

铬铁高温合金恒温氧化动力学行为研究^①

王红光, 刘爽爽, 曹学文, 李建朝
(河北工业职业技术大学 智能制造学院, 河北 石家庄 050091)

摘要: 基于金属氧化理论和扩散控速机制, 建立了铬铁合金平板高温氧化动力学模型, 研究了合金成分、温度、气氛、氧分压等因素对合金氧化行为的影响。结果表明, 该氧化动力学模型可较好地定量描述铬铁合金平板氧化过程, 模型拟合结果与实验结果吻合程度较好。铬铁合金的氧化特征时间 t_{ϕ} 约为 $(3\sim 4) \times 10^{-14}$ s, 氩气中 t_{ϕ} 随合金中铁含量增加总体呈下降趋势, 氧分压对合金氧化速率的影响不显著, 铬铁合金在氩气中的氧化平衡产物均为 Cr_2O_3 。依据高温合金的抗氧化标准, 铬铁合金在空气中可达到抗氧化和次抗氧化的评级标准。

关键词: 铬铁合金; 恒温氧化; 动力学; 模型; 氧分压

中图分类号: TG144

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.037

文章编号: 0253-6099(2023)03-0165-06

Kinetic Behavior of Isothermal Oxidation of Cr-Fe High-Temperature Alloy

WANG Hongguang, LIU Shuangshuang, CAO Xuewen, LI Jianchao

(Department of Intelligent Manufacturing, Hebei Vocational University of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China)

Abstract: Based on the theory of metal oxidation and the mechanism of diffusion rate control, a kinetic model was established for high temperature oxidation of Cr-Fe alloy plate. The effects of composition, temperature, atmosphere, partial pressure of oxygen on the oxidation behavior of the alloy were studied. The results show that the established oxidation kinetic model can quantitatively present an oxidation process of Cr-Fe alloy plate, by which the calculated results are in good agreement with the experimental results. The oxidation characteristic time (t_{ϕ}) of the Cr-Fe alloy is about $(3\sim 4) \times 10^{-14}$ s, and t_{ϕ} in argon atmosphere decreases gradually with the increase of Fe content in the alloy. Partial pressure oxygen doesn't bring significant impact to the oxidation rate of alloy, and all products from the equilibrium oxidation of alloy in argon atmosphere are Cr_2O_3 . According to the standard of oxidation resistance of superalloy, Cr-Fe alloy in air atmosphere can meet the rating standards for oxidation resistance and secondary oxidation resistance.

Key words: Cr-Fe alloy; isothermal oxidation; kinetics; model; partial pressure of oxygen

熔融氧化物电解(MOE)可从氧化物中直接制备液态金属,是低碳或无碳金属制备的有效途径^[1-3]。铬基合金被证明能够在MOE过程中实现较长的稳定析氧过程^[4-5]。铬铁合金高温阳极材料使役过程中,主要面临高温氧化和熔融电解质腐蚀,其中金属高温氧化的影响因素主要有温度、气氛及合金成分等^[6-8]。高温氧化实验成本高、耗时长,故常通过氧化动力学模型研究氧化行为和反应机理^[9-10]。本文基于金属氧化理论

和扩散控速机制,建立铬铁合金平板高温氧化动力学模型,研究温度、气氛等因素对氧化速率的影响,探讨铬铁合金高温氧化行为及反应机理,为新型超高温铬铁合金惰性阳极材料设计提供指导。

1 合金平板高温氧化动力学模型

1.1 氧化动力学模型建立

合金氧化是典型的气-固反应,其主要控速环节包

① 收稿日期: 2022-12-02

基金项目: 河北省冶金工业过程数字化控制技术创新中心资助项目(SG2021185); 中央引导地方科技发展资金项目(216Z1004G); 河北工业职业技术大学科研平台项目(kp202202)

作者简介: 王红光(1983—), 男, 河北威县人, 讲师, 主要从事机械设计及制造、工程材料研究。

通信作者: 李建朝(1979—), 男, 河北邢台人, 硕士, 教授, 主要从事金属复合材料研究。

括初始界面反应控速阶段、中期扩散和界面反应混合控速阶段以及后期扩散控速阶段^[11-12]。实际合金氧化中,为简化合金高温氧化动力学方程,常将扩散过程作为整个氧化过程的控制环节进行处理^[13]。本文建立合金平板高温氧化动力学模型过程中进行如下假设:①氧化产物为致密的氧化物层,且密度保持均匀不变;②稳态扩散为控速环节;③合金为薄平板形状,上下宽面的氧化行为较侧面的氧化所占比例较大,故仅考虑宽面上的厚度变化。氧化过程简化如图1所示。

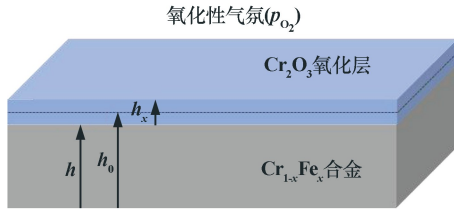


图1 合金平板氧化示意图

平板初始厚度为 h_0 ,氧化后的平板氧化层厚度为 h_x ,未氧化的金属厚度为 h 。氧化反应分数 ξ 可表示为:

$$\xi = 1 - \frac{h}{h_0} \quad (1)$$

根据 Fick 定律和 Sievert 方程,氧在氧化层中的氧通量 J_0 可表示为:

$$J_0 = -D_0 \frac{\partial C}{\partial h_x} = -D_0 \frac{C_0 - C_0^{eq}}{h_x} = -D_0 \frac{k\sqrt{p_{O_2}} - k\sqrt{p_{O_2}^{eq}}}{h_x} \quad (2)$$

