复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0103-05

$ZrO_2-C-ZrB_2$复合材料的氧化动力学

李友芬*，王德伟
（北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室，北京 100029）

摘　要： 通过差热-热重分析研究了 ZrB_2 含量为 10% 的 $ZrO_2-C-ZrB_2$ 复合材料在 800～1100℃下空气中的氧化动力学，根据气固相反应原理建立氧化动力学模型，计算反应表观活化能，并得到氧化速率与温度的经验关系式。结果表明，试样在 800℃时的氧化过程仅有化学反应控速阶段与化学反应和气体扩散共同作用的混合控速阶段。900～1100℃的氧化过程为前期是化学反应控速阶段，中期为混合控速阶段，后期为扩散控速阶段。三个阶段的表观活化能分别为 111.7、71.5 和 166.0 kJ·mol^{-1}。材料等温氧化的质量变化规律表明在 900℃～1100℃内的氧化属于保护型氧化。

关键词： $ZrO_2-C-ZrB_2$复合材料；氧化动力学；模型；反应速度；表观活化能
中图分类号： TB332　　**文献标志码：** A

Oxidation kinetics of $ZrO_2-C-ZrB_2$ composites

LI Youfen*, WANG Dewei
(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The oxidation kinetics of $ZrO_2-C-ZrB_2$ composites with 10% ZrB_2 were investigated in the temperature range from 800 to 1100℃ in air by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) techniques. A mathematical model was proposed based on the reaction principle between gas and solid. The apparent activation energy and experimental expression of oxidation rate vs temperature were obtained. The results show that the oxidation process of the composites at 800℃ can be controlled by two stages: chemical reaction-controlled process and then the mixture processes both chemical reaction-controlled and gas diffusion. However, the oxidation rate within 900～1100℃ is controlled by the chemical reaction at the initial stage; then both chemical reaction and diffusion at an intermediate stage and finally controlled only by diffusion. The apparent activation energy for the three stages was calculated and equal to 111.7, 71.5 and 166.0 kJ·mol^{-1}, respectively. The rules of the unit area mass change as a function of isothermal processes for specimens indicate that the protective oxidation was performed during 900℃ to 1100℃.

Keywords: $ZrO_2-C-ZrB_2$ composites; oxidation kinetics; model; reaction rate; apparent activation energy

在连铸用耐火材料中，浸入式水口所用的耐火材料是重要的功能耐火材料，在锆碳材料中引入 ZrB_2 制成的 $ZrO_2-C-ZrB_2$ 材质水口保护环有利于水口寿命的提高，并且具有许多优异的性能[1]。但在 $ZrO_2-C-ZrB_2$ 复合材料中，由于其主要成分 ZrB_2 和石墨均为非氧化物，在高温氧化气氛下易被氧化。据文献[2]报道：ZrB_2 在 1100℃以下，由于氧化时能生成一层含 B_2O_3 的玻璃态物质，可以阻碍其进一步氧化，因此有较好的抗氧化能力。但 ZrB_2 与石墨复合后，其氧化行为及氧化动力学未见详细报道，因此，本文作者在建立动力学模型的基础上，研究了 $ZrO_2-C-ZrB_2$ 复合材料在不同温度下的氧化动力学过程，计算了表观活化能，为材料抗氧化性能的改善提供一定的理论依据。

1　实　验

以鳞片石墨(≥95%，质量分数，下同)和二氧化锆(≥99%)为主要原料，硼化锆(≥93%)及适量

收稿日期： 2008-01-25；**收修改稿日期：** 2008-04-10
通讯作者： 李友芬，副教授，主要从事无机非金属材料的研究　E-mail：yfli@mail.buct.edu.cn

