

文章编号: 1000-324X(2005)05-1215-07

## 多孔氮化硅 / 碳化硅复合材料制备的反应机理分析

张 雯, 王红洁, 金志浩, 白 玉

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:** 为了探索碳热还原法制备多孔氮化硅 / 碳化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ) 复合陶瓷材料在高温阶段的反应机理, 采用固化的酚醛树脂为碳源, 通过热解产生具有反应性的碳, 使之在  $1300\sim 1780^\circ\text{C}$  等不同温度下与表面包裹的氮化硅粉反应, 氩气为保护气氛. 通过对试样的 XRD、TEM 分析和显微结构观察, 结合反应的热力学和动力学结果计算推测, 树脂裂解碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应生成 SiC 的机理主要为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分解生成  $\text{Si}(\text{l})$  与 C 进一步发生的液-固反应, 和  $\text{Si}(\text{l})$  与反应过程中的中间产物  $\text{CO}(\text{g})$  之间发生的液-气反应. 其他还包括 C 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  间直接进行的固-固反应; C 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的  $\text{SiO}_2$  间的气-固反应以及由  $\text{SiO}(\text{g})$ 、 $\text{Si}(\text{g})$  参与的气-固反应. 树脂裂解碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  从  $1400^\circ\text{C}$  左右开始发生反应形成 SiC, 温度升高对 SiC 层的生长有促进, 保温时间的延长对 SiC 层的生长厚度影响较大.

**关 键 词:** 反应机理; 多孔陶瓷; 氮化硅; 碳化硅

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## 1 引言

多孔陶瓷材料作为一类先进的结构功能一体化材料, 被广泛地应用于生物、环保、化工、电子、能源等各个领域<sup>[1]</sup>. 随着其应用范围的不断扩大, 为适应更为苛刻的应用环境, 对此类材料的物理和化学等各方面性能要求也不断提高. 近年来, 利用纳米碳化硅作为增强相制备复合陶瓷材料的研究有重大的突破. Niihara 等人首先报道了向陶瓷基体中添加少量粒径范围在  $20\sim 300\text{nm}$  的 SiC 颗粒, 可使材料的强度和断裂韧性都大幅增加的现象<sup>[2]</sup>, 其优异的性能受到了广泛地关注. 在此基础上又先后制备了抗弯强度高达  $800\text{MPa}$ , 断裂强度为  $3.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  致密陶瓷<sup>[3]</sup>, 以及抗弯强度为  $1.3\text{GPa}$ 、断裂强度为  $7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  致密陶瓷<sup>[4]</sup>.  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料不但有优异的机械性能, 还有良好的抗热震性能、抗氧化和抗腐蚀性能, 若能将这些优异的性能与材料的结构设计相结合, 制备出多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料, 应能胜任许多场合下的应用要求. 为此, Yang 等人利用纳米碳粉为碳源, 采用常压烧结进行碳热还原, 原位生成纳米碳化硅颗粒的方法, 先后制备了强度为  $20\sim 100\text{MPa}$ , 气孔率达  $50\%\sim 70\%$  的多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  陶瓷<sup>[5,6]</sup>. 本课题组也依据此原理, 选用酚醛树脂替代纳米碳粉作为碳源, 并引入凝胶注模成型工艺, 制备了具有较高强度和较高气孔率的多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  陶瓷<sup>[7]</sup>. 目前, 此类研究多集中在材料的制备方法和材料性能的测试方面, 对整个烧结过程中涉及的反应机理讨论较少. 事实上, 利用酚醛树脂作为碳源, 在反应烧结过程中涉及的反应较为复杂. 不但包括酚醛树脂裂解碳源的活性问

收稿日期: 2004-08-06, 收到修改稿日期: 2004-10-29

基金项目: 国家高技术研究发展专项 (863)(2004AA649350)

作者简介: 张 雯 (1974-), 女, 博士研究生. E-mail: zhangwen@mail.xjtu.edu.cn

题, 还包括  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体本身以何种形式参与反应的问题. 这些因素都直接影响到反应生成  $\text{SiC}$  的形貌、大小及分布, 进而影响到多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  陶瓷材料的性能. 为此, 本文重点考察烧结过程中的树脂裂解碳进行碳热还原制备多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料的反应机理.

## 2 实验

实验采用的氮化硅粉 (平均粒径  $<0.5\mu\text{m}$ ,  $\alpha$  相  $>94\%$ ), 酚醛树脂牌号为 2130. 固化剂为六次甲基四胺.

