

NbC_x-C 三维网状纤维的氧化特性

徐桂英 李建保 黄勇 蔡胜友

(清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 清华大学 北京 100084)

摘要 对 NbC 材料在空气中的氧化特性进行热力学分析, 并采用恒温氧化法研究了 NbC_x($x=0.98$)-C 网状纤维在 360~650℃ 范围内的空气中的氧化性能. 发现在 360℃ 以下, 试样未发生明显地氧化; 在 450~500℃ 恒温氧化后试样中发生 C 沉积; 在 600℃ 恒温氧化 25 min 后, 试样完全氧化. 对其进行了在 250~850℃ 的空气中热重和差热分析结果表明, NbC_x-C 网状纤维在 400℃ 以后开始明显地氧化并增重. 480℃ 以后反应增重加速, 570℃ 时增重达最大值, 之后体系开始迅速减重, 原因是 C 继续氧化. 据试样的最后失重值计算出其中含 C 量为 20.6 mass%.

关键词 NbC_x-C 三维网状纤维 氧化性能 热重分析

中图分类号 O614.51 O642.5 O643.13 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0016-05

OXIDATION CHARACTERS OF NbC_x-C THREE-DIMENSIONAL NETTED FIBERS

XU Guiying, LI Jianbao, HUANG Yong, CAI Shengyou

(State Key Laboratory on New Ceramics & Fine Processing, Tsinghua University, Beijing, 100084)

ABSTRACT: The oxidation character of NbC was studied from a thermoanalytical viewpoint first. The oxidation of NbC_x($x=0.98$)-C three dimensional(3-D) netted fibers was carried out isothermally at temperatures of 360 to 600℃ in air. It was found that no oxidation taken place below 360℃. Amorphous carbon was precipitated out during isothermal oxidation at 450 and 500℃. The NbC_x in sample was oxidized completely after isothermal oxidation at 600℃ for 25 minutes. The thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) on oxidation of samples was carried out at temperature of 250 to 850℃ at a heating rate of 10℃/min. in air. The results indicated that NbC_x-C netted fibers were oxidized obviously above 400℃ in the air. The weight gain increased quickly at 480℃ and reached maximum at 570℃, and then decreased quickly. The reason is that carbon is oxidized continuously. According to the weight loss in the end, it was calculated that the amount of carbon contained in the sample was about 20.6 mass%.

KEY WORDS: NbC_x-C netted fiber, oxidation, thermogravimetry

作为具有高熔点、高硬度、高耐腐蚀性及优良的电性能—包括高电子发射和低温超导的 NbC 材料早已被用于尖端核能和电子工业. 作为增强、抗腐蚀添加剂材料用于合金钢也有近 20 年的历史^[1,2]. 近年来, 陶瓷材料中也开始使用 Nb 的化合物作为添加剂, 并取得了一些特殊性能^[3].

目前, Szokefalvi-Nagy 报导了热压烧结的

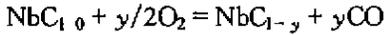
NbC_x 块体在低氧分压下的氧化特性, 描述了其氧化的热力学历程^[4]. Shimada 报道了关于 NbC 粉末和单晶在体积比为 O₂:Ar=2:8 的氧化性气氛下的氧化特性^[5]. 但是, 对于 NbC_x-C 三维网状纤维的合成及相应的物理性质和材料性能方面的研究尚未见报导. 为更好地发挥 NbC_x 在材料改性中的作用, 详细分析研究其抗氧化特性是十分必要的. 本文拟通过比较低温合成 NbC_x-C 三维网状纤维与 Szokefalvi-Nagy 所用的热压烧结的 NbC_x 块体和 Shimada 所用的 NbC 材料的抗氧化性能的差异, 分析其氧化特性、确定其中的无定型 C 含量, 说明网

状纤维的脆性。

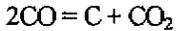
1 热力学分析

1.1 已有的研究成果

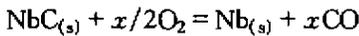
根据 Szokefalvi - Nagy 的研究结果^[4], NbC_x 块体在氧化初始阶段以及低氧压条件下将发生反应:



