

文章编号: 1000-3851(2007)01-0045-08

## 2D- C/ C 复合材料氧化动力学模型及其氧化机理

郭伟明<sup>1</sup>, 肖汉宁<sup>\*1</sup>, 田荣一安<sup>2</sup>

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 东京工业大学 材料与结构研究中心, 横滨 226-8503)

**摘要:** 用热重法研究了二维炭/炭(2D- C/ C)复合材料的等温氧化, 提出了氧化动力学模型, 用SEM观察了样品不同氧化程度的微观形貌, 并探讨了材料的等温氧化机理。氧化分2个阶段: 线性氧化阶段, 氧化失重率小于约65%, 氧化速率处于稳定状态; 非线性氧化阶段, 氧化失重率约大于65%, 氧化速率急剧减小。Arrhenius曲线由折点在800~850之间的2条直线组成。线性氧化阶段, 活化能分别为217.2 kJ/mol和157.0 kJ/mol; 非线性氧化阶段, 反应级数分别为0.55和0.65, 活化能分别为219.3 kJ/mol和182.0 kJ/mol。通过实验验证, 氧化动力学模型可以较好地预测材料的恒温氧化。氧化从碳纤维与基体炭的界面开始, 基体氧化快于纤维, 氧化后期主要是纤维的氧化。在750~800, 氧化为化学反应控制; 在850~905, 氧化由化学反应和气体扩散共同控制, 但非线性氧化阶段气体扩散对氧化的贡献小于线性氧化阶段。

**关键词:** 2D- C/ C 复合材料; 等温氧化; 动力学模型; 活化能

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A

### Kinetic model and mechanisms of oxidation of 2D- C/ C composite

GUO Wei ming<sup>1</sup>, XIAO Hanning<sup>\*1</sup>, YASUDA Eiichi<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Yokohama 226-8503, Japan)

**Abstract:** The isothermal oxidation of a two-dimensionally reinforced carbon/carbon (2D- C/ C) composite was investigated by thermogravimetric analysis, and a kinetic model was proposed. The microstructure of 2D- C/ C composite with different mass loss was studied by SEM, and isothermal oxidation mechanisms were discussed. The oxidation exhibits two stages: a linear oxidation stage with mass loss from 0 to 65%, during which the oxidation rate is almost stable; and a non-linear oxidation stage with mass loss between 65% and 100%, in which the oxidation rate decreases. The oxidation Arrhenius curve for 2D- C/ C composite consists of two straight lines, the intercept of which is at about 800~850. At the linear oxidation stage, the activation energy is 217.2 kJ/mol and 157.0 kJ/mol respectively; at the non-linear oxidation stage, the reaction order is 0.55 and 0.65, and the activation energy is 219.3 kJ/mol and 182.0 kJ/mol respectively. By comparing the experimental and theoretical TG curves, the kinetic model can be used to predict the isothermal oxidation of 2D- C/ C composite. The oxidation starts from the fiber/matrix interface, and the matrix is oxidized much more rapidly than the carbon fibers, and only the fibers are being attacked in the final stage of oxidation. At 750~800, the oxidation is controlled by chemical reaction; at 850~905, it is controlled by chemical reaction and gaseous diffusion, but the contribution of gaseous diffusion to oxidation in the non-linear stage is less than that in the linear stage.

**Keywords:** 2D- C/ C composite; isothermal oxidation; kinetic model; activation energy

C/ C 复合材料是目前受到高度关注的先进复合材料之一, 因其优越的物理化学性能的结合, 例如轻质、耐磨、高比强度、高韧性和良好的热稳定性, 而被广泛用于航天、航空、军事及民用工业领

域<sup>[1]</sup>。在惰性或真空气氛中, 随着温度升高, C/ C 复合材料依然可以保持其室温下的力学性能<sup>[2]</sup>。然而, 当暴露在空气中时, C/ C 复合材料和其他炭材料一样, 在400 就开始发生氧化, 性能迅速下降,

收稿日期: 2006-04-17; 收修改稿日期: 2006-09-18

基金项目: 国防预研基金项目(51488040205J W2902)

通讯作者: 肖汉宁, 教授, 博士生导师, 主要从事陶瓷材料和碳陶复合材料的研究 E-mail: hnxiiao@hnu.cn

尤其是力学性能。为拓宽 C/ C 复合材料在高温氧化气氛中的应用, 国内外科学工作者对其氧化行为和机理进行了大量研究<sup>[3-12]</sup>。有关氧化行为的动力学研究中, 对于非线性氧化阶段, 普遍采用一级反应进行模拟<sup>[3-5]</sup>。对于 C/ C 复合材料的整个氧化过程, 已报道的研究很少提出一个较完整的等温氧化动力学模型, 并进行等温氧化的预测。此外, 对于氧化初期的显微形貌研究较少, 而 C/ C 复合材料初期的氧化对材料性能的影响又是非常显著的。

本文中对二维炭/ 炭(2D- C/ C) 复合材料的恒温氧化行为进行了研究, 建立了比一级反应更确切的描述非线性氧化阶段的动力学方程。根据动力学参数, 提出了预测 C/ C 复合材料恒温氧化的动力学模型, 并进行了实验验证。利用 SEM 观察了材料在不同氧化程度的显微结构, 重点研究了氧化初期同一表面不同氧化程度的显微形貌。最后结合氧化过程中活化能的变化情况, 探讨了材料的等温氧化机理。

1 实 验

实验用2D- C/ C 复合材料由日本某公司提供, 其密度为 1.7 g/ cm<sup>3</sup>, 抗弯强度为 206 MPa, 抗拉强度为 268 MPa。将 2D- C/ C 复合材料切割成 4 mm × 3 mm × 2 mm 的小块, 在 NETZSCH STA449C 综合热分析仪上进行等温氧化实验, 首先在高纯氮气中将样品从室温加热到恒温温度( 750、770、800、850、875 和 905 ) , 达到所需温度后, 样品保温 5 min, 然后将气氛从氮气转换为干燥的空气, 流量为 50 mL/ min。用 JEOL T- 100 型扫描电子显微镜观察了样品同一表面在氧化初期不同氧化程度的显微结构, 用 JEOL JSM 6700F 型扫描电子显微镜观察了样品氧化中期和后期的显微结构。

