吉布斯自由能的定义为: $G=H-TS$ 。吉布斯自由能 G 是体系的状态函数,具有能量的量纲,吉布斯自由能的大小度量了体系在恒温恒压条件下做非体积功的能力,在由几种纯固相物质组成的体系中,首先生成的化合物将是标准生成吉布斯自由能值最小的化合物^[7-8]。

吉布斯自由能判据:若过程满足恒温恒压,且非体积功为零,则:

$$\Delta_{T,p}G \leq 0 (< \text{自发,不可逆}; = \text{平衡,可逆}) \quad (1)$$

热力学化学势及化学反应的判据:对于反应 $bB+cC \rightarrow eE+fF$, dn_B 为加入 B 组分后体系吉布斯自由能发生的相应变化, dG_B/dn_B 的比值称为 B 组分的化学势^[9-10]。有:

$$dG = \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F = \sum \mu_B dn_B \quad (2)$$

多组分体系中若发生自发反应过程,则总朝着化学势之和减少的方向进行,即反应平衡条件为:

$$\Delta_r G_m = \sum v_B \mu_B = 0 \quad (3)$$

2.2 反应体系所涉及的热力学数据

Mo-Si-C 体系中可能存在的化合物包括 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si 、 MoSi_2 、 Mo_2C 、SiC 和 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$, 故选用 Mo、Si、C、 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si 、 MoSi_2 、 Mo_2C 、SiC 和 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 等组分的热力学数据,根据文献及吉布斯自由能估算法得出上述物相的热力学数据,如图 1 所示^[11-12]。

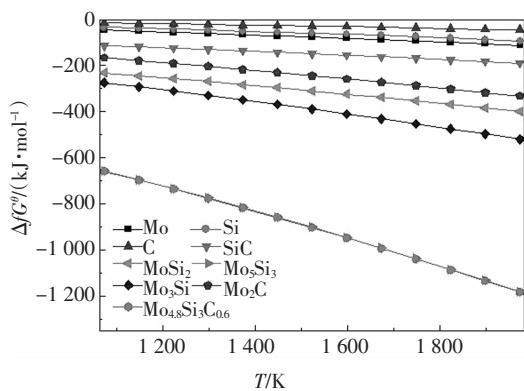


图 1 不同温度下 Mo-Si-C 体系中相关物相的标准吉布斯自由能 $G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

Fig.1 Standard Gibbs free energy of composition exitsed on Mo-Si-C system at different temperatures $G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

利用图 1 的数据,可以计算 Mo-Si-C 体系中所有可能生成的化合物的标准生成吉布斯自由能,计算结果如图 2 所示^[13].

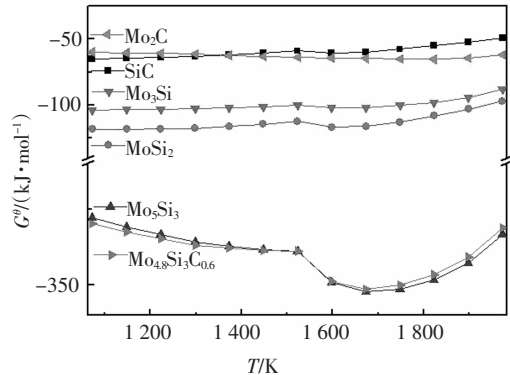


图 2 不同温度下 Mo-Si-C 体系中物相的标准生成吉布斯自由能 $G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

Fig.2 The standard formation Gibbs free energy of matters on Mo-Si-C system at different temperatures $G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

根据图 2 中 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的标准生成吉布斯自由能随温度的变化趋势可以看出,在 1 400~1 900 K 的

温度范围内, $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的标准生成吉布斯自由能较低,即在此温度范围内,有利于生成 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$.根据热力学计算结果和实际情况,反应温度设定为 1 373 K、1 523 K、1 673 K 和 1 823 K.

根据反应平衡条件,结合 Mo-Si-C 三元相图(图 3)及各物相的标准吉布斯自由能(图 1),可获得几个温度下 Mo-Si-C 三元平衡相区各组元的化学势,如表 1 所示.

