

文章编号: 1000-324X(2007)06-1151-08

MSI 工艺制备 C/SiC 复合材料的氧化动力学和机理

闫志巧, 熊 翔, 肖 鹏, 黄伯云

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以针刺整体炭毡为预制体, 采用 CVD+MSI 工艺制备了 C/SiC 复合材料, 借助 XRD 和 SEM 研究材料的微观组织, 通过等温氧化失重和非等温热重分析研究材料的氧化反应动力学和反应机理. 结果表明: MSI 工艺所制备的 C/SiC 材料致密度高, 物相组成为类石墨结构的 C、反应生成的 SiC 和残留 Si. 其等温氧化反应机理: 第 I 阶段为反应控制, 第 II 和 III 阶段为扩散和反应共同控制; 材料的非等温氧化过程呈现自催化特征, 氧化机理为随机成核, 氧化动力学参数为: $\lg A=8.752\text{min}^{-1}$, $E_a=169.167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 与 C/C 材料相比, C/SiC 材料有较差的低温氧化性能和稳定的高温氧化性能, 这与 MSI 的工艺特征密切相关.

关 键 词: C/SiC 复合材料; 熔硅浸渗; C/C 复合材料; 氧化动力学和机理; 热重分析

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Oxidation Kinetics and Mechanism of C/SiC Composites Fabricated by MSI Process

YAN Zhi-Qiao, XIONG Xiang, XIAO Peng, HUANG Bo-Yun

(The State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: C/SiC composites were made of the integrity felt which was densified by CVD (chemical vapor deposition) and subsequently MSI (melt silicon infiltration) process. XRD and SEM were used to analyze the microstructure. Isothermal oxidation-weight loss and TG analysis were performed to study the oxidation kinetics and mechanism of the composites. The results show that the prepared composites are of high density, consisting of quasi-graphite C, reaction-formed SiC and free Si. The oxidation process of C/SiC composites in isothermal condition is reaction-controlled in the I stage, diffusion and reaction co-controlled in the II and III stages. The non-isothermal oxidation process exhibits self-catalytic characteristics. The oxidation mechanism is random nucleation, and the kinetic parameters are $\lg A=9.703\text{min}^{-1}$ and $E_a=182.009\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Compared with C/C composites, C/SiC composites fabricated by MSI process have inferior oxidation resistance at low temperature and higher oxidation resistance at high temperature.

Key words: C/SiC composites; melt silicon infiltration; C/C composites; oxidation kinetics and mechanism; TG analysis

1 引言

C/SiC 复合材料综合了纤维增强体优越的力学性能和陶瓷基体良好的化学和热稳定性, 具有低密

度、抗热震、耐磨损, 以及优异的高温力学性能和稳定的摩擦系数等优点, 已被广泛应用于航空航天等领域^[1,2]. 然而, 同 C/C 复合材料一样, C/SiC 复合材料中的碳纤维在 400°C 以上的空气中会出

收稿日期: 2006-11-14, 收到修改稿日期: 2006-12-06

基金项目: 国家 973 计划项目 (2006CB600908)

作者简介: 闫志巧 (1980-), 女, 博士研究生. E-mail: zhiqiaoyan@sina.com

通讯联系人: 肖 鹏, 教授. E-mail: xiaopeng@mail.csu.edu.cn

现明显的失重和强度降低现象,导致材料性能下降甚至完全失效,而 C/SiC 复合材料作为结构工程构件应用时大多处于氧化气氛中.因此,研究 C/SiC 复合材料的氧化行为具有重要意义.

目前,已有大量关于 PIP(Polymer Impregnation and Pyrolysis) 和 CVI(Chemical Vapor Infiltration) 工艺制备 C/SiC 复合材料氧化性能的报道^[3,4],但尚无采用 MSI(Melt Silicon Infiltration) 工艺制备 C/SiC 复合材料氧化性能的详细报道.

热重法(TG)是研究固体材料氧化反应动力学的重要手段之一,具有用样少、速度快,并能在测量温度范围内研究物质受热发生反应全过程等优点;微商热重法(DTG)是 TG 曲线对温度(或时间)的一阶导数,提高了 TG 曲线的分辨力,经常联合使用 TG-DTG 分析.

本工作以针刺整体炭毡为预制体,采用化学气相沉积(CVD)+熔硅浸渗(MSI)工艺制备 C/SiC 复合材料,借助 XRD 和 SEM 研究复合材料的微观组织,通过等温氧化失重和非等温 TG-DTG 等测试手段进一步研究材料氧化反应的动力学和机理,并与 C/C 材料的氧化性能进行对比,揭示两类材料氧化性能差异的原因.