式中 C_0 和 C_0^{eq} 分别为气氛中氧浓度和氧化层/金属界面的平衡氧浓度, mol/m^3 ; p_{O_2} 和 $p_{O_2}^{eq}$ 分别为气氛中氧分压和氧化层/金属界面的平衡氧分压; k 为氧气溶解与氧化层内的平衡常数; D_0 为氧原子在氧化层中的扩散系数, m^2/s 。

根据质量守恒定律,上述氧通量与氧化层厚度的变化率成正比,则:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{J_0}{V_m} = -\frac{D_0}{V_m} \frac{k\sqrt{p_{O_2}} - k\sqrt{p_{O_2}^{eq}}}{h_x} \quad (3)$$

式中 V_m 为与氧化过程中合金与氧化物有关的相关系数, m^3 。

由式(1)和式(3)得:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{D_0(k\sqrt{p_{O_2}} - k\sqrt{p_{O_2}^{eq}})}{V_m \cdot h_0^2 \cdot \xi} \quad (4)$$

根据氧化过程初始条件可知, $t=0$ 时, $\xi=0$,则对式(4)积分得到:

$$\xi = \sqrt{\frac{2D_0(k\sqrt{p_{O_2}} - k\sqrt{p_{O_2}^{eq}})}{V_m \cdot h_0^2}} \cdot t \quad (5)$$

根据扩散系数与温度的 Arrhenius 关系式,考虑温度对氧化过程的影响,得:

$$\xi = \sqrt{\left[\frac{2D_0^0 k(\sqrt{p_{O_2}} - \sqrt{p_{O_2}^{eq}})}{V_m \cdot h_0^2} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ap}}{RT}\right) \right]} \cdot t \quad (6)$$

式中 ΔE_{ap} 为氧化反应的表现扩散活化能, J/mol ; D_0^0 为标准状态下氧原子在氧化层中的扩散系数, m^2/s ; R 为气体常数, $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$; T 为热力学温度, K 。

计算氧化层厚度变化时,由于氧化物体积与合金体积不同,引入文献[14]提出的金属氧化物与金属体积比(Pilling-Bedworth Ratio, PBR)概念。若只考虑平板氧化过程中上表面氧化,则 $h_0 - h = \text{PBR} \cdot h_x$,通过式(1)得到氧化反应分数 ξ 与氧化层厚 h_x 之间存在如下关系: $\xi = \text{PBR} \cdot h_x/h_0$,则式(6)可变为:

$$h_x = \frac{1}{\text{PBR}} \sqrt{\left[\frac{2D_0^0 k(\sqrt{p_{O_2}} - \sqrt{p_{O_2}^{eq}})}{V_m} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ap}}{RT}\right) \right]} \cdot t \quad (7)$$

1.2 铬铁合金高温氧化实验

4种 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$)的恒温氧化实验在热重分析仪(Netzsch STA 409)中进行^[4]。实验温度为1623 K,试样质量约200 mg,放置于刚玉坩埚中,气氛分别为氩气或空气,气体流量为50 mL/min(前200 min 通入氩气,后300 min 通入空气)。实验过程加热曲线和气氛如图2所示。假设 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金氧化产物为 Cr_2O_3 ^[4,12],通过校正后的氧化增重数据计算出 Cr_2O_3 氧化层厚度随时间变化如图2所示。可以看出,不同气氛下4种合金的 Cr_2O_3 氧化层厚度变化基本呈现抛物线趋势,说明 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金氧化过程主要受扩散控速。氩气中含有少量氧气,高温下Cr在氧浓度约为 50×10^{-6} 的气氛中很容易被氧化^[12]。

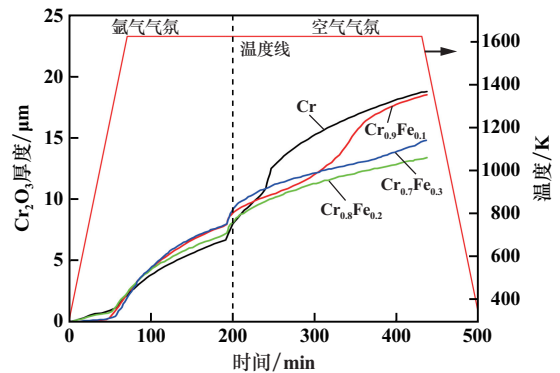


图2 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金的高温氧化实验结果

1.3 氧化动力学模型参数确定

一般情况下 $p_{O_2}^{eq}$ 较小, 可以忽略, 定义 $\theta = \frac{V_m}{2D_0^0 k}$, 则

式(7)可变为:

$$h_x = \frac{1}{PBR} \cdot \sqrt{\frac{1}{\theta} \sqrt{p_{O_2}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ap}}{RT}\right) \cdot t} \quad (8)$$

