

文章编号: 1000-324X(2005)02-0323-09

# SiC 涂层 / 三维碳纤维编织体的氧化动力学和机理研究

高朋召, 王红洁, 金志浩

(西安交通大学材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 采用原位反应法在三维碳纤维编织体 (简称: RB) 的纤维表面制得 SiC 涂层, 通过 XRD、SEM、等温氧化失重和非等温热重分析等测试手段研究了制备方法对 SiC 涂层均匀性的影响, 并对 SiC 涂层 / 碳纤维编织体 (简称: CB) 材料在等温和非等温条件下, 氧化反应的动力学和反应机理进行了研究. 结果表明: SiC 涂层均匀、完整地涂覆于编织体内外各纤维表面; 材料等温氧化反应的机理为第一阶段反应控制, 第二阶段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:  $\lg A = 9.615 \text{ min}^{-1}$ ;  $E_a = 201.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**关 键 词:** 原位反应法; 三维碳纤维编织体; 非等温热重分析; 氧化动力学和机理;

**中图分类号:** TQ 343 **文献标识码:** A

## 1 引言

碳纤维具有良好的力学性能, 如高比强和高比模等, 可以单独使用, 但主要作为增强相被广泛应用于各种复合材料 (碳 / 碳、碳纤维 / 陶瓷和碳纤维 / 树脂基复合材料等). 近年来, 随着三维编织技术的发展, 三维碳纤维编织体作为增强材料也受到广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 但碳纤维抗氧化性能较差, 在 400°C 以上的空气中即出现明显的失重和强度降低现象<sup>[3]</sup>, 导致复合材料机械性能明显下降<sup>[4~6]</sup>, 由此可见提高碳纤维的抗氧化性能极为重要.

研究表明, 碳纤维涂层可有效解决上述问题. 涂层制备方法很多, 包括: 碳热还原、CVD、阴极溅射、电化学和 sol-gel 等方法<sup>[7~11]</sup>, 涂层涂覆在纤维表面后, 纤维一般会保持其力学性能<sup>[10,11]</sup>, 不影响其在复合材料中的增强效果. 但是, 上述方法制备涂层的研究对象大多局限于单丝碳纤维. 由于三维碳纤维编织体中纤维排列紧密, 要做到在其内外各纤维表面均匀涂覆涂层以提高其抗氧化性能, 存在一定困难. 同时国内外对涂层 / 碳纤维材料在等温和非等温条件下的氧化动力学和机理系统研究的文章较少, 而这些研究对于提高碳纤维的抗氧化性能有帮助. 因此, 尚有大量的工作要做.

热重法 (简称为 TG) 是研究固体材料氧化反应动力学的重要手段之一, 具有试样用量少、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<sup>[12,13]</sup>, 因此受到广泛应用.

本文采用原位反应法在三维碳纤维编织体的纤维表面制得 SiC 涂层. 通过 XRD、SEM、等温氧化失重和非等温 TG-DTG 等测试手段研究了制备方法对 SiC 涂层均匀性的影响, 并对试样的抗氧化性能、氧化反应的动力学和机理进行了研究.

收稿日期: 2004-02-23, 收到修改稿日期: 2004-05-18

基金项目: 国家自然科学基金 (90305001)

作者简介: 高朋召 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: gaopengzhao7602@sina.com.cn

## 2 实验方法

### 2.1 原料

三维碳纤维编织体(兰州炭素厂, 纤维直径约  $10\mu\text{m}$ ) 裁成  $20\text{mm}\times 20\text{mm}\times 20\text{mm}$  的块, 硅粉(粒径:  $0.5\text{mm}$ )、氩气(高纯).

### 2.2 SiC 涂层 / 三维碳纤维编织体材料的制备

原位反应法: 按 Si:C 为 0.5:1(摩尔比) 取硅粉与编织体. 将硅粉均匀铺在容器内, 将编织体均匀摆放在硅粉上. 氩气氛中,  $1500^{\circ}\text{C}$  下, 硅粉熔化, 扩散至编织体的表面和内部, 与编织体内外各纤维表层的碳原子反应生成 SiC, 控制反应温度, 保温 30min. 最后  $1700^{\circ}\text{C}$  抽真空 10min 排去多余的游离硅.