2 实验

2.1 材料的制备

以针刺整体炭毡(表观密度为 $0.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)为预制体,采用等温 CVD 增密工艺制备 C/C 多孔体,经 2300°C 高温热处理(HTT)后,于 1650°C 熔硅浸渗制备 C/SiC 复合材料.表面经机加工后,切割成 $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的小试样.同时采用等温 CVD+多次浸渍/炭化(IC)-HTT 工艺制备 C/C 复合材料,进行对比实验.

CVD 工艺以 C_3H_6 为热解炭气源, N_2 为稀释气体,沉积温度为 1000°C ; MSI 工艺以纯度为 99.3% 的硅粉(粒度 $50\mu\text{m}$)为硅源; IC 工艺以呋喃树脂为浸渍剂,采用加压浸渍,于 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 固化、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 炭化.材料的制备工艺过程示于图 1.

2.2 材料的微观分析及氧化性能测试

采用排水法测试材料的密度和开孔隙率,结果

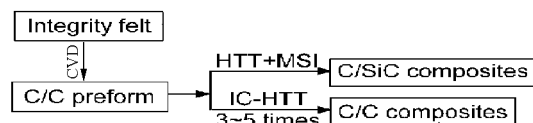


图 1 两种材料的制备工艺流程图

Fig. 1 Fabricating processes of two composites

表 1 两种材料的密度和开孔隙率

Table 1 Density and open porosity of two composites

Composites	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\varepsilon/\%$
C/C	1.82–1.85	1.95–2.56
C/SiC	2.30–2.37	1.50–2.80

列于表 1. 用 3014 型 XRD 分析试样的物相组成; 用 JSM-6360LV 型 SEM 和能谱仪对材料进行微观形貌和成分分析.

C/SiC 和 C/C 材料的等温氧化性能实验: 温度测试范围分别为 $500\sim 1400^\circ\text{C}$ 和 $500\sim 1000^\circ\text{C}$. 在静态空气中, 将材料放入已恒温的管式炉中, 每个温度保温 30min 后, 取出空气中冷却至室温称重, 通过记录材料失重随温度的变化来研究其等温氧化动力学和机理.

采用美国 TA 仪器公司生产的 SDT-Q600 型同步热分析仪研究材料的非等温氧化动力学和反应机理. 操作条件: 空气流量为 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用热天平记录材料质量随温度的变化(热天平灵敏度为 $\pm 0.1\mu\text{g}$).

3 结果和讨论

3.1 材料的微观分析

图 2 为 C/SiC 材料的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 材料的物相组成为类石墨结构的 C(炭基体和碳纤维)、反应生成的 β -SiC 和残留 Si, 没有 α -SiC 相. XRD 半定量分析结果(峰面积)显示 C、SiC 和 Si 的质量百分含量分别为 12.4%、73.5% 和 14.2%, 表明材料中有较多的残留 Si.

从图 3(a) 所示 C/SiC 材料的 SEM 照片可以看出, 材料致密度高, 局部放大的照片图 3(b) 显示纤维束(1 区)之间的大孔隙被白色和灰色物质充分填

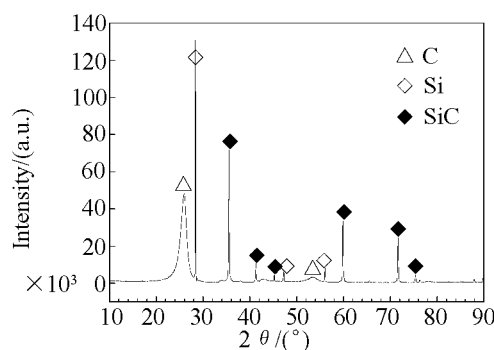


图 2 C/SiC 材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of C/SiC composites

充. EDS 结果表明, 白色物质 (2 区) 和灰色物质 (3 区) 分别为 Si 和 SiC, 与 XRD 结果一致. 同时, 纤维束内部的微孔也得到了-定的充填, 表明 MSI 工艺是一种适合制备致密 C/SiC 复合材料的工艺.

此外, 所制备的 C/SiC 复合材料中含有较多的微裂纹 (图 4(a)). 一方面, 这是由 Si 热缩冷胀的特性引起的, 液态 Si 凝固时其体积膨胀约 8.1%; 另一方面, 反应生成的 SiC 与碳纤维径向、轴向的热膨胀系数相差较大. 从制备温度冷却时, 试样中不可

避免产生较多的裂纹. 同时, 在 MSI 工艺过程中, 大量 Si 发生气化, Si(g) 扩散至纤维与热解炭界面的间隙位置, 与纤维反应生成 SiC (图 4(b)). 图 4(c) 所示的线扫描结果显示纤维边缘 Si 含量较高, 表明纤维发生了显著的硅化反应.

