

Ti- Si- C 三元系化学势稳定性相图及其应用^①

甘国友¹, 陈敬超¹, 孙加林², 周晓龙¹, 陈秀华¹, 杜 焰¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明贵金属研究所, 云南昆明 650221)

摘要 根据 Ti- Si- C 三元系在 1 200 °C 下各组元化合物的热力学数据和 Ti- Si- C 三元系在该温度下的平衡相图, 计算了该三元系中各组元的化学势并作出了相应的化学势稳定性相图, 结合平衡相图和热力学、动力学、物质平衡原则, 应用于分析和预测固态置换反应原位合成 Ti₃SiC₂- SiC 复合材料反应路径中。

关键词: Ti- Si- C 三元系; 平衡相图; 化学势稳定性相图; 反应路径

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007- 855X(2002) 01- 034- 04

0 引言

Ti- Si- C 三元系中的三元碳化物 Ti₃SiC₂ 具有柔软、不易受热震、抗氧化、高温时表现出塑性等优异性能, 使其在作为切削工具、耐磨材料、航天发动机或航天工业的复合材料表现出很好的应用前景^[1]。用固态置换反应法制备的 Ti₃SiC₂ 基复合材料具有热力学稳定、组织可控等优点^[2]。在固态置换反应中, 包括多元系统相平衡关系在内的热力学数据是确定反应机制及最终产物的基本信息。为此利用 Ti- Si- C 三元系在 1 200 °C 温度下的平衡相图和该体系中已有的热力学数据, 估算未知的热力学数据, 并计算 Ti- Si- C 三元系处于稳定状态时各组元的化学势。根据系统中某一组元化学势与其余组元成分之间的关系作出化学势稳定性相图。利用 Ti- Si- C 三元系化学势稳定性相图, 结合平衡相图和热力学、动力学、物质平衡原则, 从理论上分析和预测 Ti- Si- C 三元系原位合成 Ti₃SiC₂- SiC 复合材料的反应路径^[3]。

1 平衡相图和热力学数据计算

1.1 平衡相图

固态置换反应合成 Ti₃SiC₂- SiC 复合材料的反应条件须根据 Ti- Si- C 三元系平衡相图来选择。Ti- Si- C 三元系在 1 200 °C 温度下的平衡相图普遍使用 Ratliff 和 Powell 建立的相图^[4]。Ti- Si- C 三元系的相关系仍不断被国内外一些学者研究^[5]。Ti- Si- C 三元系在 1 200 °C 时的稳定性相图如图 1 所示。图中 T₁ 代表 Ti₃SiC₂ 三元相, T₂ 代表 Ti₅Si₃C。

1.2 热力学数据的计算

利用《无机物热力学数据手册》^[6]的数据, 用内插法可以计算出图 1 中 Ti- Si- C 三元系内手册中已有物质相的热力学数据, 未知的二元相及三元相的 Gibbs 自由能的计算采用文献^[7]的方法计算, 该方法经与其它方法比较, 计算结果比较可靠。Ti- Si- C 三元系各相 Gibbs 自由能数据见表 1。

表 1 Ti- Si- C 三元系 1 200 °C 时相 Gibbs 生成自由能

相	Ti	Si	C	SiC	TiC	TiSi	TiSi ₂	Ti ₃ SiC ₂	Ti ₅ Si ₄	Ti ₅ Si ₃ C
G kJ·mol ⁻¹	- 79.38	- 55.50	- 26.50	- 143.75	- 272.59	- 263.72	- 314.92	- 809.91*	- 1 243.69*	- 1 244.55*

注: 1) 注明* 的 Gibbs 自由能为估算值。

2) 实验误差为 ± 7.90 kJ/mol。

① 收稿日期: 2001- 05- 08;

基金项目: 云南省自然科学基金项目(项目编号: 98E043M);

第一作者简介: 甘国友, 男, 1965 年 9 月生, 教授; 主要研究方向: 陶瓷及陶瓷基复合材料、功能材料。

2 稳定性化学势计算及化学势相图

2.1 1 200 °C Ti- Si- C 三元系稳定性化学势的计算

在一稳定体系中, 处于相平衡的条件为^[8]:

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^4 = \dots = \mu_1^c$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \mu_2^4 = \dots = \mu_2^c$$

$$\mu_3^1 = \mu_3^2 = \mu_3^3 = \mu_3^4 = \dots = \mu_3^c$$

.....

$$\mu_c^1 = \mu_c^2 = \mu_c^3 = \mu_c^4 = \dots = \mu_c^c$$

由上式, 可以求出在 Ti- Si- C 系平衡相图中各相构成的平衡三角形内各组元的稳定化学势. 计算结果如表 2 所示.

