文章编号: 1000-324X(2001)03-563-04

Ti-Si-C 三元系组元化学位稳定性相图

陈秀华[1], 甘国友[2], 陈敬超[2], 周晓龙[1]

(1. 昆明理工大学研究生部, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 收集并计算了 Ti-Si-C 三元系在 1200°C 温度下各组元化合物的热力学数据, 利用 Ti-Si-C 三元系在该温度下的平衡相图以及对碳化物未知热力学数据所做的估算, 计算该三元系中各组元化学位并作出的相应的化学位稳定性相图.

关 键 词: Ti-Si-C 三元系; 碳化物; 平衡相图; 化学位稳定性相图

中图分类号: O 642 **文献标识码**: A

1 引言

当今金属和陶瓷的组合物作为新型材料已受到充分重视. 这些新材料在作为切削工具、航天发动机或在航天工业的复合材料是很有应用前景的. 在这些应用中, 由 Ti-Si-C 三元系所组成的碳化物 Ti_3SiC_2 具有很大的优势, 它具有柔软、不易受热震、抗氧化、耐火、高温时表现塑性等优异性能 [1]. 然而由于形成该化合物的机制还不清楚, 就需要对 Ti-Si-C 三元系的热力学性质有一较深入的了解. 为此我们利用 Ti-Si-C 三元系在 1200°C 温度下的平衡相图和该体系中已知的物质的热力学数据, 估算未知物质的热力学数据, 并利用处于稳定状态时的相平衡条件, 对 Ti-Si-C 三元系处于稳定状态时各组元的化学势进行计算, 计算过程采用 matlab 软件. 最后得出 Ti-Si-C 三元系 1200°C 下各组元的稳定性化学势. 由各组元的稳定性化学势作出化学势稳定性相图. 它可以作为判断形成具有优异性能的碳化物 Ti_3SiC_2 的合成路径的理论分析依据之一.

2 平衡相图和热力学数据计算

2.1 平衡相图

根据已有的资料可知, Ti-Si-C 三元系中各组元的高温条件下平衡相图在六、七十年代就已作出, 由于目前在高温时各种反应条件下形成碳化物 Ti_3SiC_2 的最佳条件还没有确定, 在 Ti-Si-C 系统中的相关系仍不断地被国内外一些学者研究 [2]. 在目前被接受的是由 Ratliff 和 Powell 建立的 1200°C 下的平衡相图 [3]. Ti-Si-C 三元系在 1200°C 时的稳定性相图如图 1 所示. 图中 T1 代表 Ti_3SiC_2, T2 代表 $Ti_{0.6}Si_{0.34}C_{0.05}$.

2.2 热力学数据的计算

收稿日期: 2000-05-31, **收到修改稿日期**: 2000-07-05

基金项目: 云南省自然科学基金

作者简介: 陈秀华 (1973-), 女, 博士研究生.

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

利用 ≪无机物热力学数据手册≫[4] 用内插法可以求出图 1 中 Ti-Si-C 体系内已知各物质的热力学数据，如表 1 所示. 未知的各物质的吉布斯自由能的计算方法采用参考文献 [5] 的方法，该方法经与其它方法对比，比较可靠.

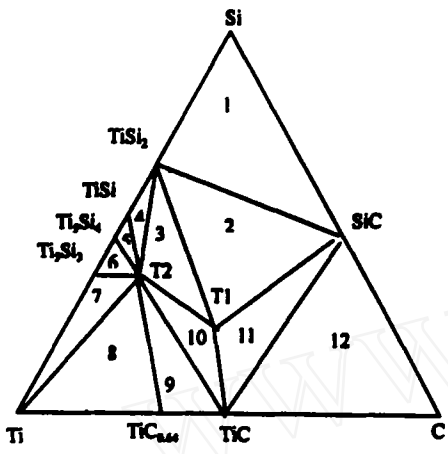


图 1 1200°C 下 Ti-Si-C 三元系平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of Ti-Si-C ternary system at 1200°C

