

# 碳纳米管对 W 显微组织结构及其性能的影响 \*

谈 军 周张健 刘亚勤 屈丹丹 钟 铭 葛昌纯

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘 要** 以微米级 W 粉和碳纳米管 (CNTs) 为原料, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了钨基复合材料, 研究和分析了 CNTs 对 W 显微组织结构和室温力学性能的影响. 研究表明, 在 SPS 过程中, CNTs 与 W 发生原位反应生成  $W_2C$ , 一方面活化了 W 的晶格, 促进了 W 的烧结致密化, 另一方面,  $W_2C$  的形成消耗了部分烧结驱动力, 有效延缓了 W 的晶粒长大. 当 CNTs 的加入量为 0.5% 时, 可获得平均晶粒尺寸为  $4\ \mu\text{m}$ , 相对密度大于 99%, 抗弯强度和硬度分别为 1353.90 MPa 和 488.4 HV 的钨基复合材料.

**关键词** W, 碳纳米管, 放电等离子烧结,  $W_2C$

**中图分类号** TG146.4

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2011)12-1555-06

## EFFECT OF CARBON NANOTUBES ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF W

TAN Jun, ZHOU Zhangjian, LIU Yaqin, QU Dandan, ZHONG Ming, GE Changchun

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHOU Zhangjian, professor, Tel: (010)62334951, E-mail: zhouzhj@mater.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50634060) and National Magnetic Confinement Fusion Program (No.2010GB109000)

Manuscript received 2011-06-28, in revised form 2011-10-25

**ABSTRACT** W-based composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS) using W powders and carbon nanotubes (CNTs) as raw materials. The effect of the CNTs on the microstructure and room temperature mechanical properties of W was investigated. The results show that the  $W_2C$  was formed through the reaction of CNTs and W during the SPS process. The formation of the  $W_2C$  activated the sintering of W and enhanced the densification of W. On the other hand, the in situ formation of  $W_2C$  decreased the driving force of sintering and consequently inhibited the grain growth of W at high temperature. The grain size, relative density, bending strength and the Vicker's hardness of W composites were  $4\ \mu\text{m}$ , 99%, 1353.9 MPa and 488.4 HV respectively when the content of CNTs was 0.5%.

**KEY WORDS** W, carbon nanotubes, spark plasma sintering,  $W_2C$

W 及钨合金因其高熔点、高比重、低的热膨胀系数及其优异的力学性能, 已在航天航空、电子、化工、核工业等领域得到广泛的应用, 如用作切削工具、加热元件、电子管阴极、陀螺仪、穿甲弹、面向等离子体材料等<sup>[1-4]</sup>. 然而, W 具有低温脆性, 界面结合力小等应用缺陷, 从而

限制了它的广泛使用. 为了改善 W 的力学性能, 提高 W 的界面结合性, 研究者通过向 W 中加入氧化物<sup>[5-7]</sup>(如  $Y_2O_3$  和  $La_2O_3$  等)、碳化物<sup>[8-11]</sup>(TiC, ZrC 和 HfC 等) 取得了比较好的效果. 研究<sup>[8,9]</sup>表明, 通过向 W 中加入一定量的 TiC, 可明显抑制 W 晶粒的长大, 降低 W 的韧脆转变温度, 提高 W 的力学性能. 然而, 钨基复合材料的研究主要集中在直接添加第二相进行强化<sup>[5-11]</sup>, 而对于原位反应合成碳化物进行强化 W 的研究则较少. Kinoshitan 等<sup>[12]</sup>采用 W 粉、石墨与 Co 粉为原料, 经球磨混合后, 在高温下利用 W 粉与石墨的原位合成反应制备了具有优良力学性能的硬质合金. 此外, 在

\* 国家自然科学基金重点项目 50634060 和国家磁约束核聚变能研究专项基金项目 2010GB109000 资助

收到初稿日期: 2011-06-28, 收到修改稿日期: 2011-10-25

作者简介: 谈 军, 男, 1983 年生, 博士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00398

烧结过程中, 当采用较高的烧结速率并控制粉末中的 C/W 原子比时, 有利于获得具有高温稳定性的  $W_2C$ <sup>[13,14]</sup>.

