

# SiB<sub>4</sub> 高温热氧化机理及动力学

孙宇雷<sup>1,2</sup>, 李明伟<sup>1</sup>, 张庆猛<sup>3</sup>, 杨志民<sup>3</sup>, 钟业盛<sup>2</sup>, 史丽萍<sup>2</sup>, 赫晓东<sup>2,4</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

(3. 有研工程技术研究院有限公司 先进电子材料事业部, 北京 100088)

(4. 深圳烯创先进材料研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

**摘要:** 本工作以高超声速飞行器表面高发射率涂层关键填料 SiB<sub>4</sub> 为研究对象, 采用非等温热重分析法在空气条件下对粒径 40 μm SiB<sub>4</sub> 粉体高温热氧化过程以及氧化动力学进行研究。结果表明, SiB<sub>4</sub> 热氧化起始温度为 650 °C, 热氧化过程质量呈现恒重→增重→恒重变化趋势, 其中高温区试样恒重分别是由玻璃相包覆保护作用、氧化增重与气相挥发损失竞争作用 2 种机制控制。升温速率对 SiB<sub>4</sub> 热氧化过程影响显著, 升温速率越快, 放热效应越明显。SiB<sub>4</sub> 的平均活化能为 239.14 kJ/mol, 动力学指前因子  $A=9.8696 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 热氧化动力学函数为  $G(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]^{1.7574}$ 。

**关键词:** 高发射率涂层填料; SiB<sub>4</sub>; 热氧化机理; 热氧化动力学

中图分类号: V254.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)07-2662-05

高超声速飞行器是飞行速度在 1700 m/s 以上, 具备精准打击、快速远程输送、远程实时侦查与监视、情报搜集和通信中继能力的飞行器, 是航天技术的发展方向, 更是防卫国家国防与领土安全的重要保障<sup>[1-3]</sup>。高超声速飞行器表面热防护系统 (thermal protection system, TPS) 是使之能在极端高温环境安全服役关键技术之一。新一代高超声速飞行器采用可重复使用刚性陶瓷纤维隔热瓦作为机身大面积热防护主体材料, 其由外层高发射率涂层与低密度、低热导基体共同构成<sup>[4-9]</sup>。极端高温条件下, 高发射率涂层可靠性决定了机身整体的热防护安全, 也决定着高超声速飞行器成败。

高发射率涂层弥补了轻质、多孔基体材料辐射系数低、易吸潮、抗冲刷性能及抗冲击性能差的缺陷, 极大提升了 TPS 整体的高温使用性能。反应固化玻璃涂层 (reactive cured glass coating, RCG) 是最早应用于航天飞机的高发射率涂层, 成分以硼硅玻璃粉为主要原料, 又辅以 SiB<sub>4</sub> 作为助烧剂、辐射剂<sup>[10]</sup>。之后, 在 RCG 涂层基础之上研发出增韧单层纤维隔热涂层 (toughened uni-piece fibrous insulation coating, TUF1), 与 RCG 相比 TUF1 在厚度方向上致密度呈现梯度变化, 赋予其更强冲击抗性和更低的裂纹敏感性。TUF1 成分以硼硅玻璃粉为主, 填料选取 MoSi<sub>2</sub> 与 SiB<sub>4</sub>, 其中 MoSi<sub>2</sub> 为主辐射剂,

SiB<sub>4</sub> 起第二辐射剂及烧结助剂作用<sup>[11]</sup>。近年来为进一步提高涂层使用温度及高温辐射性能, 研究人员又开发出高效钽基涂层 (high efficiency tantalum-based composite, HETC)。HETC 成分选取硼硅玻璃粉、TaSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub> 及少量 SiB<sub>4</sub> 或 SiB<sub>6</sub>, 其中 TaSi<sub>2</sub> 为第一辐射剂、MoSi<sub>2</sub> 为第二辐射剂, SiB<sub>4</sub> 为第三辐射剂及助烧剂<sup>[12]</sup>。除辐射及助烧功能之外, SiB<sub>4</sub> 在高发射率涂层领域还有一个不可替代的功能是其高温下出色的自愈合特性, 可“自主”修补裂纹确保涂层完整<sup>[13]</sup>。综上可看出, 随使用温度不断提升, 涂层辐射填料由单组分向多组分方向发展; 而填料辐射性能有强烈的温度及波段依赖性, 故为保证全温区、全波段内涂层对外高效辐射热量, SiB<sub>4</sub> 是不可或缺的关键填料组分。