式中 θ 与扩散系数 D_0^0 、气体溶解平衡常数 k 、氧化过程中合金与氧化物的相关系数 V_m 有关, 实验条件确定后, θ 可认为是常数, 可通过对各个温度下实验数据拟合得到。表观扩散活化能 ΔE_{ap} 也需通过对实验数据拟合得到。

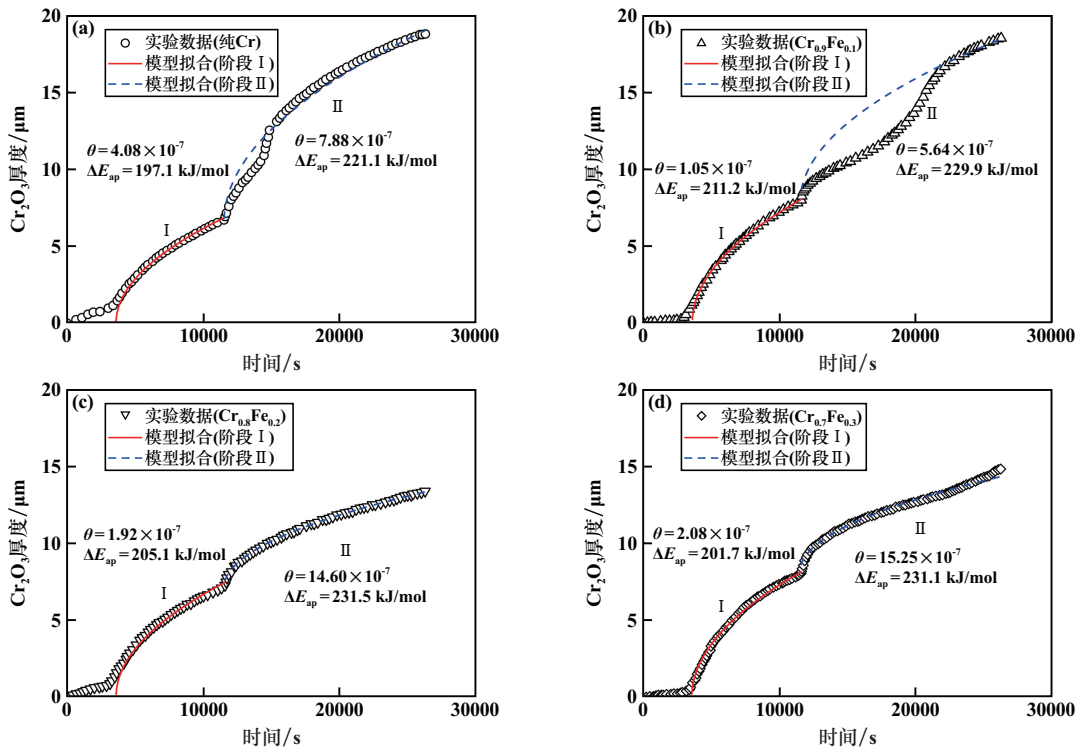
大多数金属的理论 PBR 值都不是 1, 如 Cr/Cr₂O₃ 的理论 PBR 值为 2.05, Fe/FeO 的理论 PBR 值为 1.68。研究表明, 铬基合金氧化产物以 Cr₂O₃ 为主, 如 950 °C 下 Cr₅₀Fe₅₀ (即 Fe 质量分数 50%) 合金的 Cr₂O₃ 层中仅有不大于 2% 的 Fe 存在^[12]。由于氧化过程实际 PBR 值难以确定^[15], 且 Cr_{1-x}Fe_x 合金氧化产物中 Fe 含量

较低, 本模型选用 Cr 的理论 PBR 值。

2 结果与讨论

2.1 对铬铁合金恒温氧化过程的参数拟合

根据 Cr_{1-x}Fe_x 合金恒温氧化过程 Cr₂O₃ 氧化层厚度随时间的变化, 应用式(8)拟合不同样品的恒温氧化过程曲线, 确定模型参数 θ 和 ΔE_{ap} , 结果如图 3 所示。其中模型参数 θ 的数量级为 10⁻⁷, 表观扩散活化能 ΔE_{ap} 大致在 197~231 kJ/mol 数值范围内, ΔE_{ap} 数值与文献数据 (250 kJ/mol)^[12] 相近。从图 3 可以看出, 氩气下的合金氧化过程 (I 阶段) 模型拟合结果与实验结果吻合程度较高, 而空气下合金氧化过程 (II 阶段) 的模型拟合结果与实验结果之间存在一定偏差, 但总体而言, 合金氧化过程中氧化物厚度变化趋势基本一致。对比结果说明建立的氧化动力学模型可较好地定量描述氧化过程, 验证了模型的合理性。



(a) Cr; (b) Cr_{0.9}Fe_{0.1}; (c) Cr_{0.8}Fe_{0.2}; (d) Cr_{0.7}Fe_{0.3}

图3 Cr_{1-x}Fe_x 合金氧化模型拟合曲线与实验值对比

2.2 铬铁合金恒温氧化行为特征和氧化机理

不同铬铁合金的模型参数 θ 和 ΔE_{ap} 拟合结果如图 4 所示。结果显示, 氩气中 Cr_{1-x}Fe_x 合金的参数 θ 相对较小, 且纯铬金属的 θ 值相对略大; θ 值随着 Fe 含量增加而逐渐增大。空气中 Cr_{1-x}Fe_x 合金参数 θ 值