3.2 材料的等温氧化特征

图 5 为两种材料的等温氧化 - 失重曲线. 从图中可以看出, 在 500~900°C 范围内, C/C 材料较 C/SiC 材料有更小的氧化失重. 对于 C/C 材料, 其

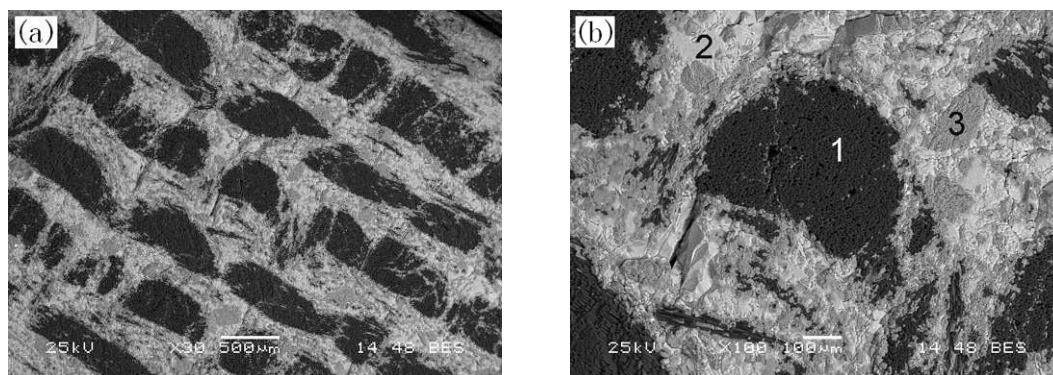


图 3 C/SiC 材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photographs of C/SiC composites

Fig.3 (b) is local magnification of Fig. 3(a)

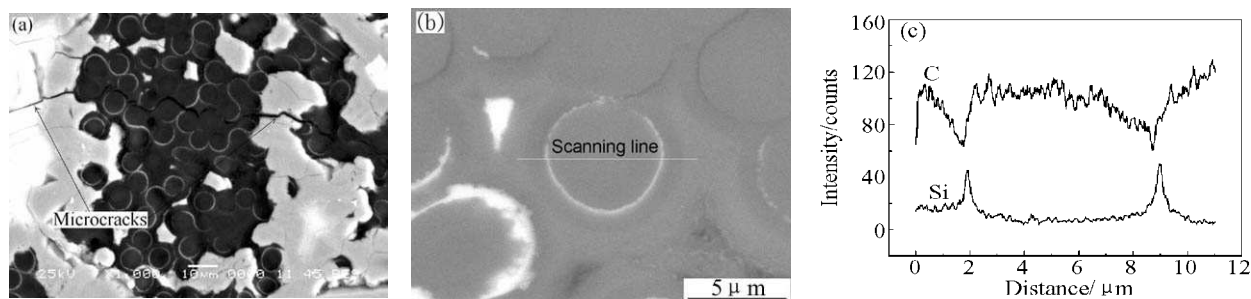


图 4 C/SiC 复合材料中的缺陷

Fig. 4 Defects in C/SiC composites

(a) Microcracks; (b) Siliconizing of fibers; (c) Element scanning lines in (b)

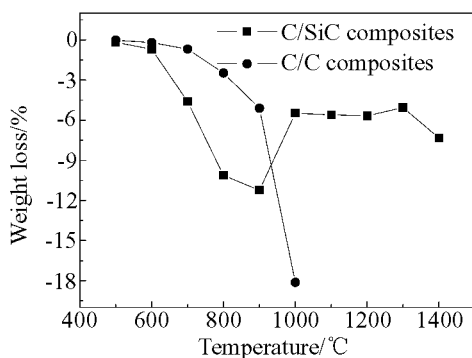


图 5 C/SiC 和 C/C 材料的氧化失重曲线

Fig. 5 Curves of oxidation-weight loss of C/SiC and C/C composites

氧化失重随温度的升高而增大, 在 900°C 以上, 材料迅速失重. 对于 C/SiC 材料, 由于 Si 和 SiC 在 800°C 以下氧化过程非常缓慢, 可以认为不发生氧化反应^[5], 因此, 随氧化温度的升高, 因炭的氧化加剧而使材料的氧化失重增大; 在 1000°C 以上, 炭的氧化受扩散过程控制^[6], 同时 Si 和 SiC 氧化生成了一定量的 SiO₂, 氧化失重较 800 和 900°C 时的有所降低. 由于 Si 和 SiC 的氧化增重与炭的氧化失重达到平衡, 氧化失重趋于稳定.

