

大厚度 SiC 素坯的脱脂分析及其无压高致密制备

黄毅华¹, 黄政仁¹, 沙闻浩^{1,2}, 周雅斌¹, 谭周茜^{1,2}, 张明康¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 高致密的大厚度 SiC 陶瓷在装甲防护领域具有显著优势, 但是制备厚度 100 mm 以上的块体 SiC 陶瓷具有极大的挑战性。针对大厚度 SiC 陶瓷烧结合易开裂、不致密等问题, 本工作着重对大厚度 SiC 素坯的脱脂产物、压力-不完全脱脂分析等开展了研究。采用 TG-MS 分析了大厚度陶瓷脱脂过程中的酚醛树脂裂解残余, 其中甲醛等小分子裂解物易脱离, 而二甲基苯酚等高分子产物易滞留芯部, 导致大厚度陶瓷的烧结不致密。经脱脂优化, 素坯表层-芯部密度一致, 均在 1.81~1.84 g/cm³ 范围。经 2150 °C 烧结后, 得到不开裂、不变形的大厚度 SiC 陶瓷, 块体陶瓷表层与芯部的密度均达到 3.14 g/cm³。大厚度陶瓷表层与芯部微观结构相似, 表层抗弯强度为(433±48) MPa、芯部抗弯强度达到(411±84) MPa。经分析认为, 大厚度陶瓷芯部不完全脱脂是导致开裂和不致密的主要原因。

关键词: 大厚度; SiC 陶瓷; 脱脂分析; 不完全脱脂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Thick SiC Green Bodies: Degreasing Analysis and Pressureless High Density Sintering

HUANG Yihua¹, HUANG Zhengren¹, SHA Wenhao^{1,2}, ZHOU Yabin¹, TAN Zhouxi^{1,2}, ZHANG Mingkang¹

(1. State Key Laboratory of High-Performance Ceramics and Ultrastructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. College of Materials Science and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: SiC ceramics with high thickness and high density are highly advantageous for armor protection, but it is difficult to produce bulk SiC ceramics with thicknesses more than 100 mm. This work was concentrated on the problems of easy cracking and non-densification in the thick SiC ceramic sintering, and degreasing products as well as pressure-incomplete degreasing process were investigated. In order to degrease thick ceramics, phenolic resin's pyrolysis residue was examined using TG-MS. Formaldehyde and other small-molecule byproducts of breakdown were quickly eliminated, but macromolecule byproducts like dimethylphenol were easily retained in the core, leading to the noncompact sintering of thick ceramics. After degreasing optimization, the blank's surface-core density is almost constant, ranging from 1.81 to 1.84 g/cm³. In contrast, the test group shows no cracking or deformation after sintering at 2150 °C, and both surface and core of the large thickness ceramics obtain a density up to 3.14 g/cm³ with similar microstructure. The fracture strength of the core is (411±84) MPa, while the fracture strength of the surface is (433±48) MPa. According to the investigation, the ceramic core's insufficient degreasing is the primary reason for the cracking and poor density.

Key words: large thickness; SiC ceramics; degreasing effect analysis; insufficient degreasing

收稿日期: 2023-03-10; 收到修改稿日期: 2023-05-18; 网络出版日期: 2023-05-24

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3706200) National Key Research and Development Program of China (2022YFB3706200)

作者简介: 黄毅华(1982-), 男, 研究员. E-mail: wyu@mail.sic.ac.cn

HUANG Yihua (1982-), male, professor. E-mail: wyu@mail.sic.ac.cn

SiC 陶瓷具有比强度高、模量大、耐高温、导热性能好等特点,在抗压和防弹领域具有广阔的应用前景^[1]。

无压烧结具有工艺简单、烧结时间短、成本低、易制备复杂形状制品等优点^[2-6],烧结得到的 SiC 陶瓷致密度较高,性能优良。与边加压边烧结的热压烧结工艺不同,无压烧结是在黏结剂的作用下将 SiC 粉末加压成型,随后在高温炉中进行无压力烧结的一种工艺^[7-9]。黏结剂对粉末的黏合作用和成型压力是提升素坯密度,实现陶瓷后期致密烧结的关键。常用的无压烧结黏结剂有酚醛树脂、PVA、PVB 等,酚醛树脂除了黏结作用外,还能作为烧结助剂提供固相烧结需要的残余碳^[10-12],因此 SiC 烧结过程中通常选用酚醛树脂作为黏结剂。