比氩气气氛下的 θ 值明显增加, θ 值也随着 Fe 含量增加逐渐增大。氩气和空气中 ΔE_{ap} 值变化不大, 即气氛氧分压对合金氧化速率的影响不显著。

文献[15]在氧化动力学模型中引入“氧化特征时间”表征氧化反应达到完全时所需要的时间, 在本模型

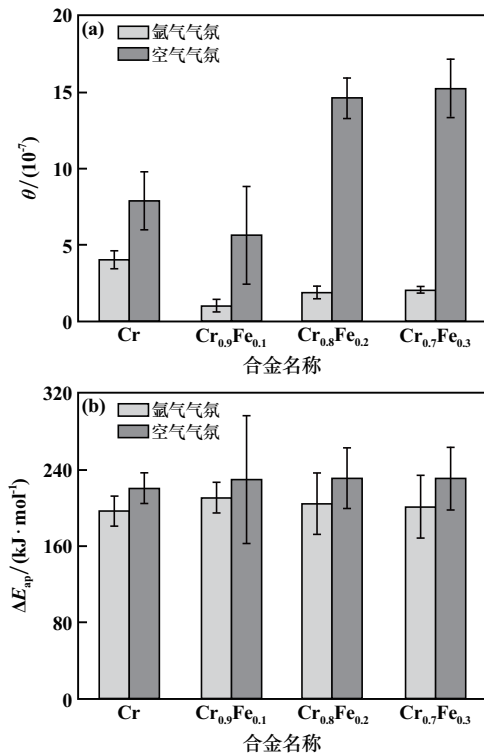


图4 模型拟合参数

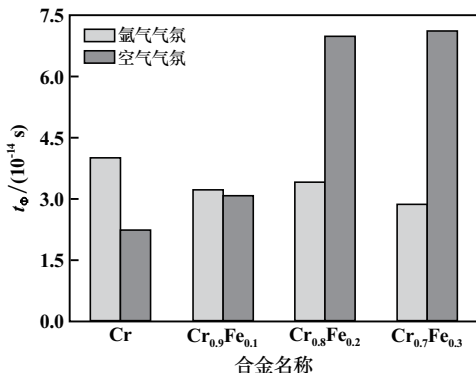
中即为 $\xi=1$ 时所需时间,根据式(6),可定义氧化特征时间 t_{ϕ} 为:

$$t_{\phi} = \frac{V_m h_0^2}{2D_0^0 k (\sqrt{p_{O_2}} - \sqrt{p_{O_2}^{eq}})} \exp\left(\frac{\Delta E_{ap}}{RT}\right) \quad (9)$$

如果忽略较小的 $p_{O_2}^{eq}$,将式(9)代入式(8)可得:

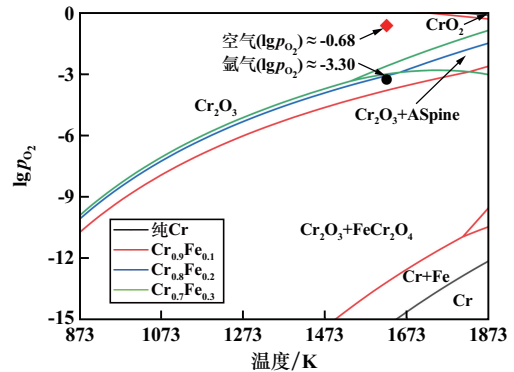
$$h_x = \frac{1}{PBR} \cdot \frac{1}{h_0} \cdot \frac{t}{t_0} \quad (10)$$

氧化特征时间 t_{ϕ} 与温度、氧分压、材料物理性质等因素有关。特征氧化时间越小,氧化速率越快,材料抗氧化性能越差。根据式(9)可计算 Cr_{1-x}Fe_x 合金的 t_{ϕ} 值,结果如图5所示。结果显示,Cr_{1-x}Fe_x 合金在氩气中的 t_{ϕ} 值约为 $(3 \sim 4) \times 10^{-14}$ s,合金成分和气氛氧分压均对 t_{ϕ} 值有一定影响。氩气气氛中随着合金中Fe

图5 Cr_{1-x}Fe_x 合金的氧化特征时间

含量增加, t_{ϕ} 值总体呈下降趋势。空气中氧分压相对较高,Fe 含量较低的合金(Cr_{0.9}Fe_{0.1}) t_{ϕ} 值较小,与氩气气氛中的 t_{ϕ} 值差别不大,这也说明空气中该合金的氧化速率没有明显高于氩气中的氧化速率,这与文献报道称金属铬的氧化速率对氧分压不敏感^[12]相吻合。但空气中 Cr_{0.8}Fe_{0.2}合金和 Cr_{0.7}Fe_{0.3}合金的 t_{ϕ} 值明显增加,这可能与氧化实验因素有关。