碳纳米管 (CNTs) 具有高强度 (约 800 GPa)、高弹性模量 (约 1.25 TPa)、高比表面积、高电导率和热导率、低的热膨胀系数以及优异的高温稳定性等性能, 因而被广泛用做 Cu, Al 和 Mg 等金属和陶瓷材料的一维增强相<sup>[15-18]</sup> 以及纳米棒材的模板材料<sup>[19,20]</sup>. 由于 CNTs 具有比石墨更活泼的化学性质<sup>[21]</sup> 和更微小的粒度<sup>[22]</sup>, 因此, 它可以在较低的温度下与其他物质反应获得与原始粉末尺寸相当的微米或纳米晶合金. 研究表明, 在较低的温度下, CNTs 能吸入 W 元素形成 WC 棒, 从而使得材料的性能显著提高. 此外, 由于在反应烧结的过程中, 消耗了部分烧结驱动力, 降低了晶粒长大的驱动力, 减缓了晶粒的长大, 从而获得了细晶组织结构<sup>[23]</sup>. 为了提高 W 的力学性能, 本文以微米级的 W 粉和 CNTs 为原料, 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了钨基复合材料, 研究了 CNTs 含量对 W 的显微组织结构及其力学性能的影响.

## 1 实验材料及方法

实验所用 W 粉平均粒径为 2  $\mu m$ , 纯度为 99.9%; CNTs 直径 20—30 nm, 长度为 5—15  $\mu m$ , 纯度为 95%. 由于 CNTs 的比表面积大, 表面能较高, 极易容易团聚<sup>[24]</sup>, 需要对 CNTs 的表面进行预处理. 首先将 CNTs 于无水乙醇中超声分散 1 h, 经干燥处理后, 按 CNTs 的

质量分数 0, 0.2%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2% 和 5% 的配比称取 CNTs 和 W 粉, 放入 WC 球磨罐中, 再加入一定量的 WC 磨球 (球料比为 5 : 1), 以高纯 Ar 气 (99.9999%) 为保护气氛, 在 300 r/min 转速下球磨 5—30 h. 为了研究高温下 W 与 CNTs 的反应产物, 取球磨 5 h 后的 W-5% CNTs 粉体分别在 1000, 1300 和 1500  $^{\circ}C$  下真空退火 2 h, 然后采用 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对退火处理后的粉体进行物相分析. 采用 Dr.Sinter1050 型放电等离子烧结系统, 在 1700  $^{\circ}C$ , 50 MPa 压力下进行 SPS 真空烧结 1 min 获得钨基复合材料. 其烧结起始真空度 6 Pa, 升温速率 100  $^{\circ}C/min$ .

采用 Archimedes 排水法测定样品的体积密度. 样品经切割、粗磨、细磨、抛光后采用线切割加工成 3 mm  $\times$  2 mm  $\times$  18 mm 的单面抛光样品. 利用三点弯曲法测定材料的抗弯强度, 跨距为 10 mm, 压头的移动速度为 0.5 mm/min. 在维式显微硬度计上测试材料的显微硬度, 载荷为 1.96 N, 保持时间为 15 s. 采用带有 Tracor Northern 能谱仪 (EDS) 的 LEO-1450 型扫描电子显微镜 (SEM) 对试样的表面及断口进行显微分析.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 球磨时间对粉体性能的影响

图 1 为球磨 5, 10, 15 和 30 h 后 W-1.5% CNTs 粉体的形貌图. 从图 1 可以看出, 球磨 5 h 后, W 颗粒呈规则的球形或者多面体形貌, 其平均粒径约为 1  $\mu m$ , 但仍然可见少量与原始粒径相当的 W 颗粒 (图 1a). 随着球