### 2.3 SiC 涂层 / 三维碳纤维编织体材料的微观分析及氧化性能测试

用 XRD(型号: Damax-2000) 分析氧化前后材料的相组成.

用扫描电镜(型号: S-2700) 对材料进行微观形貌和成分分析.

材料的等温氧化性能实验: 将材料放入箱式炉中, 在静态空气中, 从  $300\sim 1200^{\circ}\text{C}$ (间隔  $50^{\circ}\text{C}$ , 温度精确为  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) 每个温度保温 30min, 并冷却到室温称重. 通过记录材料失重随温度的变化来研究涂层对碳纤维编织体抗氧化性能的影响及涂层 / 编织体材料的等温氧化动力学和机理.

用 USA-TA5000TC 型热重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: 在静态空气中, 升温速率为  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 温度变化范围为室温到  $1000^{\circ}\text{C}$ , 采用热天平记录试样质量随温度的变化(热天平灵敏度为  $\pm 0.1\text{mg}$ ).

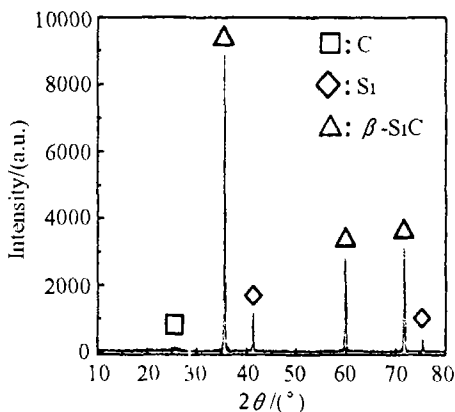


图 1 试样 CB 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of sample CB

## 3 结果分析

### 3.1 材料的微观分析

图 1 为试样 CB 的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 涂层主要成分为  $\beta\text{-SiC}$ , 纤维为具有类石墨结构的非晶态碳<sup>[14]</sup>, 同时材料中含有少量硅, 这是由于高温排硅不充分所致.

图 2 为试样 CB 中单根纤维断口和微区的扫描电镜照片以及断口的线扫描图谱. 从图 2(a) 中可以看出, 涂层均匀、完整的将纤维包裹起来, 涂层 / 纤维界面结合良好, 不存在缝隙.

从图 2(b) 中可以看出, 涂层均匀的涂覆在编织体内外各纤维表面, 在纤维与纤维的交错部位并不存在粘连和反应结合现象.

图 2(c) 为纤维断口的线扫描图谱(扫描位置见图 2(a)), 从图中可以看出, 纤维表面为 SiC 层, 厚度约为  $0.6\mu\text{m}$ ; SiC 层中存在少量的 Si, 这与 XRD 所得结果一致; 纤维芯部为 C.

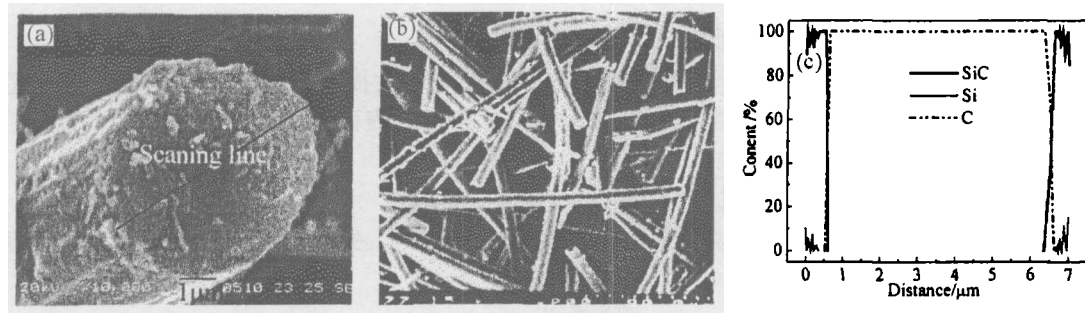


图 2 试样 CB 单根纤维断口 (a) 和微区的 SEM 照片 (b) 及断口的线扫描图谱 (c)