为分析 Cr_{1-x}Fe_x 合金的氧化产物,对 Cr-Fe-O₂ 体系进行了热力学平衡计算,分析温度、氧分压、组元比例对平衡物相的影响,结果如图6所示,其中温度范围为 873~1 873 K,氧分压 $\lg p_{O_2}$ 范围为 -15~0。纯 Cr-O₂ 体系中,随着温度和氧分压升高,平衡物相分别为 Cr、Cr₂O₃ 和 CrO₂。1 623 K 时,纯 Cr 在氩气($\lg p_{O_2} \approx -3.30$)和空气($\lg p_{O_2} \approx -0.68$)中的氧化平衡产物均为 Cr₂O₃。Cr-Fe-O₂ 体系中,随着温度和氧分压升高,氩气中平衡物相分别为 Cr+Fe、Cr₂O₃+Fe、Cr₂O₃+FeCr₂O₄、Cr₂O₃+ASpinel 和 Cr₂O₃。1 623 K 条件下,Cr_{1-x}Fe_x 合金在氩气中的氧化平衡产物均为 Cr₂O₃。空气中 Cr_{0.9}Fe_{0.1}的氧化平衡产物为 Cr₂O₃,Cr_{0.8}Fe_{0.2}和 Cr_{0.7}Fe_{0.3}的氧化平衡产物则为 Cr₂O₃+FeCr₂O₄。由此可知,纯 Cr 和 Cr_{0.9}Fe_{0.1}试样在 2 种气氛中随着时间增加而在表面形成 Cr₂O₃ 氧化产物层,不同氧分压未改变氧化机制。Cr_{0.8}Fe_{0.2}和 Cr_{0.7}Fe_{0.3}试样在氩气中的氧化行为与纯 Cr 和 Cr_{0.9}Fe_{0.1}试样相同,在空气中则表面氧化产物转变为 Cr₂O₃+FeCr₂O₄。

图6 不同温度和氧分压下 Cr-Fe-O₂ 体系平衡相图

2.3 基于氧化动力学模型的铬铁合金氧化行为预测

基于建立的 Cr_{1-x}Fe_x 合金平板氧化动力学模型进行预测计算。首先预测了 1 873 K 时氩气中 Cr_{1-x}Fe_x 合金的氧化动力学规律,结果如图7所示。从图7看出,1 873 K 时的样品 Cr₂O₃ 层厚度明显增加,氧化 10 h 后的 Cr₂O₃ 层厚度约为 40 μm 。为验证模型计算的准确性,图7还显示了 1 873 K 时氩气中 Cr_{1-x}Fe_x 合金表面 Cr₂O₃ 层厚度的实验结果^[4]。对比结果显示,模型

预测的 Cr_2O_3 层厚度与实验结果基本吻合,这也进一步验证了模型的准确性。

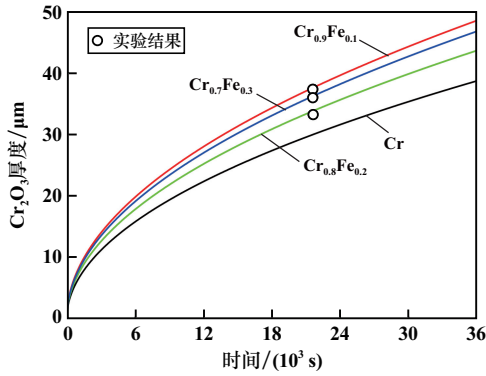


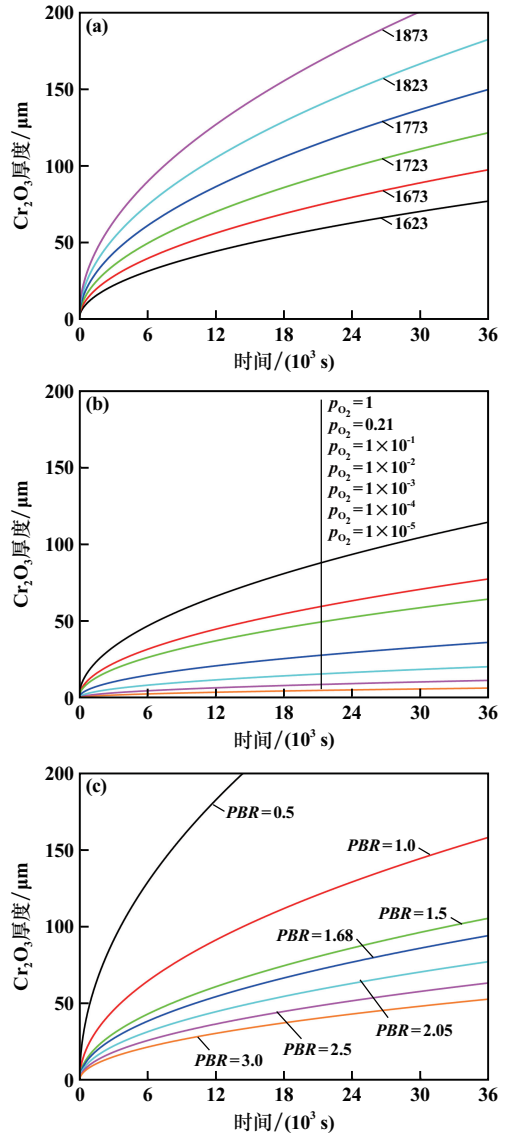
图7 1873K时氩气中 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金氧化动力学模型预测