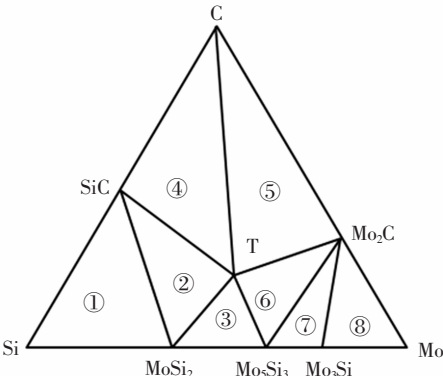
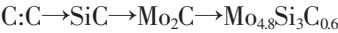
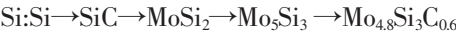


图 3 Mo-Si-C 三元体系平衡相图

Fig.3 Mo-Si-C equilibrium diagram

由表 1 所示计算结果并依据化学势判据,可得出 Mo、Si 和 C 在 1 373~1 823 K 范围内的扩散途径如下^[12]:



综合 Mo、Si 和 C 各自的扩散途径,推测出 Mo-Si-C 三元体系在 1 373K 至 1 823 K 温度范围内,反应为:Mo 与 C 首先反应生成 Mo_2C ,然后 Si 与 Mo 反应生成 MoSi_2 ,接着 MoSi_2 继续与 Mo 反应生成 Mo_5Si_3 ,最后 Mo_2C 再与 Mo-Si 化合物生成三元化合物 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$.

表 1 Mo-Si-C 体系在 1 373 K、1 523 K、1 673 K 和 1 823 K 时三相平衡区的组元化学势

Tab.1 The chemistry potential of member on Mo-Si-C system at 1 373 K, 1 523 K, 1 673 K and 1 823 K $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

序号	平衡三相	$\mu_{\text{Mo}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$\mu_{\text{Si}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$\mu_{\text{C}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
		1 373 K	1 523 K	1 673 K	1 823 K	1 373 K	1 523 K	1 673 K	1 823 K	1 373 K	1 523 K	1 673 K	1 823 K
①	Si-MoSi ₂ -SiC	-181.52	-188.4	-203.12	-206.75	-50.31	-60.64	-67.70	-80.90	-85.12	-87.21	-93.34	-94.03
②	SiC-MoSi ₂ -T	-110.3	-122.88	-136.01	-149.62	-85.92	-93.40	-101.26	-109.46	-49.51	-54.45	-59.78	-65.47
③	MoSi ₂ -Mo ₅ Si ₃ -T	-112.06	-124.73	-137.96	-151.70	-85.04	-92.48	-100.28	-108.43	-39.83	-44.31	-49.06	-54.08
④	C-SiC-T	-97.17	-109.75	-122.85	-136.43	-112.18	-119.67	-127.57	-135.85	-23.25	-28.18	-33.47	-39.08
⑤	C-T-Mo ₂ C	-96.59	-107.91	-119.43	-131.24	-113.11	-122.61	-133.05	-144.16	-23.25	-28.18	-33.47	-39.08
⑥	T-Mo ₅ Si ₃ -Mo ₂ C	-93.76	-105.72	-117.99	-130.61	-115.54	-124.15	-133.56	-143.56	-28.91	-32.55	-36.34	-40.33
⑦	Mo ₅ Si ₃ -Mo ₃ Si-Mo ₂ C	-57.61	-66.38	-75.49	-84.95	-175.79	-189.72	-204.40	-219.66	-101.21	-111.24	-121.35	-131.65
⑧	Mo ₂ C-Mo ₃ Si-Mo	-65.46	-76.04	-87.08	-98.56	-152.24	-160.74	-169.62	-178.84	-85.51	-91.92	-98.16	-104.43

3 结果分析

3.1 材料物相分析

图 4 为不同反应温度下所得 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 材料的 XRD 图谱,其对应的物相组成见表 2。

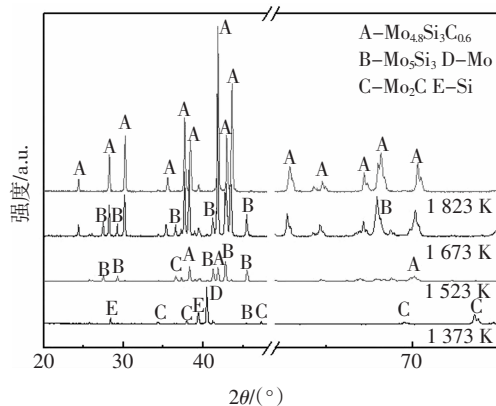


图 4 不同温度下的生成物 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples prepared at different temperatures

表 2 不同温度下所得产物的组成

Tab.2 Composition of the products at different temperatures

T/K	组成
1 373	Mo_5Si_3 , Mo, Mo_2C , Si
1 523	$\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$, Mo_5Si_3 , Mo_2C
1 673	$\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$, Mo_5Si_3
1 823	$\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$

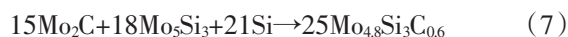
结合图 4 和表 2 可以看出,Mo-Si-C 反应体系在 1 823 K 时可获得无杂质相的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 。温度对反应产物的影响如下。

反应温度为 1 373 K 时,主要产物为 Mo_2C 相,同时生成少量的 Mo_5Si_3 ,所发生的反应为:



其中:反应(4)为主要反应;反应(5)为次要反应。

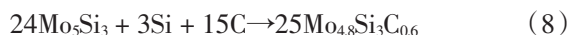
当反应温度为 1 523 K 时,主要产物为 Mo_5Si_3 ,存在少量的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,所发生的反应为:



其中:反应(5)为主要反应;反应(6)和(7)为次要反应。

温度升高至 1 673 K 时,可大量生成 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,但仍存在部分 Mo_5Si_3 ,说明此反应温度下 Mo_5Si_3 逐

渐转化生成 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,但反应不完全,需要进一步提高温度.所发生的反应为:



当升高反应温度至 1 823 K 时,可获得无杂质相的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 。

3.2 热力学计算结果与讨论

根据图 1 和图 2 中数据计算上述各反应在不同温度下的标准反应吉布斯自由能变如图 5 所示。

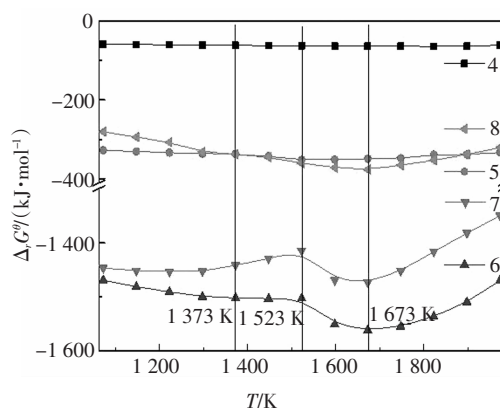


图 5 各反应标准反应吉布斯自由能变随温度的变化

Fig.5 Variation of the standard reaction Gibbs free energy vs temperature for reactions

由于固相反应的 $\Delta_r G^\theta$ 难以确定,故一般计算 $\Delta_r G^\theta$ 来估算化学反应的自发趋势,根据吉布斯自由能判据可知, $\Delta_r G^\theta$ 越小,反应自发进行的趋势越大。由图 5 可知,反应(5)在 1 523 K 时自发反应的趋势最大,而反应(6)(7)(8)在 1 673 K 时自发反应的趋势最大。

根据化学势计算推论的 Mo、Si 和 C 各自的扩散途径和各反应吉布斯自由能变结果可知:在反应初期(温度 1 373 K 时),反应(4)和(5)的标准反应吉布斯自由能分别为 -62.26 kJ/mol 和 -337.19 kJ/mol ,反应(4)和(5)自发进行的趋势很大,但体系中更倾向于生成 Mo_2C 。随着温度的升高,反应驱动力增加,在 1 523 K 时,反应(5)的自发反应趋势达到最大.同时,尽管反应(6)和(7)的自发反应趋势没有达到最大(标准反应吉布斯自由能最低值,如图 5 所示),但受温度的影响,也可以缓慢发生.随温度进一步升高,体系的物相越来越趋于纯相的生成,即三元相化合物 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,即到 1 673 K 时体系中主要发生反应(8).虽然此时反应(8)的自发反应趋势最大,但仍有少量的 Mo_5Si_3 残留(反应(5)).直到 1 823 K 时,完全转化为 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 三元化合物.此温度下,反应(8)的标准反应吉布斯自由能为 -338.57 kJ/mol ,是该反应的最小值。

3.3 材料的表征及形貌分析

根据 XRD 测试结果,利用 Scherrer 公式计算出不同温度下合成的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 材料的平均晶粒尺寸(如表 3 所示);用比表面积测试仪和纳米激光粒度仪分别测试得出不同温度下生成物的比表面积和粒径(见表 3)。

$$D_{\text{hkl}} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(9)

其中: D_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径; k 为 Scherrer 常数(取 0.89); λ 为入射 X 射线波长 0.154 18 nm; θ 为布拉格衍射角($^{\circ}$); β 为衍射峰的半高峰宽(rad)。

表 3 不同温度下生成物的物理量

Tab.3 physical quantity the product at different temperatures

温度/K	晶粒尺寸/nm	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	粒径/m
1 373	—	1.476 9	0.52
1 523	90.6	1.267 1	7.75
1 673	96.4	0.987 9	10.30
1 823	103.0	0.753 3	15.62

由表 3 可知,随温度升高,所得材料中 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 相的晶粒尺寸逐渐增大(利用 Jade6.0 对 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 特征峰进行解析);同时,随温度升高,不同温度所得材料的比表面积逐渐下降,颗粒尺寸增大。

图 6 所示为 1 823 K 下所得 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 粉体的 SEM 照片,从图 6(a)中可以看出, $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 颗粒呈花状,直径约 3.2~4.2 m;从图 6(b)中可粗略估计出组成花的六方片状晶粒厚度约为 50~80 nm。