Fig. 2 SEM photographs of cross section of a single fiber (a), micro-area (b) and line scan spectrum (c) of sample CB

通过图 2 可以看出, 原位反应法可以在编织体内外各纤维表面涂覆均匀的 SiC 涂层, 涂层厚度约为  $0.6\mu\text{m}$ , 涂层与纤维界面结合良好, 不存在缝隙, 在纤维与纤维的交错部位并不存在粘连和反应结合现象.

### 3.2 涂层对原纤维编织体抗氧化性能的影响

图 3 为试样 RB 和 CB 的等温氧化 - 失重曲线. 从图中可以看出, 试样 RB 的氧化失重始于  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  时氧化损失殆尽. 试样 CB 的氧化失重始于  $600^\circ\text{C}$ , 随温度升高, 失重加快,  $900^\circ\text{C}$  时, 试样的失重达到最大, 约为 49.44%.

在  $900\sim 1000^\circ\text{C}$  的氧化阶段, 试样 CB 的质量有少量增加, 究其原因, 可能是由于涂层材料 (SiC+Si) 被氧化成二氧化硅所致.

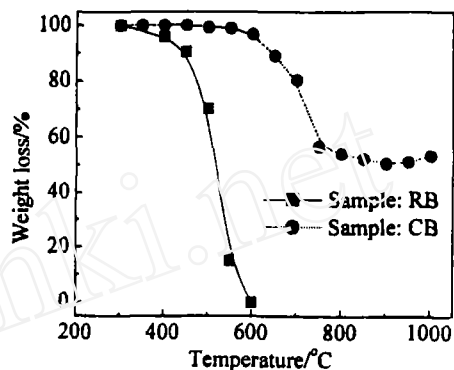


图 3 两种材料的氧化 - 失重曲线

Fig. 3 Curves of oxidation-weight loss of two materials

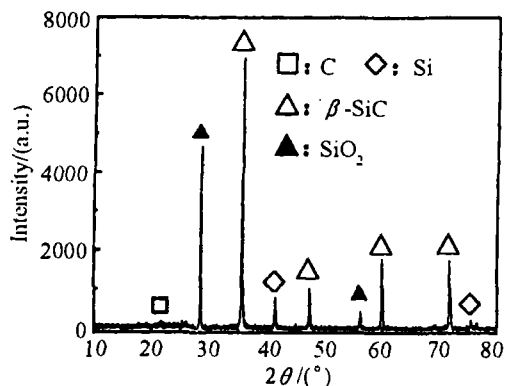


图 4 试样 CB 氧化后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of sample CB after oxidation

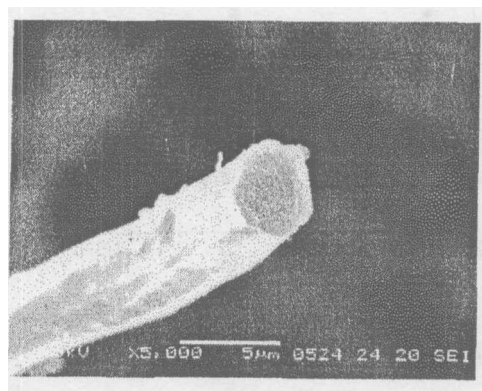


图 5 试样 CB 氧化后的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photograph of sample CB after oxidation

图 4、5 分别为试样 CB 在  $1000^\circ\text{C}$ , 氧化 30min 后的 XRD 图谱和 SEM 照片. 从 XRD 图谱中可知, 氧化后的材料中增加了二氧化硅相. 微观形貌照片表明, 氧化反应使得涂层的形貌发生改变, 这是由于氧化反应生成的二氧化硅填补了 SiC 涂层的缝隙造成的. 这对于