合金氧化过程中温度对氧化动力学过程影响显著,常通过提高温度开展试样氧化加速试验,评估长期抗氧化性能。对空气中不同温度下 $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 合金的氧化动力学规律预测结果如图8(a)所示。从图中可以看出,提高氧化温度导致 Cr_2O_3 层厚度显著增加,如1873K下氧化10h时 Cr_2O_3 层厚度约为1623K下氧化10h时 Cr_2O_3 层厚度的3倍。合金氧化过程中氧分压也对氧化动力学过程产生影响,1623K时不同氧分压下 $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 合金的氧化动力学预测结果如图8(b)所示。从图中可以看出,降低气氛氧分压导致 Cr_2O_3 层厚度显著降低,如氧分压 1×10^{-5} 下氧化10h时 Cr_2O_3 层厚度约为空气条件下氧化10h时 Cr_2O_3 层厚度的1/13。

实际金属氧化过程中 PBR 值因在氧化膜中不同位置 and 不同氧化分数而变化^[15-16]。图8(c)为空气中1623K时PBR值对 $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 合金平板氧化动力学的影响。从图中可以看出,氧化反应速率随着PBR值增加而下降,较高PBR值导致氧化层厚度显著降低,如PBR值1.69(对应Fe/FeO的理论PBR值)时产物层厚度约为PBR值2.05(对应Cr/ Cr_2O_3 的理论PBR值)时产物层厚度的3/5。

2.4 铬铁合金高温抗氧化性能评价

基于高温合金的抗氧化标准(HB 5258—2000)^[17]评定铬铁合金的抗氧化性能。试验100h的高温合金的抗氧化评级标准如表1所示,根据上述动力学模型假设,氧化100h后试样对应的 Cr_2O_3 层厚度评级标准也如表1所示。不同温度和氧分压下氧化100h后 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金的 Cr_2O_3 层厚度结果如图9所示。从图9可以看出,随着温度和氧分压增加, $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ 合金抗氧化级别逐渐降低;氩气中铬铁合金抗氧化性能较高,空气中铬铁合金抗氧化性能相对较差;4种组分的 $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$



(a) 温度; (b) 氧分压; (c) PBR 值

图8 空气中 $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ 合金氧化动力学模型预测

表1 高温合金抗氧化性能分类表

级别	抗氧化性能评定	平均氧化速率/ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}$)	对应氧化100h后 Cr_2O_3 层厚度/ μm
A	完全抗氧化	<0.1	<1.9
B	抗氧化	0.1~1	1.9~19.2
C	次抗氧化	1.0~3.0	19.2~57.6
D	弱抗氧化	3.0~10.0	57.6~191.9
E	不抗氧化	>10.0	>191.9

合金均未达到完全抗氧化(A级)标准,但在一定温度和氧分压条件下可达到抗氧化(B级)、次抗氧化(C级)标准,即铬铁合金的高温抗氧化性能较好。因此,可依据合金组分、环境条件(温度、氧分压等)与材料氧化行为的相关关系,进行合金成分设计,满足合金材料服役性能。