2 结果与讨论

2.1 2D- C/ C 复合材料的氧化动力学

图1(a) 为2D- C/ C 复合材料在不同温度下的氧化失重率( ) 与氧化时间(t) 的关系曲线。随着氧化温度的升高, 完全氧化所需要的时间逐渐减少。氧化速率可以定义为样品单位时间内单位质量氧化损失的量<sup>[12]</sup>

$$r = - \frac{dm}{m_0 dt} = \frac{d}{dt}$$

(1)

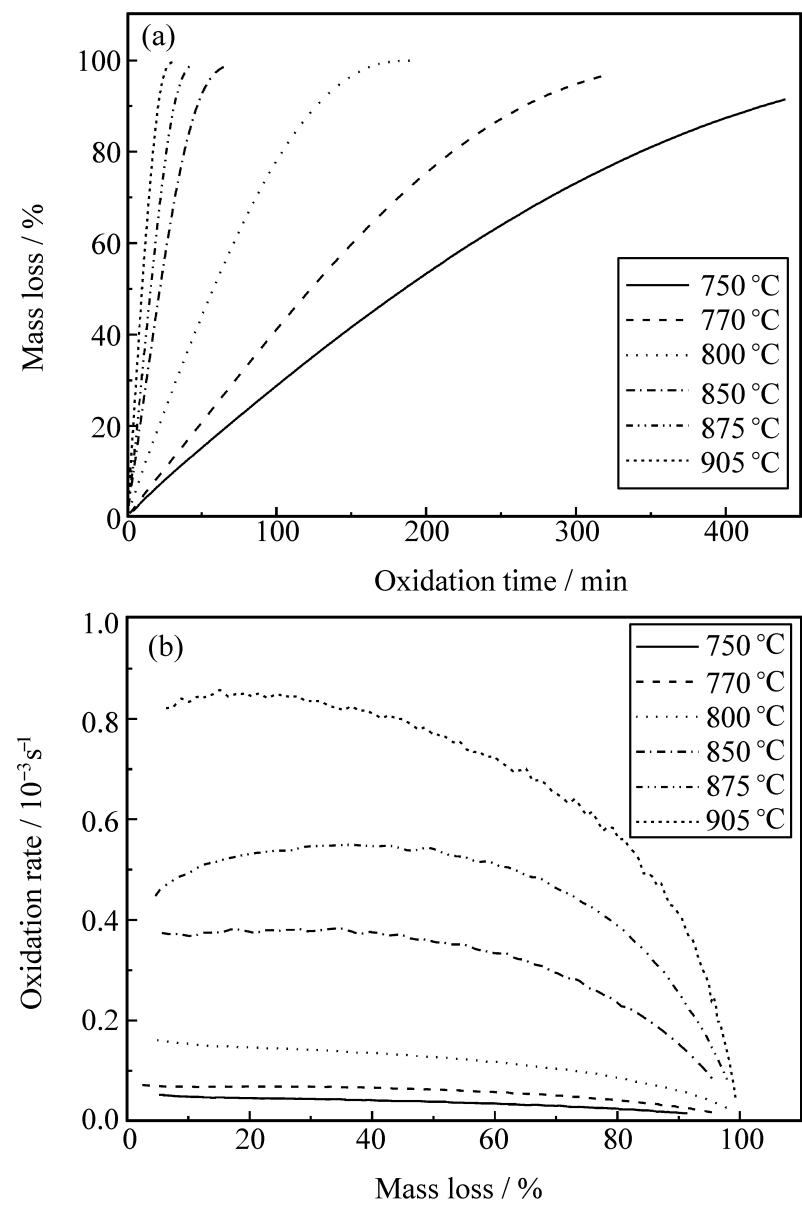


图1 2D- C/ C 复合材料的氧化曲线  
Fig.1 Plots of oxidation of 2D- C/ C composite  
at different temperatures

式中: m 为样品未氧化的质量, m<sub>0</sub> 为样品初始质量。不同温度下, 2D- C/ C 复合材料氧化速率与氧化程度的关系如图 1( b) 所示。相同氧化程度下, 氧化速率随温度升高而增大。结合图 1( a) 和 1( b) , 在实验温度范围内( 750 ~905 ) , 氧化失重率小于约 65 % 时, 失重率与时间呈近似线性关系, 氧化速率变化趋势小, 基本处于稳定状态; 氧化失重率大于约 65 % 时, 失重率与时间呈非线性关系, 氧化速率急剧减小。根据氧化曲线的变化趋势, 2D- C/ C 复合材料的氧化过程可分为 2 个阶段: 线性氧化阶段和非线性氧化阶段。

在线性氧化阶段, 2D- C/ C 复合材料的氧化失重遵循如下表达式:

$$- \frac{dm}{dt} = k_1 m_0$$

(2)

式中, k<sub>1</sub> 为氧化速率常数。对式(2) 进行整理可得

$$k_1 = - \frac{dm}{m_0} \frac{1}{dt} = \frac{d}{dt}$$

(3)

由式(1)和式(3)可知, 在线性氧化阶段氧化速率常数与氧化速率的数值相等, 即  $k_1 = r$ 。

在非线形氧化阶段, 报道的文献<sup>[3-5]</sup>大多采用一级反应拟合

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 m \tag{4}$$

式(4)经变形整理得

$$\begin{aligned} k_2 &= -\frac{dm}{mdt} = -\frac{dm}{(m - m_0)dt} \\ &= -\frac{dm}{m_0 dt} \frac{1}{1 - \frac{m_0}{m}} = \frac{d}{dt} \frac{1}{1 - \frac{m_0}{m}} \end{aligned} \tag{5}$$

图2为通过式(5)获得的非线性氧化阶段氧化速率常数( $k_2$ )与氧化程度的关系。从图2可以看到, 各个温度下的氧化速率常数并不是恒定值, 因此采用一级反应模拟2D-C/C复合材料的非线性氧化阶段, 不能取得较好的效果。