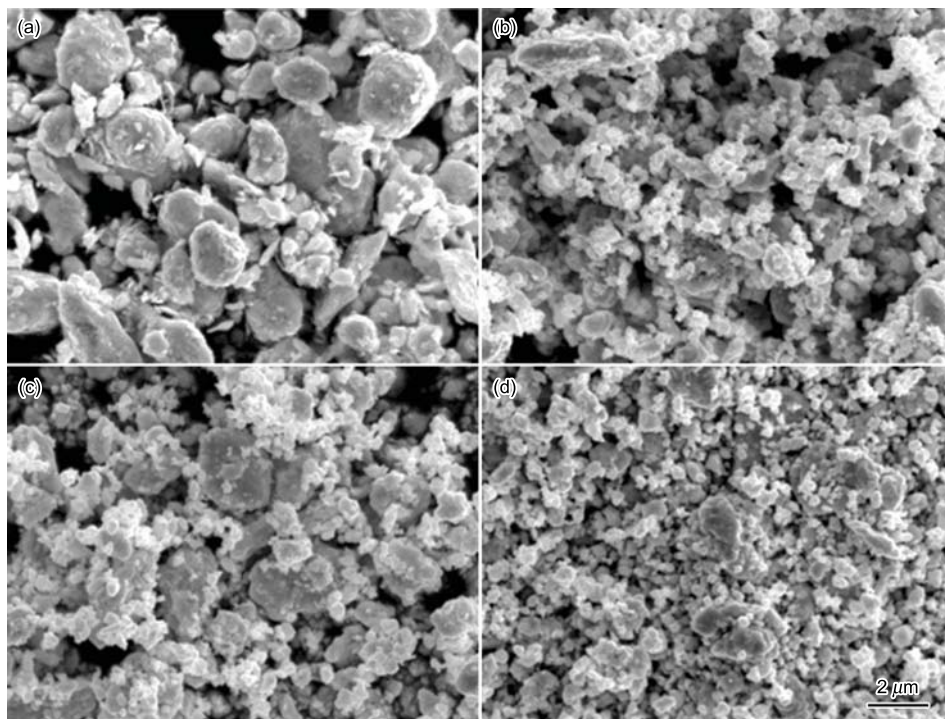


图 1 不同球磨时间下 W-1.5% CNTs 粉体的形貌

Fig.1 SEM micrographs of W-1.5% CNTs powders after ball milling for 5 h (a), 10 h (b), 15 h (c) and 30 h (d)

磨时间增加至 10 h, W 粉随之被进一步细化 (图 1b)。然而,当球磨至 15 h 时,由于磨球的剧烈碰撞及摩擦和焊合作用,部分 W 颗粒之间发生了明显的团聚 (即逆粉碎现象),使其粒径明显增大 (图 1c)。当球磨时间延长至 30 h 时,逆粉碎现象基本消除, W 的平均颗粒尺寸可细化至 0.2 μm(图 1d)。

图 2 为 W-1.5%CNTs 粉体在不同球磨时间下的 XRD 谱。从图 2 可以看出, W-1.5%CNTs 粉体球磨 5 h 后, W 粉体中仍然存在着一一定的 CNTs,随着球磨时间的增加, W 的主峰明显宽化,这表明随着球磨时间的增加,粉体的粒径随之降低。与此同时, CNTs 的峰消失, WC 峰出现。这主要是由于在 高能球磨过程中,粉体的高表面能、应变能及其畸变能,使得 W 与 CNTs 发生机械合金化反应,形成了 WC。为了避免在球磨过程中形成 WC 相,选用球磨时间为 5 h 的 W-CNTs 粉体进行后续实验。

### 2.2 W-CNTs 粉体的退火及热力学计算

图 3 为经过 5 h 球磨后的 W-5%CNTs 粉体分别在 1000, 1300 和 1500 °C 下真空退火 2 h 后的 XRD 谱。经 1000 °C 真空热处理 2 h 后, W 与 CNTs 反应可生成 WC 和少量 W<sub>2</sub>C。随着热处理温度的升高, W<sub>2</sub>C 的衍射峰变得更加尖锐明显,这表明热处理温度的升高促进了 W<sub>2</sub>C 相的形成。

研究<sup>[25]</sup>表明, W 与 C 在 850 °C 时开始发生反应,在 1000 °C 以上时 W 与 C 可发生激烈的化学反应,生成硬而脆的 WC 和 W<sub>2</sub>C:



根据 Gibbs 自由能计算公式:

$$\Delta G = \Delta G_{298\text{ K}} + \int_{298\text{ K}}^T \Delta C_p dT - T \int_{298\text{ K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (3)$$