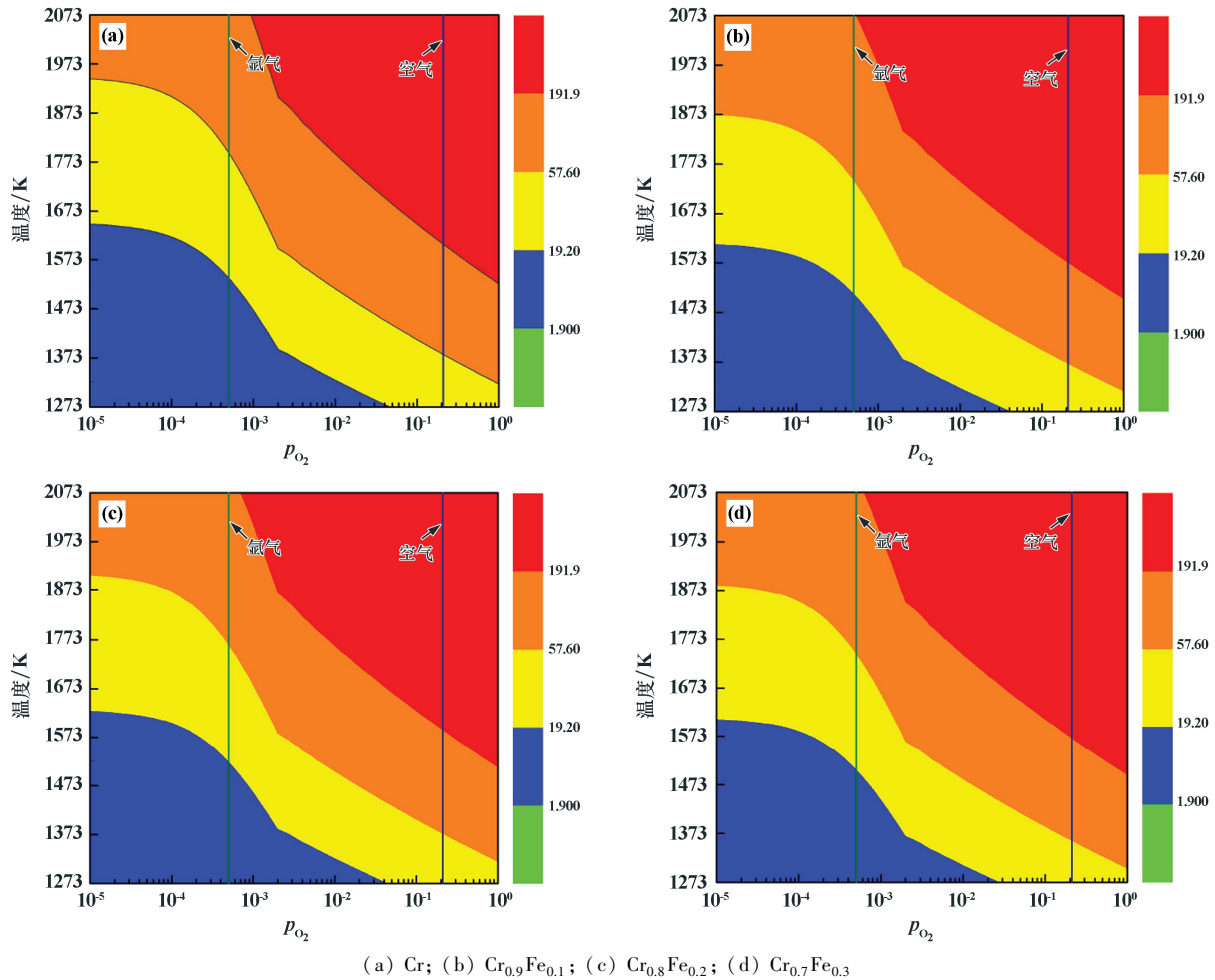


图9 氧化 100 h 后 Cr_{1-x}Fe_x 合金 Cr₂O₃ 层厚度计算结果

3 结 论

1) 基于扩散控速机制和金属氧化理论建立的氧化动力学模型可较好地定量描述铬铁合金平板氧化过程,模型拟合结果与实验结果吻合程度较好,验证了模型的合理性。

2) 铬铁合金的氧化特征时间 t_{ϕ} 约为 $(3 \sim 4) \times 10^{-14}$ s, 氩气中 t_{ϕ} 值随着合金中 Fe 含量增加总体呈下降趋势,气氛氧分压对铬铁合金氧化速率的影响不显著。纯 Cr 和 Cr_{0.9}Fe_{0.1} 试样在氩气和空气中表面均形成 Cr₂O₃ 氧化产物层; Cr_{0.8}Fe_{0.2} 和 Cr_{0.7}Fe_{0.3} 试样在氩气中表面形成 Cr₂O₃ 氧化产物层,在空气中表面形成 Cr₂O₃+FeCr₂O₄ 氧化产物层。

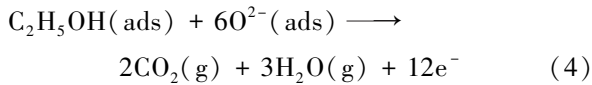
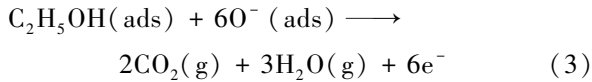
3) 铬铁合金氧化过程中,提高氧化温度,Cr₂O₃ 层厚度显著增加;降低气氛氧分压,Cr₂O₃ 层厚度显著降低;氧化产物较高 PBR 值将导致氧化层厚度显著降低。依据高温合金的抗氧化标准评定了铬铁合金的抗氧化性能,Cr_{1-x}Fe_x 合金在空气中可达到抗氧化和次

抗氧化标准,高温抗氧化性能较好。

参考文献:

- [1] Fray D. Metallurgy: iron production electrified [J]. Nature, 2013, 497:324-329.
- [2] Allanore A. Electrochemical engineering of anodic oxygen evolution in molten oxides[J]. Electrochimica Acta, 2013,110(11):587-592
- [3] WANG M Y, JIAO H D, PU Z H, et al. Ultra-high temperature molten oxide electrochemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 61(32):e202206482
- [4] Allanore A, Yin L, Sadoway D R. A new anode material for oxygen evolution in molten oxide electrolysis[J]. Nature, 2013,497:353-356
- [5] Chernova G P, Tomashov N D, Chigirinskaja L A. The effect to alloying on the passivation of iron-chromium-based alloys[J]. Corrosion, 1978,34(12):445-446.
- [6] Romanski J. Geometrical factors in studies of the kinetics of oxidation of metals at high temperatures. Parts 1 and 2[J]. Corrosion Science, 1968,8(2):67-87.
- [7] Romanski J. Geometrical factors in studies of the kinetics of oxidation of metals at high temperatures. Part 3. Influence of the shape and size of specimen[J]. Corrosion Science, 1968,8(2):89-102.