有关陶瓷脱脂过程的研究较少,通常只有涉及到注射成型等对精度要求极高的领域才会调控脱脂过程^[13-14],薄壁陶瓷的脱脂过程经常被忽略,而对于大厚度陶瓷,脱脂过程会直接影响烧结的效果。本研究针对大厚度 SiC 陶瓷无压固相烧结过程中易开裂、烧结不致密等问题,提出大厚度芯部的压力-不完全脱脂是影响大厚度陶瓷制备的主要原因,针对 SiC 陶瓷素坯脱脂产物、脱脂失重、压力-不完全脱脂分析等开展了研究。

1 实验方法

1.1 试样制备

实验采用国产 SiC 粉体(纯度 99%, $d_{50}=0.5 \mu\text{m}$, 凯华)作为主相材料;烧结助剂是 B_4C ($d_{50}=0.5 \mu\text{m}$, 牡丹江, 投料量 1.0%(质量分数))和炭黑(德固赛无定形的纳米炭黑, 投料量 3.0%(质量分数)),黏结剂为水基酚醛树脂(残碳量 47%(质量分数), 圣泉)。采用湿法球磨混料,球磨介质为去离子水,经过造粒后得到具有良好流动性的造粒粉,粒径在 $50 \mu\text{m}$ 左右。采用干压结合等静压的方法将粉体制成大厚度块体,等静压压力为 200 MPa。采用真空石墨加热炉在 $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、氩气气氛保护下进行烧结,得到尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 高致密的大厚度 SiC 陶瓷块体。

1.2 测试方法

采用热重-质谱(TG-MS)分析仪测量粉体和素坯的受热失重与裂解物离子强度变化,保护气氛为氮气,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;采用阿基米德排水法测定陶瓷材料的体积密度;采用 4800 电子探针电镜观察 SiC 陶瓷的抛光面;采用 INSTRON8501 材料

试验机利用三点弯曲法测定试样的抗弯强度,试样尺寸为 $36 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,跨距 30 mm,加载速度为 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$;采用压汞法测试大厚度素坯表层与芯部的体积,经称量得到样品质量,从而计算其体积密度;采用碳硫分析仪在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测试 SiC 中的残余碳含量。

1.3 取样方法

为了分析不同部位大厚度块体陶瓷的烧结致密化情况,对大厚度块体的不同部位进行编号,如图 1 所示。分别采用金刚石锯条和金刚石砂轮对大厚度 SiC 素坯和 SiC 陶瓷切割取样。大厚度块体的顶角处取 $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的块体,标记为 A1;大厚度块体的面心处取 $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的块体,标记为 A2;大厚度块体的体心处取 $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的块体,标记为 E4;在 E4 和 A2 的正中间取 $40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的块体,标记为 C3;块体陶瓷的尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SiC 陶瓷素坯脱脂产物

研究采用酚醛树脂作为大厚度 SiC 的黏结剂。酚醛树脂由多个苯酚与甲醛聚合而成,固化后形成一个由苯环通过亚甲基连接而成的三维立体结构,受热后最先发生断链反应,裂解产生苯酚及其甲基衍生物、苯基苯酚及其甲基衍生物,主要产物如表 1 所示^[15-16]。实验中采用热重-质谱仪(TG-MS)对不同分子量的产物进行离子浓度分析。由于大分子裂解物的产率低、含量少且检测分辨率有限,所以只观测到分子量小于 136 的离子强度变化。乙炔的形成需要高能量的 $\text{C} \equiv \text{C}$ 键,因此在实验中没有观察到。随着裂解温度的升高,裂解物的离子强度也随之增大,如甲醛和二甲基苯酚的离子浓度分别在 270 和 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到最高,主要与键断裂能的大小有关。