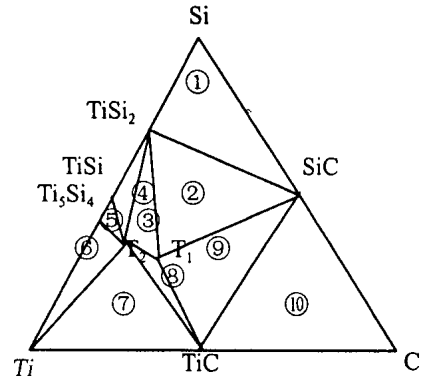


表 2 Ti-Si-C 三元系 1 200 °C 时三相平衡区的组元化学势

序号	平衡三相	$\mu_{Ti}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu_{Si}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\mu_C/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
①	$\Delta\text{TiSi}_2-\text{Si}-\text{SiC}$	- 203.92	- 55.50	- 88.25
②	$\Delta\text{TiSi}_2-T_1-\text{SiC}$	- 194.25	- 60.34	- 83.41
③*	$\Delta\text{TiSi}_2-T_1-T_2$	- 190.19	- 62.36	- 88.47
④*	$\Delta\text{TiSi}_2-\text{TiSi}-T_2$	- 183.52	- 80.20	- 89.58
⑤*	$\Delta\text{TiSi}-T_{i5}\text{Si}_4-T_2$	- 188.81	- 84.91	- 94.29
⑥	$\Delta\text{Ti}-T_{i5}\text{Si}_4-T_2$	- 79.38	- 211.69	- 212.56
⑦	$\Delta\text{Ti}-\text{TiC}-T_2$	- 79.38	- 218.15	- 193.21
⑧	$\Delta T_1-\text{TiC}-T_2$	- 177.77	- 84.96	- 94.82
⑨	$\Delta T_1-\text{TiC}-\text{SiC}$	- 196.78	- 67.95	- 75.81
⑩	$\Delta\text{C}-\text{TiC}-\text{SiC}$	- 246.09	- 117.25	- 26.50

注: 1) 误差大约为 $\pm 7.90 \text{ kJ/mol}$

2) 带* 的相平衡区的数据经过初步校正

2.2 1 200 °C Ti- Si- C 三元系化学势稳定性相图

由表 2 给出的各组元的化学势计算值, 以其中一组元化学势 μ_A 为纵坐标, 另外两组元的相对摩尔比 $N_B/(N_B+N_C)$ 为横坐标, 建立 1 200 °C 下各组元的化学势稳定性相图, 如图 2 所示. 利用各组元的化学势稳定性相图结合平衡相图和热力学、动力学、物质平衡原则, 并与实验结果相比较, 可以分析和判断在该温度下各组元的反应路径, 以确定生成所需复合材料的最佳合成路线.

3 化学势稳定性相图的应用

3.1 判断固态置换反应反应路径的热力学、动力学、质量守恒原则^[3]

热力学原则: 最终生成物之间要存在热力学平衡, 且在扩散路径上的各个中间生成物间也要存在热力学平衡, 也就是说, 反应的扩散路径只能在各平衡三角形的各条边上, 不可能在不同的平衡三角形中没有热力学平衡的相之间连线上, 即扩散路径不能跨越相图中的任何平衡三角形.

质量守恒原则: 在没有原料流失的条件下, 反应的扩散路径必须至少通过反应起始物间的连线一次.

动力学原则: 在稳定的二元溶液中, 化学势梯度的方向与浓度梯度的方向是一致的, 这个结果在三元系和多元系中是不一定成立的, 高浓度成分并不意味着具有高的化学势, 低浓度成分也可能在热力学因素中起到重要作用. 元素的化学势决定着化学反应的路径, 并且速率控制元素的扩散控制反应的进行, 因此, 从动力学角度来讲, 反应路径越简单, 化学势梯度降低得越快, 反应进行得越彻底.