图 6 是两种材料 800°C 氧化不同时间后的 SEM 照片. 对比图 6(a) 和 6(c) 可以看出, 氧化 5min 后, C/C 材料中纤维与热解炭之间结合紧密, 热解炭

层面间致密,无明显氧化现象发生(图 6(a)),对应材料的氧化失重率仅为 0.38%. 而 C/SiC 材料中纤维与热解炭之间出现了明显的界面,且热解炭层面之间有一定的间隙(图 6(c)),这些间隙为 O_2 迅速扩散至材料内部提供了通道,加速材料的氧化,对应材料有较大的氧化失重率(2.05%). 氧化 10min 后, C/SiC 材料中的纤维边缘因氧化其直径明显减小,与外部壳层分离,基体间隙显著增大. 随氧化的进一步深入,纤维和残留炭基体逐渐消耗殆尽,最终残留 SiC 空壳. 图 6(c)~(f) 清楚地反映了 C/SiC 材料中纤维和炭基体的氧化过程. C/C 材料氧化 1h 后,还残留一定的炭纤维和炭基体(图 6(b)),氧化程度相对较弱,比 C/SiC 材料有较小的氧化失重.

图 7 是 C/SiC 材料 1200°C 氧化 30min 的 SEM

照片. 与 800°C 氧化 30min 的 SEM 照片(图 6(e))相比,有较多的纤维残留,氧化程度较轻. 从纤维轴向的 SEM 照片可以看出,纤维表面有一层熔融态液膜,EDS 结果表明,其成分为 C、Si 和 O,应是氧化生成的 SiO_2 . 因此,在高温下, Si 基体氧化生成的 SiO_2 对纤维起到保护作用.

由 3.1 节中的分析可知, C/SiC 材料中含有较多裂纹,为低温下 O_2 迅速扩散至材料内部提供了通道,同时部分纤维由于硅化损伤使其活性大大增强. 因此,与 C/C 材料相比, C/SiC 材料低温下氧化更加严重. 在 1000°C 以上,由于 Si 和 SiC 迅速氧化为玻璃态的 SiO_2 ,覆盖在材料表面,对纤维和炭基体起一定的保护作用,所以高温下, C/SiC 材料氧化失重较低温时有所减缓.

3.3 材料的等温氧化动力学和机理

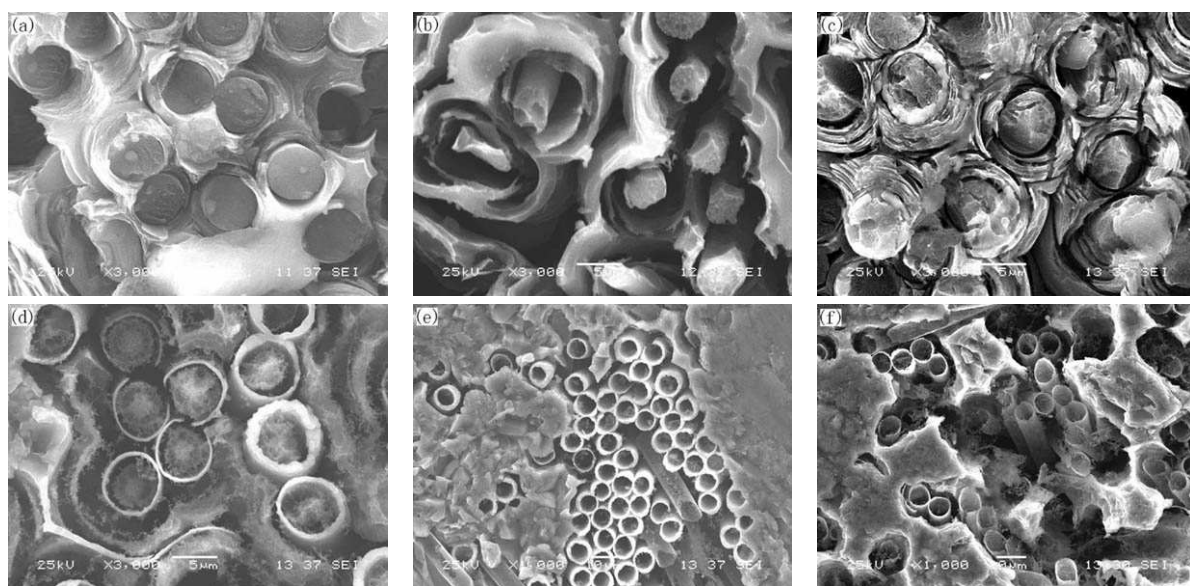


图 6 两种材料 800°C 氧化不同时间后的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of the composites after oxidation at 800°C for different time