式中, ΔG 为 Gibbs 自由能, ΔG<sub>298 K</sub> 为物质在 298 K 时的 Gibbs 自由能, C<sub>p</sub> 为物质的等压热容, T 为温度。将相应的热力学数据<sup>[26]</sup>代入公式,经计算,式 (1) 和 (2) 的自由能表达式为

$$\Delta G_{WC} = -31516 - 32.155T - 1.758 \times 10^{-3}T^2 - 11.154 \times 10^5 T^{-1} + 0.170 \times 10^{-6}T^3 + 3.975 \ln T \quad (4)$$

$$\Delta G_{W_2C} = -26486 + 112.284T - 0.536 \times 10^{-3}T^2 - 8.532 \times 10^5 T^{-1} - 19.484T \ln T \quad (5)$$

其中,当烧结温度为 1000, 1300, 1500 和 1700 °C 时

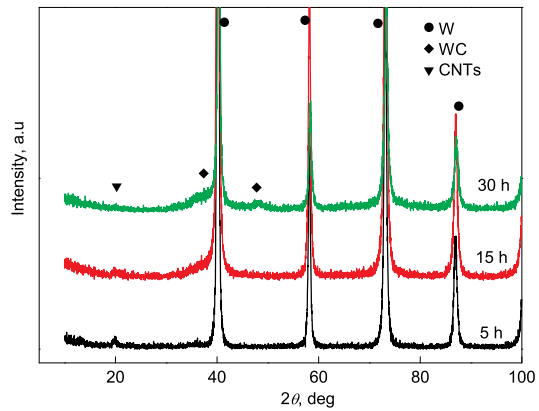


图 2 不同球磨时间下 W-1.5%CNTs 粉体的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of W-1.5%CNTs powders after ball milling for different times

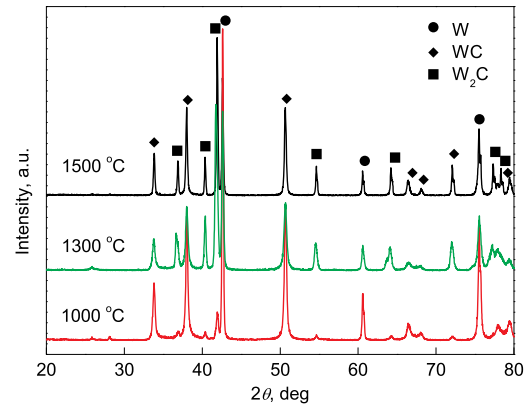


图 3 W-5%CNTs 粉体经高温退火后的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of the W-5%CNTs powders after annealing at different temperatures

表 1 WC 和 W<sub>2</sub>C 在高温下的 Gibbs 自由能

Table 1 Gibbs free energy of WC and W<sub>2</sub>C at high temperature

	(kJ/mol)			
Gibbs free energy	1000 °C	1300 °C	1500 °C	1700 °C
ΔG <sub>WC</sub>	-39.65	-40.46	-41.08	-41.56
ΔG <sub>W<sub>2</sub>C</sub>	-62.41	-77.31	-89.35	-99.14

的 Gibbs 自由能如表 1 所示。从表 1 可以看出, WC 和 W<sub>2</sub>C 的自由能在 1000 °C 以上时均小于 0。因此,在高温下, CNTs 和 W 粉可直接发生反应生成碳钨化合物。与 WC 相比,随着温度的升高, W<sub>2</sub>C 的 Gibbs 自由能下降得更为显著,与此同时,温度越高, CNTs 的扩散速率越快。热力学计算表明,温度越高, W 与 CNTs 的反应越倾向于生成 W<sub>2</sub>C,这与图 3 所得结果一致。高温的 SPS 结果进一步证明了这一点。图 4 为 W-0.5%CNTs 和 W-2%CNTs 经 1700 °C, SPS 1 min 后的 XRD 谱。可以看出,在 1700 °C 的高温烧结过程中, CNTs 与 W 完全反应生成了 W<sub>2</sub>C。

### 2.3 显微组织

图 5 为 SPS 获得的钨基复合材料的表面形貌照片. 从图 5a 可以看出, W-0.2%CNTs 样品中存在较多的孔洞, 且其孔洞主要分布在 W 的晶内及其晶界处. 随着 CNTs 含量的增加, W 的表面孔洞明显减少, 材料的致密度得到明显的提高 (图 5b—d). 此外, 从图 5a 还可以看出, 当 CNTs 的加入量为 0.2% 时, W 的平均晶粒尺寸在  $10\ \mu\text{m}$  左右, 随着 CNTs 含量的增加, W 晶粒在高温下的长大行为得到了一定的抑制. 当 CNTs 的加入量为