的金属 Al 粉、Si 粉为添加剂，热固性酚醛树脂为结合剂。其中，硼化锆含量为 10%，ZrO_2 为 67%，鳞片石墨为 17%，金属 Si 粉、Al 粉各 3%。将原料充分混合后机压成型，在 180℃处理 24 h 后在还原气氛下加热至 1200℃保温 6 h 烧成。通过阿基米德排水法测得烧后样品的体积密度为 3.48 g/cm^3，显气孔率为 15.2%，利用三点弯曲法测得常温抗折强度为 14.3 MPa，常温耐压强度为 27.1 MPa。

将烧成试样切成 3 mm×3 mm×1.5 mm 的尺寸，经粗磨和细磨后，清洗烘干，测量试样的几何尺寸后在综合热分析仪(ZRY－2P 型)上进行热分析实验和氧化动力学实验。实验方法为静态氧化法。

变温氧化实验温度范围为室温至 1250℃，实验过程为：将烘干的试样放入热天平上，在空气中升温，升温速率为 10℃/min，得到不同温度下的质量变化规律。等温氧化动力学实验过程为：当仪器升温至某一恒定温度(800～1100℃)后迅速放入试样，开始保温，保温时间为 5 h，从而得到在同一温度下的氧化质量变化规律。

2　结果与讨论

2.1　差热-热重分析

将烧成试样在空气中从室温到 1250℃进行差热-热重分析，结果如图 1 所示。由图 1 可见，低温下(400℃之前)热重曲线出现微小增加，属于仪器基线的漂移。在 400～600℃之间，样品的质量微小的波动，表明试样表面的碳开始发生氧化反应，但氧化速率很低，氧化反应只发生在暴露于表面的碳颗粒的一些活性点部位[3]；而样品表面的 ZrB_2 同时也开始氧化生成 B_2O_3 引起质量增加，生成的 B_2O_3 可以封闭表面碳的活性点部位[4]，降低其氧化速率；ZrB_2 在空气中加热时其重量变化开始于 540℃[5]，在 DTA 曲线上相应位置有一吸热峰。在 660℃左右，质量略微减少，这时生成少量的 B_2O_3 在样品表面尚未形成连续的保护膜，暴露于空气中的碳颗粒随温度上升氧化加快，导致质量损失。随后，样品表面的 ZrB_2 随温度升高氧化加速，生成的 B_2O_3 在此温度下呈流动性较好的熔融玻璃态，从而覆盖样品的表面并形成保护层，抑制了碳氧化，在热重曲线上呈现质量增加，同时在差热曲线上相对应位置出现吸热峰[6]。温度进一步从 750℃升至 1050℃，差热曲线上出现明显的失重，在热重曲线上可见放热峰，其原因是在较高温度下，B_2O_3 的黏度降低且挥发加快，难以形成有效的氧化扩散障碍层，氧气可以通过 B_2O_3 膜快速扩散并进入到材料内部[7]，导致碳的快速氧化，并引起质量损失。在 1050℃以后，样品的质量没有继续下降而是出现略微增加的现象，此时石墨尚未全部氧化，样品质量的减少刚到 10.5%左右，此为添加剂金属 Al、Si 粉的氧化增重作用，同时抑制了石墨的进一步氧化[8]。

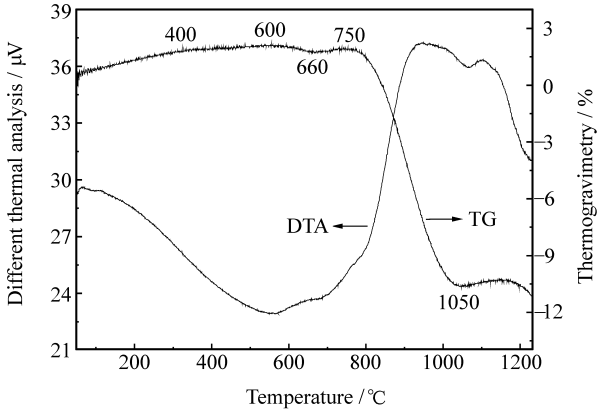

图 1　ZrO_2－C－ZrB_2 试样的差热-热重曲线

Fig. 1　DTA－TG curves of ZrO_2－C－ZrB_2 specimen

2.2　等温氧化

通过差热-热重分析可知，材料在高于 750℃时出现明显氧化现象，因此分别选择 800、900、1000 和 1100℃等温氧化 5 h，观察其单位面积质量变化与氧化时间的关系，结果见图 2。