(a)–(b) C/C composites, 5min and 1h, respectively; (c)–(f) C/SiC composites, 5min, 10min, 30min and 1h, respectively

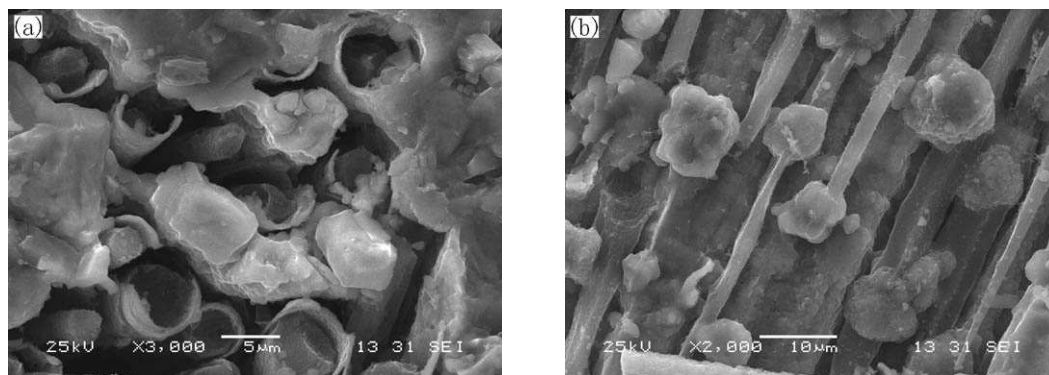


图 7 C/SiC 复合材料 1200°C 氧化 30min 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of C/SiC composites after oxidation at 1200°C for 30min

Perpendicular (a) and parallel (b) to fiber axis, respectively

对于炭材料, 当氧化失重率低于 70% 时, 失重率与氧化时间成正比^[7], 见式 (1):

$$\frac{m_0 - m}{m_0} = kt \quad (1)$$

式中, m_0 为材料的初始质量, m 为材料在氧化时间 t 时的质量, k 为反应速率常数。

反应速率常数与活化能的关系遵从 Arrhenius 方程, 见式 (2):

$$\ln k = \ln A - \left(\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (2)$$

式中, A 为指前因子, E_a 为氧化反应的活化能, T 为反应温度, R 为气体常数。对式 (1) 两边取对数, 并进行移项后带入式 (2) 得到式 (3):

$$\ln \left(\frac{m_0 - m}{m_0} \right) = - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + (\ln A + \ln t) \quad (3)$$

表 2 两种材料氧化反应的活化能数据

Table 2 E_a data of oxidation reaction of two composites

Composites	Stage	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r
C/C	/	114.91	-0.993
C/SiC	I	96.91	-0.993

在实验条件下, $(\ln A + \ln t)$ 为常数。对图 5 中的数据进行整理, 以 $\ln((m_0 - m)/m_0)$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标, 得到图 8。图 8 为 C/SiC 和 C/C 两种材料等温氧化失重的 Arrhenius 曲线, 通过图中直线的斜率可以计算氧化反应的活化能, 结果列于表 2。

从图 8 和表 2 可以看出, 较低温度氧化时, C/C 材料较 C/SiC 材料有更高的氧化活化能, 表明 C/C 材料更难发生氧化。对于 C/SiC 材料, 其 Arrhenius 曲线明显的分为三段。在氧化反应的第