提高材料的高温抗氧化性能有利。

两种材料的氧化-失重分析结果表明, SiC 涂层能有效提高碳纤维编织体的抗氧化性能, 这主要由于原位反应法在三维碳纤维编织体内外各纤维表面均生成了比较均匀的涂层, 且涂层与纤维表面结合良好所致。

### 3.3 材料的等温氧化动力学和机理分析

对于涂层/碳材料(CB)来说, 当氧化失重低于 70% 时, 失重与氧化时间成正比<sup>[15]</sup>, 见式(1):

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

$m_0$  为试样的初始质量,  $m$  为试样在时间  $t$  时的质量,  $k$  为反应速率常数 (对于固定的温度值不变)。

反应速率常数与活化能的关系遵循阿伦尼乌斯方程, 见式(2):

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

$A$  为指前因子,  $E_a$  为氧化反应的活化能,  $T$  为反应温度 (单位: K)  $R$  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):

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

在实验条件下,  $(\ln A + \ln t)$  为常数。对图 3 的数据进行处理, 以  $\ln((m_0 - m)/m_0)$  为纵坐标、 $1/T$  为横坐标, 得到图 6。图 6 为两种材料等温氧化失重的阿伦尼乌斯曲线, 通过图中

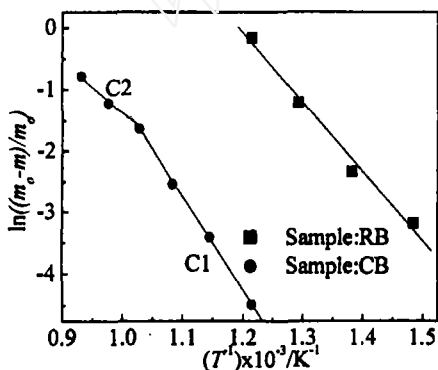


图 6 两种材料的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 6 Arrhenius curves of two materials

直线的斜率可以计算出氧化反应的活化能, 结果见表 1。

从表 1 及图 6 中可以看出, 随温度的升高, 试样 CB 的氧化反应存在两种不同的活化能 ( $E_{a,C1}$ ,  $E_{a,C2}$ ), 这表明随温度的升高, 试样的氧化过程由两种不同的机理控制。结合文献 [16], 氧化机理为:

在氧化反应的第一阶段 (600~700°C), 由于温度较低, 加之由于涂层存在所导致的纤维表面活性碳原子较少, 导致氧分子在涂层中的扩散速度大于氧、碳气固相的反应速度, 涂层内不存在氧浓度梯度, 这时反应速率主要由氧化反应控制。

表 1 两种材料氧化反应的活化能数据

Table 1  $E_a$  data of oxidation reaction for two materials

Sample	Process	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Co-relationship coefficient( $r$ )
RB		93.32	0.994
CB	C1	125.69	0.999
	C2	73.64	0.998

在氧化的第二阶段 (700~800°C), 随着反应温度的升高, 加之第一阶段的氧化造成碳纤维表面活性碳原子增加以及涂层的完整性受到影响, 致使气固反应速度加快, 变得可以和扩散速度相比, 甚至超过扩散速度. 在这种情况下, 反应速率不仅取决于氧化反应, 还取决于氧通过涂层的扩散过程.

### 3.4 材料的非等温氧化性能研究

图 7 为两种材料的热重 (TG) 曲线. 从热重曲线中可以看出: 试样 RB 从 400°C 开始氧化, 而试样 CB 从 614°C 开始氧化; 试样 RB 在 700°C 完全氧化, 而试样 CB 在 814°C 时失重达到最大, 还有约 50% 剩余. 该结果与图 3 所得结果类似.