目前, 高发射率涂层主要采用高温无压快速烧结方法制得<sup>[5,6,14]</sup>, 但因 SiB<sub>4</sub> 的功能性决定烧结过程中必须要发生部分氧化 (助烧作用) 又绝不能被完全氧化 (辐射与自愈合作用), 这给涂层制备提出了极大的挑战, 导致烧结成品率低、品控差等问题。此外, 涂层服役期间遭受超高速气流冲刷的严苛热氧化环境, SiB<sub>4</sub> 热氧化行为也将对涂层使用性能产生显著影响。但因 SiB<sub>4</sub> 制备工艺条件复杂、苛刻, 关于其热氧化行为与氧化机理的研究中国近乎空白, 仅有少量应用相关研究<sup>[15-17]</sup>。因此, 开

收稿日期: 2021-07-01

基金项目: 深圳市科技计划项目 (KQTD2016112814303055)

作者简介: 孙宇雷, 男, 1992 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学金属精密热加工国家级重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: sun\_yulei@126.com

展高温条件下  $\text{SiB}_4$  热氧化行为研究具有十分重要的科学意义与工程应用价值, 可为高发射率涂层烧结制备及服役失效分析提供可靠的理论指导。

本工作采用非等温热重分析法对  $\text{SiB}_4$  在空气气氛、1300 °C 下热氧化行为及氧化机理展开研究。分析了  $\text{SiB}_4$  的热稳定性、热氧化过程以及升温速率对氧化行为的影响, 并采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 动力学分析方法计算了  $\text{SiB}_4$  热氧化动力学参数及动力学函数模型。

## 1 实验

取一定量  $\text{SiB}_4$  粉体置于 100 °C 烘箱内干燥后, 采用电子天平分别随机称取 3 组 10 mg 的  $\text{SiB}_4$  粉末样品, 之后分别以 5、10、20 °C/min 的升温速率在室温到 1300 °C 温度范围内对样品进行热重测试, 测试气氛为空气。实验中所用高纯  $\text{SiB}_4$  粉末样品由实验室自制, 样品球磨后测得粒径约 40  $\mu\text{m}$ 。

采用德国耐驰公司型号为 STA449F3 TG/DSC 同步热分析仪 (thermal gravimetric analysis/differential scanning calorimetry, TG/DSC) 表征样品热稳定性, 仪器测试温度范围为室温到 1600 °C, 升温速率 0.1~50 °C/min。电子天平由北京赛多利斯仪器系统有限公司生产, 精度为 0.0001 g。采用荷兰 Pannalytical 分析仪器公司生产型号为 Empyrean X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 表征粉末样品物相组成。测试工作条件: 波长 0.154 06 nm 的 Cu-K $\alpha$  射线, 工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描步长 0.05 °。采用荷兰 FEI Quanta 200 FEG 扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM) 表征粉体试样微观形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌及相组成表征

在对  $\text{SiB}_4$  进行热稳定性测试之前, 采用扫描电子显微镜及 X 射线衍射仪对粉体试样形貌特征及物相组成进行表征, 结果如图 1 所示。

观察图 1a 可发现,  $\text{SiB}_4$  试样粒径分布均匀, 无明显颗粒聚集出现。图 1b 为试样物相表征结果, 将其与  $\text{SiB}_4$  标准 PDF 卡片 (#35-0777) 对比可发现样品测试结果峰位与  $\text{SiB}_4$  标准峰位对照一致, 且不含其他杂峰, 表明样品以  $\text{SiB}_4$  为主相且基本不含杂质相, 纯度满足测试需求。

### 2.2 $\text{SiB}_4$ 热氧化行为分析

图 2 是分别以 5、10、20 °C/min 的升温速率,  $\text{SiB}_4$  在空气气氛中的热流/热重测试结果曲线。

从图 2 可看到, 不同升温速率下热流/热重曲线趋势基本一致, 表明升温速率并不影响  $\text{SiB}_4$  热氧化机制; 但仍可看出曲线整体向高温侧移动, 这是由于测试期间样