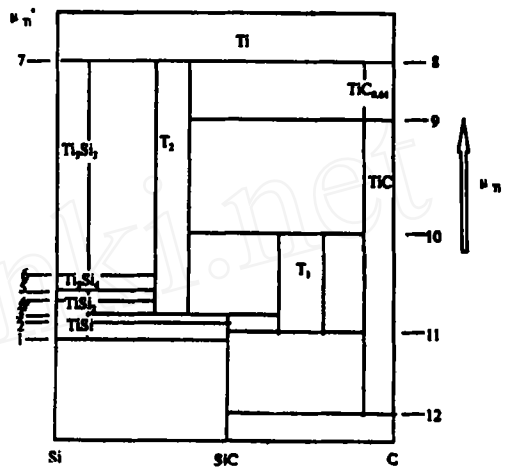


图 2 1200°C 下 Ti 的化学位稳定性相图

Fig. 2 Stabilized chemical potential diagram of Ti at1200°C

表 1 1200°C 下已有物质的标准吉布斯自由能

Table 1 Standard Gibbs free energy of some known materials at 1200°C

Materials	Si	C	Ti	$TiSi_2$	TiSi	Ti_5Si_3	TiC	SiC
1200°C G/kJ·mol^{-1}	−57.02	−26.40	−79.18	−314.31	−255.92	−1176.93	−272.26	−143.43

表 2 1200°C 下估算的未知物质的标准吉布斯自由能

Table 2 Standard Gibbs free energy of some estimated unknown materials at 1200°C

Materials	Ti_3SiC_2	Ti_5Si_4	$Ti_{0.6}Si_{0.34}C_{0.05}$	$TiC_{0.64}$
1200°C G/kJ·mol^{-1}	−830.08	−1221.2	−143.66	−211.63

3 稳定性化学势计算及绘制

3.1 Ti-Si-C 三元系相图稳定性化学势的计算

在一稳定体系中，处于相平衡的条件为 [6]:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^4 = \cdots\cdots \mu_1^p$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \mu_2^4 = \cdots\cdots \mu_2^p$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$\mu_c^1 = \mu_c^2 = \mu_c^3 = \mu_c^4 = \cdots\cdots \mu_c^p$$

由上式，在 Ti-Si-C 系平衡相图中各物质构成的三角形内各组元的稳定化学势可以求出，计算过程采用 matlab 软件．计算结果如表 3 所示．

表 3　Ti-Si-C 三元系 1200°C 三相平衡区的组元化学势

Table 3　Constituent chemical potential of Ti-Si-C ternary system in equilibrium area at 1200°C

No	Ternary system in equilibrium	μ_{Ti}/kJ·mol^{-1}	μ_{Si}/kJ·mol^{-1}	μ_C/kJ·mol^{-1}
1	ΔSi–$TiSi_2$–SiC	−200.27	−57.02	−86.41
2	Δ$TiSi_2$–SiC–T1	−200.11	−57.10	−86.33
3	Δ$TiSi_2$–T2–T1	−199.74	−57.29	−96.79
4	Δ$TiSi_2$–T2–$TiSi$	−197.53	−58.39	−105.79
5	Δ$TiSi$–Ti_5Si_4–T2	−197.52	−58.40	−105.84
6	ΔTi_5Si_3–Ti_5Si_4–T2	−191.62	−65.77	−126.48
7	ΔTi_5Si_3–Ti–T2	−79.18	−253.18	−201.44
8	ΔTi–T2–$TiC_{0.64}$	−79.18	−252.37	−206.95
9	ΔTiC–T2–$TiC_{0.64}$	−103.84	−214.51	−168.42
10	ΔT2–T1–TiC	−156.94	−128.62	−115.32
11	ΔSiC–T1–TiC	−207.20	−78.37	−65.07
12	ΔC–SiC–TiC	−245.86	−117.03	−26.40