3.2 TiC/Si 固态置换反应反应路径判断

由上述固态置换反应的三个原则和简化的 Ti- Si- C 三元系在 1200 °C 时等温截面图(图 1), 可以判断由 TiC/ Si 固态置换反应制备 Ti_3SiC_2 / SiC 复合材料能够进行. 从相图中看到, T_1 相和 SiC 相在平衡三角形 T_1 - SiC- $TiSi_2$ 和 T_1 - SiC- TiC_x 的一条边上, 存在热力学平衡. 该反应的扩散路径可能有如下几条:

- (1) $TiC - T_1 - SiC - Si$
- (2) $TiC - T_1 - SiC - TiSi_2 - Si$
- (3) $TiC - SiC - T_1 - TiSi_2 - Si$
- (4) $TiC - SiC - T_1 - T_2 - TiSi_2 - Si$
- (5) $TiC - SiC - T_1 - T_2 - TiSi - TiSi_2 - Si$
- (6) $TiC - SiC - T_1 - T_2 - Ti_3Si_4 - TiSi - TiSi_2 - Si$

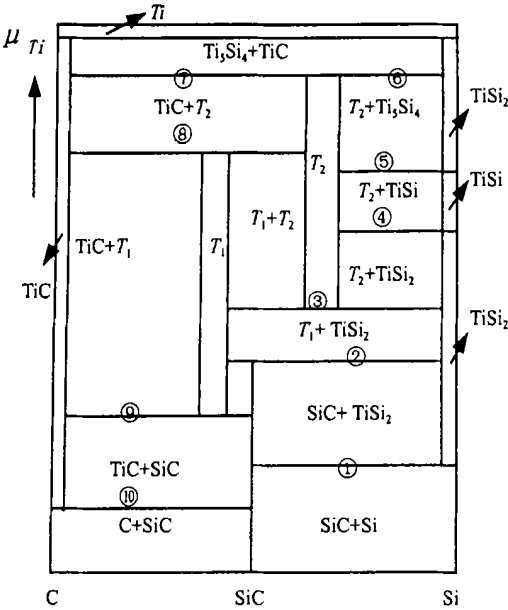


图 2 Ti- Si- C 三元系 1200 °C 下 Ti 的化学势稳定性相图

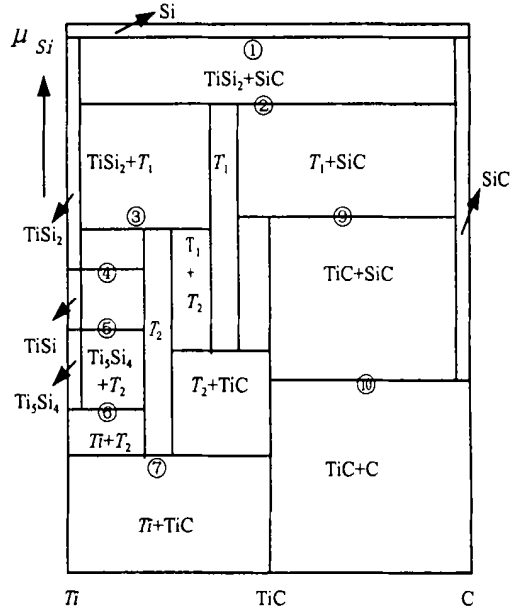


图 3 Ti- Si- C 三元系 1200 °C 下 Si 的化学势稳定性相图

又由于固态置换反应路径的相互竞争机制, 以及反应动力学条件, 反应路径越简单, 化学势梯度降低的越快, 反应进行的越彻底. 由各组元的化学势的计算值(表 2) 和化学势稳定性相图(图 2, 3, 4), 从而最有可能的反应路径是下列三条:

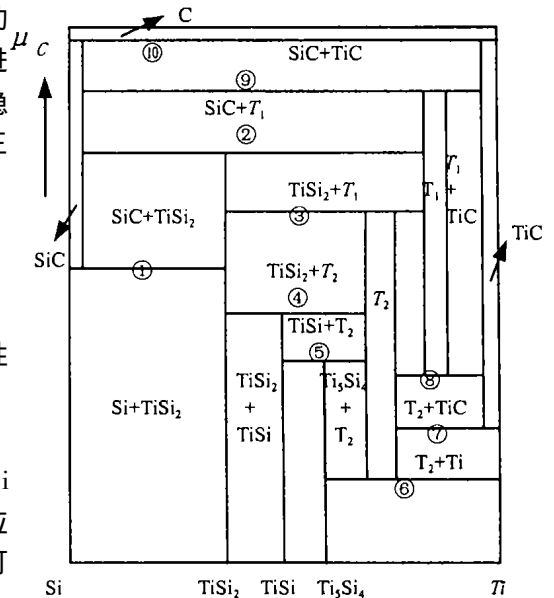
- (1) $TiC - T_1 - SiC - Si$
- (2) $TiC - T_1 - SiC - TiSi_2 - Si$
- (3) $TiC - SiC - T_1 - TiSi_2 - Si$

当然, 反应的路径的确定还需要根据组元化学势稳定性进行讨论和实验证明.