图 2 是 SiC 粉体通过热重-质谱仪得到的产物离

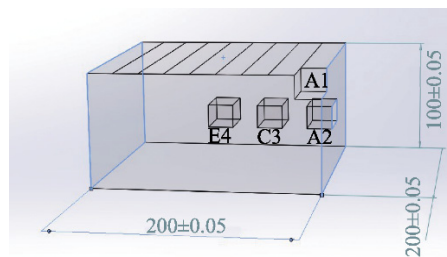


图 1 大厚度 SiC 块体陶瓷取样示意图(单位: mm)
Fig. 1 Schematic diagram of sampling of large thickness SiC bulk ceramics (Unit: mm)

表 1 酚醛树脂主要裂解物及其分子量
Table 1 Main pyrolysis products of phenolic resin and their molecular weight

Pyrolysis product	Molecular weight	Result	Pyrolysis product	Molecular weight	Result
Methane	16	Yes	Naphthalene	128	Yes
Acetylene	26	No	Naphthalene trimethylphenol	136	Yes
Carbon monoxide	28	Yes	Methylnaphthalene	142	No
Formaldehyde	30	Yes	Diphenylmethane	168	No
Carbon dioxide	44	Yes	Dibenzofuran	168	No
Benzene	78	Yes	Anthracene	178	No
Toluene	92	Yes	Methyldiphenyl furan	182	No
Phenol	94	Yes	Xanthine	182	No
Xylene	106	Yes	Methylxanthine	196	No
Cresol	108	Yes	Dimethyl xanthine	210	No
Mesitylene	120	Yes	Trimethylxanthine	224	No
Dimethyl phenol	122	Yes			

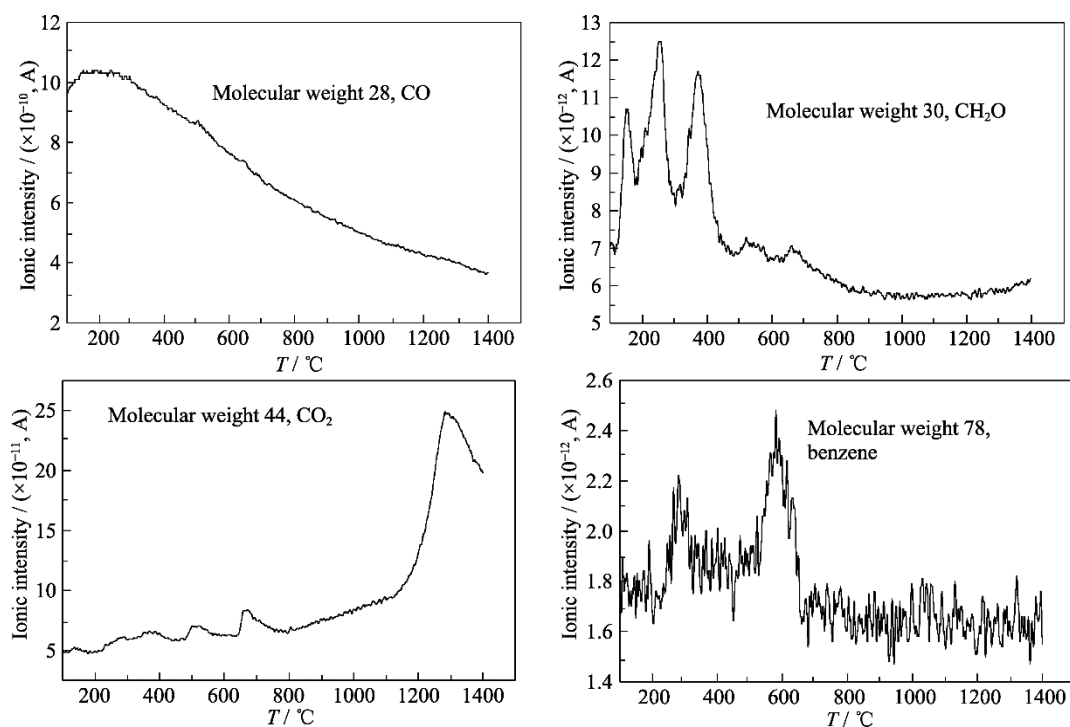


图 2 SiC 粉体脱脂产物 TG-MS 检测的离子流强度

Fig. 2 Ion current intensity of silicon carbide powder degreasing products tested by TG-MS