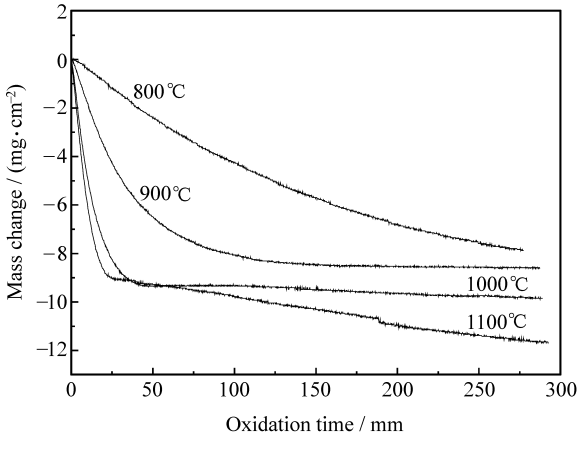

图 2　ZrO_2－C－ZrB_2 试样在 800～1100℃单位面积的质量变化与氧化时间的关系

Fig. 2　Unit area mass change as a function of oxidation time from 800℃ to 1100℃ for ZrO_2－C－ZrB_2 specimen

图 2 中，氧化初期质量变化随温度升高而增

加，其中显示为曲线斜率逐渐增大。在800℃下氧化，试样的质量在整个实验时间内一直出现明显失重；900℃时在100 min处质量变化开始趋于平缓并进而接近水平，而1000℃曲线在40 min左右质量变化开始趋于稳定；在1100℃氧化时，在20 min内质量变化最大，当超过20 min后，试样氧化后的质量变化并没有像900℃和1000℃那样趋于稳定，而是出现继续失重，但失重速率明显降低。图2中ZrO_2-C-ZrB_2复合材料在空气里900、1000、1100℃下等温氧化的质量变化规律表明，材料的氧化在此温度范围内属于保护型氧化。

2.3 氧化动力学模型

添加ZrB_2的锆碳复合材料在高温下被空气中的氧所氧化，主要按如下的反应方程式进行：

$2C(s)+O_2(g)\rightarrow 2CO(g)$

$C(s)+O_2(g)\rightarrow CO_2(g)$

$ZrB_2(s)+5/2O_2(g)\rightarrow ZrO_2(s)+B_2O_3(l)$

$ZrB_2(s)+5CO(g)\rightarrow ZrO_2(s)+B_2O_3(l)+5C(s)$

根据气固相反应动力学原理，材料的氧化按如下步骤进行：(1) 材料中的非氧化物与氧反应，即在界面发生化学反应；(2) 氧分子通过产物层向反应界面扩散；(3) 氧化后产生的气体通过氧化层向材料外部扩散。

假设研究体系在反应前后没有体积变化，系统的反应速度v可用单位时间内试样的氧化失重来表示[9]：

$$v=\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}(Ax\rho^0-Ax\rho)}{\mathrm{d}t}=A(\rho^0-\rho)\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \tag{1}$$

$$\frac{\Delta w}{A}=\frac{w_0-w}{A}=\frac{1}{A}(Ax\rho^0-Ax\rho)=x(\rho^0-\rho)$$

$$x=\frac{1}{\rho^0-\rho}\frac{\Delta w}{A} \tag{2}$$

式中：A为试样反应的总表面积；x为氧化反应产物的厚度；ρ^0为氧化前试样的平均密度；ρ为氧化后试样的平均密度。

在反应前期，氧化过程由化学反应速度控制：

$$v_c=AK'_c c_{O_2} \tag{3}$$

其中：K'_c为速度常数；c_{O_2}为反应界面的氧浓度。

结合式(1)、式(3)可得

$$A(\rho^0-\rho)\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=AK'_c c_{O_2} \tag{4}$$

