

两种金属陶瓷的氧化行为

张金兰 于树波

(冶金部钢铁研究总院)

[摘要] 通过热天平的重量/温度曲线、氧化腐蚀动力($k-t$)曲线和增重一时间($\Delta w-t$)曲线，比较Mo-ZrO₂型和Cr-Al₂O₃型金属陶瓷的氧化行为。实验结果表明：在大气中温度为700°C时经过70分钟后，其增重前者是后者的16倍左右。

一、前言

采用粉末冶金方法制备的Mo-ZrO₂型(简称Ⅰ型)和Cr-Al₂O₃型(简称Ⅱ型)两种金属陶瓷材料，通过工厂实验证明：由Ⅱ型材料制作的热挤压模具比Ⅰ型材料的使用寿命长、硬度高、抗氧化性能好。本文是利用热天平称量法定量地比较这两种金属陶瓷的氧化行为，并绘制出氧化腐蚀动力 $k-t$ 曲线和接近于实际使用温度(700°C)的 $\Delta w-t$ 曲线，并对它们的氧化现象进行了初步分析。

二、实验方法

将Ⅰ型和Ⅱ型金属陶瓷材料用电火花线切割成所需尺寸和形状，并进行表面抛光和称重。利用白金坩埚按实验要求的升温制度进行空白实验，即可得坩埚的重量/温度曲线，然后将准备好的试样置于已作空白实验的坩埚中，升温后热天平自动记录试样重量随温度和时间的变化。本实验升温制度为：从室温升到700°C为2小时；然后在700°C保温2小时；到最高温度850°C保温25分钟。

三、实验结果

为了便于比较，将两种类型的金属陶瓷试样按相同升温制度加热。在灵敏度为万分

之一的热天平上于大气介质中进行抗氧化实验。结果如图1a)和b)所示。

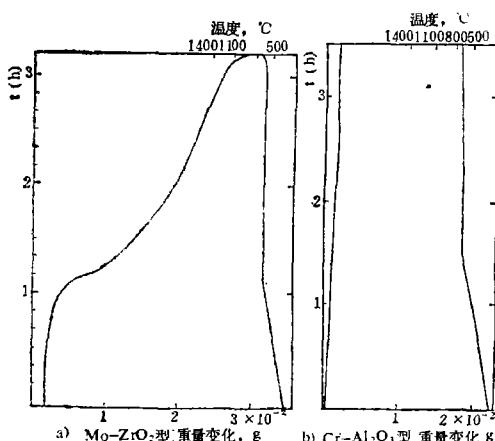


图1 重量/温度曲线

图1a)和b)中右侧曲线为升温曲线，左侧为试样重量变化曲线。对比图1a)和b)，明显看出二者重量变化曲线的斜率有着显著的差别。由图中所记录数据可知，Ⅰ型材料经40分钟升到180°C时的增重量相当于Ⅱ型材料经120分钟升到700°C并保温70分钟后的增重量(0.0015克)；在相同温度和时间条件下(在700°C保温70分钟)，Ⅰ型材料增重是0.0246克，Ⅱ型材料增重是0.0015克，前者为后者的16倍之多。当温度达到850°C时，Ⅰ型材料重量变化之大利用热天平称量法已无法测定。而Ⅱ型材料在850°C保温25分钟时，其重

量变化仍然很小。

试样在700°C时增重随时间的变化曲线($\Delta W - t$)示于图2(两条曲线相差一个数量级)。I型材料的氧化速度与 $\Delta W = kt$ 直线规律相符合,即增重随时间成正比增加;而II型材料的氧化速度与 $(\Delta W)^2 = kt + C$ 抛物规律相符合,即增重的平方 $(\Delta W)^2$ 与时间t成正比,如图3所示。