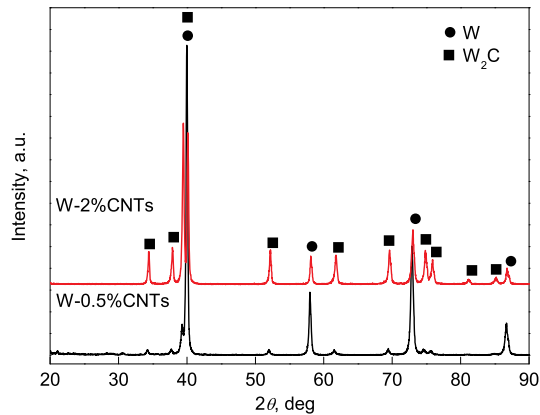


图 4 SPS 烧结后 W-0.5%CNTs 和 W-2%CNTs 的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of the W-0.5%CNTs and W-2%CNTs after SPS

1% 时, 其平均晶粒尺寸在  $3\ \mu\text{m}$  左右, 与 W 粉的颗粒尺寸相当 (图 5c). 分析认为, 在高温烧结过程中, W 与 CNTs 的固相反应主要受 W 原子与 C 原子之间的扩散机制控制. 在 CNTs 的隧道效应作用下, W 原子易被吸入到 CNTs 中, 并产生聚集, 进而与包裹它的 CNTs 发生碳化反应, 形成碳化钨棒<sup>[14]</sup>. 而较短的烧结时间及其少量 C 源的引入, 则有利于在烧结过程中生成稳定的  $\text{W}_2\text{C}$  相<sup>[11,12]</sup>. 所以, 在 SPS 过程中, W 与 CNTs 发生原位反应生成  $\text{W}_2\text{C}$  (图 5d), 这与图 4 的结果相印证. 此外,  $\text{W}_2\text{C}$  的原位反应生成消耗了部分烧结驱动力, 使得 W 晶粒长大的驱动力大大降低, 从而延缓了 W 的晶粒长大.

图 6 为钨基复合材料在  $1700\ \text{C}$ , SPS 1 min 后的断口形貌图. 从图 6a 可以看出, W-0.2%CNTs 中存在大量均匀分布的孔洞, W 晶粒呈等轴晶状分布, 晶粒边界轮廓清晰, 在受到外力作用时, 裂纹主要沿着 W 晶粒的晶界处进行扩展, 表现为以沿晶断裂为主的断裂方式. 当 CNTs 的加入量增加到 0.5% 时, 材料断口的表面孔洞明显减少, 材料的致密度得到显著提高, 断裂方式由沿晶断裂向穿晶解理断裂和沿晶断裂的混合型断裂方式转变, 且以解理断裂机制为主 (图 6b). 然而, 当 CNTs 含量为 1% 和 2% 时, 钨基复合材料的断裂方式转变为以沿晶断裂为主 (图 6c 和 d). 这表明钨基复合材料的强度与 CNTs 的含量存在着明显的关系.