子流情况。从图中可以看出, 一氧化碳离子流一直处于高位, 随着温度升高逐渐下降; 裂解物甲醛在 157、254、378 °C 三个温度有释放高峰, 在 522、662 °C 两个温度有释放低峰, 随后裂解基本完全; 裂解物二氧化碳在 372、505、672 °C 有三个主要的释放峰, 并在 1000 °C 以上由于 SiC 表面的被动除氧反应而开始大量释放; 裂解物苯在 281 和 575 °C 有两个明显的释放峰, 但是随着分子量的增加检测到的离子流总体下降。700 °C 时, SiC 粉体中的黏结剂已基本分解完成, 但是由于芯部温度偏低以及芯部存在一定压力, 即使温度升至 1000 °C 也很难实现大厚度陶瓷素坯的完全脱脂。

2.2 大厚度 SiC 陶瓷素坯的脱脂失重

大厚度陶瓷的脱脂失重是评价脱脂效果最有效的指标。在没有氧化和压力的作用下, 黏结剂脱脂产物和脱脂失重是固定的, 并与黏结剂的种类以及素坯存放过程中的吸水特性有关。图 3 是大厚度 SiC 素坯的芯部(E4)与表层(A1)处在不完全脱脂(升温速率 > 1.5 °C/min)前后的热失重情况。从图中可以看出, 表层处样品的失重与粉体失重一致, 在 800 °C 以下, 未脱脂的表层样品失重 5.0%; 800~1200 °C 范围存在一个失重平台, 1200 °C 以上又由于 SiC 被动氧化导致 1.8% 的失重^[17], 样品总失重为 6.8%。对于脱脂不完全样品的表层进行热重测试发现, 在

1200 °C 以下的失重为 1.7%，在 1200~1400 °C 范围又发生了 2.7% 的失重。其中，800 °C 以下的失重主要是由脱脂以后的多孔素坯重新吸收 1.7% 左右的水分，同时又吸附了部分粉尘所致；2.7% 的失重是因为前期脱脂(1000 °C)过程并未发生除氧，但在 1300~1400 °C 范围发生强烈的被动除氧反应^[17]，从而导致素坯失重。不完全脱脂后的除氧失重大于未脱脂样品是因为脱脂后素坯的孔隙连通，便于粉体发生氧化反应，从而增加了素坯的氧含量，导致 800 °C 以上脱脂失重增加。

大厚度 SiC 素坯芯部在不完全脱脂前后的失重变化如图 3 所示。未脱脂前芯部(E4)在 800 °C 以下的失重是 4.5%，在 800~1200 °C 范围是一个失重平台，1200~1400 °C 范围失重 1.7%，样品总失重为 6.2%。芯部的失重与表层(A1)的基本相当，在 800 °C 以下表层失重增加 0.5%，很可能是由表层吸收水分导致。但是，不完全脱脂的芯部(E4-TN)热重测试结果出现明显异常：在 800 °C 以下，其失重高达 3.5%，800~1200 °C 范围同样存在失重平台，1200 °C 以上失重 3.1%，样品总失重为 6.6%。在 800 °C 以下，即使考虑到有类似 A1-TN 的 1.7% 吸水失重，不完全脱脂的芯部(E4-TN)依然有 1.8% 的额外失重，这样的失重是大厚度 SiC 素坯脱脂不完全的直接证据，这将直接影响后续烧结和材料性能。这样的结果表示在大厚度芯部至少还有 40% 的黏结剂没有脱除。而在 1200 °C 以上的 3.1% 失重则与 A1-TN 的样品一样是由后期除氧所致。

