

[补充信息]

## CoO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合掺杂对金属陶瓷的致密化及抗高温氧化性的影响

林启权, 周 行, 董文正<sup>✉</sup>, 钦椿凯

湘潭大学焊接机器人与应用技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105

[Supplementary Information]

## Effect of CoO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Doping on Densification and High-temperature Oxidation Resistance of Cermets

LIN Qiquan, ZHOU Hang, DONG Wenzheng<sup>✉</sup>, QING Chunkai

Hunan Key Laboratory of Welding Robots and Applied Technologies, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China

### 实验试剂与仪器

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、Ni、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO 的纯度等级均为 AR, 均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司。丙酮、聚乙烯醇(PVA)、无水乙醇的纯度等级均为 AR, 均购自富宇精细化工(天津)有限公司。设备及主要用途见表 S1。

表 S1 设备及主要用途

Table S1 Equipment and their main use

设备名称	主要用途	生产商及设备型号
卧式行星球磨机	混料及细化粉末	生产商: 南京大学仪器厂 型号: QM-WX04
真空干燥箱	对原材料、试样等进行干燥	生产商: 天津市泰斯特公司 型号: DZ-1BC II
高温电阻炉	制备陶瓷基体粉末及抗氧化性能测试	生产商: 湘潭市华丰仪器制造公司 型号: KSX <sub>2</sub> 箱式节温电炉
扫描电子显微镜	观察金属陶瓷表面形貌、断口形貌以及能谱分析	生产商: 日本电子 JEOL 公司 型号: JSM-6360LV
真空烧结炉	对压制成型的生坯进行真空烧结	生产商: 湖南久泰冶金科技公司 型号: JTZK1-20
粉末压片机	压制生坯	生产商: 科器高新技术公司 型号: DY-20
圆形模具	压制圆饼型生坯	生产商: 科器高新技术公司 型号: $\phi$ 20 mm×5 mm

电子分析天平 对原材料以及氧化前后、腐蚀前后的金属陶瓷称重

生产商: 舜宇恒平科学有限公司

型号: FA1104

X 射线衍射仪

分析金属陶瓷物相组成

生产商: 日本理学

型号: Rigaku D/MAX 2500

## 传统粉末冶金法制备 17Ni/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)金属陶瓷

10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 陶瓷粉末的制备:

(1) 前期准备: 为了使制得的陶瓷粉末纯度和质量更高, 先将 AR 级的原材料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO 在温度 110℃ 下真空干燥 24h。

(2) 混料球磨: 将前期准备的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末和 NiO 粉末按质量百分比 2.16: 1 混合并加入无水乙醇作为分散剂。将上述配比制得的混合料进行球磨处理 12h, 其中钢球与混合料的重量比例控制为 3:1, 且大、小钢球的数量比为 1:4, 转速为 275r/min。

(3) 真空干燥及过筛: 置混合料于温度 110℃ 下真空干燥 12h, 待真空干燥完成并冷却之后立即过筛 200 目。

(4) 高温烧结: 将已经干燥过筛的粉末放入带盖的刚玉坩埚内, 再将刚玉坩埚置入电炉阻中进行空气气氛高温烧结, 烧结工艺如图 1 所示。

(5) 研磨过筛: 由于烧结制品容易结块, 所以需要对冷却后的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 小结块进行研磨分散, 然后过筛制得目标陶瓷粉末。

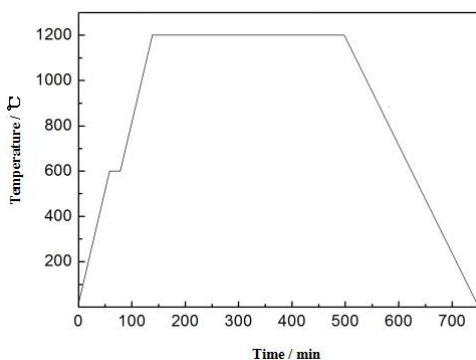


图 S1 陶瓷粉末烧结工艺图

Fig.S1 Ceramic powder sintering process diagram

CoO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合掺杂 17Ni/(10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)金属陶瓷的制备:

(1) 前期处理: 将 AR 级的原材料 CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni 粉末和制得的 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末在温度 110℃ 下真空干燥 12h; 在干燥快要完成时开始配制浓度为 5% 的聚乙烯醇水溶液, 并水浴加热、搅拌至透明状, 冷却后即 PVA 粘结剂。

(2) 混料球磨: 根据分组编号按一定质量比例混合 CoO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni 和 10NiO-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉末, 并往混合料中添加无水乙醇分散剂和少量 PVA 黏合剂进行球磨处理, 球磨工艺与上述烧制陶瓷粉末一致。