对式(4)进行积分得

$$\int_0^x(\rho^0-\rho)\mathrm{d}x=\int_0^t K'_c c_{O_2}\mathrm{d}t$$

经整理得

$$x=\frac{K'_c c_{O_2}}{\rho^0-\rho}t \tag{5}$$

把式(2)代入式(5)得

$$\Delta w/A=K'_c c_{O_2}t$$

令$K_c=K'_c c_{O_2}$，则

$$\Delta w/A=K_c t \tag{6}$$

反应后期，整个氧化反应过程受气体扩散速度控制，材料的氧化反应总速度可由其来表示

$$v_d=Ac_{O_2}D/x \tag{7}$$

其中D为O_2在氧化层中的扩散系数。

将式(1)代入式(7)并进行积分：

$\int_0^x x\mathrm{d}x=\int_0^t\frac{Dc_{O_2}}{\rho^0-\rho}\mathrm{d}t$，整理可得

$$x^2=\frac{2Dc_{O_2}}{\rho^0-\rho}t \tag{8}$$

把式(2)代入式(8)，令$K_d=2Dc_{O_2}(\rho^0-\rho)$，则

$$(\Delta w/A)^2=K_d t \tag{9}$$

在氧化中期，反应过程为混合控速过程，此时，

$$v_{cd}=Ac_{O_2}/\left(\frac{x}{D}+\frac{1}{K'_c}\right) \tag{10}$$

结合式(1)和式(2)，并进行积分整理得

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^2+\frac{2D(\rho^0-\rho)}{K'_c}\frac{\Delta w}{A}=2D(\rho^0-\rho)c_{O_2}t$$

令$K_m=2D(\rho^0-\rho)c_{O_2}$，则

$$\left(\frac{\Delta w}{A}\right)^2+K_d/K_c\frac{\Delta w}{A}=K_m t \tag{11}$$

2.4 氧化动力学实验研究

将图2中实验数据按氧化动力学方程(6)、(11)和(9)分别进行回归处理，取各阶段的相关系数最大值作图，结果分别见图3(a)～3(c)。

图3(a)为氧化反应前期试样单位面积的质量变化与氧化时间的关系，可见4种温度下均呈直线关系，符合上述推导的动力学方程(6)，即反应前期试样的氧化为化学反应的控速过程。随温度的升高，前期阶段的时间逐渐减少，温度越高化学反应越快，试样进入下阶段氧化过程所经历的时间越短。

由图3(b)可知，试样在800℃等温氧化时，质量变化Δw与氧化时间t在整个中后期氧化过程中均呈双曲线关系，符合上述推导的动力学公式(11)，即反应中期与后期试样的氧化都为混合控速过程。而在900、1000和1100℃等温氧化时，质量变化Δw与时间t在氧化中期的几十分钟内呈双曲线关系，且随温度升高，混合控速阶段的时间缩短。