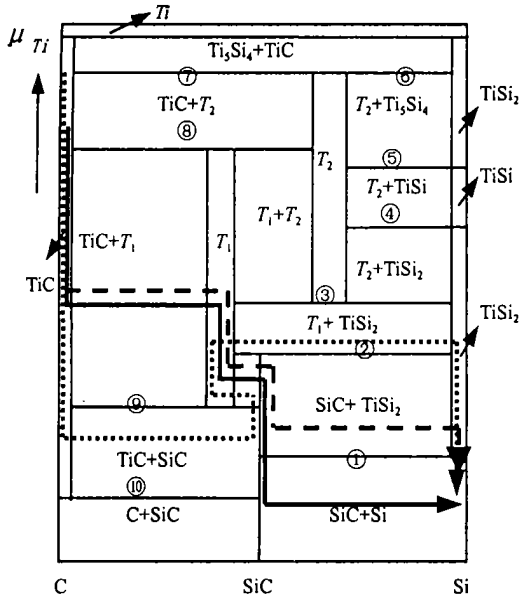
下面来分析各组元的扩散路径.

图 5 所示, 在 Ti 元素的化学势相图中发现路径(3) 中 Ti 元素的扩散路径存在逆化学势梯度扩散, 从而可以排除反应路径(3) 出现的可能性. 因此, 合成 Ti_3SiC_2 / SiC 复合材料可能的反应路径为:

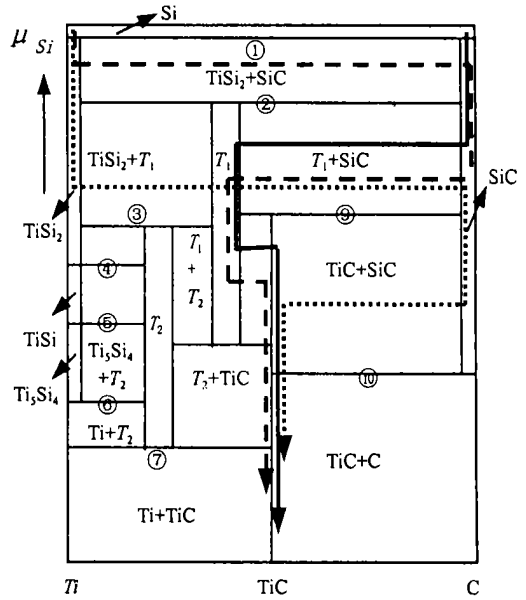
- (1) $TiC - T_1 - SiC - Si$
- (2) $TiC - T_1 - SiC - TiSi_2 - Si$



Ti- Si- C 三元系 1200 °C 下 C 的化学势稳定性相图



(——表示路径 1; - -表示路径 2;表示路径 3)



(——表示路径 1; - -表示路径 2;表示路径 3)

图 5 Ti-Si-C 三元系 1 200 °C 下 Ti 的扩散路径示意图

图 6 Ti-Si-C 三元系 1 200 °C 下 Si 的扩散路径示意图

至于到底以那一条路径反应,要通过扩散偶实验来确定.这两种反应路径都有可能,二者之间可能存在相互竞争的机制,导致在某一局部是以(1)路径为主导,另一局部有以(2)路径为主导.

4 结 论

1) 根据 Ti-Si-C 三元系在 1 200 °C 下各组元化合物的热力学数据和 Ti-Si-C 三元系在该温度下的平衡相图,计算了该三元系中各组元的化学势并作出了相应的化学势稳定性相图,并应用于分析和预测固态置换反应原位合成 Ti₃SiC₂-SiC 复合材料反应路径中.