并伴随有 C 沉积现象, 即氧化反应形成的 CO 发生还原分解反应:



随氧化时间的延长和/或氧压较高的情况下发生反应:



氧化结果是试样产生失重并在其表面形成一层金属 Nb. 氧化过程的限制性环节是固体 NbC 块体中或 NbC 中的 C 向块体表面的扩散。

Shimada 的研究^[5]采用 2 种 NbC_x 粉末样品(分别为 1[#]号、2[#]号样品)和 2 种单晶体样品(3[#]、4[#]样品). 氧化实验是在温度为 390~610℃, 压力为 0.8 MPa 的氧气下进行的. 结果表明 1[#]粉末样品在低温下(380~485℃), 氧化过程可分成两步. 在氧化增重率小于 40 mass% 时, 氧化增重几乎表现为线性增加, 当超过 40 mass% 时, 增重速率远远超过第一步, 表现为幂指数规律增加, 尤其是在温度高于 464℃ 时, 氧化增重迅速超过 100 mass% (理论值), 然后缓慢下降. 氧化均为界面反应控制. 氧化物的组

成为 Nb₂O₅, 并没有发现金属 Nb 的中间价态的氧化物.

2[#]粉末样品和 3[#]、4[#]单晶体样品的低温氧化(低于 490℃)则分为 3 步. 在第 1 步中, 反应是氧在 NbC_x 中的溶解, 反应产物为 NbO; 第 2 步表现为通过氧化反应形成的 NbO 层的氧扩散控制; 第 3 步则为非线性氧化增重过程, 氧化产物为 Nb₂O₅.

1.2 NbC 氧化热力学分析

根据上述研究成果, NbC_x 试样在空气环境下可能发生的反应过程及相应的反应标准自由能 $\Delta G^0 - T$ 关系式如表 1 所示^[6]:

也就是说 NbC 在氧化性气氛下应该先氧化分解成金属 Nb 再进一步氧化成不同价态的氧化物, 即从低价态到高价态分步氧化. 正如文献[4, 5]报导的那样, 对于有气相参与的气固反应来说, 除反应温度外, 反应过程能否发生还决定于气相中各气相成分的分压和气相成分在固相反应层中的扩散能力. 假设不存在扩散问题, 在上述可能反应的温度条件下, 反应的控制环节还决定于气相的分压,

根据化学反应等温方程式:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln J_p = \Delta G^0 + RT \ln J_p \quad (14)$$

式中 K_p 是反应的平衡常数, J_p 是压力商.

各化学反应可以发生的条件为

$$\Delta G \leq 0 \quad (15)$$

Table 1 Possible reactions and the related function between ΔG^0 and T

Reaction Conditions	Reaction	Function between ΔG^0 and T	No.	
At lower temperature, or at the beginning of oxidation, or at lower oxygen pressure	$\text{NbC}_{(s)} + 0.5\text{O}_2 = \text{NbC}_{(s)} + \text{CO}$	$22500 - 88.2T$	(1)	
	$\text{NbC}_{(s)} + \text{CO}_2 = \text{NbC}_{(s)} + 2\text{CO}$	$303450 - 173.43T$	(2)	
During long period of Oxidation	$\text{Nb}_{(s)} + 0.5\text{O}_2 = \text{NbC}_{(s)}$	$-414200 + 86.60T$	(3)	
	$\text{NbO}_{(s)} + 0.5\text{O}_2 = \text{NbO}_{2(s)}$	$-369500 + 80.30T$	(4)	
	$2\text{NbO}_{(s)} + 0.5\text{O}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_{5(s)}$	$-320800 + 85.90T$	(5)	
	$\text{Nb}_{(s)} + \text{CO}_2 = \text{NbO}_{(s)} + \text{CO}$	$-133250 + 1.37T$	(6)	
	$\text{NbO}_{(s)} + \text{CO}_2 = \text{NbO}_{2(s)} + \text{CO}$	$-88550 - 4.93T$	(7)	
	$\text{NbO}_{2(s)} + \text{CO}_2 = \text{Nb}_2\text{O}_{5(s)} + \text{CO}$	$-39850 + 0.67T$	(8)	
	At lower oxygen pressure	$2\text{CO} = \text{C}_{(s)} + \text{CO}$	$-166550 + 171T$	(9)
		$\text{C}_{(s)} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}$	$-114400 - 85.77T$	(10)
Carbon are contained in samples		$\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	$1665500 - 171T$	(11)
	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 = \text{CO}_2$	$-280950 + 85.23T$	(12)	