图 8 为试样 CB 的微分热重 (DTG) 曲线. 从曲线中可以看出, 当试样氧化失重为 29.94% 时, 其氧化反应速率 ( $da/dT$ ) 达到最大, 这应归因于纤维表面活性碳原子数量的变化<sup>[14]</sup>.

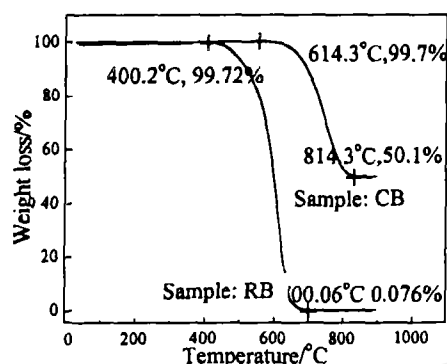


图 7 两种材料的热重曲线

Fig. 7 TG curves of two materials

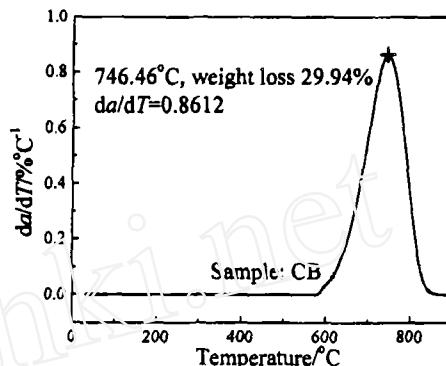


图 8 试样 CB 的热重微分曲线

Fig. 8 DTG curve of sample CB

类石墨结构的碳材料, 其分子结构为延伸的二维链, 氧化反应会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”, 导致活性碳原子数量的增加<sup>[14]</sup>.

在氧化初始阶段, 由于温度较低, 涂层 / 碳纤维界面的活性碳原子较少, 因此氧化反应速率较低. 随着温度升高, 氧化反应的进行, 试样失重增加, 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. 亦即随试样失重增加, 氧化反应速率增加, 这是典型的自催化反应. 当失重率达到 29.9% 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, 形成的活性碳原子数量越来越少, 氧化反应速率逐渐降低.

### 3.5 材料的非等温氧化动力学和机理研究

本文中, 采用微分 Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法<sup>[17]</sup>(式 (4)) 和积分 Satava-Sestak<sup>[18]</sup>(式 (5)), Coats-Redfern<sup>[19]</sup>(式 (6)) 来研究涂层 / 碳纤维编织体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:

$$\ln \left[ \frac{1}{F(a)} \frac{da}{dT} \right] = \ln \left( \frac{A}{\beta} \right) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4)$$

Satava-Sestak 方程:

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

Coats-Redfern 方程:

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

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

表 2 固体氧化分解反应动力学计算中常用的机理函数

Table 2 Mechanism function used in kinetic calculation of solid oxidation decomposition reaction

Name of function	Type of mechanism		Form of function		
			$F(a)$	$G(a)$	
Avrami-Erofeev equation	Random nucleation	$n=1$	$(1-a)$	$-\ln(1-a)$	A1
		$n=2$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$	$[- \ln(1-a)]^{1/2}$	A2
		$n=3$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{2/3}$	$[- \ln(1-a)]^{1/3}$	A3
Parabola law	1-D diffusion,		$1/(2a)$	$a^2$	D1
Valensi equation	2-D diffusion, decelerator $a-t$ curve		$[\ln(1-a)]^{-1}$	$a+(1-a)\ln(1-a)$	D2
Jander equation	3-D diffusion, decelerator $a-t$ curve		$1.5(1-a)^{2/3}[1-(1-a)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$	D3
G-B equation	3-D diffusion, spherical symmetry		$1.5[(1-a)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$	D4
Z.-L.-t equation	3-D diffusion		$1.5(1-a)^{4/3}[(1-a)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$	D5
Phase boundary reaction	Decelerator $a-t$ curve	Cylindrical symmetry	$(1-a)^{1/2}$	$[1-(1-a)^{1/2}]$	P2
		Spherical symmetry	$1-(1-a)^{2/3}$	$[1-(1-a)^{1/3}]$	P3
		$n=2$	$1/2(1-a)^{-1}$	$1-(1-a)^2$	R2
Reaction order		$n=3$	$1/3(1-a)^{-2}$	$1-(1-a)^3$	R3
		$n=4$	$1/4(1-a)^{-3}$	$1-(1-a)^4$	R4
Chemical reaction	Decelerator $a-t$ curve		$(1-a)^2$	$(1-a)^{-1}$	F2
Mampl power		$n=2$	$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$	M2
		$n=3$	$3a^{2/3}$	$a^{1/3}$	M3