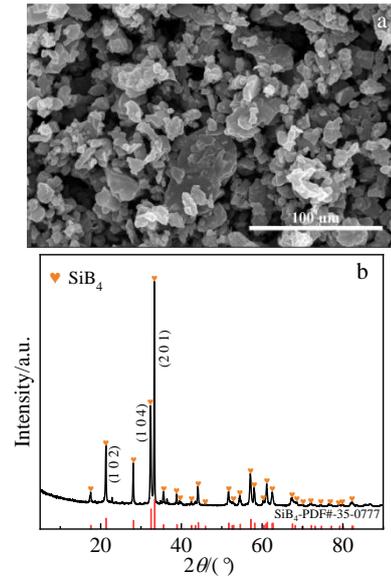


图 1  $\text{SiB}_4$  粉体样品的形貌及 XRD 图谱

Fig.1 Morphology (a) and XRD pattern (b) of  $\text{SiB}_4$  powder sample

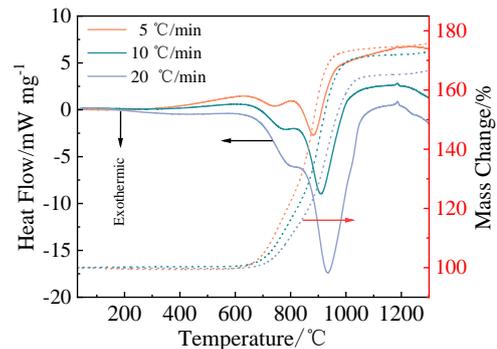


图 2 不同升温速率  $\text{SiB}_4$  热重/热流曲线

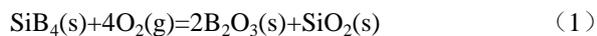
Fig.2 TG/DSC curves of  $\text{SiB}_4$  sample at different heating rates

品升温过程是热量由仪器炉膛传至样品表面再向样品内部传导, 而受炉膛与样品间传热效率及样品自身热导率等因素影响炉膛与样品间产生温差, 同时样品内部也出现温度梯度。当温度较低或升温速率较慢时, 温差与温度梯度并不明显; 但当升温速率增大, 温差与温度梯度也随之增大, 宏观上导致温度变化的滞后性即“热滞后”, 显现出曲线向高温方向移动的现象。

选升温速率为 10 °C/min 的热重测试结果分析样品的热稳定性及热氧化过程。整体可看到,  $\text{SiB}_4$  的 TG 曲线呈现恒重→增重→恒重的变化趋势。在室温~650 °C 范围内样品质量基本不变, 表明在该温度范围内  $\text{SiB}_4$  可稳定存在。该阶段是  $\text{O}_2$  在样品表面的物理吸附过程, 吸附速率快, 极易达到平衡, 且  $\text{O}_2$  吸附量极小, 并不会引起样品质量明显改变。

在 650~1000 °C 范围内,  $\text{SiB}_4$  样品质量开始增大,

具体过程可细分为 2 个阶段。其中在 650~700 °C 范围内, SiB<sub>4</sub> 样品质量呈增大趋势但并不明显。这一阶段随温度升高物理吸附逐渐减弱, O<sub>2</sub> 分子在样品表面的化学吸附逐渐占据上风, 更多 SiB<sub>4</sub> 分子受热激活, O<sub>2</sub> 吸附量增大, 样品开始增重。此外, 从质量变化趋势可推断出 650 °C 左右 SiB<sub>4</sub> 便开始发生微弱热氧化反应, 但此时反应速率较慢, 宏观上质量变化并不明显。对于此间 DSC 曲线出现微弱吸热峰, 主要由于 O<sub>2</sub> 分子化学吸附所释放的热量不足以维持 SiB<sub>4</sub> 分子活化所需能量, 故需要从外界吸收热量。700~1000 °C 温度范围内, 可观察到 SiB<sub>4</sub> 的 TG 曲线迅速攀升, 至 1000 °C 左右基本不再变化, 表明该温区范围内 SiB<sub>4</sub> 发生剧烈的热氧化反应, 具体反应过程如式 (1) 所示:



该温区内 DSC 曲线出现显著放热峰, 并在 900 °C 处峰值达到最大, 表明 900 °C 下 SiB<sub>4</sub> 的热氧化速率达到最大值。这一阶段 O<sub>2</sub> 不断与 SiB<sub>4</sub> 反应生成 SiO<sub>2</sub> 与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 导致样品质量不断增大。

1000~1300 °C 范围内, 可看到 SiB<sub>4</sub> 样品质量基本不再发生变化。结合式 (1) 分析, 这归因于 SiB<sub>4</sub> 表面已被完全氧化, 而生成 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃相将颗粒均匀包覆。但由于 SiO<sub>2</sub> 的氧扩散系数极低 (1200 °C 时 10<sup>-13</sup> g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>), 阻止 O<sub>2</sub> 分子进一步向内扩散, 保护内部 SiB<sub>4</sub> 不被氧化, 故样品质量维持稳定, 具体反应过程如式 (2)。