将上述各反应的 $\Delta G^0 - T$ 关系式及与各反应方程相应的 J_p 表达式一并代入式(14), 得到相应的 ΔG 与各气相分压 P 和温度 T 的关系式为:

$$\Delta G_1 = 22500 - 88.2T - RT \ln P_{O_2}^{1/2} / P_{CO} \quad (16)$$

$$\Delta G_2 = 303450 - 173.43T - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO}^2 \quad (17)$$

$$\Delta G_3 = -414200 + 86.60T - RT \ln P_{O_2}^{1/2} \quad (18)$$

$$\Delta G_4 = -369500 + 80.30T - RT \ln P_{O_2}^{1/2} \quad (19)$$

$$\Delta G_5 = -320800 + 85.9T - RT \ln P_{O_2}^{1/2} \quad (20)$$

$$\Delta G_6 = -133250 + 1.37T - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO} \quad (21)$$

$$\Delta G_7 = -88550 - 4.93T - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO} \quad (22)$$

$$\Delta G_8 = -39850 + 0.67T - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO} \quad (23)$$

$$\Delta G_9 = -166550 + 171T - RT \ln P_{CO}^2 / P_{CO_2} \quad (24)$$

$$\Delta G_{10} = -114400 - 85.77T - RT \ln P_{O_2}^{1/2} / P_{CO} \quad (25)$$

$$\Delta G_{11} = 166550 - 171T - RT \ln P_{CO_2} / P_{CO}^2 \quad (26)$$

$$\Delta G_{12} = -280950 + 85.23T - RT \ln (P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}) / P_{CO_2} \quad (27)$$

在空气条件下其中的氧与 CO_2 的分压分别为: $P_{O_2} = 21227.58 \text{ Pa}$, $P_{CO_2} = 30.40 \text{ Pa}$, 假设 $P_{CO} = 20.26 \text{ Pa}$, 各固相以纯物质为标准状态, 代入(16) - (27)式, 得到各反应发生时所需的温度范围:

$$T_1 \geq -57.76^\circ\text{C}, T_2 \geq 1726.14^\circ\text{C},$$

$$T_3 \leq 8903.78^\circ\text{C}, T_4 \geq -145774.43^\circ\text{C},$$

$$T_5 \leq 6780.64^\circ\text{C}, T_6 \geq -66352.00^\circ\text{C},$$

$$T_7 \geq -10395.60^\circ\text{C}, T_8 \geq -14486.26^\circ\text{C},$$

$$T_9 \leq 842.57^\circ\text{C}, T_{10} \geq -846.67^\circ\text{C},$$

$$T_{11} \geq 842.57^\circ\text{C}, T_{12} \leq 5680.59^\circ\text{C}.$$

上述计算结果表明, 表 1 中氧化反应方程式(2)和(11)在设定的实验条件下不能发生, 说明空气中的氧具有更强的氧化能力; 其余反应都可以进行, 其中, 反应式(1)在 -57.76°C 以上可以进行, 反应式(9)在较低温度 ($\leq 842.57^\circ\text{C}$) 下可以进行。

图 1 示出上述反应式(1) - (12)在 $200 \sim 900^\circ\text{C}$ 的 $\Delta G - T$ 关系图。从中可以看出, 在氧气与 CO_2 环境下, 金属 Nb 具有更强的被氧化能力, 易被氧化顺序为 $\text{Nb} > \text{NbO} > \text{NbO}_2 > \text{CO} > \text{C} > \text{NbC}$ 。