(3) 真空干燥过筛：完成球磨处理后，对混合料再次进行干燥处理，温度和时间与前期处理一致。为了保证金属陶瓷粉末的颗粒大小相对均匀，避免团聚现象，将对金属陶瓷粉末再次进行过筛处理。

(4) 压制生坯：先结合圆形模具（ $\Phi 20 \times 5 \text{mm}$ ）、长条形模具（ $20 \text{mm} \times 6 \text{mm} \times 5 \text{mm}$ ）的尺寸大小，通过计算得出不同模具压制样品所需粉末的质量，之后使用压片机压制生坯，单向压制压力为  $300 \text{MPa}$ ，保压时间为  $10 \text{min}$ 。

(5) 高温真空烧结：获得生坯后将其置于高温真空烧结炉内，真空度为  $1.01 \times 10^2 \text{Pa}$ ，温度为  $1250^\circ\text{C}$ ，保温  $3 \text{h}$ ，具体的烧结工艺（升温速度、时间）如图 2 所示。

(6) 样品预处理：对烧结得到的各组金属陶瓷样品进行粗磨、精磨、抛光以及超声波清洗，得到如图 3 所示的样品实物图。

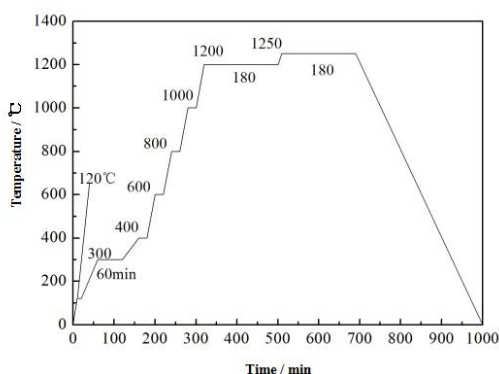


图 S2 金属陶瓷烧结工艺图

Fig.S2 Metal ceramic sintering process diagram

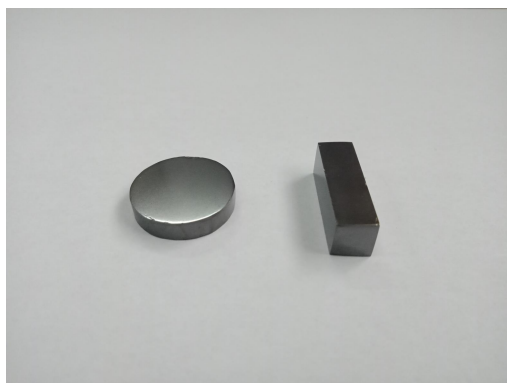


图 S3 金属陶瓷实物图

Fig.S3 Metal ceramic picture

### 使用重量增加法测试金属陶瓷试样的抗高温氧化性能试验

试验步骤：

(1) 前期预处理：按顺序对各组金属陶瓷样品进行表面处理（粗、精磨、抛光），在温度  $110^\circ\text{C}$  下真空干燥  $10 \text{h}$ ，最后记录各样品的精确尺寸，得到表面积  $S$ ；

(2) 实验设备预处理：对实验中所需要用到的大、小刚玉坩埚进行清洗，之后将小刚玉坩埚置于

真空烧结炉中反复煅烧至其质量达到恒定值；

(3) 将金属陶瓷样品放置于相对应组号的小坩埚内，称重并记  $M_0$ ；将小坩埚装入大坩埚，此举是减少氧化过程中小坩埚因外表粘接物产生的称重误差；

(4) 启动高温电阻炉，设定升温至  $960^{\circ}\text{C}$ ，待温度稳定在  $960^{\circ}\text{C}$  时再将大刚玉坩埚置入高温炉中，当氧化时间达到 1h、4h、7h、12h、20h、30h 时，将小刚玉坩埚取出、冷却、称量记为  $M_i$ ；

(5) 将上述过程中记录的  $M_0$  和  $M_i$  代入如下公式，即可得到每个时间节点金属陶瓷样品单位面积氧化增重量。

$$\Delta M = \frac{M_i - M_0}{S}$$

式中： $M_0$  ——氧化前装载样品的小刚玉坩埚的总重量，g； $M_i$  ——氧化阶段各时间节点上装载样品的小刚玉坩埚的总重量，g； $S$  ——样品的表面积， $\text{cm}^2$ ； $\Delta M$  ——单位面积氧化增重量， $\text{g}/\text{cm}^2$ 。