首先将酚醛树脂加入适量固化剂, 在  $60^\circ\text{C}$  条件下恒温 10h 使树脂完全固化, 将固化的树脂制成  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 5\text{mm}$  的试样块, 表面磨光. 石墨坩埚中铺一层氮化硅粉, 放入试样块, 继续铺粉直至试样块被完全埋住. 注意埋粉量要足够, 以确保高温下反应的需要.

试样放入真空炉中, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $800^\circ\text{C}$  以前抽真空, 真空度为 100Pa.  $800^\circ\text{C}$  以后通氩气, 氩气压力为 100kPa, 升温至所设定温度后保温一段时间 (设定温度分别为  $1300^\circ\text{C}$ 、 $1400^\circ\text{C}$ 、 $1500^\circ\text{C}$ 、 $1780^\circ\text{C}$ ; 保温时间分别为 1、2、3h). 经高温处理后的试样选择相同部位, 进行下一步测试. 利用 XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪分析试样表面的物相组成; ME3 大型金相显微镜观察反应生成碳化硅的情况. 生成的  $\text{SiC}$  平均层厚由照片中直接量取, 平均每组取三张照片, 每个部位测量 25 个值, 再取平均值得到.

利用凝胶注模工艺制备多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  陶瓷材料, 酚醛树脂含量为对氮化硅粉重 15wt% 的试样, 素坯放入真空炉中,  $800^\circ\text{C}$  通氩气,  $1400^\circ\text{C}$  保温 2h, 再在氮气氛下烧结, 终温度  $1780^\circ\text{C}$ , 保温时间为 1h. 烧结试样经离子减薄做透射分析. 用 JEM-200CX 透射电镜观察酚醛树脂加入后对试样微观结构的影响.

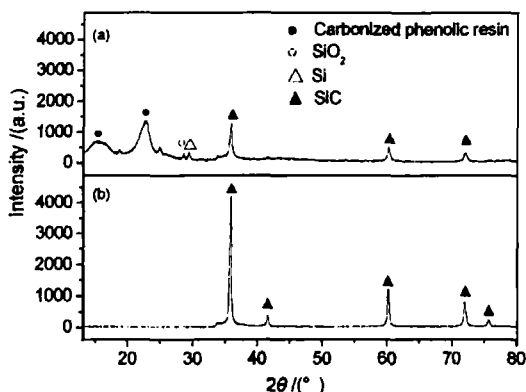


图 1  $1500^\circ\text{C}$ (a) 和  $1780^\circ\text{C}$ (b) 氩气氛下保温 2h 试样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples soaked at (a)  $1500^\circ\text{C}$ , (b)  $1780^\circ\text{C}$  for 2h under Ar atmosphere

较高的宽化的峰, 此峰是酚醛树脂裂解碳的半结晶结构呈现出的石墨 (002) 峰, 由于不是很规整的晶态结构或形成的晶粒非常细小, 所以峰型会发生宽化<sup>[9]</sup>. 从 XRD 谱图中还可以发现  $1500^\circ\text{C}$  时有少量的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}$  存在,  $\text{SiO}_2$  来源于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的表面氧化, 而游离硅则是在  $\text{Ar}$  气氛下  $\text{Si}_3\text{N}_4$  发生分解形成的.

### 3.2 热力学和动力学分析

## 3 结果和讨论

### 3.1 XRD 分析

图 1 为试样在不同温度、氩气氛下保温 2h 的 XRD 谱图. 从峰型和出峰位置的对比可以看出, 当温度于  $1780^\circ\text{C}$  时, 只出现典型的  $\beta\text{-SiC}$  衍射峰, 说明试样表面完全被  $\text{SiC}$  所覆盖, 而且层厚较大, 已无法检测出底层物质; 而在  $1500^\circ\text{C}$  时, 也显示出了  $\beta\text{-SiC}$  的特征峰, 说明在此温度下已有  $\text{SiC}$  生成, 但除此之外, 还有一些其他峰存在.