表 3 试样 CB 非等温氧化过程的温度、转化率和反应速率数据

Table 3 Oxidation reaction data of sample CB in non-isothermal oxidation process

$T/K$	$a$	$da/dT$ /%·K <sup>-1</sup>	$T/K$	$a$	$da/dT$ /%·K <sup>-1</sup>	$T/K$	$a$	$da/dT$ /%·K <sup>-1</sup>
913.15	0.033	0.139	986.16	0.202	0.521	1015.97	0.548	0.859
918.09	0.041	0.162	973.17	0.229	0.567	1018.22	0.568	0.861
923.14	0.050	0.187	978.15	0.258	0.615	1023.22	0.611	0.856
928.10	0.059	0.214	983.10	0.290	0.662	1028.20	0.653	0.842
933.06	0.071	0.244	988.06	0.324	0.708	1033.16	0.694	0.819
938.23	0.084	0.276	993.06	0.361	0.752	1038.12	0.734	0.785
943.26	0.099	0.312	998.07	0.399	0.782	1043.07	0.772	0.742
948.23	0.115	0.350	1003.07	0.439	0.818	1048.06	0.808	0.691
953.27	0.134	0.388	1008.08	0.481	0.840	1053.04	0.841	0.632
958.18	0.154	0.435	1010.81	0.504	0.851	1058.21	0.872	0.559
963.24	0.177	0.478	1013.06	0.523	0.854	1063.27	0.898	0.491

表 2 给出了固体氧化分解反应动力学计算中 16 种常用的机理函数<sup>[20~22]</sup>. 从 TG-DTG 曲线得到的试样 CB 非等温氧化过程的温度、转化率和反应速率数据见表 3.

将表 3 的数据 ( $T, a, da/dT$ ) 以及表 2 中的机理函数分别带入三种方程 (式 (4,5,6)). 对式 (4) 而言, 以  $\ln[(da/dt)/F(a)]$  对  $1/T$  作直线; 对式 (5) 而言, 以  $\log[G(a)]$  对  $1/T$  作直线, 对式 (6) 而言, 以  $\ln[G(a)/T^2]$  对  $1/T$  作直线, 可直接获得直线的线性相关系数和标准偏差, 从直线斜率可以计算活化能和指前因子.

整个动力学计算过程采用最小二乘法在计算机上完成, 计算结果见表 4.

表 4 不同方法计算得到的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters obtained from different treatment methods

Achar-Brindly-Sharp					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	186.627	8.871	-0.999	0.032		211.994	10.082	-0.999	0.026
A2	75.162	2.893	-0.999	0.005		105.997	4.706	-0.999	0.013
A3	38.007	0.825	-0.999	0.011		70.665	2.990	-0.999	0.009
D1	442.543	22.302	0.999	0.029		483.760	24.537	-0.999	0.015
D2	305.405	14.431	-0.978	0.360		363.028	17.331	-0.992	0.199
D3	358.312	16.720	-0.994	0.223		392.553	18.373	-0.996	0.087
D4	323.594	14.789	-0.985	0.311		372.768	17.237	-0.994	0.108
D5	462.465	22.514	-0.999	0.076		458.581	22.168	-0.999	0.026
P2	134.551	5.974	-0.976	0.166		189.002	8.785	0.994	0.051
P3	-109.029	-6.349	0.961	0.174		196.276	9.195	-0.996	0.044
R2	-21.679	-2.415	0.204	0.582		138.843	6.268	-0.968	0.092
R3	-125.833	-8.033	0.634	0.858		116.733	5.207	-0.947	0.101
R4	-229.986	-13.702	0.750	1.135		100.175	4.408	-0.928	0.103
F2	290.781	14.665	-0.988	0.250		99.044	4.853	-0.903	0.120
M2	-6.600	-1.652	0.162	0.225		84.704	3.555	-0.987	0.035
M3	-36.291	-3.304	0.714	0.199		56.469	2.255	-0.987	0.023