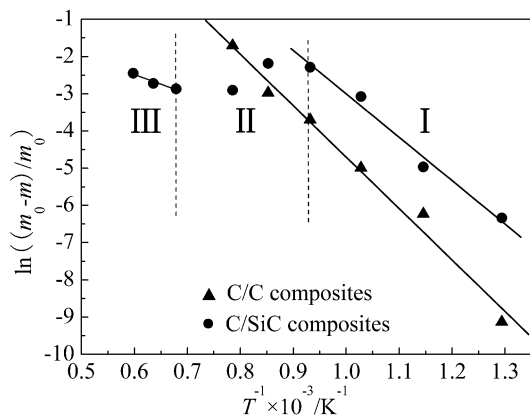


图 8 两种材料的 Arrhenius 曲线

Fig. 8 Arrhenius curves of C/C and C/SiC composites

I 阶段 (500~800°C), 由于温度较低, 氧分子在材料中的扩散速度大于 O-C 气固相的反应速度, 材料内不存在氧浓度梯度, 这时反应速率主要由氧化反应控制; 在氧化反应的第 II 阶段 (800~1100°C), 由于温度较高, O-C 之间反应加快, 变得可以和扩散速度相比, 甚至超过扩散速度。同时还开始发生 O-Si、O-SiC 之间的气固反应。在这种情况下, 反应速率不仅取决于氧化反应, 还取决于氧通过生成 SiO₂ 层的扩散过程。在氧化反应的第 III 阶段 (1100~1300°C), 由于反应温度进一步升高, Si 和 SiC 的氧化速率加快, 扩散和反应共同控制反应速率变得更为显著。

3.4 材料的非等温氧化性能研究

图 9 为两种材料的热重 (TG) 曲线。从 TG 曲线中可以看出: C/C 材料从 616°C 开始氧化, C/SiC 材料从 524°C 开始氧化; C/C 材料在 1057°C 完全氧化, 而 C/SiC 材料在 736°C 时失重达到最大, 还有约 58% 剩余。之后, 随温度的升高, 材料略有增重。

图 10 为两种材料的微商热重 (DTG) 曲线。从 DTG 曲线中可以看出: 对于 C/C 材料, 当氧化失重为 82.33% 时, 其氧化反应速率 ($d\alpha/dT$) 达到最

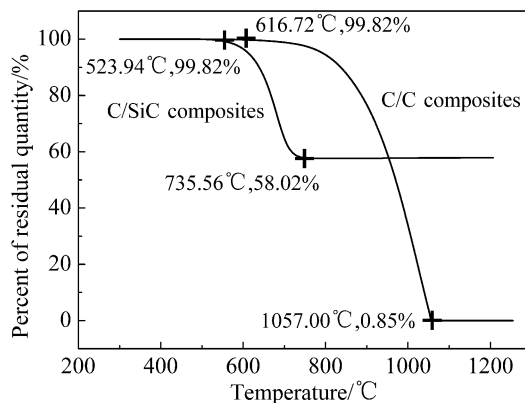


图 9 两种材料的热重曲线

Fig. 9 TG curves of C/C and C/SiC composites

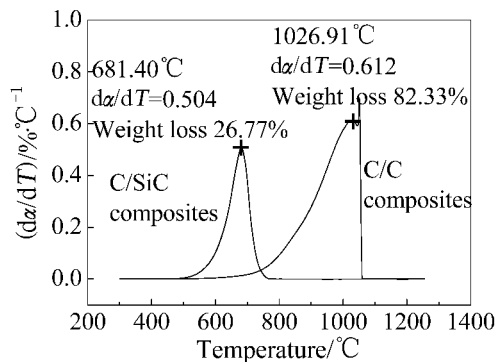


图 10 两种材料的热重微商曲线

Fig. 10 DTG curves of C/C and C/SiC composites

大; 对于 C/SiC 材料, 当氧化失重为 26.77% 时, 其 $d\alpha/dT$ 达到最大. 下面讨论两类材料氧化性能差异的原因.

低温 ($\leq 1000^\circ\text{C}$) 下, 材料的氧化失重主要由 C 氧化引起. 在制备过程中, 由于两类材料均进行了 2300°C 高温热处理 (HTT), 其实质相当于石墨化过程, 且石墨化效果主要取决于热处理温度, 因此, 可以忽略 C/C 材料后续制备过程中的多次 HTT 对氧化性能的影响, 着重考虑 MSI 工艺对材料氧化性能的影响.

从 3.1 节中的讨论可知, 在 MSI 工艺中, 除了发生 $\text{Si(l)}-\text{C(s)}$ 反应生成 SiC 外, 还不可避免发生 $\text{Si(g)}-\text{C(s)}$ 反应, 大量 Si 蒸汽侵入至纤维表面, 引起纤维硅化损伤. 同时, 试样中存在较多的裂纹, 这些裂纹势必加速材料的氧化.

C/SiC 材料中的炭为类石墨结构 (图 2). 微观上, 类石墨结构 (Sp^2 杂化) 炭材料的分子结构为延伸的二维链^[8], 硅化反应将导致这种二维链结构断开, 产生许多新的不饱和碳原子-活性碳原子, 即硅化反应导致活性碳原子数量增加, 从而引起材料的活性增加, 而这些活性碳原子最易发生氧化. 因此, 与 C/C 材料相比, C/SiC 材料有较低的起始氧化温度、较小的氧化反应活化能和较高的氧化速率, 等温氧化时有较大的氧化失重 (图 5).