由于生成的  $\text{SiC}$  层还较薄, 酚醛树脂碳化后出现的热解碳峰被检测出来.  $2\theta$  约为  $16^\circ$  处的一个宽峰为碳化酚醛树脂中形成的无序石墨片层<sup>[8]</sup>;  $2\theta$  约为  $23^\circ$  处还有一个强度

800°C 以前, 体系中的主要反应是酚醛树脂的裂解, 整个裂解过程主要是释放出小分子物质, 包括  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等. 裂解完成后的化学组成与纳米碳粉基本相似, 残碳量约为原酚醛树脂量的 50%. 由于裂解过程始终抽真空, 真空度为 100Pa, 故可忽略裂解气氛对后期反应的影响. 在 1000°C 以下,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉都不会有明显的变化.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面覆盖有少量的  $\text{SiO}_2$ , 因此, 在高温 1300°C 时体系中含有的主要成分为: 树脂裂解碳、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

对于 C 与  $\text{SiO}_2$  生成 SiC 反应, 总反应式为  $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g})$ , 这一反应在无氮气的惰性气体气氛下, 实验证明可以进行得非常完全. 目前, 大部分学者认为此反应实际上是分为两步骤完成的, 第一步先生成  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2(\text{s}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ ; 然后  $\text{SiO}$  再进一步与 C 反应生成 SiC,  $\text{SiO}(\text{g}) + 2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{SiC}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$ . C 与  $\text{SiO}_2$  涉及的反应类型主要为气-固反应, 虽然此体系中  $\text{SiO}_2$  的含量很少, 但它的存在为整个反应体系提供了  $\text{CO}(\text{g})$  的一个重要来源, 对体系的反应机理有重要影响. 本体系中大量存在的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , C 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的反应为  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 3\text{SiC}(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$ , 热力学计算<sup>[10]</sup>显示, C 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的固-固反应由低温的非自发转变为高温下的自发进行, 而保护气氛为氩气, 使反应能够顺利地进行. 研究表明<sup>[11]</sup>, 此反应在 1527°C 左右被抑制的一个重要原因就是平衡常数小, 只有 3.743. 当温度升高时, 其平衡常数随之呈指数上升, 化学平衡向碳化硅增多的方向移动, 在 1727°C 左右, 平衡常数比在 1527°C 大了两个数量级. 因此, 高温情况下,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可通过与 C 的固-固反应生成 SiC. 但如图 2 显微结构照片所示, 由树脂裂解碳形成的内部气孔壁上也有明显的 SiC 层形成, 而它们是不可能与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体直接接触, 生成 SiC 的量之多仅用 C 与  $\text{SiO}_2$  的气-固反应是无法解释的. 因此, 二者必然还有其他的反应方式.

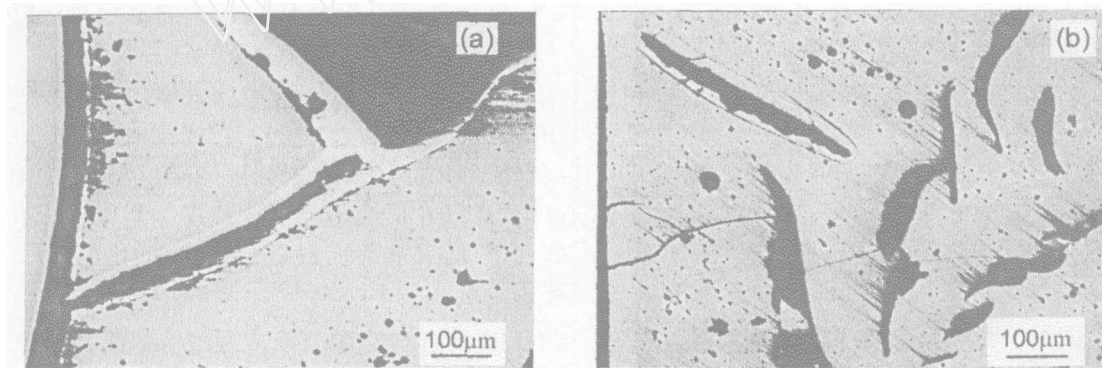


图 2 氩气氛下在 (a)1500; (b) 1780°C 保温 2h 试样内部孔表面 SiC 层的生成情况

Fig. 2 SiC outgrowth on the inner surfaces of samples soaked at (a) 1500, (b) 1780°C for 2h under Ar atmosphere

热力学计算显示,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的分解反应在标准状态下、1500°C 左右不能自发进行, 而本体系中反应是在氩气氛下进行的, 不存在氮气对分解的抑制, 因此  $\text{Si}_3\text{N}_4$  有一定程度的分解. W. Hincke 和 H. D. Batha 等人先后对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的分解进行了研究, 并分别提出了表述分解温度 ( $T_d$ ) 与相应温度条件下的氮气压力 ( $P_d$ ) 之间的关系, 计算式为

$$2.3\lg P_d = 19.75 - 44500/T_d \quad (1)^{[12]}$$

$$2.3\lg P_d = 20.85 - 44500/T_d \quad (2)^{[13]}$$

根据上述公式计算的结果见表 1. 可见, 氮气的分压越小,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  开始分解的温度就越低, 在氩气氛下 1500°C 分解反应完全可以进行. 由于硅由固态到液态的相变温度为 1412°C, 所以, 此温度下分解产生的硅是以液态形式存在的. 由于硅在玻璃态碳和石墨上的润湿角