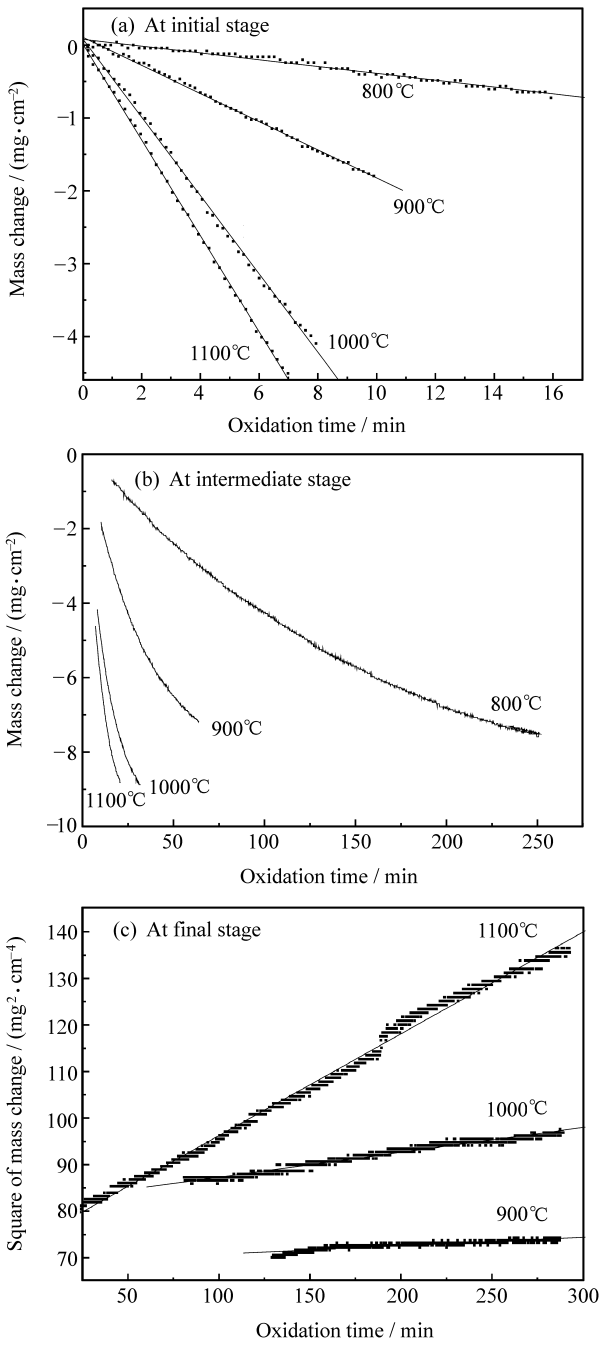

图 3　$ZrO_2-C-ZrB_2$试样氧化各阶段单位面积的质量变化与氧化时间的关系

Fig. 3　Unit area mass change as a function of oxidation time at different oxidation stages for $ZrO_2-C-ZrB_2$ specimen

氧化后期单位面积质量变化的平方与氧化时间 t 在 3 个温度下均呈直线关系，见图 3(c)，符合上述的动力学公式(9)，即在 900～1100℃试样反应后期的氧化均为气体扩散控速过程。

各试样在不同温度、不同氧化阶段的氧化速度常数与相关系数如表 1 所示。表 1 中回归方程的相关系数都很高，有很好的拟合关系，表明文中所推导的氧化各阶段模型(6)、(11)、(9)与 $ZrO_2-C-ZrB_2$复合材料的氧化过程拟合良好[10]。

表 1　不同温度下，$ZrO_2-C-ZrB_2$试样氧化各阶段的速度常数与相关系数

Table 1　Oxidation rate constants and correlation coefficients of $ZrO_2-C-ZrB_2$ specimen at different stages and temperatures

Temperature/℃	Stage	k	Correlation coefficient
800	Initial	0.04672	0.99025
	Final	0.30146	0.99734
900	Initial	0.19315	0.99835
	Intermediate	0.66031	0.99663
	Final	0.01807	0.99323
1000	Initial	0.53780	0.99908
	Intermediate	1.11316	0.99548
	Final	0.05338	0.98562
1100	Initial	0.65852	0.99966
	Intermediate	1.75667	0.99476
	Final	0.21854	0.99725