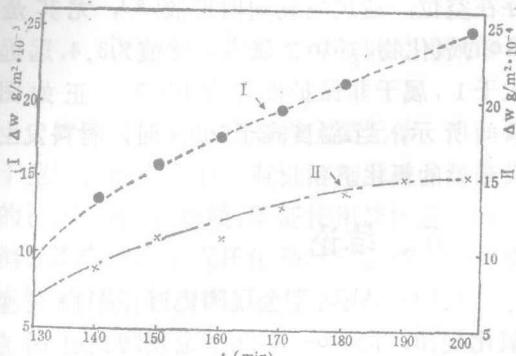


图2 $\Delta W - t$ 曲线

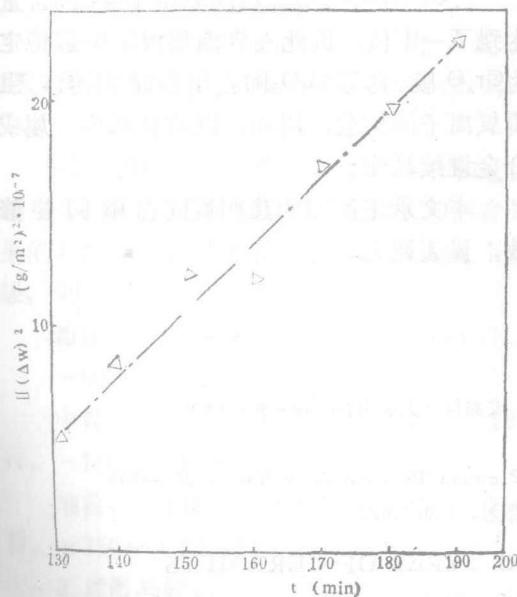


图3 $(\Delta W)^2 - t$ 曲线

图4为700°C时两种材料的氧化腐蚀动力k-t曲线(两条曲线相差一个数量级)。由图可知,保温1小时后I型材料氧化腐蚀速度k值迅速增加;而II型材料此时k-t曲线趋于平稳。这是因为试样表面形成了尖晶石

型保护性氧化膜所致[1]。

图5为扫描电镜观察表面氧化膜微观形貌像。I型材料表面形成了疏松的钼氧化物结晶大颗粒;而II型材料表面则形成了致密的包复层。有关材料的氧化机制有待进一步研究。

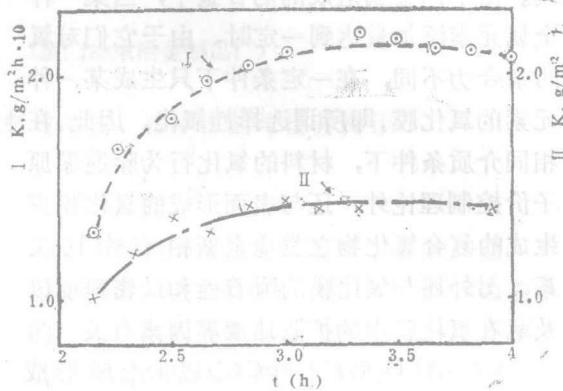
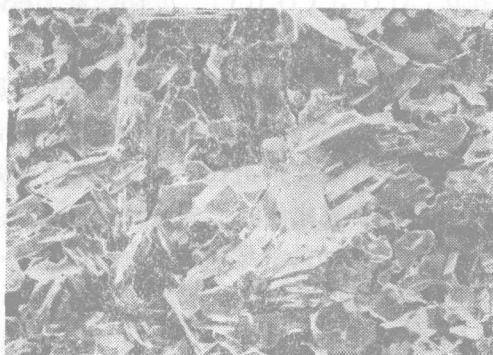
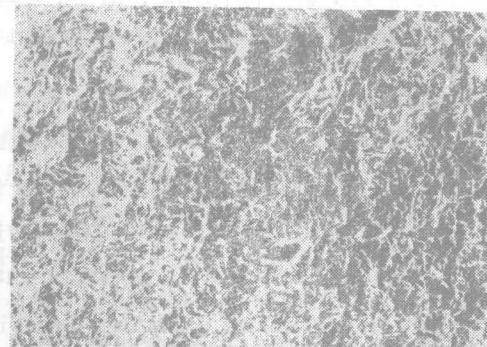