2 实验方法

制备 NbC-C 三维网状纤维。选分析纯 Nb_2O_5 、活性炭、食盐和蔗糖为原材料, 取它们的摩尔比为 1:11:1:1 的混合物为初始物, 将其在 1120°C 、0.1 MPa 的氮气环境下还原 0.5 h 制备 NbC-C 三维

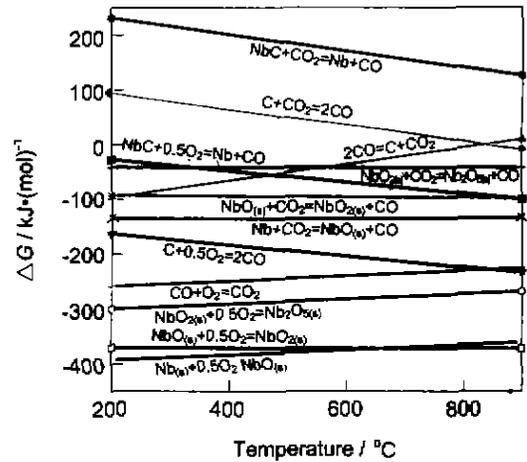


Fig. 1 ΔG against T for reactions(1) - (12) in air

网状纤维^[7,8]。为保证材料的纯度, 将制得的 NbC-C 三维网状纤维分别用 36% 的 NaOH 和 HCl 在煮沸状态下, 进行碱洗和酸洗 5 min 后, 在蒸馏水中反复清洗 6 遍, 再于 125°C 下烘干 2 h。

不同温度下的恒温氧化。在 350°C 氧化 40 min; 在 450、500 和 600°C 分别氧化 25 min。

热分析。对清洗后的试样在 TMA92 热分析仪上进行同步热重和差热分析。测试条件为: 样品重量 8~12 mg; 温度范围 $50 \sim 850^\circ\text{C}$; 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 气氛是空气。

物理检测。对清洗前后的原始试样和不同条件氧化后试样进行粉末 X 射线衍射, 确定其物质组成、结晶形态。检测条件: Cu 靶; 管压为 30 kV; 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

无定型 C 含量的确定, 无定型 C 假设试样的原始重量为 $W(\text{g})$ 、C 含量为 $X(\text{mass}\%)$ 、实际氧化增重 $Y(\text{mass}\%)$ 、 Nb_2O_5 和 $\text{NbC}_{0.98}$ 的摩尔分子量为 $M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ 和 $M_{\text{NbC}_{0.98}}$, 则将有下列等式成立:

$$WY = (0.5M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} - M_{\text{NbC}_{0.98}}) \cdot (W - WX) / M_{\text{NbC}_{0.98}} - WX \quad (28)$$

在式(28)两边同时除以 W , 则得到:

$$Y = (0.5M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} - M_{\text{NbC}_{0.98}}) \cdot (1 - X) / M_{\text{NbC}_{0.98}} - X \quad (29)$$

由上式求出试样中的无定型 C 含量 X 。

3 结果与讨论

3.1 原始试样的形貌和结晶相分析

网状纤维的形貌如图 2 所示。可见其三维网状结构^[7,8]。



Fig. 2 Morphology of NbCx - C 3 - D netted fibers

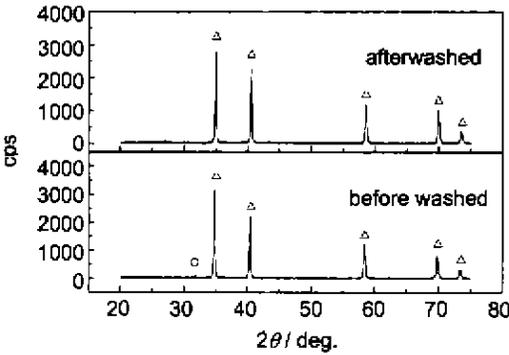


Fig. 3 XRD patterns of samples before and after being washed.
○ - NaCl, △ - NbCx

图 3 示出清洗前后试样的粉末 X 射线衍射结果. 可见清洗前试样中含有 NaCl. 并且其中的自由 C 也较多, 因为在 26°左右的衍射角附近有微小的突起. 而在清洗过后试样的衍射图中, 则除 NbC_{0.98}的 5 个主峰外并没有更多的衍射峰. 说明对原始材料的清洗是成功的.