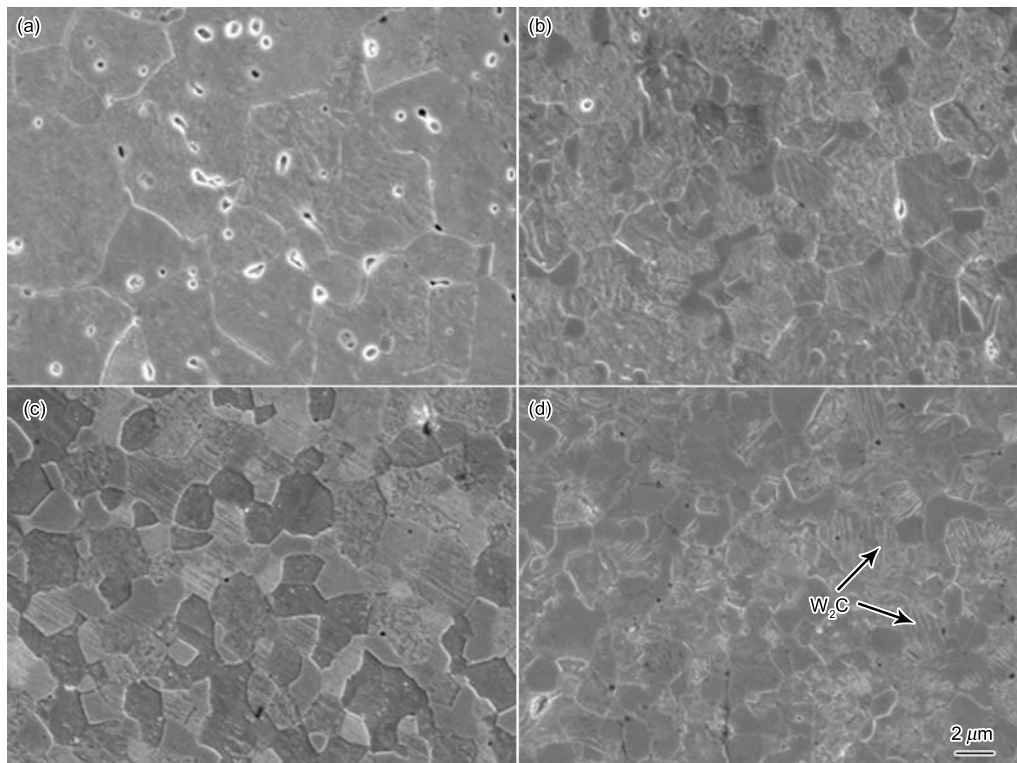


图 5 钨基复合材料的表面形貌

Fig.5 Surface images of W-0.2%CNTs (a), W-0.5%CNTs (b), W-1%CNTs (c) and W-2%CNTs (d)

## 2.4 材料的力学性能

表 2 列出了纯 W 和经 CNTs 掺杂后的钨基复合材料在 1700 °C, 50 MPa, SPS 1 min 后的性能参数. 从图 4 可以分析得出, 在 SPS 过程中, CNTs 可与 W 发生反应形成  $W_2C$ , 故在表 2 中, 材料的致密度按照 CNTs 完全反应生成  $W_2C$  来计算钨基复合材料的相对密度. 从表 2 可以看出, 复合材料的致密度随着 CNTs 含量的增加而增加. 当 CNTs 的加入量超过 0.5% 时, 可获得近全致密的钨基复合材料. 这是由于 CNTs 的掺入活化了 W 的晶格, 促进了 W 的烧结致密化. 此外, 随着 CNTs 含量的增加, 抗弯强度呈现先升高后下降的趋势. 当 CNTs 含量为 0.5% 时, 材料的抗弯强度达到最大值 1353.90 MPa, 比纯 W 抗弯强度 (707.00 MPa) 提高约 91.5%. 而对

于显微硬度来说, 由于高温下 CNTs 与 W 反应生成了高硬度的  $W_2C$ , 从而赋予了钨基复合材料较高的硬度. 当 CNTs 的加入量在 0.2%—2% 之间时, 材料的显微硬度呈明显的上升趋势, 当 CNTs 的加入量为 2% 时, 材料的显微硬度达到最高值 1266.5 HV. 一方面, 在高温下, CNTs 的少量加入有效改善了 W 晶粒之间的结合性, 提高了 W 的力学性能. 另一方面, 当 CNTs 的加入量超过 1% 时, 大量脆性相  $W_2C$  的生成, 使得材料的强度显著降低, 硬度则显著提高, 恶化了材料的力学性能. 因此, 从工程应用的角度来看, 适量 CNTs 的引入是制备  $W_2C$  强化钨基复合材料的关键. 当 CNTs 的加入量为 0.5% 时, W 的抗弯强度和显微硬度分别为 1353.90 MPa 和 488.4 HV.