为了更好地研究非线性氧化阶段, 本文中尝试采用n级反应来拟合

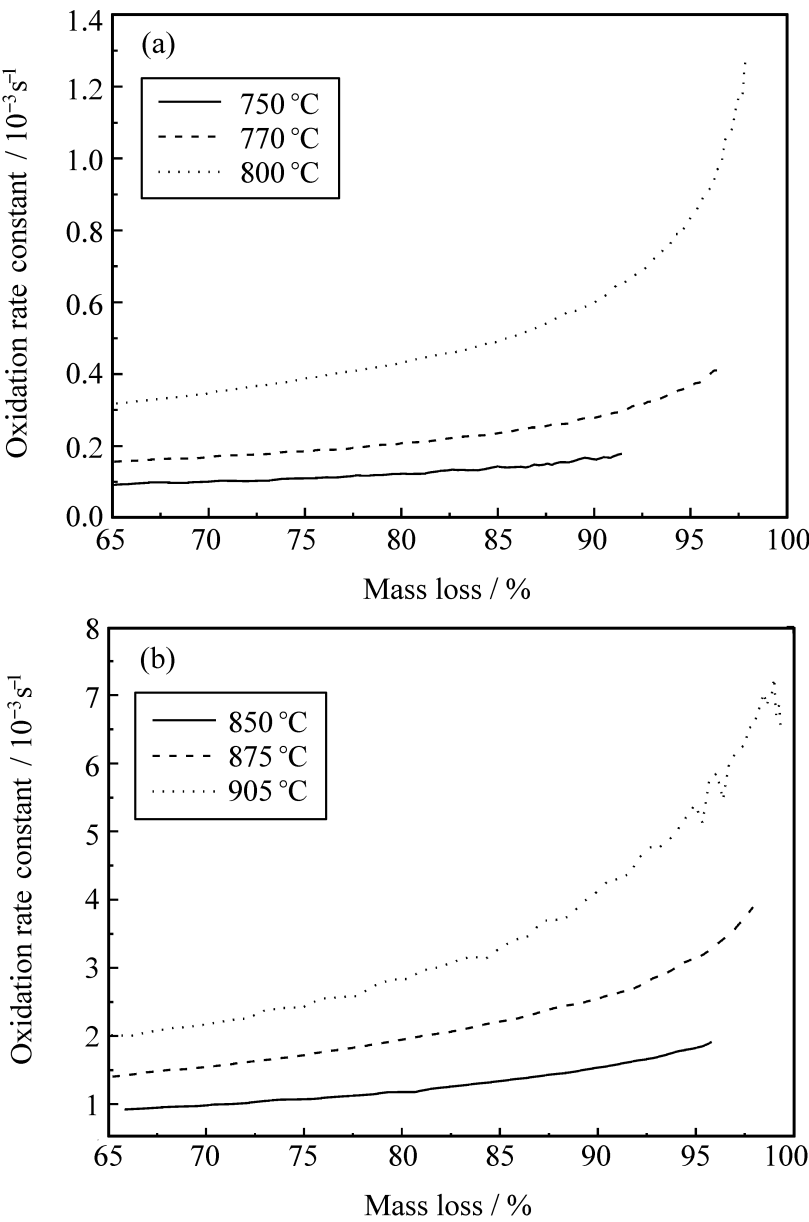


图2 2D-C/C 复合材料速率常数与氧化失重率的关系  
Fig.2 Plot of oxidation rate constant vs mass loss for 2D-C/C composite at different temperatures

$$-\frac{dm}{m_0 dt} = k_2 \frac{m}{m_0}^n \tag{6}$$

对式(6)进行变形整理, 可以获得氧化速率与速率常数的关系:

$$\frac{d}{dt} = k_2 \frac{m_0 - m}{m_0}^n = k_2 (1 - \frac{m}{m_0})^n \tag{7}$$

式(7)两边取对数得

$$\ln \frac{d}{dt} = \ln k_2 + n \ln(1 - \frac{m}{m_0}) \tag{8}$$

以 $\ln(d/dt)$ 为纵坐标,  $\ln(1 - \frac{m}{m_0})$ 为横坐标, 作图3。从图3可以看出,  $\ln(d/dt)$ 与 $\ln(1 - \frac{m}{m_0})$ 呈线性关系, 这表明n级反应可以较好地拟合非线性氧化阶段。对图3中的曲线进行线性回归, 截距为速率常数, 斜率为反应级数。经计算, 在750~800的反应级数约为0.55, 在850~900反应级数约为0.65。根据式(3)和式(8), 2D-C/C复合材料在不同温度 and 不同氧化阶段的氧化速率常数见表1。

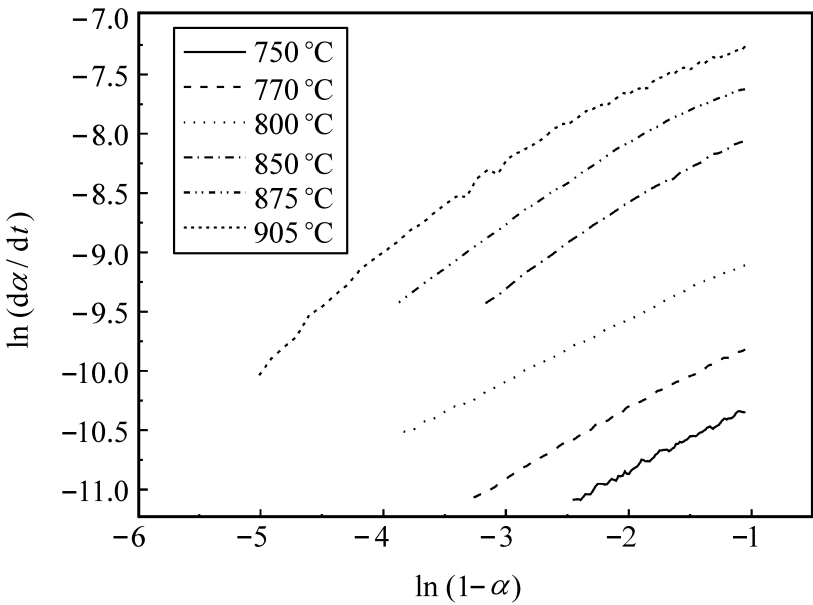


图3 在非线形氧化阶段 $\ln(d/dt)$ 与 $\ln(1 - \frac{m}{m_0})$ 的关系  
Fig.3 Plot of  $\ln(d/dt)$  vs  $\ln(1 - \frac{m}{m_0})$  for 2D-C/C composite at different temperatures in non-linear oxidation stage

氧化速率常数与温度遵从Arrhenius方程

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E}{RT} \tag{9}$$

式中: E 为表观活化能; A 为频率因子; R 为气体常数; T 为绝对温度。图4为2D-C/C复合材料氧化过程中的Arrhenius曲线。从图4中可以看到, Arrhenius曲线并不是一条直线, 而是由2条直线组成的折线, 折点在800~850之间。根据这个现象, 把实验温度分成2个温度区间: 低温区(750~800)和高温区(850~905)。对Arrhenius曲线线性回归, 可得活化能和频率因子见表2。