图4 K-t曲线



Mo-ZrO₂型(I) ×160



Cr-Al₂O₃型(II) ×160

图5 表面氧化膜扫描电镜形貌像

四、实验结果讨论

金属在空气中的氧化首先是由金属表面活性吸附开始，被吸附的氧原子在金属晶格中产生扩散，当数量超过一定值后，就会与固体金属或合金生成化合物的膜，即氧化膜。由不同金属组成的合金中，当某一种金属元素添加量达到一定时，由于它们对氧的亲合力不同，在一定条件下只生成某一种元素的氧化膜，即所谓选择性氧化。因此，在相同介质条件下，材料的氧化行为除遵循原子价控制理论外，还与表面形成的氧化膜或生成的复合氧化物之类稳定新相有密切关系，另外还与氧化膜的附着性和致密程度以及氧在氧化膜中的扩散速度等因素有关。

Cr—Al₂O₃型材料中Cr金属元素所形成的Cr₂O₃膜与陶瓷相Al₂O₃形成复合氧化物的固溶体(Al₂O₃•Cr₂O₃)^[1]。在1953年Dravnieks已经证明^[2]，三价以上的金属氧化，其氧化速率决定于氧离子通过氧化膜向金属内扩散的速度，氧离子在(Al₂O₃•Cr₂O₃)复合氧化物中扩散速度只有10⁻¹⁰cm/s^[3]。就是说，这种复合氧化物的形成有效地阻碍了基体金属(或合金)的继续氧化。因此，△W—曲线呈现抛物线型。

根据最近F.S.Pettit和C.S.Giggins研究Ni—Cr—O相图证明^[4]，为提高合金的抗氧化性能，在合金中的Cr含量必须达到足以使合金表面形成连续的Cr₂O₃保护层并使它在相图中能处于稳定区域。Ⅱ型材料Cr的含量能够满足上述要求，所以抗氧化性能好。

I型材料中ZrO₂属于金属过剩型氧化物，具有空位型晶格缺陷，阴离子的格子点存在空位，通过它氧向内扩散^[2]，尤其是Mo的氧化物与Mo金属体积比值为3.4，远远大于1，属于非保护性氧化膜^[5]。正如图1a所示，当温度高于700℃时，材料发生灾难性的氧化。

五、结论

1. Cr—Al₂O₃型金属陶瓷遵循抛物线型氧化规律，而Mo—ZrO₂型金属陶瓷遵循直线型氧化规律。

2. Cr—Al₂O₃型金属陶瓷由于Cr的含量达到了一定值，因此在表面形成了一层稳定的Cr₂O₃膜，它与Al₂O₃陶瓷相形成固溶体，阻碍氧离子的扩散，因而可以防止基体金属或合金继续氧化。

本文承王葆初和龚明英同志审阅并修改，谨表谢意。

参考文献

- [1] 张金兰，钢铁研究总院学报，5(1)，83—86，1985。
- [2] 森冈进、久松敬弘著，沈达德译，钢铁腐蚀学(上册)，成都科技大学出版，39—80，1979。
- [3] 美国专利 USP—4103063，1978.7.25
- [4] John K. Tien, Design of Structure Alloy, Plenum Publish New York, 358—364
- [5] Green N. D.等，左景伊译，腐蚀工程，化学工业出版社，343，1982

OXIDATION BEHAVIOR OF TWO TYPES OF CERAMETS

Zhang Jinlan, Yu Shubo

(Central Iron and Steel Research Institute, Ministry of Metallurgical Industry)

ABSTRACT The oxidation behavior of Mo-ZrO₂ type and Cr-Al₂O₃ type was compared by thermogravimetric curves of hot balance, Kinetic curve of corrosion by oxidation(K-t) and weight gain-time($\Delta W-t$) curve. The results indicated that at 700℃ in air for 70 min. the weight gain of the former was 16 times as much as that of the latter.