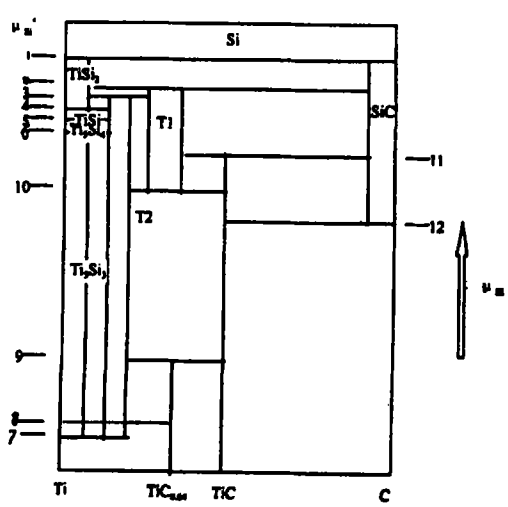


图 3　1200°C 下 Si 的稳定性相图

Fig. 3　Stabilized chemical potential diagram of Si at1200°C

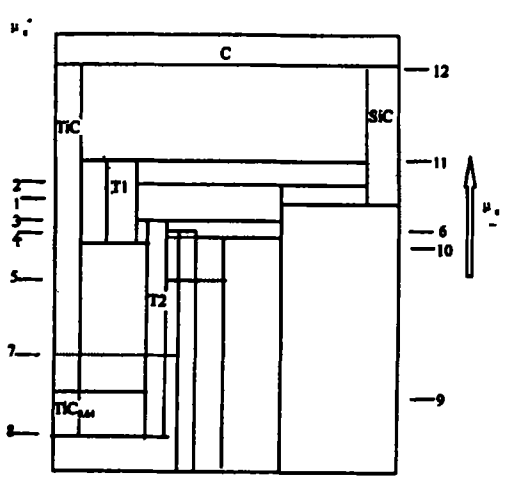


图 4　1200°C 下 C 的稳定性相图

Fig. 4　Stabilized chemical potential diagram of C at1200°C

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.2 Ti-Si-C 三元系化学势稳定性相图的绘制

由表 3 给出的各组元的化学势的计算结果我们以各组元化学位 μ_A 为纵坐标，组元的相对摩尔比 $N_B/(N_B+N_C)$ 为横坐标，建立 1200°C 下各组元的化学位稳定性相图，如图 2~4 所示 (图中虚线表示该线与中间所交的线不处于同一稳定三角形中). 利用各组元的化学势稳定性相图并与实验结果相结合可以检验在该温度下各组元反应路径，以便确定生成碳化物的最佳合成路线.

4 结论

利用 Ti-Si-C 三元系在 1200°C 温度下的平衡相图和 Ti-Si-C 三元系中已知的物质的热力学数据，估算了未知物质的热力学数据，同时利用稳定相平衡的条件，对 Ti-Si-C 三元系处于稳定状态时各组元的化学位进行计算. 最后得出 Ti-Si-C 三元系 1200°C 下各组元的稳定化学位. 由各组元的稳定化学位作出化学位稳定性相图，它可以作为判断形成具有优异性能的碳化物的 Ti_3SiC_2 的路径的理论分析依据之一. 由于该体系中一些物质缺乏热力学数据，在对其估算的过程中可能存在着偏差，将会造成估算数据的偏离，使所计算的组元化学位偏离真实值，这一问题只能通过热力学数据的完善来解决.

致谢 感谢冶金系马文会提供的计算过程的软件帮助.

参考文献：

[1] Barsoum M W, *et al, Metallurgical and Materials Transaction A*, 1999, **30A:** 1727–1738.
[2] Sambasivan S, *et al. Journal of Materials Research Society*, 1992, **7 (6):** 1473.
[3] Ratliff J L, Powell G W. AFML. Tech, National Techinal Information Service, Alexandria VA 1970 .
[4] 梁英教，车荫昌主编. 无机物热力学数据手册. 沈阳：东北大学出版社， 1983.
[5] 陈永冲. Si-Mo_2C 固态置换反应路径研究. 昆明理工大学硕士论文， 1999. 3.
[6] 徐祖耀，李 麟. 材料热力学. 第二版. 北京：科学出版社， 1999. 3.

Stabilized Chemical Potential Diagrams for Ti-Si-C Ternary System

CHEN Xiu-Hua[1], GAN Guo-You[2], CHEN Jing-Chao[2], ZHOU Xiao-Long[1]

(1. Department of Graduate , Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. School of Materials and Metallurgy, Kunming University of Science and Technology Engineering, Kunming 650093, China)

Abstract: The thermodynamic data of Ti-Si-C ternary system were collected and calculated. The equilibrium phase diagram of Ti-Si-C ternary system and the estimates of the unknown thermodynamic data of carbides and silicates were used to calculate stabilized chemical potential and to draw the stabilized chemical potential diagrams of Ti-Si-C ternary system.

Key words Ti-Si-C ternary system; carbide; equilibrium phase diagram; stabilized chemical potential diagram

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net