2.3 大厚度 SiC 陶瓷的压力-不完全脱脂分析

考虑到实验中大厚度陶瓷的重量为 13 kg，素坯完全脱脂有 5% 的失重，即产生 650 g 气体。假设裂解产物的平均分子量为 60，并且脱脂受阻，那么将有约 10 mol 的气体被限制在大厚度坯体中。大厚度素坯的气孔率为 40%，在 900 °C 时根据气体克拉伯龙方程 $pV=nRT$ (其中 p 为压强，单位 Pa； V 为气体

体积，单位 m^3 ； n 为气体摩尔数，单位 mol； T 为气体温度，单位 K； R 为气体常数 $8.31 J/(mol \cdot K)$ ，此时素坯内的压强将达到 31 MPa，相当于 310 个大气压；在实际脱脂过程中，也观察到内部压力巨大造成的素坯炸裂现象。因此，大厚度陶瓷的脱脂过程是一个压力脱脂过程。为了避免裂解气体被封闭在素坯内部，需进一步降低脱脂升温速率，达到缓慢释放的效果。

聚合物裂解时分子数量增加，提高裂解压力有利于逆向反应平衡^[18]。Chen 等^[19]在研究煤气化的过程中发现，当压力增大时裂解残余碳含量明显增高。因此，当升温速率过快或者内部排气不畅时，大厚度陶瓷的芯部极易发生脱脂不完全的现象。

为了研究压力-不完全脱脂(升温速率 $1.5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$)这一特殊现象，选取酚醛树脂热脱脂过程中的特定产物甲醛与苯的离子强度，比较了未脱脂区域 A1、部分脱脂的 A1-TN、E4-TN 区域的离子流强度，如图 4 所示。不完全脱脂后，均未出现甲醛与苯的离子流裂解峰。从半定量的质谱图可以看出，不完全脱脂后素坯的甲醛与苯的含量明显低于未脱脂素坯；不完全脱脂后芯部的甲醛与苯含量都略高于表层的含量。以上研究表明，不完全脱脂可以基本去除分子量小于苯的裂解物，但是不完全脱脂的失重量少于芯部完全脱脂的失重量。

从二甲基苯酚的离子流强度可以看出质谱对于大分子的分辨率较低，如图 5 所示。可以明显看出未脱脂表层的二甲基苯酚离子强度与不完全脱脂的芯部 E4-TN 相当，但两者明显高于不完全脱脂后表层的含量。即不完全脱脂的芯部含有大量如二甲基苯酚一样的大分子裂解物残余，基本与未脱脂含量一致。这点诠释了不完全脱脂样品在 800 °C 以下仍有较大失重的现象。据此推测，在大厚度陶瓷内部压力作用下，大分子裂解受到抑制，同时大分子产物的沸点也随之提升，因此大分子产物在大厚度陶瓷芯部有较大残留。

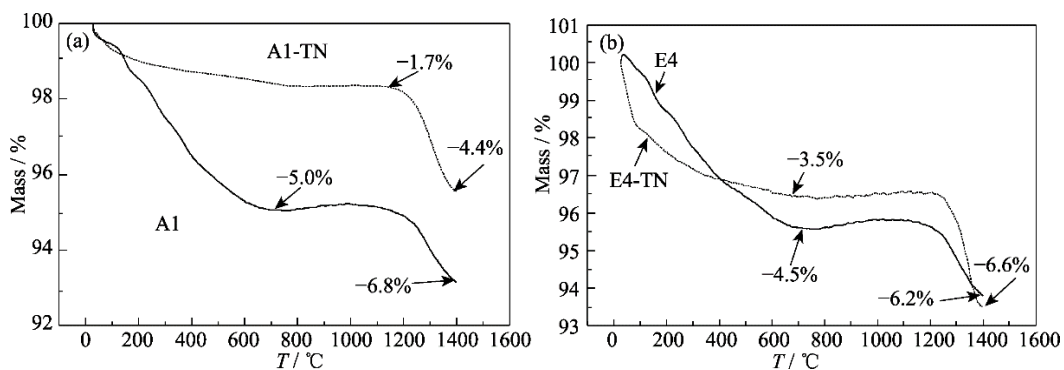


图 3 大厚度 SiC 素坯表层(a)与芯部(b)脱脂前后(不完全)的失重曲线

Fig. 3 Weight loss before and after (incomplete) degreasing of surface (a) and core (b) of large thickness SiC bulk