根据阿累尼乌斯公式及试样在不同温度不同阶段的氧化速度常数，对 $\ln k-1/T$ 作图，得到图 4 的结果。

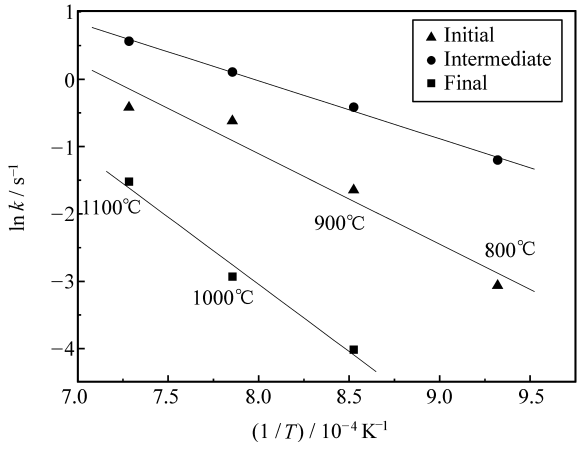

图 4　$ZrO_2-C-ZrB_2$试样氧化各阶段的 $\ln k-1/T$ 图

Fig. 4　$\ln k-1/T$ curves of $ZrO_2-C-ZrB_2$ specimen at different oxidation stages

由图 4 可见，在 800℃下等温氧化，氧化初期为化学控速，中后期为混合控速，没有扩散控速过程。而 900、1000 和 1100℃氧化过程前期、中期和氧化后期均可拟合相关系数很高的直线。这是由于低温(800℃)氧化过程中，化学反应速率相对较低，消耗的氧和生成的气体产物的数量少，生成的熔融氧化产物数量也较少且不能形成连续相，气体在材料内部的传输可以满足化学反应的需要，因此 800℃的整个氧化过程中，化学反应均起到控制氧化速度的作用，只是随保温时间的增加，熔融氧化产物的数量略微增加，化学反应与气体扩散共同起

到控制作用[11-12]。

根据图 4 中直线的斜率与截距，可求得活化能 E 与频率因子 Z。试样的表观活化能、频率因子和相关系数列于表 2。可见氧化后期气体扩散控速阶段的反应表观活化能最大，而中期的混合控速阶段活化能最小。前期的氧化反应速率由化学吸附和解吸(即化学反应)来控制，反应的表观活化能较高；在中期，反应主要由试样表面的气孔扩散和气膜扩散来控制[13]，材料氧化生成的熔融氧化物尚未形成连续相，石墨氧化生成的 CO 形成气膜，都有利于材料的氧化，因此反应的活化能低于前者；后期扩散控速阶段的活化能最大，表明随着氧化时间的延续，ZrB_2的抗氧化效果逐渐显现，其氧化产物形成连续保护膜起到抑制石墨氧化的作用，从而提高了氧化活化能[14-15]。

表 2　ZrO_2－C－ZrB_2试样氧化各阶段的动力学常数

Table 2　Kinetic parameters of ZrO_2－C－ZrB_2 specimen oxidized at different stages

Stage	E/(kJ·mol^{-1})	Z	Correlation coefficient
Initial	111.7	9.65	0.9744
Intermediate	71.5	6.86	0.9982
Final	166.0	12.93	0.9927

由表 2 数据可得到各阶段的氧化速率 k 与温度 T 的经验关系式：

前期　$k_c=9.65\exp(-111.7/8.314T)$，

中期　$k_m=6.86\exp(-71.5/8.314T)$，

后期　$k_d=12.93\exp(-166.0/8.314T)$.

3　结　论

(1) ZrO_2－C－ZrB_2复合材料在空气中 900、1000、1100℃下等温氧化的质量变化规律表明，材料的氧化在此温度范围内属于保护型氧化。

(2) 建立了 ZrO_2－C－ZrB_2材料的氧化动力学模型。试样在 800℃的等温氧化过程为化学反应控速阶段－混合控速阶段；900～1100℃的等温氧化过程为化学反应控速阶段－混合控速阶段－气体扩散控速阶段。

(3) 通过实验数据回归处理得到氧化各阶段的表观活化能及其氧化速率与温度的经验关系式。

致　谢：感谢钟香崇院士对本课题提出的宝贵意见，感谢郑州大学高温材料研究所提供的设备和资助。

参考文献：

[1] Hunold K, Kross U, Habit J, et al. Preventing erosion in submerged nozzle [J]. Ceramic Industry, 2001, 151(6): 60-65.