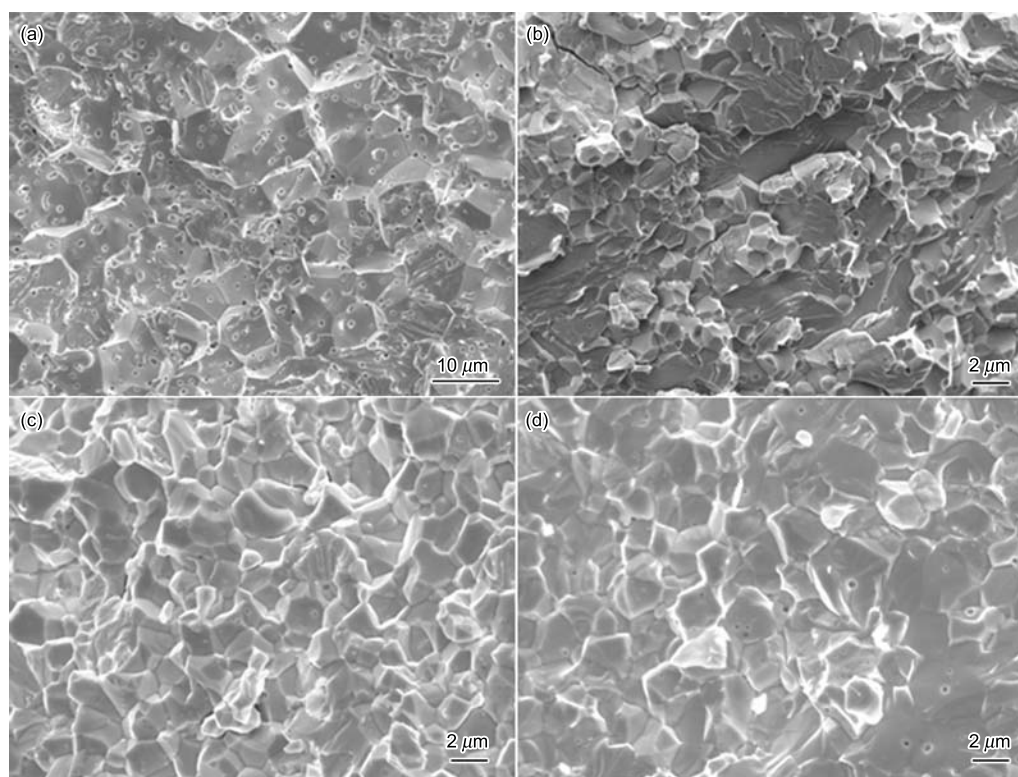


图 6 钨基复合材料的断面 SEM 像

Fig.6 SEM fractographs of W-0.2%CNTs (a), W-0.5%CNTs (b), W-1%CNTs (c) and W-2%CNTs (d)

表 2 纯 W 及 CNTs 掺杂后 W 的致密度、晶粒尺寸和力学性能

Table 2 The relative density, grain size and the mechanical properties of pure W and W composites

Sample	Relative density, %	Grain size, $\mu\text{m}$	Bending strength, MPa	Microhardness, HV
Pure W	96.4	7	707.00	434.0
W-0.2%CNTs	96.8	10	1239.49	392.8
W-0.5%CNTs	99.7	4	1353.90	488.4
W-1%CNTs	99.9	3	1045.17	608.3
W-2%CNTs	99.9	4	1032.44	1266.5

### 3 结论

(1) W-CNTs 粉体的高能球磨实验表明, 高能球磨 30 h 后, W 颗粒之间的团聚现象基本消除, 其平均颗粒尺寸约为  $0.2 \mu\text{m}$ . 但当球磨时间超过 15 h 时, W 与 CNTs 发生机械合金化反应生成 WC.

(2) 当 CNTs 的加入量低于 2% 时, 在 SPS 过程中, CNTs 与 W 发生反应生成  $\text{W}_2\text{C}$ . 一方面, CNTs 的加入活化了 W 的烧结, 促进了 W 的致密化. 另一方面, W 与 CNTs 发生原位反应生成了  $\text{W}_2\text{C}$ , 消耗了部分烧结驱动力, 从而延缓了 W 的晶粒长大.

(3) SPS 的高温短时烧结和少量 CNTs 的加入是在钨基复合材料中原位形成  $\text{W}_2\text{C}$  相的关键. 当 CNTs 的加入量为 0.5% 时可获得晶粒尺寸为  $4 \mu\text{m}$ , 相对密度大于 99%, 抗弯强度和 Vickers 硬度分别为 1353.90 MPa 和 488.4 HV 的  $\text{W}_2\text{C}$  强化钨基复合材料.