分别为  $50^\circ$  和  $10^\circ$ <sup>[14]</sup>, 具有很好的润湿性, 因此毛细作用迫使液相硅通过孔隙向内部渗入, 同时与接触到的碳发生反应生成  $\beta$ -SiC. 由于液相硅在孔道内的传输速率比 Si(l) 与 C 之间的反应速率大 5 个数量级<sup>[15]</sup>, 因而可以认为体系中各部位的 Si(l) 和 C 之间的反应是同时开始的. 随着反应时间的延长, 生成的  $\beta$ -SiC 层会不断增厚.

表 1  $N_2$  压力对  $Si_3N_4$  分解温度的影响  
Table 1 Effect of  $N_2$  pressure on the decomposing temperature of  $Si_3N_4$

Pressure/ $10^5$ Pa	Decomposing temperature/K	
	Formula(1)	Formula(2)
1	2253	2134
0.1	2018	1922
0.01	1828	1749
0.001	1670	1604
0.0001	1537	1481

根据上述分析,  $1500^\circ\text{C}$  下生成 SiC 的一个主要原因是  $Si_3N_4$  分解为液态的硅和氮气, 液态硅通过毛细管作用扩散, 进一步与热解碳反应得到 SiC, 此步反应自发进行的趋势很大. 由图 2 内部孔壁生成 SiC 的情况也可以支持这种反应机理的推断. 一般连通孔孔隙较大时才会在其表面形成 SiC 层, 裂纹太小, 液相无法渗入的孔内无 SiC 形成. SiC 的膨胀系数与树脂裂解碳相差较大, 致使表面形成明显的裂纹.

Favre 等人<sup>[16]</sup>的研究均显示, Si(l) 和 C(s) 的反应可分为两个阶段, 第一阶段是两者迅速反应形成 SiC(s), 第二个阶段受 Si(l)

通过 SiC 层的扩散速率控制. Ar 气氛下,  $1500^\circ\text{C}$ 、5min 就可生成  $4\mu\text{m}$  左右的 SiC 层; 而  $1600^\circ\text{C}$ 、24h 生成的 SiC 层厚与  $1600^\circ\text{C}$ 、0.5h 的情况相似, 仅有  $10\mu\text{m}$  左右. 从图 2 可以看出, SiC 的层厚远大于  $10\mu\text{m}$ . 因此, 除了  $Si_3N_4$  分解形成的 Si(l) 和 C 之间的反应外, 应该还有气相参与的反应存在.

前面提到了 C 与  $SiO_2$  生成 SiC 反应过程中有 CO(g) 生成; 另外, 因为体系中还存在杂质氧, 在富碳的环境中可形成 CO(g), 研究表明<sup>[16]</sup>, 体系中只要存在极少量的氧, 就可引起下列一系列反应:  $2Si(l) + CO(g) \rightarrow SiC(s) + SiO(g)$ ;  $Si(l) + CO(g) \rightarrow C(s) + SiO(g)$ ;  $2C(s) + SiO(g) \rightarrow SiC(s) + CO(g)$ ;  $2Si_3N_4 + 3CO(g) \rightarrow 3SiC(s) + 3SiO(g) + 4N_2(g)$ . 杂质氧在反应中起到一种媒介的作用, 不断地将 C(s) 转变为 CO(g), 进一步将 C 传递下去, 由于此反应系统中 Si(l) 是大量的, 因此, Si(l) 与 CO(g) 的气-液反应也是形成 SiC 的重要因素之一.

同时, 在高温条件下, 硅的蒸汽压较大, Si(g), SiO(g) 成为参与反应生成 SiC 的另一原因, 这类气相参与的反应在  $1780^\circ\text{C}$  时不能忽视, 它是造成 SiC 层随反应时间的延长持续增厚的主要原因.