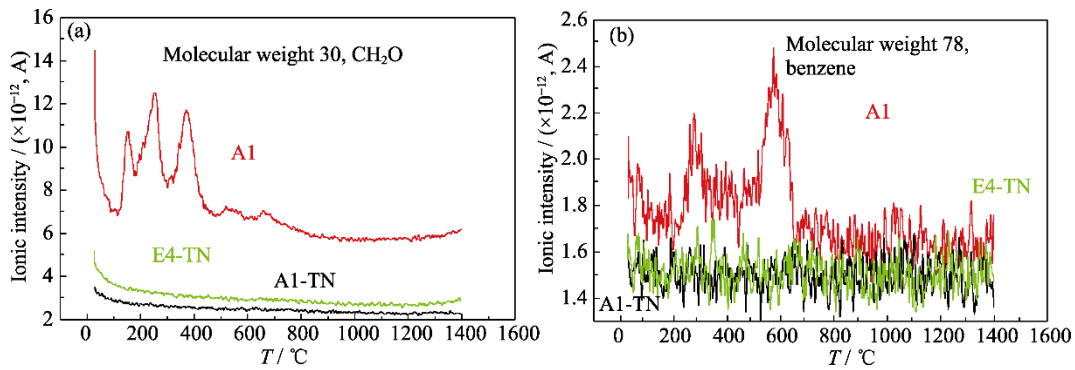


图 4 不完全脱脂前后甲醛(a)与苯(b)离子流强度变化

Fig. 4 Changes of formaldehyde (a) and benzene (b) ion current intensity before and after incomplete degreasing
Colorful figures are available on website

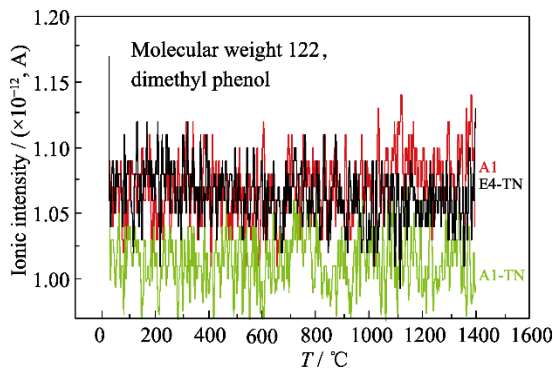


图 5 脱脂前后及不完全脱脂二甲基苯酚离子流强度变化
Fig. 5 Changes of ion current intensity of dimethyl phenol before and after degreasing and incomplete degreasing
Colorful figures are available on website

经过优化, 完全脱脂(升温速率 0.5 °C/min)前后的大厚度 SiC 素坯各部位的密度如表 2 所示。脱脂前 A1 处的密度最高, 达到 1.92 g/cm³, 而芯部的密度为 1.86 g/cm³, 两者有少许差距, 经过完全脱脂后, 不同部位的密度趋于一致, 都在 1.81~1.84 g/cm³ 范围。考虑到测试误差, 可以认为经过脱脂整体大厚度块体素坯的密度趋于均匀和稳定, 确保了后期烧结过程中不发生开裂。相比脱脂前, 素坯不同部位的密度略有下降, 但是更为均匀。脱脂过程中涉及到黏结剂裂解气体的流通与排除, 有效的脱脂工艺可以使大厚度 SiC 素坯的孔道更为均匀。

表 2 大厚度块体素坯不同部位脱脂前后的密度

Table 2 Densities before and after degreasing of different parts of large thickness block bulk