Coats-Redfern									
	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	$r$	$S.D.$		$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A/\text{min}^{-1}$	$r$	$S.D.$
A1	206.562	9.893	-0.998	0.063	P2	182.384	8.490	-0.993	0.120
A2	95.096	3.879	-0.998	0.030	P3	190.033	8.936	-0.995	0.102
A3	57.941	1.772	-0.998	0.022	R2	129.637	5.693	-0.959	0.214
D1	607.533	30.245	-0.878	0.692	R3	106.386	4.470	-0.930	0.234
D2	339.926	16.469	-0.986	0.325	R4	88.974	3.527	-0.901	0.239
D3	365.387	17.623	-0.991	0.275	F2	87.784	3.961	-0.872	0.275
D4	314.242	14.028	-0.981	0.347	M2	72.705	2.514	-0.980	0.083
D5	375.630	17.552	-0.993	0.252	M3	43.013	0.810	-0.974	0.056

对于不同的机理函数, 所得到的直线斜率、相关系数、标准偏差以及活化能和指前因子不同. 对某种机理函数来说, 采用微分和积分法所得到的计算结果如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数据<sup>[23]</sup>.

根据上述判据对表 4 的数据进行分析, 可以看出: 合适的机理函数为  $A1(F(a) = (1 - a), G(a) = -\ln(1 - a))$ , 氧化机理为随机成核, 动力学参数为  $\lg A = 9.615\text{min}^{-1}$ ,  $E_a = 201.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 4 讨论

通过非等温氧化动力学计算得到的材料 CB 的氧化机理为随机成核, 它可以解释材料氧化过程的自催化现象.

涂层 / 纤维界面存在一定数量的活性碳原子, 当氧分子通过涂层扩散至纤维表面, 与活性碳原子发生反应时, 一个活性碳原子被消耗, 但是反应会导致碳原子所在的二维分子链断裂, 形成几个碎片, 每个碎片都能随机成为一个新的“核”——活性碳原子. 亦即随着氧化反应的进行, 材料失重的增加, 氧化反应产生的碎片越来越多, 随机形成的“核”越多, 活性碳原子数越多, 因此氧化反应速率增加, 这是典型的自催化反应.

我们知道, 新生成的活性碳原子的数量有赖于二维分子链的长度和纤维的表面积, 而这两者均随氧化反应的进行而减少. 而氧化速率的增加会导致越来越多的活性碳原子被消耗. 亦即, 随着氧化反应速率的增加, 新生成的活性点的数量逐渐减少而反应消耗的活性点数量逐渐增加. 因此, 当二者数量相等时, 氧化反应速率最大 (材料失重 29.94%). 当材料失重超过 29.94% 时, 随材料失重量的增加, 新生成的活性点的数量少于氧化反应所消耗的, 因此氧化速率逐渐减少.

亦即, 材料非等温氧化过程的随机成核机理可以解释其自催化现象.

## 5 结论

1. 原位反应法可以在三维碳纤维编织体内外各纤维表面生成均匀、完整的 SiC 涂层, 涂层与纤维界面结合良好, 不存在裂纹, 涂层能明显提高碳纤维编织体的抗氧化性能.

2. 涂层 / 三维碳纤维编织体材料等温氧化反应的机理为: 第一阶段为反应控制; 第二阶段为扩散和反应共同控制.