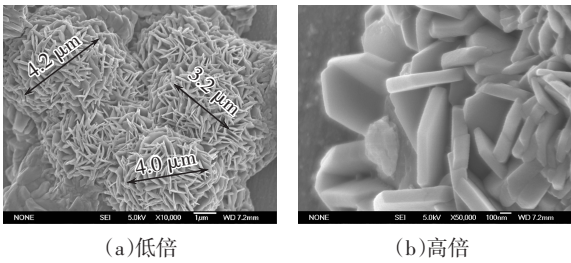


图 6 1 823 K 下保温 1.5 h 的材料的微观形貌

Fig.6 SEM image of sample prepared at 1 823 K for 1.5 h

4 结 论

1)在 1 400~1 900 K 温度范围内, $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的标准生成吉布斯自由能较低,为-351.3~-338.1 kJ/mol。

2)固相法制备 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 的机理为:反应温度为 1 373 K 时,主要产物为 Mo_2C ;1 523 K 时,主要产物为 Mo_5Si_3 ,存在少量的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$;当温度升高至

1 673 K 时,主要产物为 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$,仍存在部分 Mo_5Si_3 ;1 823 K 时,可获得无杂质相的 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 。

3)实验所得 $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ 材料呈花状,直径在 3.2~4.2 m 之间,组成花的花瓣的六方片状,厚度约为 50~80 nm,粉体的比表面积为 0.753 3 m^2/g ,粒径为 15.62 m。

参考文献

[1] 易丹青,刘会群,王斌.金属硅化物[M].北京:冶金工业出版社,2012:2—11.
YI D Q,LIU H Q,WANG B. Metal silicide [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2012:2—11.(In Chinese)

[2] HAYASHI T,ITO K,TANAKA K. Physical and mechanical properties of single crystals of the $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ phase [J]. Intermetallics,2003,11: 835—840.

[3] GNESIN B A,GNESIN I B. Synthesis of the Nowotny phase $\text{Mo}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.6}$ from Mo_5Si_3 + carbon mixtures[J]. Inorganic Materials, 2015,51(10): 991—998.

[4] ZHU Q,SHOBU K,TANI E,*et al.* Oxidation behavior of $\text{Mo} \leq \text{Si}_3\text{C} \leq 1$ and its composites [J]. Journal of Materials Science, 2000,35(4): 863—872.

[5] MATSUNOSHITA H,FUJIWARA K,SASAI Y,*et al.* Orientation relationships,interface structures,and mechanical properties of directionally solidified $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_5\text{Si}_3/\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ composites [J]. Intermetallics,2016,73:12—20.

[6] 李宝华,李开喜,孟庆函,等.酚醛树脂裂解炭用作锂离子电池负极材料的研究[J].新型炭材料,2000,15(4):58—61.
LI B H,LI K X,MENG Q H,*et al.* Research on phenolic resin pyrolysis carbon as cathode material for Li-ion batteries [J]. New Carbon Materials,2000,15(4):58—61.(In Chinese)

[7] 宋世漠,庄公惠,王正烈,等.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1992:109—125.
SONG S M,ZHUANG G H,WANG Z L,*et al.* Physical chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press,1992:109—125.(In Chinese)

[8] 天津大学物化教研室编.物理化学[M].第 4 版.北京:高等教育出版社,2001:97—140.
Department of Physics and Chemistry,Tianjin University. Physical chemistry[M]. 4th ed. Beijing: Higher Education Press,2001:97—140.(In Chinese)

[9] 陈肇友.化学热力学与耐火材料[M].北京:冶金工业出版社,2005:46—60.
CHEN Z Y. Chemical thermodynamics of refractories [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2005:46—60.(In Chinese)

[10] 贺蕴秋,王德平,徐振平.无机材料物理化学[M].北京:化学工业出版社,2005:107—142.
HE Y Q,WANG D P,XU Z P. Physical chemistry of inorganic materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press,2005:107—142.(In Chinese)

[11] 伊赫桑·巴伦.纯物质热化学数据手册[M].程乃良,牛四通,徐桂英,等译.北京:科学出版社,2003:1066—1079.
BARIN I. Handbook of thermochemical data for pure materials [M]. Translate by CHENG N L,NIU S T,XU G Y,*et al.* Beijing: Science Press,2003:1066—1079.(In Chinese)

[12] 甘国友,孙加林,陈敬超,等. Mo-Si-C 系金属间化合物 $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ Gibbs 生成自由能估算[J].稀有金属材料与工程,2001,30(1): 8—10.
GAN G Y,SUN J L,CHEN J C,*et al.* Evaluation of Gibbs free energy of intermetallic compound $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ [J]. Rare Metal Materials and Engineering,2001,30(1):8—10.(In Chinese)

[13] 王苹.Ti-Al-C 体系热力学分析及动力学机理研究[D].武汉:武汉理工大学,2008:16—31,62—87.
WANG P. Study on thermodynamics analysis and kinetics mechanism for Ti-Al-C system [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology,2008:16—31,62—87.(In Chinese)