Position	Density after degreasing/(g·cm ⁻³)	Density before degreasing/(g·cm ⁻³)
A1	1.84	1.92
A2	1.81	1.86
C3	1.81	1.89
E4	1.83	1.86

2.4 大厚度 SiC 陶瓷的性能与微观结构

不完全脱脂的素坯在烧结过程中易出现开裂等现象。脱脂优化后, 经 2150 °C 无压烧结, 成功制备了尺寸为 200 mm×200 mm×100 mm 的块体 SiC 陶瓷, 烧结尺寸收缩率为 17%, 整体密度为 3.14 g/cm³, 经切割取样后其芯部 E4 部位的密度也为 3.14 g/cm³, 如图 6 所示。这一密度与相同粉体制备的块体(3 mm×4 mm×40 mm)一致, 相对密度达到 99.5%。

从图 7 中可以看出, 样品表层与芯部的晶粒尺寸差距不大, 说明烧结过程中温度梯度得到了很好的均匀化处理。但是, 芯部的黑色斑点较多, 鉴于芯部脱脂较为困难, 部分黑斑应该为炭黑。通过分析表层和芯部 C 元素, 发现表层和芯部的残余 C 分别为 3.2%和 3.7%。受压力影响, 芯部的裂解物不同, 其最终的裂解碳含量发生了变化; 同时, 压力下芯部 SiC 陶瓷的被动除氧改变为主动除氧也会提高 C 残余量, 其内在机理有待进一步研究。

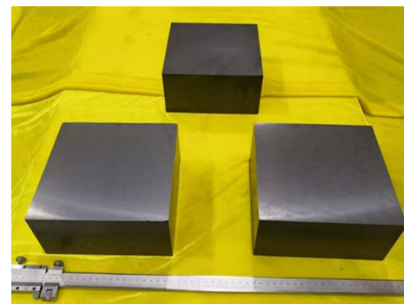


图 6 大厚度块体 SiC 陶瓷照片
Fig. 6 Photo of large thickness bulk SiC ceramics

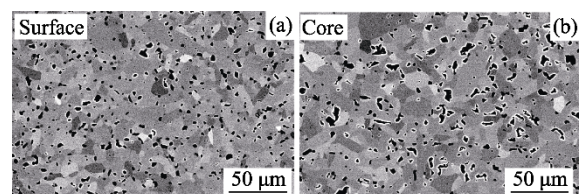


图 7 大厚度 SiC 陶瓷表层(a)与芯部(b)微观结构
Fig. 7 Microstructures of surface (a) and core (b) of large thickness SiC ceramics

研制的大厚度 SiC 陶瓷表层区域的抗弯强度是(433±48) MPa, 芯部区域的抗弯强度是(411±84) MPa。芯部强度略低于表层强度, 原因在于芯部的 C 含量较高且芯部晶粒尺寸略大, 根据霍尔佩奇效应, 其力学性能略低。同时, 芯部强度的误差范围较大是由芯部缺陷含量多而导致。缺陷含量增加, 抗弯作用下发生裂纹扩展的概率增大。

3 结论

本研究通过对大厚度 SiC 陶瓷黏结剂裂解的研究, 比较了脱脂前后表层与芯部失重以及裂解物的变化, 阐明了脱脂对于大厚度 SiC 陶瓷制备的影响机制, 得到如下结论:

1) 实验证明 SiC 陶瓷脱脂裂解物有甲烷、一氧化碳、甲醛、二氧化碳、苯等小分子, 同时存在二甲基苯酚等大分子产物。相比与造粒粉的脱脂, 大厚度素坯需要更高的温度和更长的保温时间。