此外, 对比 3 种升温速率的 DSC 曲线发现, 随升温速率加快, 600~700 °C 的较宽吸热峰逐渐消失, 这是因为升温速率较快, 削减了 SiB<sub>4</sub> 与 O<sub>2</sub> 的活化时间差, O<sub>2</sub> 分子可更快吸附于颗粒表面, 故吸热峰逐渐消失。而对比不同升温速率的 TG 曲线发现, 相同温度下升温速率更快样品增重更少, 归因于 2 个方面因素: (1) 升温速率加快所引发热滞后现象加剧, 故导致升温速率快的 TG 曲线位于下方; (2) 温度 > 700 °C 后 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (熔点为 450 °C 左右) 发生挥发<sup>[18]</sup>, 原本生成的 SiO<sub>2</sub> 与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合形成 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃相可以固定 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 减少挥发, 但因升温速率加快, 导致部分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来不及与 SiO<sub>2</sub> 结合固定便迅速挥发 (具体反应如反应式 (3) 所示), 即升温速率越快 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发越严重。



考虑到 SiB<sub>4</sub> 的应用温度及 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃相中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发情况, 进一步对 SiB<sub>4</sub> 在温度 > 1000 °C 的氧化行为进行分析。发现 1000~1150 °C 范围内, 由于 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃相的保护 SiB<sub>4</sub> 不再发生氧化 (对应 DSC 曲线基本平稳); 而在 1150~1300 °C 范围内, 随温度升高表面玻璃

相又进一步吸热挥发 (对应 DSC 曲线 1150 °C 处出现吸热峰), 表明内部 SiB<sub>4</sub> 又开始氧化, 但质量挥发损失速率与氧化增加速率相近, 故样品 TG 曲线变化不大; 此外, 还可看到温度超过 1200 °C 后质量有增大趋势, 表明 SiB<sub>4</sub> 氧化速率逐渐大于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的挥发速率, 对应 DSC 曲线出现放热趋势印证氧化反应的重新发生。

### 3 SiB<sub>4</sub> 热氧化动力学分析

通过对 SiB<sub>4</sub> 热氧化过程及上述热重/热流曲线表征结果分析可得, SiB<sub>4</sub> 热氧化过程为气-固反应过程, 具体可由方程 (4) 表述:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (4)$$

其中,  $\alpha$  为样品转化率,  $t$  为反应时间,  $A$  为指前因子,  $E_a$  为反应活化能,  $R$  为摩尔气体常量,  $T$  为热力学温度,  $f(\alpha)$  为动力学模型函数或反应机理函数。再引入非等温条件, 即:

$$T = T_0 + \beta t \quad (5)$$

其中,  $T_0$  为反应起始温度,  $\beta$  为升温速率。将式 (5) 代入式 (4) 中, 并将方程两侧分别在转化率 0~ $\alpha$  和温度  $T_0$ ~ $T$  范围内积分可得:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

其中,  $G(\alpha)$  为反应机理函数  $f(\alpha)$  的积分表达式。

对于过程复杂的固体热氧化反应, 若直接假设单一机理函数描述过程势必会导致解析结果误差较大, 因此本研究采用 FWO (Flynn-Wall-Ozawa) 法对动力学方程 (6) 进行求解。FWO 法可在不涉及动力学模型函数的前提下直接获得可靠的反应活化能  $E_a$ , 避免因反应机理函数确定不当带来的误差, 该求解方法十分适合本反应, 故根据 Ozawa 通式式 (6) 可变换为方程 (7):

$$\lg \beta = \lg \left[ \frac{A E_a}{R G(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

由  $G(\alpha)$  含义可知, 不同升温速率  $\beta_i$  下, 选取相同  $\alpha$  则  $G(\alpha)$  为定值, 可得到  $\lg \beta$  与  $1/T$  的线性关系, 再由拟合所得直线斜率即可求得反应活化能  $E_a$ 。

对 SiB<sub>4</sub> 样品在 5、10、20 °C/min 3 种升温速率的热重结果计算、分析, 分别提取转化率为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 时对应的反应温度, 代入式 (7) 求解, 结果如表 1 所示。

观察表 1 计算结果发现, SiB<sub>4</sub> 不同反应阶段的活化能  $E_a$  线性相关度均在 0.99 以上, 具有较高置信度。因此, 对不同转化率活化能求均值得到粒径约为 40 μm 的 SiB<sub>4</sub> 粉末热氧化活化能数值为 239.14 kJ/mol。