### 参考文献

- [1] Lassner E, Schubert W D. *Tungsten-Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*. New York: Kluwer-Academic/Plenum Publishers, 1998: 7
- [2] Smid I, Akiba M, Vieider G, Ploch L. *J Nucl Mater*, 1998; 258-263: 160
- [3] Ryu H J, Hong S H. *Mater Sci Eng*, 2003; A363: 179
- [4] Zhang H, Chen X F, Yang Z M, Ding B J. *Mater Lett*, 1999; 38: 401
- [5] Kim Y, Lee K H, Kim E P, Cheong D I, Hong S H. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2009; 27: 842
- [6] Rieth M, Daerner B. *J Nucl Mater*, 2005; 342: 20
- [7] Veleva L, Oksiuta Z, Vogt U, Baluc N. *Fus Eng Des*, 2009; 84: 1920
- [8] Kurishita H, Amano Y, Kobayashi S, Nakai K, Arakawa H, Hiraoka Y, Tajida T, Takebe K, Matsui H. *J Nucl Mater*, 2007; 367-370: 1453
- [9] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, Narui M, Yamazaki M, Sakamoto T, Kobayashi S, Nakai K, Takida T, Takebe K, Kawai M, Yoshida N. *J Nucl Mater*, 2009; 386-388: 579
- [10] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y, Lei T Q, Song G M. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2007; 25: 445
- [11] Rea K E, Viswanathan V, Kruize A, Hosson J Th M De, O'Dell S, Mckechnie T, Rajagopalan S, Vaidyanathan R, Seal S. *Mater Sci Eng*, 2008; A477: 350
- [12] Kinoshita S, Saito T, Kobayashi M. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 2001; 48(1): 51
- [13] Oliveira F A C, Granier B, Badie J M, Fernandes J C, Rosa L G, Shohoji N. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2007; 25: 351
- [14] Oliveira F A C, Fernandes J C, Badie J M, Granier B, Rosa L G, Shohoji N. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2007; 25: 101
- [15] Zhang J, Li D Y, Zhao L Z. *Mac Des Manuf*, 2011; 2: 266 (张 坚, 李德英, 赵龙志. 机械设计与制造, 2011; 2: 266)
- [16] Su W, Li W Z. *Foundry Technol*, 2008; 29: 29 (孙 巍, 李文珍. 铸造技术, 2008; 29: 29)
- [17] Li S N, Song S Z, Yu T Q. *J Wuhan Univ Technol*, 2003; 25: 1 (李四年, 宋守志, 余天庆. 武汉理工大学学报, 2003; 25: 1)
- [18] Shen J, Sun J F, Zhang F M. *Mater Sci Technol*, 2006; 14: 165 (沈 军, 孙剑飞, 张法明. 材料科学与工艺, 2006; 14: 165)
- [19] Zhang L, Schubert W D, Huang B Y. *Cement Carbide*, 2003; 20: 193 (张 立, Schubert W D, 黄伯云. 硬质合金, 2003; 20: 193)
- [20] Shankar N, Yu M F, Vanka S P, Glumac Nick G. *Mater Lett*, 2006; 60: 771
- [21] Zhong Z, Liu B, Sun L, Lin J, Tan K L. *Chem Phys Lett*, 2002; 362: 135
- [22] Kreupl F, Guesberg A P, Duesberg G S, Steinhögl W, Liebau M, Unger E, Hönlein W. *Microelectron Eng*, 2002; 64: 399
- [23] Pei Y B, Guo S J, Meng F, Yang X. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2005; 10: 160 (裴燕斌, 果世驹, 孟 飞, 杨 霞. 粉末冶金材料科学与工程, 2005; 10: 160)
- [24] Krause B, Mende M, Pötschke P, Petzold G. *Carbon*, 2010; 48: 2746
- [25] Xi X L, Guo Y Q, Nie Z R, Yang J C, Zuo T Y. *J Beijing Univ Technol*, 2004; 30: 59 (席晓丽, 郭艳群, 聂祚仁, 杨建参, 左铁镛. 北京工业大学学报, 2004; 30: 59)
- [26] Liang Y J, Che Y C. *Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Matter*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 12 (梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 12)