[2] 陈肇友. ZrB_2质与 TiB_2质耐火材料[J]. 耐火材料, 2000, 34(4): 224-229.
Chen Zhaoyou. ZrB_2 and TiB_2 refractories [J]. Refractories, 2000, 34(4): 224-229.

[3] Wallouch R W, Heintz E A. The oxidation of graphite: Zone Ⅱ omission [J]. Carbon, 1974, 12(3): 243-248.

[4] Ehrburger P, Baranne P, Lahaye J. Inhibition of the oxidation of carbon/carbon composite by boron oxide [J]. Carbon, 1986, 24(4): 495-499.

[5] 叶方保，钟　焰，Rigaud M. 含炭耐火材料用硼化物添加剂[J]. 耐火材料, 1997, 31(5): 297-301.
Ye Fangbao, Zhong Yan, Rigaud M. Boron compound additives for carbon containing refractories [J]. Refractories, 1997, 31(5): 297-301.

[6] Yamaguchi A, Tanaka H. Behavior and effects of ZrB_2 added to C-containing refractories [J]. Taikabutsu Overseas, 1995, 15(2): 3-9.

[7] Sheehan J E. Oxidation protection for carbon fiber composites [J]. Carbon, 1989, 27(5): 709-715.

[8] 田守信，陈肇友，沈添志. 含炭耐火材料中 Si 与 SiC 抑制碳氧化的机理[J]. 耐火材料, 1995, 29(1): 11-15.
Tian Shouxin, Chen Zhaoyou, Sim Thiam Chee. Carbon oxidation-controlling mechanism of Si and SiC in carbon-containing refractories [J]. Refractories, 1995, 29(1): 11-15.

[9] 侯　谨，王振祥，赵　亮. 铝碳滑板氧化动力学的研究[J]. 包钢科技, 2005, 31(2): 20-22.
Hou Jin, Wang Zhenxiang, Zhao Liang. Study on oxidation kinetics of Al_2O_3 sliders [J]. Science & Technology of Baotou Steel (Group) Corporation, 2005, 31(2): 20-22.

[10] Ali Nemati Z, Moetakef Pouya. Investigation of graphite oxidation kinetics in MgO－C composite via artificial neural network approach [J]. Computational Materials Science, 2007, 39(4): 723-728.

[11] Guo Weiming, Xiao Hanning, Yasuda Eiichi, Cheng Yin. Oxidation kinetics and mechanisms of a 2D－C/C composite [J]. Carbon, 2006, 44(15): 3269-3276.

[12] 郭伟明，肖汉宁，田荣一安. 2D－C/C 复合材料氧化动力学模型及其氧化机理[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 45-52.
Guo Weiming, Xiao Hanning, Yasuda Eiichi. Kinetic model and mechanisms of oxidation of 2D－C/C composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(1): 45-52.

[13] 马历乔，向左良，王柏钢，王登奎，张桂兰. 炭砖试样的氧化行为[J]. 炭素技术, 2001, 115(4): 23-26.
Ma Liqiao, Xiang Zuoliang, Wang Bogang, Wang Dengkui, Zhang Guilan. Oxidation behaviour of cabon bricks [J]. Carbon Techniques, 2001, 115(4): 23-26.

[14] Chen C M, Zhang L T, Zhou W C, Li M Q. High temperature oxidation of LaB_6－ZrB_2 eutectic in situ composite [J]. Acta Mater., 1999, 47(6): 1945-1952.

[15] Lavrenko V A, Desmaison J, Panasyuk A D, Desmaison－Brut M. Oxidation resistance of AlN－(TiB_2－$TiSi_2$) ceramics in air up to 1450℃ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(2): 357-369.