用热重实验数据对比不同的动力学机理模型发现, SiB<sub>4</sub> 热氧化反应较为符合的动力学函数模型为:

$$G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} \quad (8)$$

其中,  $n$  为热氧化反应动力学指数。之后, 将式 (7) 代入式 (8) 后可得:

$$0.4567 \frac{E_a}{RT} = -\frac{1}{n} \lg[-\ln(1-\alpha)] + \lg A + \lg \frac{E_a}{\beta R} - 2.315 \quad (9)$$

将 SiB<sub>4</sub> 平均活化能代入式 (9),  $0.4567E_a/RT$  对  $\lg[-\ln(1-\alpha)]$  在不同升温速率的热重结果线性拟合得到图 3。

由图 3 不同升温速率下拟合曲线, 可以求得对应热氧化反应动力学指数  $1/n$  与指前因子的对数  $\lg A$ , 具体结果如表 2 所示。

由表 2 计算结果可得, SiB<sub>4</sub> 热氧化过程动力学函数模型为  $G(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]^{1.7574}$ , 氧化反应动力学指前因子为  $A=9.8696 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。通过上述对 SiB<sub>4</sub> 热氧化行为及动力学模型分析可得, 对于高发射率涂层的烧结制备温度

表 1 SiB<sub>4</sub> 不同转化率的活化能

Table 1 Activation energy of SiB<sub>4</sub> at different conversion ratios

$\alpha$	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$r^2$
0.1	235.26	0.999 99
0.2	218.24	0.999 92
0.3	215.44	0.996 91
0.4	242.36	0.998 95
0.5	255.39	0.998 94
0.6	269.61	0.994 71
0.7	249.49	0.998 08
0.8	237.50	0.997 65
0.9	228.97	0.993 89
Average value	239.14	

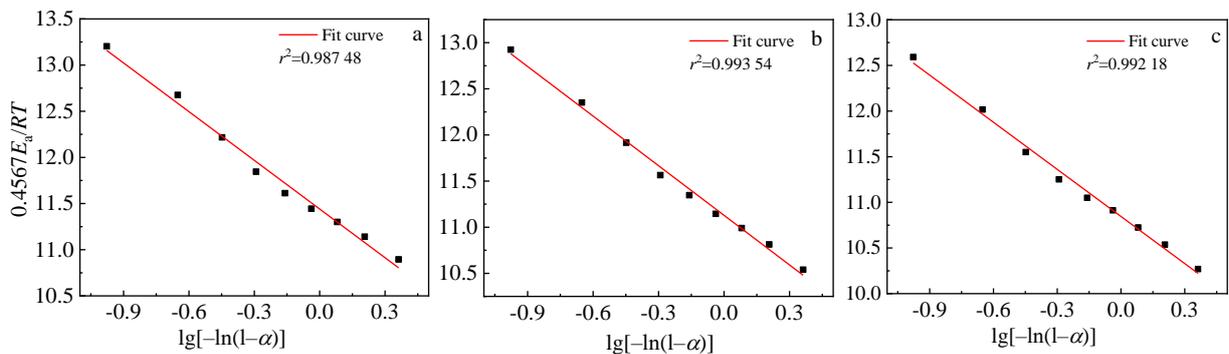


图 3 不同升温速率下  $0.4567E_a/RT$  与  $\lg[-\ln(1-\alpha)]$  关系曲线

Fig.3 Relationship curves between  $0.4567E_a/RT$  and  $\lg[-\ln(1-\alpha)]$  at different heating rates: (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min, and (c) 20 °C/min

表 2 SiB<sub>4</sub> 热氧化动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of SiB<sub>4</sub> oxidation reaction

$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	$\lg A$	$1/n$	$r^2$
	5	9.9957	1.7584	0.989 05
	10	9.9847	1.7931	0.994 35
239.14	20	10.0023	1.7208	0.993 16
Average value		9.9943	1.7574	-

不宜过高, 应在 1150~1250 °C 之间, 这样既可以充分发挥 SiB<sub>4</sub> 的助烧作用又可有效避免其氧化损失过多, 影响其余功能发挥。

### 4 结 论

1) SiB<sub>4</sub> 热氧化过程质量呈现恒重→增重→恒重的变

化趋势。SiB<sub>4</sub> 热氧化起始温度约为 650 °C, 650~1000 °C 温度范围内 SiB<sub>4</sub> 持续增重, 之后 1000~1300 °C 范围内因 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃相的包覆保护作用、氧化增重与挥发损失的竞争机制, 使得该温度范围内整体上样品质量基本维持稳定。