(下转第 175 页)



3 结 论

1) 利用研磨-混匀-热解的方法, 构筑出具有良好乙醇气敏性能的 ZnO/活性炭复合材料。纳米级 ZnO 和微米级活性炭产生了良好的复合界面。

2) 基于 ZnO/活性炭复合材料的气体传感器在 150 °C 对浓度 5×10^{-6} 乙醇气体的灵敏度值为 4.75。ZnO/活性炭复合材料的响应和恢复时间均随着工作温度升高而降低。该气敏材料具有良好的可重复性和稳定性。其灵敏度与乙醇气体浓度呈现良好的线性关系, 可以进行准确的乙醇气体浓度检测。

3) 基于 ZnO/活性炭复合材料的气体传感器可拓展应用于浮选过程中添加醇类起泡剂后的挥发性醇类气体浓度检测, 防止醇类起泡药剂添加过量。

参考文献:

- [1] 周杰强, 严 峥, 梅光军, 等. 重庆某铝土矿反浮选脱硫脱硅工艺技术研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 61-63.
- [2] 周高云, 陈旭波, 胡志强. 高效起泡剂的浮选特性及可生物降解性研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 72-75.
- [3] 李希掌, 曾 娜, 向 平, 等. 湖南某铅锌矿无碱浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(3): 75-78.
- [4] 王小玉. 莒山矿重大危险源的辨识与控制技术研究[J]. 世界有色金属, 2021(22): 192-193.
- [5] 陈享享, 沈岩柏, 王 玮, 等. 用 WO_3 纳米材料制备矿业安全用

NO_2 气体传感器[J]. 金属矿山, 2016(4): 158-163.

- [6] 辛显双, 周百斌, 肖芝燕, 等. 纳米氧化锌的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2003(5): 601-606.
- [7] 沈岩柏, 李国栋, 郝福来, 等. 半导体式矿业安全用气体传感器的制备及其应用研究进展[J]. 金属矿山, 2021(1): 55-70.
- [8] 金 雯, 曲雯雯, 彭金辉, 等. 炭基氧化锌复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2012, 26(13): 62-69.
- [9] SHEN Y, CHEN X, WANG W, et al. Complexing surfactants-mediated hydrothermal synthesis of WO_3 microspheres for gas sensing applications[J]. Materials Letters, 2016, 163: 150-153.
- [10] Korotcenkov G, Ivanov M, Blinov I, et al. Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: the role of "redox" and adsorption/desorption processes in gas sensing effects [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(7-8): 3987-3996.
- [11] Yoo J, Chatterjee S, Wachsman E D. Sensing properties and selectivities of a $\text{WO}_3/\text{YSZ}/\text{Pt}$ potentiometric NO_x sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 122(2): 644-652.
- [12] CHEN X, SHEN Y, ZHANG W, et al. In-situ growth of ZnO nanowire arrays on the sensing electrode via a facile hydrothermal route for high-performance NO_2 sensor [J]. Applied Surface Science, 2018, 435: 1096-1104.
- [13] Wetchakun K, Samerjai T, Tamaekong N, et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 580-591.
- [14] LIAO J, LI Z, WANG G, et al. ZnO nanorod/porous silicon nanowire hybrid structures as highly-sensitive NO_2 gas sensors at room temperature [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(6): 4835-4841.
- [15] SHEN Y B, YAN X X, ZHAO S K, et al. Ethanol sensing properties of TeO_2 thin films prepared by non-hydrolytic sol-gel process [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 667-672.

引用本文: 陈勇康, 宋亚霖, 王运城, 等. ZnO/活性炭复合材料的制备及其传感器对低浓度乙醇的气敏性能[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 171-175.

(上接第 170 页)

- [8] 古思勇, 张厚安, 谢能平. 金属钼表面 Mo-Si-N-B 涂层的抗高温氧化性能研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(5): 116-118.
- [9] Prakash V P, Pritesh G, Sanjana N G, et al. Kinetics of iron oxide reduction using CO : experiments and modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134384.
- [10] Cristiane R, Stilhano V B, Jacobus M S, et al. Oxidation kinetics of transition metals exposed to molecular and atomic oxygen [J]. Materials, 2021, 20: 101203.
- [11] Lillerud K P, Kofstad P. On high temperature oxidation of chromium I. Oxidation of annealed, thermally etched chromium at 800°-1100°C [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(11): 2397-2410.
- [12] Kofstad P, Lillerud K P. On high temperature oxidation of chromium II. Properties of and the oxidation mechanism of chromium [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127(11): 2410-2419.
- [13] Polman E A, Fransent, Gellingspj. Oxidation kinetics of chromium and morphological phenomena [J]. Oxidation of Metals, 1989, 32(5): 433-447.
- [14] Pilling N B, Member M S, Bedworth R E. The oxidation of metals at high temperatures [J]. Journal of the Institute of Metals, 1923, 29: 529-591.
- [15] CHOU K C, LUO Q, LI Q, et al. Influence of the density of oxide on oxidation kinetics [J]. Intermetallics, 2014, 47: 17-22.
- [16] 李美栓, 钱余海, 辛 丽. 合金上氧化物的体积比的分析 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5): 284-289.
- [17] HB 5258—2000, 钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法 [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2000.

引用本文: 王红光, 刘爽爽, 曹学文, 等. 铬铁高温合金恒温氧化动力学行为研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 165-170.