在氧化初始阶段, 因发生硅化反应产生的活性碳原子易先发生氧化, 同时, 少量完整的二维分子链也因氧化而断开, 形成部分活性碳原子. 随温度的升高, 氧化反应进一步进行, 材料失重增加, 同时越来越多的二维分子链因氧化而断开, 形成更多的活性碳原子, 这将导致氧化反应速率增加. 亦即随材料失重增大, 氧化反应速率增大, 这是典型的自催化反应. 当 C/SiC 材料的氧化失重达到 26.77% 时, 形成的活性碳原子最多, 氧化速率最大. 此后, 随着氧化失重的增加, 可以断开的二维链结构越来越少, 形成的活性碳原子越来越少, 氧化反应速率降低.

在 C/SiC 材料中, 部分碳原子硅化成为活性碳原子, 剩余完整二维分子链的碳原子相对较少, 在较低的温度 (681°C) 即达到最大氧化速率; 对于 C/C 材料, 只有因氧化产生的活性碳原子, 故在较高温度 (928°C) 达到最大氧化速率.

3.5 材料的非等温氧化动力学和机理研究

采用微分 Achar-Brindley-Sharp-Wendworth^[9](式

(4)) 和积分 Satava-Sestak^[10](式 (5)), Coats-Redfen^[11](式 (6)) 来研究 C/SiC 材料在非等温条件下的氧化反应的动力学和反应机理.

Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 方程:

$$\ln\left[\frac{1}{F(\alpha)}\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln\left(\frac{A}{B}\right) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (4)$$

Satava-Sestak 方程:

$$\ln[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 2.135 - \frac{0.4567E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (5)$$

Coats-Redfen 方程:

$$\ln\frac{G(\alpha)}{T^2} = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (6)$$

此处, α 为转化分数, $d\alpha/dT$ 为反应速率, β 为线性升温速率, $F(\alpha)$ 和 $G(\alpha)$ 分别代表不同的微分和积分机理函数.

根据文献 [11-13] 给出的固体氧化分解反应动力学计算中 16 种常用的机理函数, 结合 TG-DTG 曲线给出的 C/SiC 材料非等温氧化过程的温度、转化率和反应速率等数据, 计算出各种机理函数经拟合后所得直线的线性相关系数和标准偏差, 从直线斜率和截距可分别计算活化能和指前因子. 结果列于表 3.

对于某种机理函数, 采用微分和积分法所得到的计算结果同时满足下列条件:

(1) 采用不同公式计算所得的活化能 E_a 均位于 $80\sim 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, 指前因子 $\lg A$ 均位于 $7\sim 30\text{min}^{-1}$ 之间, 而且不同处理方法所得到的对应数值相差不大;

(2) 所得直线的线性相关系数 $r < -0.98$;

(3) 所得直线的标准方差 $S.D. < 0.3$.

则该机理函数所代表的机理为材料非等温氧化反应的实际机理, 同时可获得氧化反应的活化能和指前因子等数据^[14].

根据上述判据对表 3 的数据进行分析可知, 符合的机理函数共有 3 个, 分别为 A1、P3 和 R3. 其中 P3 所代表的机理为相边界反应-球形对称-减速形 $a-t$ 曲线, 与 C/SiC 复合材料的氧化过程显著不符; C/SiC 材料低温短时间氧化时, 失重率与氧化时间成正比, 表明为一级反应动力学, 可排除 R3 所代表的三级反应动力学机理. 因此, 合适的

表 3 不同方法计算得到的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters obtained from different treatment methods