表1 2D- C/C 复合材料在不同温度 and 不同氧化阶段的氧化速率常数

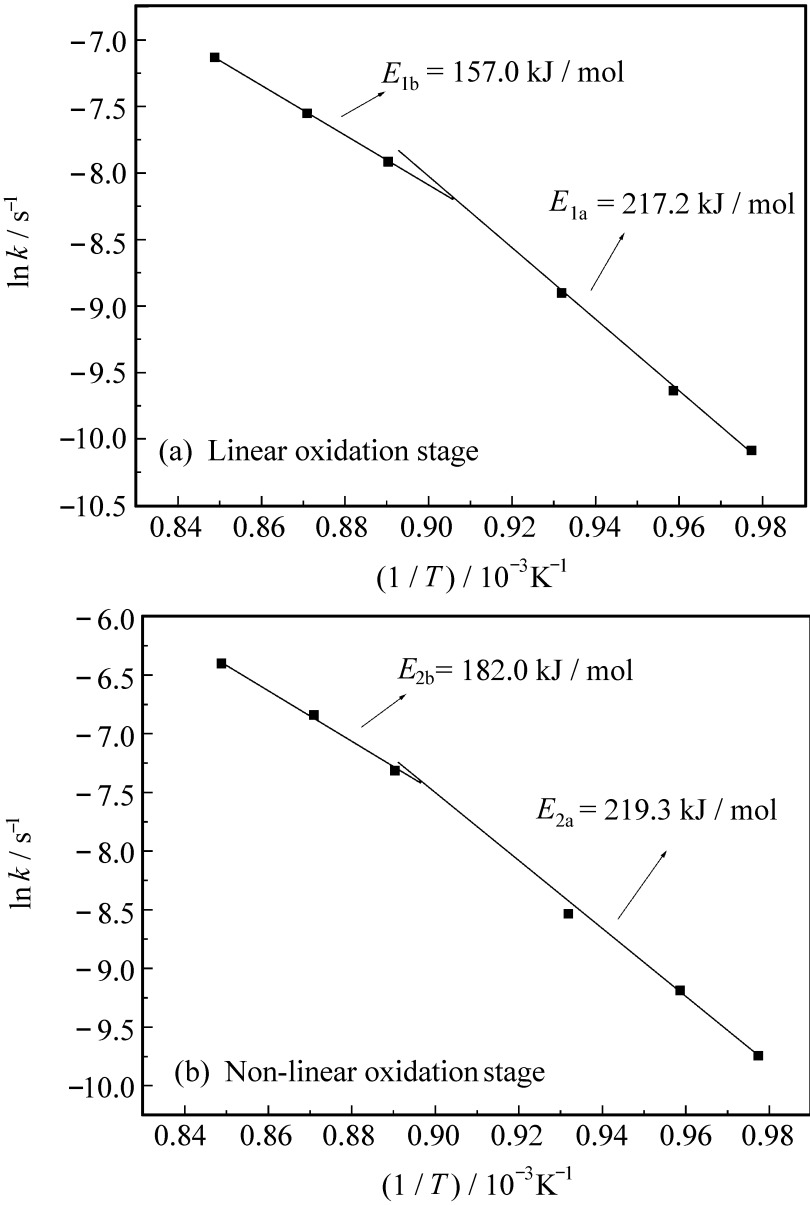
Table 1 Oxidation rate constants  $k_1$  and  $k_2$  of 2D- C/C composite at different oxidation temperatures

Oxidation rate constant	Temperature/					
	750	770	800	850	875	905
$k_1/ \times 10^{-6} s^{-1}$	41.62	65.29	136.16	365.17	524.71	800.50
$k_2/ \times 10^{-6} s^{-1}$	58.73	102.43	196.54	666.88	1070.00	1660.00

表2 2D- C/C 复合材料在不同温度 and 不同氧化阶段的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of 2D- C/C composite at different oxidation temperatures

Kinetic parameters	750 ~800		850 ~905	
	Linear stage	Non- linear stage	Linear stage	Non- linear stage
$\ln A/s^{-1}$	15.43	16.06	8.90	12.19
$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	217.2	219.3	157.0	182.0



式(10)为2D- C/C 复合材料在线性氧化阶段动力学模型。将式(7)两边积分并整理得

$$t_2 = \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) k_2} \tag{11}$$

2D- C/C 复合材料在非线形氧化阶段的氧化动力学模型为

$$t = t_2 - t_2(z) + t_1(z) = \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) k_2} - \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) k_2} + \frac{z}{k_1} = \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})} - \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})} + \frac{z}{A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})} \tag{12}$$

式中： $z$  为线性氧化阶段和非线性氧化阶段分界点的氧化失重率； $t_1(z)$  为按照式(10)失重为  $z$  时的氧化时间； $t_2(z)$  为按照式(11)失重为  $z$  时的氧化时间。结合式(10)和式(12)，得2D- C/C 复合材料的恒温氧化动力学模型

$$t = \frac{A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})}{(n - 1) A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})} - \frac{(1 - z)^{1-n} - 1}{(n - 1) A_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})} + \frac{z}{A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})} \tag{13}$$

将2D- C/C 复合材料在各阶段氧化的数据代入

图4 2D- C/C 复合材料氧化的 Arrhenius 曲线  
Fig. 4 Arrhenius plot of oxidation of 2D- C/C composite

2.2 2D- C/C 复合材料氧化动力学模型  
将式(3) 变形整理得

$$t = \frac{1}{k_1} = \frac{1}{A_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})} \tag{10}$$

式(13), 可获得各温度区间的理论热重曲线。当温度在750 ~800 时, 理论热重曲线为

$$t = \frac{5.03271 \times 10^6 \exp \left( -\frac{26124.6}{T} \right)}{4.24178 \times 10^6 \exp \left( -\frac{26377.2}{T} \right) - \frac{1 - (1 - )^{0.45}}{0.88762 \times 10^{-7} \exp \left( -\frac{26377.2}{T} \right) + \frac{0.12916 \times 10^{-6}}{\exp \left( -\frac{26124.6}{T} \right)}}$$

0.65

(14)