3.2 不同条件氧化后试样的粉末 X 射线衍射分析

图 4 分别给出了在 350℃氧化 40 min, 在 480、500、600℃下恒温氧化 25 min, 和 850℃同步热重和差热分析后试样的粉末 X 射线衍射分析结果.

可以看出, 在 350℃氧化 40 min 后试样的化学组成并没有发生变化. 即在 350℃下 NbC 试样是稳定的, 在 450~600℃恒温氧化 25 min 后则都发生了不同程度的氧化. 此外宏观上可发现在 450℃和 500℃的空气中恒温氧化 25 min 后, 在氧化后试样的底部有黑色 C 沉积, 在 600℃恒温氧化 25 min 后, 试样中基本上不再含有 NbCx 和碳. 即在样同的

氧化时间里, 随温度升高氧化程度增加, NbC 含量减少或 NbC 的粉末 X 射线衍射峰降低甚至消失. 说明在低温下 NbCx 较碳更容易氧化, 其氧化过程是 NbCx 首先氧化、分解成金属 Nb 和 CO_(g), 因为 Nb 较 CO 更易氧化, 而发生 CO_(g)的 C 沉积现象, 此结果与 Szokefalvi - Nagy 和 Shimada 的研究结果一致, 也与前述的热力学分析的结果相一致. 并且在各氧化温度条件下, 氧化产物均为 Nb₂O₅, 没有发现中间价态的 Nb 氧化物, 说明在 NbCx - C 三维网状纤维的氧化过程中, 扩散不是其限制环节. 此结果与 Shimada 的一号粉末样品的氧化结果一致. 说明网状 NbCx - C 的氧化过程具有具有 NbC 粉末的氧化特征. 此外, 在 850℃进行的同步热重和差热分析后试样的氧化并不十分完全, 因为其粉末 X 射线衍射曲线的背底很高, 说明其中全部氧化生成的 Nb₂O₅具有结晶不完全的现象. 其原因可能是由于在热重和差热分析过程中空气流量较小的缘故.

3.3 空气中的差热、热重同步热分析

在空气中的同步热重和差热分析结果如图 5 所示. 在空气中氧化从 385℃开始, 伴随着体系增重和放热. 在 385℃之前, 并没有明显的氧化增重. 当温度达 400℃时, 氧化开始加快, 达 480℃时增重与放热剧烈增加, 达 570℃时氧化增重达最大值, 之后开始迅速减重. 680℃时体系减重变缓. 而相应的差热曲线在 570℃之前, 随氧化增重的增加也放出大量的热, 随后, 即在开始减重之后, 差热曲线又迅速升高, 达 630℃放热急剧降低, 说明在低温下由 CO 沉积生成的 C 和网状纤维中原有的未氧化完全的 C 在其中的金属 Nb 剧烈氧化后开始剧烈氧化生成 CO₂

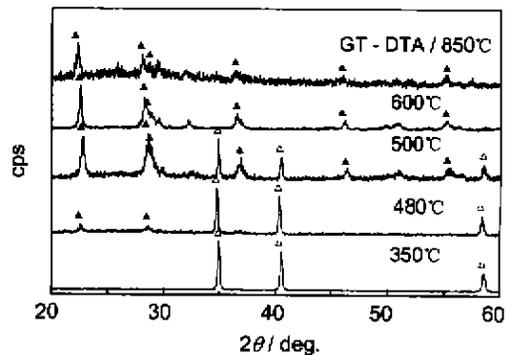


Fig. 4 XRD patterns of samples after the oxidation at different temperature.
▲ - Nb₂O₅, △ - NbC_{0.98}