	Achar-Brindley-Sharp-Wendworth				Satava-Sestak				
	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	r	$S.D.$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	r	$S.D.$	
A1	156.830	9.411	−0.995	0.105	178.181	8.554	−1	0.014	
A2	63.143	−4.234	−0.975	0.093	89.091	3.980	−1	0.007	
A3	31.914	2.433	−0.918	0.089	59.394	2.531	−1	0.005	
D1	31.914	2.433	−0.918	0.089	339.864	16.961	−0.999	0.048	
D2	317.680	17.837	−0.995	0.199	345.208	16.998	−0.999	0.041	
D3	326.355	18.068	−0.997	0.176	350.757	16.695	−0.999	0.03	
D4	335.307	17.963	−0.998	0.153	347.057	16.462	−0.999	0.039	
D5	329.358	17.599	−0.997	0.168	362.073	17.41	−1	0.022	
P2	353.156	19.056	−0.999	0.110	173.997	7.994	−0.999	0.019	
P3	147.906	8.864	−0.992	0.125	175.379	7.904	−0.999	0.017	
R2	−42.553	−0.899	0.931	0.108	162.154	7.863	−0.998	0.034	
R3	156.830	9.109	−0.995	0.105	154.838	7.587	−0.996	0.042	
R4	103.285	6.608	−0.939	0.245	147.973	7.288	−0.994	0.050	
F2	85.436	5.640	−0.882	0.295	16.973	0.918	−0.912	0.023	
M2	174.679	10.504	−0.998	0.074	4.966	3.735	−0.999	0.012	
M3	49.6322	3.407	−0.933	0.124	56.644	2.375	−0.999	0.008	
Coats-Redfen									
	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	r	$S.D.$	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	r	$S.D.$	
A1	172.459	8.292	−1	0.034	P2	168.059	7.711	−0.999	0.046
A2	78.772	3.077	−0.999	0.018	P3	169.512	7.627	−0.999	0.042
A3	47.543	1.232	−0.999	0.013	R2	155.605	7.516	−0.997	0.079
D1	42.483	17.278	−0.999	0.113	R3	147.912	7.197	−0.995	0.099
D2	348.103	17.328	−0.999	0.098	R4	140.692	6.857	−0.992	0.116
D3	353.939	17.040	−0.999	0.082	F2	2.934	−2.133	−0.354	0.050
D4	350.047	16.797	−0.999	0.093	M2	74.435	2.786	−0.998	0.030
D5	365.838	17.783	−1	0.052	M3	44.652	1.0279	−0.998	0.020

机理函数为 $A1(F(\alpha) = (1-\alpha), G(\alpha)=-\ln(1-\alpha))$, 氧化机理为随机成核, 动力学参数为 $\lg A=8.752\text{min}^{-1}$, $E_a=169.167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4 结论

1. MSI 工艺可一次性制备开孔隙率 $<3\%$ 、致密的 C/SiC 复合材料, 其物相组成为类石墨结构的 C、反应生成的 SiC 和残留 Si.

2. C/SiC 材料的等温氧化反应机理为: 第 I 阶段为反应控制, 第 II 和 III 阶段为扩散和反应共同

控制.

3. C/SiC 材料的非等温氧化过程呈现自催化特征, 氧化机理为随机成核, 氧化动力学参数为: $\lg A=8.752\text{min}^{-1}$, $E_a=169.167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4. MSI 工艺所制备的 C/SiC 复合材料中含有较多的微裂纹, 并且纤维发生硅化损伤引起活性增大, 从而使得该材料具有比 C/C 材料更差的低温氧化性能.

参考文献

- [1] Krenkel W, Hausherr J M, Reimer T, *et al.* *Ceram. Eng.*

- Sci. Proc.*, 2004, **25** (4): 49–58.
- [2] 魏 玺, 成来飞, 张立同, 等 (WEI Xi, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (5): 1179–1184.
- [3] Deng J Y, Liu W C, Du H F, *et al*. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2001, **17** (5): 543–546.
- [4] 闫联生, 李贺军, 崔 红, 等 (YAN Lian-Sheng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (3): 664–670.
- [5] 邓景屹, 刘文川, 杜海峰, 等 (DENG Jing-Yi, *et al*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramics Society), 1999, **27** (3): 367–361.
- [6] 王世驹, 安宏艳, 陈渝眉, 等. 兵器材料科学与工程, 1999, **22** (4): 36–40.
- [7] 李贺军, 曾燮榕, 朱小旗, 等. 炭素, 1999, (3): 2–6.
- [8] 日本炭素材料学会编, 中国金属学会炭素材料专业委员会编译. 新·炭素材料入门, 1999. 1–5.
- [9] Sharp J H, Wendworth S A. *Anal. Chem.*, 1969, **41** (14): 2060–2062.
- [10] Satava V, Sestak J. *J. Therm. Anal.*, 1975, **8** (3): 477–489.
- [11] Coats A W, Redfern J P. *Nature*, 1964, **201** (4914): 68–69.
- [12] Gabal M A. *Thermochem Acta*, 2003, **402**: 199–208.
- [13] Mahfouz R M, Monshi M A S, Abd N M, *et al*. *Thermochem Acta*, 2002, **383**: 95–101.
- [14] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学, 第一版. 北京: 科学出版社, 2001. 127–131.