当温度在850 ~905 时, 理论热重曲线为

$$t = \frac{7.32999 \times 10^3 \exp \left( -\frac{18883.8}{T} \right)}{6.91316 \times 10^4 \exp \left( -\frac{21890.7}{T} \right) - \frac{1 - (1 - )^{0.35}}{0.44479 \times 10^{-5} \exp \left( -\frac{21890.7}{T} \right) + \frac{0.88677 \times 10^{-4}}{\exp \left( -\frac{18883.8}{T} \right)}}$$

0.65

(15)

为检验理论氧化动力学模型的精确性, 在各温度区做了一个实验热重曲线。图5 为792 理论曲线与实验曲线的比较, 图6 为897 理论曲线与实验曲线的比较, 可以发现理论曲线与实验结果吻合很好, 可见氧化动力学模型可以较好地预测2D- C/ C 复合材料在750 ~905 之间的氧化失重。

2.3 2D- C/ C 复合材料氧化的SEM 观察

为进一步了解复合材料的氧化过程, 探讨氧化机理, 用SEM 观察了材料不同氧化程度的显微结构。图7 为2D- C/ C 复合材料同一表面初始氧化的SEM 照片。从图7 可以看出, 氧化前, 除了在材料的表面存在一些大的空隙外, 在碳纤维与基体炭的界面上还存在很多小的缺陷( 图7(a)), 这些缺陷可能是由于制备工艺及碳纤维与基体炭的热膨胀系数不匹配产生的。在这些缺陷处存在大量活性碳原子, 活性碳原子更易于同氧发生反应, 因而氧化首先发生在纤维和基体的界面上, 并在界面上形成了环形空隙( 图7(b))。随着界面的进一步氧化, 环形空隙逐渐变宽变深, 同时大孔隙周围氧化更快( 图7(c))。氧化形成的空隙成为气体传输到材料内部的通道, 从而加速了材料的氧化。

图8 为2D- C/ C 复合材料在不同氧化程度平行于沿纤维轴的SEM 照片。随着氧化的进行, 基体

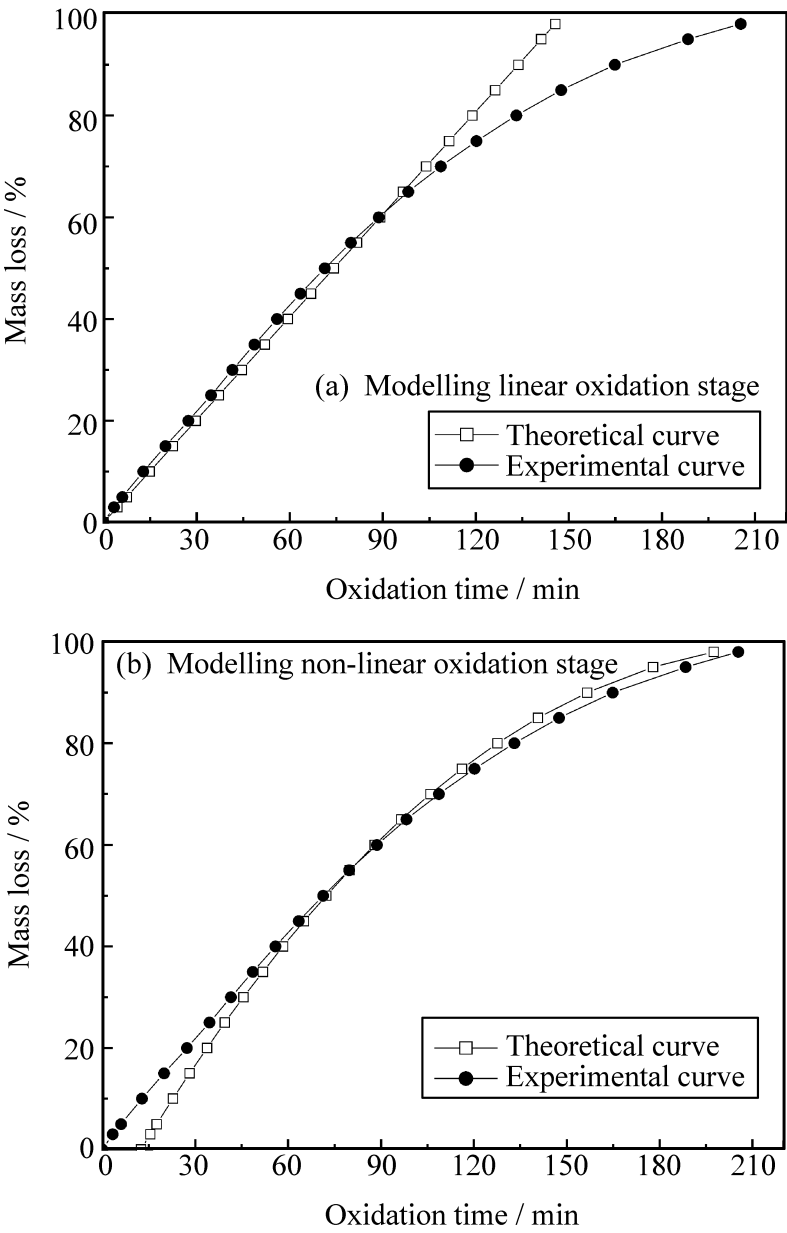


图5 在792 理论热重曲线与实验曲线的比较  
Fig.5 Comparison of the theoretical and experimental thermogravimetric curves at 792

逐渐变薄, 纤维的端部首先氧化并变得尖锐, 纤维直径减小( 图8(a))。虽然基体和纤维同时氧化, 但基体的氧化比纤维快, 到氧化后期, 基体已被完全氧化, 而纤维的端部变得更尖锐, 已成针状, 纤维的直径也更细( 图8(b))。碳纤维结构的基本单元是众多碳原子以正六角环连接形成炭网面, 并沿纤维轴优先取向。由于炭网面的边缘碳原子具有较高的化学活性, 因而暴露在空气中的纤维的端部更容易被氧化, 进而随着氧化的进行, 碳纤维的端部逐渐变得尖锐。

在不同氧化程度, C/ C 复合材料的显微结构发生了较大改变, 使反应表面积变化, 进而使氧化速率发生变化。在氧化初期, 表面存在很多活性点, 氧化速率相对较高。随着氧化的进行, 活性点被大量消耗, 但随着氧化的进行, 反应表面积逐渐增大, 形成了新的活性点区域, 因此在线性氧化阶段, 氧化速率维持在一个相对稳定的阶段; 到了氧化后期, 氧化主要取决于碳纤维的氧化, 随着氧化