2) 升温速率对 SiB<sub>4</sub> 氧化过程影响明显, 随着升温速率加快, 其 TG、DSC 曲线均向高温方向移动, 氧化反应过程放热效应更加明显。

3) 动力学计算得到 SiB<sub>4</sub> 平均热氧化活化能  $E_a$  为 239.14 kJ/mol, 指前因子  $A$  为  $9.8696 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , 热氧化反应动力学函数模型为  $G(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]^{1.7574}$ 。

### 参考文献 References

[1] Padture N P. *Nature Materials*[J], 2016, 15(8): 804  
 [2] Chen Yufeng(陈玉峰), Hong Changqing(洪长青), Hu

- Chenglong(胡成龙) *et al. Advanced Ceramics*(现代技术陶瓷)[J], 2017, 38(5): 311
- [3] Wu Qilong(吴奇龙), Tan Heyi(谈何易), Zhou Bin(周斌). *Aerodynamic Missile Journal*(飞航导弹)[J], 2020, 431(11): 29
- [4] Peng F, Jiang Y G, Feng J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 411: 128 402
- [5] Shao G F, Lu Y C, Hanaor D A H *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 146: 233
- [6] Shao G F, Wu X D, Cui S *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 172: 301
- [7] Shao G F, Lu Y C, Wu X D *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 416: 805
- [8] Tao X, Xu X J, Guo L L *et al. Materials & Design*[J], 2016, 103: 144
- [9] Wu Jinyu(武劲宇), Du Haiyan(杜海燕), Liu Jiachen(刘家臣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(2): 661
- [10] Fletcher C J, Goldstein H E, Leiser D B *et al. US Patent*, 4093771[P], 1978
- [11] Leiser D B, Smith M, Chruchward R A *et al. US Patent*, 5079082[P], 1992
- [12] Stewart D A, Leiser D B, Difiore R R *et al. US Patent*, 7767305[P], 2010
- [13] Wang L, Wang W Y, Fu Q G. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2020, 40(8): 2896
- [14] Du B, Zhou S T, Zhang X H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 350: 146
- [15] Solntsev S S. *Glass and Ceramics*[J], 2015, 72(5-6): 175
- [16] Tong C Q, Cheng L F, Yin X W *et al. Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(3-4): 602
- [17] Wu Yongbin, He Xiaodong, Li Mingwei *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S3): 323
- [18] Matsushita J I, Sawada Y. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 1997, 105(1226): 922

## Thermal Oxidation Mechanism and Kinetics of SiB<sub>4</sub> at Elevated Temperature

Sun Yulei<sup>1,2</sup>, Li Mingwei<sup>1</sup>, Zhang Qingmeng<sup>3</sup>, Yang Zhimin<sup>3</sup>, Zhong Yesheng<sup>2</sup>, Shi Liping<sup>2</sup>, He Xiaodong<sup>2,4</sup>

(1. National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

(3. Advanced Electronic Materials Institute, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd, Beijing 100088, China)

(4. Shenzhen STRONG Advanced Materials Research Institute Co., Ltd, Guangdong 518000, China)

**Abstract:** In this work, the high-temperature thermal oxidation process and kinetics of SiB<sub>4</sub> powder (particle size~40 μm), which is usually applied as key filler for high-emissivity coating on the surface of hypersonic vehicle, were investigated by non-isothermal thermogravimetric analysis under air condition. The results show that the thermal oxidation of SiB<sub>4</sub> starts at 650 °C, and their mass along the thermal oxidation process shows a trend of constant mass → mass gaining → constant mass. The second constant mass stage occurring at high-temperature region is controlled by two mechanisms, namely, the protective effect of glass encapsulation and the competitive effect of oxidation mass gaining and volatilization of gas species. The heating rate has a significant effect on SiB<sub>4</sub> oxidation process, and the faster temperature rises, the more obvious exothermic effect is. The average active energy of SiB<sub>4</sub> powder is 239.14 kJ/mol. The kinetic preexponential factor is 9.8696×10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup>. The conversion function of oxidation reaction of SiB<sub>4</sub> is  $G(\alpha)=\ln[-\ln(1-\alpha)]^{1.7574}$ .

**Key words:** high emissivity coating filler; SiB<sub>4</sub>; thermal oxidation mechanism; thermal oxidation kinetics

Corresponding author: Li Mingwei, Ph. D., Professor, National Key Laboratory for Precision Hot Processing of Metals, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: limingwei@hit.edu.cn