2) 分析了大厚度 SiC 陶瓷的压力-不完全脱脂现象, 阐明了二甲基苯酚等大分子产物残留是脱脂不完全的主要原因。

3) 经过完全脱脂后, 不同部位的密度趋于一致, 都在 1.81~1.84 g/cm³ 范围, 脱脂具有优化孔隙、提高素坯均匀性的作用。

4) 分析表层和芯部 C 元素, 发现芯部残余 C 高于表层, 分析认为芯部在压力影响下的裂解物及其产量发生了变化, 从而导致残余 C 含量较高。

5) 完全脱脂的大厚度素坯烧结后得到整体与芯部密度均达到 3.14 g/cm³ 的大厚度陶瓷, 表层区域的抗弯强度为(433±48) MPa, 芯部区域的抗弯强度为(411±84) MPa。

参考文献:

[1] FLINDERS M, RAY D, ANDERSON A, *et al.* High-toughness

- silicon carbide as armor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88(8)**: 2217.
- [2] STOBIERSKI L, GUBERNAT A. Sintering of silicon carbide I. effect of carbon. *Ceram. Int.*, 2003, **29(3)**: 287.
- [3] STOBIERSKI L, GUBERNAT A. Sintering of silicon carbide II. effect of boron. *Ceram. Int.*, 2003, **29(4)**: 355.
- [4] DATTA M S, BANDYOPADHYAY A K, CHAUDHURI B. Sintering of nano crystalline alpha silicon carbide by doping with boron carbide. *Bull. Mat. Sci.*, 2002, **25(3)**: 181.
- [5] KOZEKANAN B S, MORADKHANI A, BAHARVANDI H, *et al.* Mechanical properties of SiC-C-B₄C composites with different carbon additives produced by pressureless sintering. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2021, **18(3)**: 957.
- [6] RACZKA M, GORNY G, STOBIERSKI L, *et al.* Effect of carbon content on the microstructure and properties of silicon carbide-based sinters. *Mater. Charact.*, 2001, **46(2/3)**: 245.
- [7] SUN R X, WEI X D; HU W T, *et al.* Nanocrystalline cubic silicon carbide: a route to superhardness. *Small*, 2022, **18(22)**: 6.
- [8] SAJGALIK P, CHENG Z L, HAN X X, *et al.* Ultra-high creep resistant SiC ceramics prepared by rapid hot pressing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2022, **42(3)**: 820.
- [9] SAJGALIK P, SEDLACEK J, LENCES Z, *et al.* Additive-free hot-pressed silicon carbide ceramics-A material with exceptional mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2016, **36(6)**: 1333.
- [10] YASAR Z A, DELUCCA V A, HABER R. Effect of carbon source on the properties of dense alpha-SiC. *Mater. Res. Express*, 2021, **8(12)**: 11.
- [11] YASAR Z A, DELUCCA V A, HABER R A. Effect of boron carbide additive and sintering temperature—dwelling time on silicon carbide properties. *Ceram. Int.*, 2021, **47(5)**: 7177.
- [12] 陈建. 影响液体酚醛树脂残炭率的因素. *炭素技术*, 2003(4): 7.
- [13] 梅思杨. 陶瓷注射成型厚坯热脱脂行为研究. 武汉: 华中科技大学硕士论文, 2012.
- [14] 汪重露. 陶瓷注射成型石蜡基黏结剂热脱脂行为研究. 武汉: 武汉理工大学硕士论文, 2007.
- [15] 刘亮, 李娟. 酚醛树脂的热裂解气相色谱-质谱联用分析. *宇航材料工艺*, 2007, **37(1)**: 79.
- [16] 秦小婷, 刘育建, 张衍. 苯基苯酚改性酚醛树脂的裂解性能研究. *玻璃钢/复合材料*, 2014(10): 11.
- [17] KAZA A, MATTHEWSON M J, NIESZ D, *et al.* A model of gas-phase transport during the initial stages of sintering of silicon carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92(11)**: 2517.
- [18] 龚江, 陈学成, 闻新, 等. 聚合物的碳化反应: 基本问题与应用. *中国科学(化学)*, 2018, **48(8)**: 829.
- [19] CHEN H P, YANG H P, JU F D, *et al.* The influence of pressure and temperature on coal pyrolysis/gasification. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2007, **2(3)**: 203.