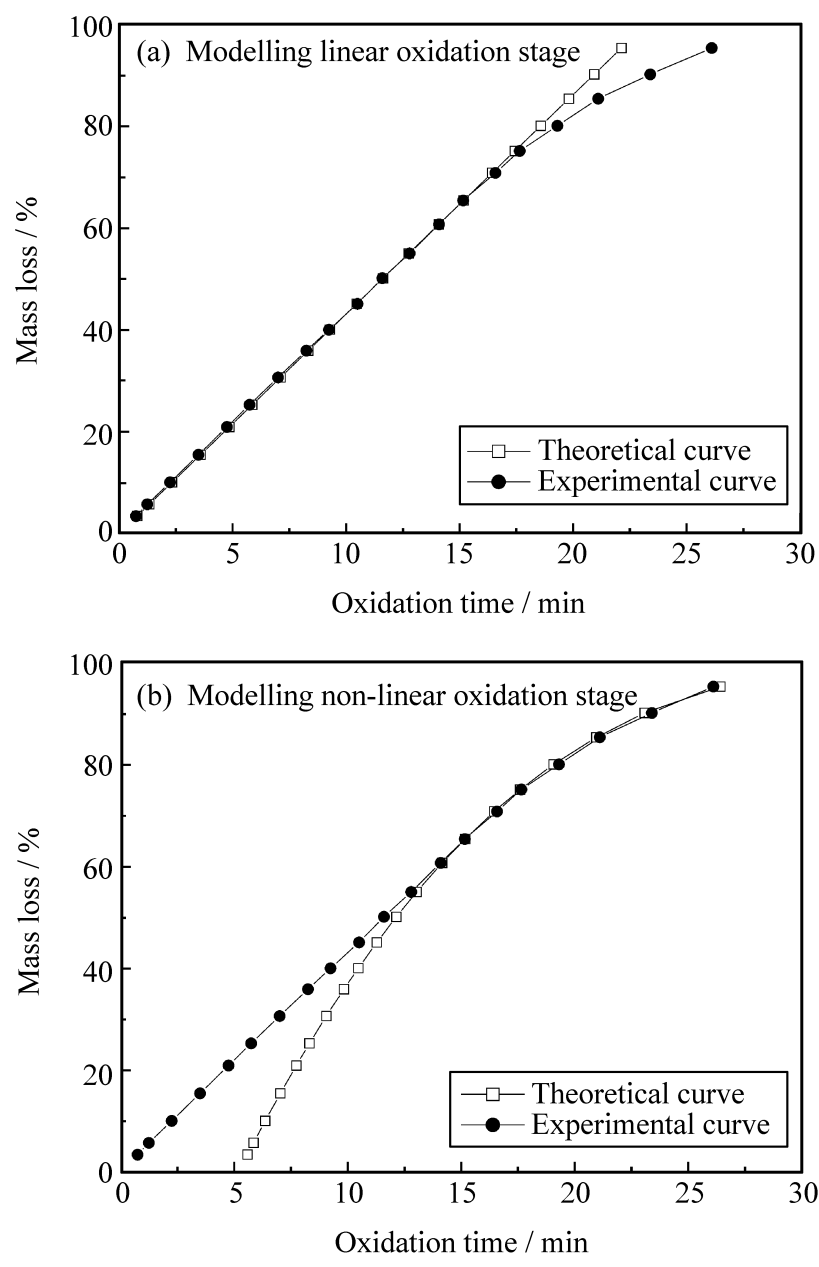


图6 在897 理论热重曲线与实验曲线的比较  
Fig.6 Comparison of the theoretical and experimental thermogravimetric curves at 897

的进行，纤维变细变尖，反应表面积逐渐减小，活性点数量减少，因此氧化速率急剧减小。

2.4 2D- C/C 复合材料的氧化机理

大多数研究者<sup>[3- 5,9,12]</sup> 认为，C/ C 复合材料的氧化过程是复杂的，但存在2 个基本过程：碳氧化学反应和气体扩散。Vyazovkin 等<sup>[13- 17]</sup> 认为复杂过程的表观活化能为各基本过程在不同氧化程度所做贡献的加和，因此2D- C/ C 复合材料的氧化表观活化能可以用下式表述：

$$E = mE_a + nE_b \tag{16}$$

$$m + n = 1 \tag{17}$$

式中：下标a、b 分别代表化学反应和气体扩散；E<sub>a</sub>、E<sub>b</sub> 分别为化学反应和气体扩散的活化能；E 为材料氧化表观活化能；m 和n 为各个过程在不同阶段的影响因子。显然，活化能的变化反映了氧化机理的改变，表观活化能的不同是由于复杂过程中，各基本过程在不同阶段的贡献变化产生的。从表2 知，2D- C/ C 复合材料在整个低温氧化过程中，活