3. 涂层 / 三维碳纤维编织体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:  $\lg A = 9.615\text{min}^{-1}$ ;  $E_a = 201.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## 参考文献

- [1] Wei Xu, Yiping Qiu, Youjiang Wang. *Composites science and technology*, 2003, **63**: 1387-1392.
- [2] Wan Y Z, Wang Y L, Luo H L, et al. *Materials Science and Engineering*, 2002, **A326**: 324-329.
- [3] 曹 峰, 彭 平, 李效东. 复合材料学报, 1999, **16** (1): 22-29.



- [4] Dhakate S R, Bahl P, Sahare P D. *Journal of Material science letter*, 2000, **19**: 1959–1961.
- [5] Lamouroux F, Bertrand S, Pailler R, *et al.* *Composites Science and Technology*, 1999, **59**: 1073–1085.
- [6] Bullions T A, McGrath J E, Loos A C. *Composites Science and Technology*, 2003, **63**: 1737–1748.
- [7] Shimoo T, Okamura K, Akizuki T. *Journal of Material Science*, 1995, **30**: 3387–3394.
- [8] Ramakrishnan Rajagopalan, Jude O Iroh. *Electrochimica Acta*, 2002, **47**: 1847–1855.
- [9] 华文君, 陈大明, 赵家培. 复合材料学报, 1999, **16** (3): 73–77.
- [10] Piquero T, Vincent H, Vincent C, *et al.* *Carbon*, 1995, **33** (4): 455–467.
- [11] 王玉庆, 郑久红, 周龙江, 等. 复合材料学报, 1995, **12** (3): 31–35.
- [12] 杨 蓉. 稀土摩擦发光配合物的研究 [D]. 西安: 西北大学硕士学位论文, 2000. 26–30.
- [13] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学, 第一版. 北京: 科学出版社, 2001. 5–15.
- [14] Zhao L R, Jang B Z. *Journal of Materials Science*, 1997, **32**: 2811–2819.
- [15] Luo Ruiying, Cheng Jiwei, Wang Tianmin. *Carbon*, 2002, **40**: 1965–1972.
- [16] 李贺军, 曾燮榕, 朱小旗, 等. 炭素, 1999, **3**: 2–6.
- [17] Sharp J H, Wendworth S A. *Anal. Chem.*, 1969, **41** (14): 2060–2062.
- [18] Satava V, Sestak J. *J. Therm. Anal.*, 1975, **8** (3): 477–489.
- [19] Coats A W, Redfern J P. *Nature*, 1964, **201** (4914): 68–69.
- [20] Gabal M A. *Thermochem. Acta*, 2003, **402**: 199–208.
- [21] Mahfouz R.M, Monshi M A S, Abd N M, *et al.* *Thermochem. Acta.*, 2002, **383**: 95–101.
- [22] 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.
- [23] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学, 第一版. 北京: 科学出版社, 2001. 115.

## Oxidation Kinetics and Mechanism of SiC Coating/3-dimensional Carbon Fiber Braid

GAO Peng-Zhao, WANG Hong-Jie, JIN Zhi-Hao

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The *in situ* reaction method was used to prepare SiC coating on 3-D carbon fiber braid (RB). XRD, SEM, isothermal oxidation-weight loss and non-isothermal TG were used to study the oxidation process and oxidation reaction mechanism of SiC coating/3-D carbon fiber braid (CB). The results showed that coating was coated symmetrically and combined well with every fiber of braid. The oxidation process of CB in isothermal condition was reaction-controlled in the first step, gas diffusion and reaction-controlled in the second step. The oxidation process of CB in non-isothermal condition exhibited a self-catalytic characteristic, the oxidation mechanism was random nucleation, the kinetic parameters were:  $\lg A = 10.299 \text{ min}^{-1}$ ;  $E_a = 156.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

**Key words** *in situ* reaction method; 3-D carbon fiber braid; non-isothermal TG; oxidation kinetics and mechanism