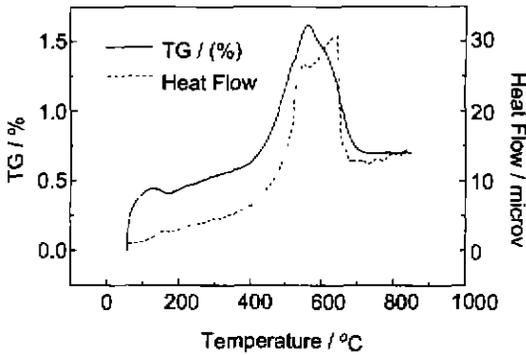


Fig. 5 Results of thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) on oxidation of samples in air

并放出大量的热.此结果与粉末状 NbC 及其单晶体的热重分析结果大不相同^[5],但与前述的 XRD 分析结果基本一致.此结果说明在 NbC_x-C 体系的氧化过程中,由于 C 的存在,使网状 NbC_x 的低温氧化特征(性)与热压烧结的 NbC_x 块体也有类似之处.此点也与前述的热力学分析和由图 1 给出的反应方程式(1), (4), (5), (6), (7)和(10)在上述氧化条件下的 $\Delta G-T$ 关系曲线所说明的易氧化顺序是一致的.即金属 Nb 较 C 或 CO 有更强的氧化活性.但是 NbC 较差.也就是说在低温下氧化生成的金属 Nb 可以阻碍其中的沉积 C 和未反应的 C 的氧化.正因如此,我们才可以观测到在 NbC_x 纤维氧化增重以后由于大量的 C 氧化燃烧而放出的热.

3.4 网状纤维中的无定型 C 含量

从上述分析可以得出, NbC_x 的开始氧化温度为 400°C.与 Shimada 的氧化研究结果相比较,其起始氧化温度降低.并且,在网状纤维的氧化增重曲线达极大值之后,由氧化增重又变成失重.说明其中沉积碳或未氧化完全的原有的碳在 NbC_{0.98} 氧化增重后继续氧化直至完全氧化消失,而造成试样失重,因

为在每单位质量的 NbC_{0.98} 在氧化生成 Nb₂O₅ 时,将增重 26.97 mass%.也就是说如果试样中不含有 C,在其氧化之后应该有一个较大的增重.根据试样的原始质量,理论增重值和最后增重值和式(29),求得其中的含 C 量为 20.6 mass%.

4 结论

(1)根据热力学计算,在网状 NbC_x-C 纤维中,金属 Nb 具有更强的被氧化性能.在该体系中,易被氧化顺序为 Nb>NbO>NbO₂>CO>C>NbC.

(2)在 350°C 下网状 NbC_x-C 具有良好的抗氧化性能.在高于此温度时的 450~600°C,则有不同程度的氧化发生.且 NbC_{0.98} 的氧化产物均只有 Nb₂O₅ 一种,即没有其它中间价态的金属 Nb 氧化物.说明中间价态的金属 Nb 氧化物被迅速氧化为终态产物,说明参与反应的氧分压始终较高,通过氧化层 Nb₂O₅ 的扩散没有构成氧化反应的限制性环节.

(3)其热重分析曲线与 Simada 报道的粉体和单晶体 NbC 有很大的区别.表现为氧化从 385°C 开始,氧化速率在 400°C 之前增加缓慢,达 480°C 之后迅速增加,达 570°C 后增重达极大值.此后,开始减重,并放出大量的热.

(4)样品中含 C 量为 20.6 mass%.

参考文献:

- [1] Bailar J C, Urbana J R, et al. Comprehensive Inorganic Chemistry. London: Published by Pergamon Press Ltd. 1975, 3: 608
- [2] Huang Weiming. Materials Science and Technology, 1990, 6: 687
- [3] Dazapata W C, Costa C E, Torralba J M. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 53(1-2): 483
- [4] Szokefalvi-Nagy A, Jehn H, Metall Z. Z. Metallkunde, 1984, 75 (H. 5): 389
- [5] Shimada S. Oxidation of Metals, 1994, 43(5/6): 357
- [6] 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. 452
- [7] 徐桂英, 李建保, 黄勇等. 无机材料学报, 1999, 14(5): 818
- [8] 徐桂英, 李建保, 黄勇等. 科学通报, 1999, 44(23): 2497