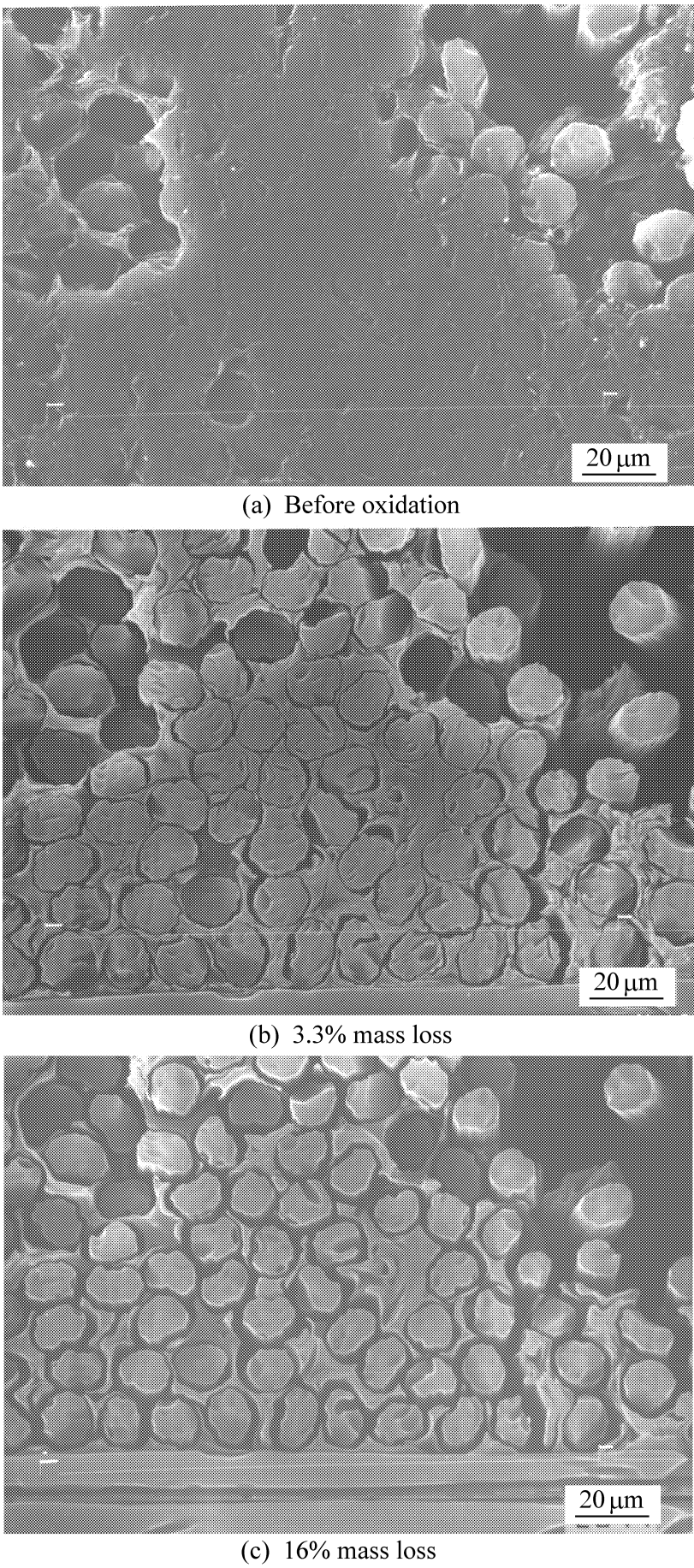


图7 2D- C/ C 复合材料初期氧化同一表面的原位SEM 图  
Fig.7 In situ SEM photographs of the initial oxidation process of 2D- C/ C composite

化能值基本不变，表明该过程的氧化机理没有改变；在高温氧化过程中，其活化能明显小于低温氧化的活化能，而且非线性阶段的活化能高于线性阶段的数值，表明2D- C/ C 复合材料在高温氧化过程中，其氧化机理不同于低温过程，而且不同阶段，其氧化机理也发生了改变。

由于界面的优先氧化，2D- C/ C 复合材料内部存在较多气体通道。低温氧化过程中，化学反应速率相对较低，消耗的氧和生成的气体产物的数量



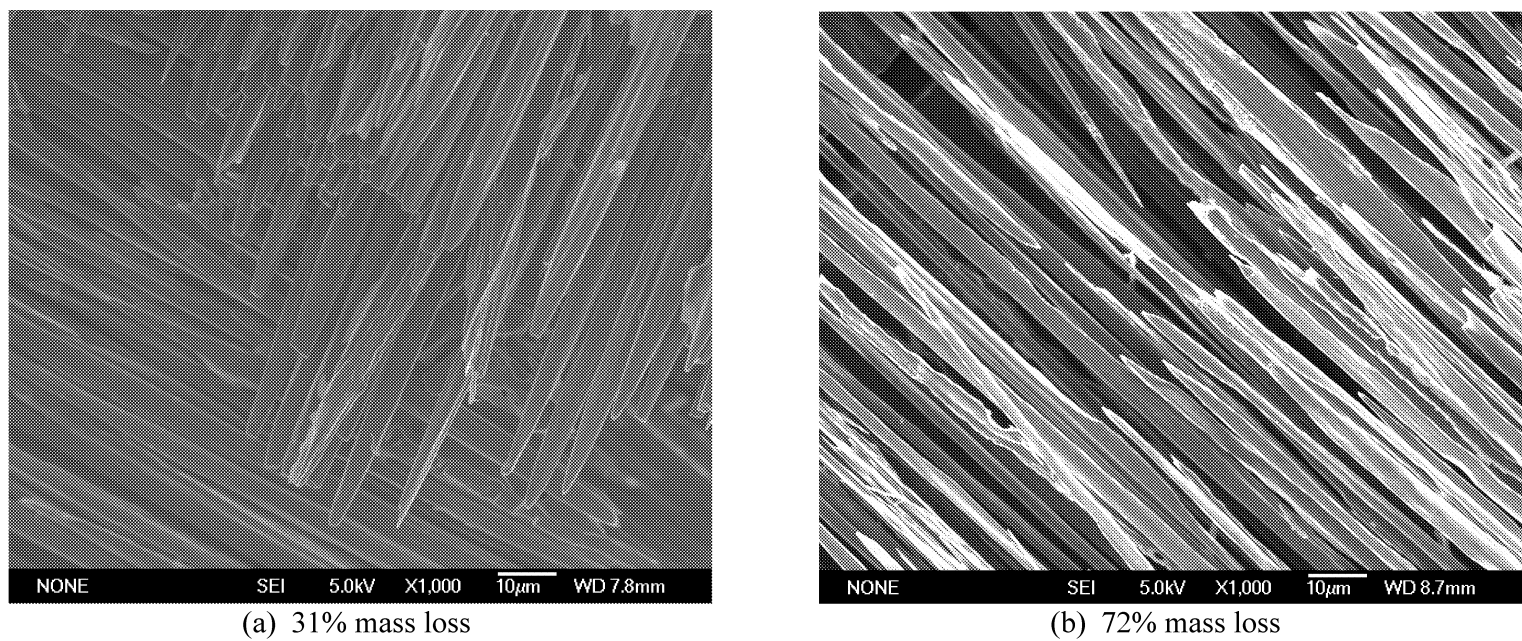


图8 2D- C/ C 复合材料氧化的SEM图  
Fig.8 SEM photographs of oxidation of 2D- C/ C composite

少, 气体在材料内部的传输可以满足化学反应的需要,  $m$  近似为1,  $n$  趋于0, 氧化速率主要由化学反应控制, 氧化的表观活化能较高。

高温氧化过程中, 由于温度相对较高, 化学反应速率很快, 在线性氧化阶段所消耗的氧和气体产物数量已经较大, 材料内部充满了由反应物和生成物组成的混合物, 氧化速率受化学反应和气体扩散共同控制, 与低温氧化过程相比, 表观活化能较低, 为157.0 kJ/ mol; 到了非线性氧化阶段, 基体和纤维的外部已被氧化, 材料内部的空隙比线性氧化阶段明显增大, 同时该阶段氧化速率急剧减小, 消耗的氧和生成的气体产物数量也减少, 气体扩散对氧化的影响减小, 表观活化能从157.0 kJ/ mol 增加到182.0 kJ/ mol, 但是数值还是小于低温氧化的, 因此在高温非线性氧化阶段氧化还是受化学反应和气体扩散共同控制, 但气体扩散对氧化的影响要小于高温氧化线性阶段。