2) 理论上预测 TiC/Si 固态置换反应合成 Ti₃SiC₂-SiC 复合材料可能的反应路径为:

- (1) TiC - T₁ - SiC - Si
- (2) TiC - T₁ - SiC - TiSi₂ - Si

参考文献:

[1] Racault C, Langlais F, Naslain R. Solid - state synthesis and characterization of the ternary phase Ti₃SiC₂[J]. J. Mater. Sci., 1994, 29: 3384~ 3392.

[2] Radhakrishnan R, H.Henager C. Synthesis of Ti₃SiC₂/SiC and TiSi₂/SiC composites using displacement reactions in the Ti-Si-C System [J]. Scr. Materialia, 1996, 34(12): 1808~ 1814.

[3] Kao C R, Woodford J, Kim Sungtae, et al. Synthesis of in situ composites through solid- state reactions: thermodynamic, mass- balance and kinetic considerations[J]. Mater. Sci. & Eng., 1995, A195: 29~ 37.

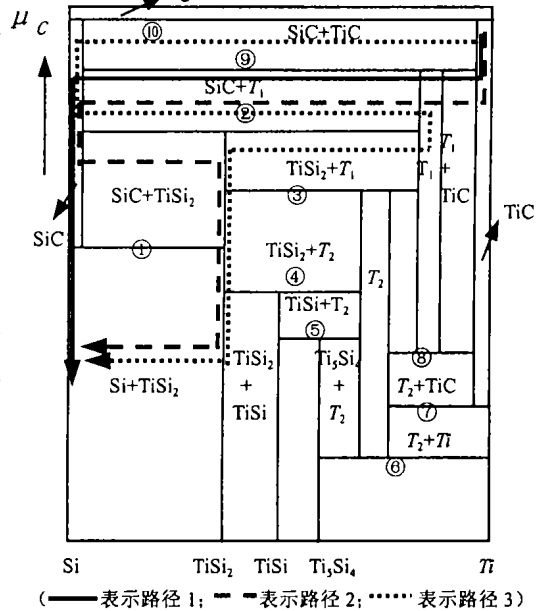
[4] Ratliff J L, Powell G W. AFML Tech, National Technical Information Service, Alexandria VA 1970.

[5] Sambasivan S. et al. Journal of Materials Research Society, 1992, 7(6): 1473.

[6] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 332~ 339.

[7] 甘国友,孙加林,陈敬超,等. Mo-Si-C 系金属间化合物 Mo₅Si₃C Gibbs 生成自由能估算[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(1): 8~ 10.

[8] 徐祖耀,李麟. 材料热力学, 第二版[M], 北京: 科学出版社, 1999: 96.



(——表示路径 1; - -表示路径 2;表示路径 3)

图 7 Ti-Si-C 三元系 1 200 °C 下 C 的扩散路径示意图

(下转第 85 页)

Study on the Treatment of V_2O_3 - Containing Effluent

ZHANG Li- Jie, CHEN Jian- Zhong, YANG Jing- Zhong, HUANG Jun

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract We advance two treatments of technological process with experiments, which are simultaneous- process and individual- process. The effluence can achieve < The Stander of Effluence Syntetical Drainage > (GB 8978 - 1996). After it is transformed with simultaneous- process, every ton water's treatment cost increases 3. 50 yuan.

Key words: V_2O_3 - Containing effluent; simultaneous- process; individual- process

(上接第 37 页)

Stabilized Chemical Potential Diagrams for Ti- Si- C Ternary System at 1 200 °C and Their Applications

GAN Guo- you¹, CHEN Jing- chao¹, SUN Jia- lin², ZHOU Xiao- long¹, CHEN Xiu- hua¹, DU Yan¹

(1. The Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University and Technology, Kunming 650093; 2. Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650221, China)

Abstract The thermodynamic data of Ti- Si- C ternary system are collected and calculated. The equilibrium phase diagram of Ti- Si- C ternary system at 1 200 °C and the estimated unknown thermodynamic data of intermetallic compounds are utilized to calculate stabilized chemical potential and to draw the stabilized chemical potential diagrams of Ti- Si- C ternary system. The stabilized chemical potential diagrams combined with the equilibrium phase diagrams of Mo- Si- C ternary system and the principles of thermodynamic, kinetics, mass- balance can be applied to analyze and predict reactions path of synthesis of in situ Ti_3SiC_2 - SiC composites using a solid state displacement reaction.

Key words: Ti- Si- C ternary system; equilibrium phase diagram; stabilized chemical potential diagram; reaction path