3 结 论

(1) 在研究的温度范围内(750 ~905 ), 2D- C/ C 复合材料的氧化过程分为2 个阶段: 线性氧化阶段, 氧化失重率小于约65 %, 氧化速率维持在一个稳定的状态; 非线性氧化阶段, 氧化失重率大于约65 %, 氧化速率急剧减小。

(2)  $n$  级反应可以更好地拟合2D- C/ C 复合材料的非线性氧化阶段。Arrhenius 曲线是由2 条直线组成的折线, 折点在800 ~850 之间。线性氧化阶段, 表观活化能分别为217.2 kJ/ mol 和157.0 kJ/ mol; 非线性氧化阶段, 反应级数分别为0.55 和0.65,

表观活化能分别为219.3 kJ/ mol 和182.0 kJ/ mol。通过实验结果与理论结果比较, 证明2D- C/ C 复合材料的氧化动力学模型可以较好地预测恒温氧化情况。

(3) 氧化首先发生在碳纤维和基体炭的界面上, 纤维和基体同时氧化, 但基体氧化要快于纤维。线性氧化阶段, 主要是基体以及纤维外表面的氧化; 非线性氧化阶段, 主要是碳纤维的氧化。

(4) 在低温区(750 ~800 ), 2D- C/ C 复合材料的氧化主要由碳氧化学反应控制; 在高温区(850 ~905 ), 氧化主要受碳氧化学反应和气体扩散共同控制, 但非线性氧化阶段气体扩散对于氧化的贡献小于线性氧化阶段。

参考文献:

[1] 李瑞珍, 郝志彪, 李贺军, 等. CVR 法抗氧化处理对炭/炭复合材料氧化行为的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 125-129.  
Li Ruizhen, Hao Zhibiao, Li Hejun, et al. Oxidation behavior of carbon/carbon composite treated by using chemical vapor reaction [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 125-129.

[2] Liao J Q, Chen T F, Huang B Y, et al. Influence of the pore structure of carbon fibers on the oxidation resistance of C/ C composites [J]. Carbon, 2002, 40(4): 617-621.

[3] 郑裕东, 李吉波, 过梅丽, 等. 二维碳/碳复合材料的氧化机理研究 [J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 1996, 24(8): 61-66.  
Zheng Yudong, Li Jibo, Guo Meili, et al. A study on oxidation mechanism of 2D carbon-carbon composites [J]. Journal of East China University of Science and Technology: Nature Science, 1996, 24(8): 61-66.

[4] Han J C, He X D, Du S Y. Oxidation and ablation of 3D car-

- bon-carbon composite at up to 3000 °C [J]. *Carbon*, 1995, 33(4): 473-478.
- [5] Li T H, Zheng X L. Oxidation behaviour of matrix-modified carbon-carbon composites at high temperature [J]. *Carbon*, 1995, 33(4): 469-472.
- [6] 易茂中, 葛毅成, 刘 楦, 等. 航空刹车副用 C/C 复合材料的氧化行为 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 101-105.  
Yi Maozhong, Ge Yicheng, Liu Bin, et al. Oxidation behaviour of C/C composite for airplane brake disc [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 101-105.
- [7] 储双杰, 杨 峥, 乔生儒, 等. 毡基碳/碳复合材料氧化动力学研究 [J]. *复合材料学报*, 1994, 11(1): 9-14.  
Chu Shuangjie, Yang Zheng, Qiao Shengru, et al. Investigation on the oxidation kinetics of felt base carbon/carbon composites [J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 1994, 11(1): 9-14.
- [8] 张世超, 贺 俊, 邱学良, 等. A3-3 碳/碳复合材料的氧化动力学研究 [J]. *复合材料学报*, 1997, 14(1): 65-69.  
Zhang Shichao, He Jun, Qu Xueliang, et al. Study of the oxidation kinetics of A3-3 carbon/carbon composites [J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 1997, 14(1): 65-69.
- [9] 蔡大勇, 于栋利, 何巨龙, 等. C/C 复合材料氧化动力学研究 [J]. *炭素*, 2000(1): 9-11.  
Cai Dayong, Yu Dongli, He Julong, et al. Study on oxidation dynamic process of C/C composite [J]. *Carbon*, 2000(1): 9-11.
- [10] 刘其城, 周声勋, 贺持缓, 等. 预氧丝原位炭化无粘结剂 C/C 复合材料氧化动力学研究 [J]. *湖南大学学报: 自然科学版*, 2000, 27(4): 40-43.  
Liu Qicheng, Zhou Shengxun, He Chihuan, et al. A study on the oxidation dynamics of binderless C/C composites prepared by in-situ carbonization of pre-oxidized fibres [J]. *Journal of Hunan University: Natural Sciences Edition*, 2000, 27(4): 40-43.
- [11] 王世驹, 安宏艳, 陈渝眉, 等. 碳/碳复合材料氧化行为的研究 [J]. *兵器材料科学与工程*, 1999, 22(4): 36-40.  
Wang Shiju, An Hongyan, Chen Yumei, et al. Study on oxidation of carbon/carbon composite [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 1999, 22(4): 36-40.
- [12] 罗 R Y, Cheng J W, Wang T M. Oxidation behavior and protection of carbon/carbon composites prepared using rapid directional diffused CVI techniques [J]. *Carbon*, 2002, 40(11): 1965-1972.
- [13] Vyazovkin S, Wight C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data [J]. *Thermochim Acta*, 1999, 340/341: 53-68.
- [14] Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Estimating the activating energy for non-isothermal crystallization of polymer melts [J]. *J Therm Anal*, 2003, 72(2): 681-686.
- [15] Vyazovkin S. Two types of uncertainty in the values of activation energy [J]. *J Therm Anal*, 2001, 64(2): 829-835.
- [16] Hawam A, Flanagan D R. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: Isothermal kinetic studies [J]. *Thermochim Acta*, 2005, 429(1): 93-102.
- [17] Alwey A K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal [J]. *Thermochim Acta*, 2004, 413: 139-183.