### 3.3 温度和保温时间对生成 SiC 的影响

图 3 展示了不同温度对试样表面 SiC 层生成的影响. 由图可知温度的影响非常显著. 直接影响到 SiC 层是否生成, 生成的形态和厚度.  $1300^\circ\text{C}$  以下反应基本不发生. 随温度升高, 化学反应逐渐转变为自发, 化学反应速度也迅速增大. SiC 层开始生成时在同一平面上连续但不均匀, 一般认为这是由溶解-析出机制决定的<sup>[17]</sup>. 碳在硅溶液中溶解形成过饱和溶液, 然后 SiC 晶粒从此过饱和溶液中析出. 碳的形貌对晶粒的生长方向有很大的影响. 碳在硅溶液中溶解是一个放热反应, 溶解热为  $-247\text{kJ/mol}$ ; SiC 从溶液中析出也应是一个放热反应, 因为碳和液态硅反应的热效应为  $-115\text{kJ/mol}$ <sup>[18]</sup>. 这些放出的热使体系局部温度升高, 进一步促进了  $Si_3N_4$  的分解, SiC 的异相成核和生长, 逐渐形成了连续的 SiC 层. 显微结构照片显示温度在  $1500^\circ\text{C}$  以上得到的 SiC 层已较为均匀. 温度升高加剧了  $Si_3N_4$  的分解和气相的扩散, 同样保温时间  $1780^\circ\text{C}$  的 SiC 层厚明显高于  $1500^\circ\text{C}$  的情况.

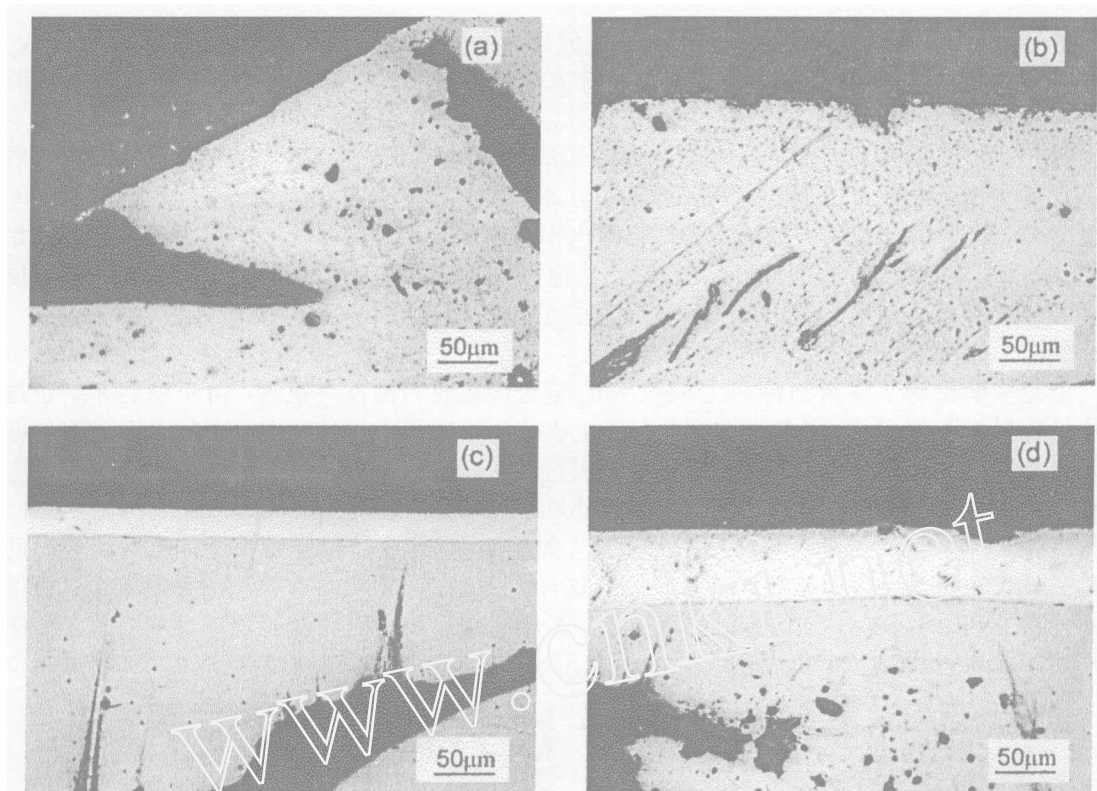


图 3 在 (a) 1300, (b) 1400, (c) 1500, (d) 1780°C 氩气氛下保温 2h 试样表面 SiC 层的生成情况  
Fig. 3 SiC outgrowth on the surfaces of samples soaked at (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C, (d) 1780°C for 2h under Ar atmosphere

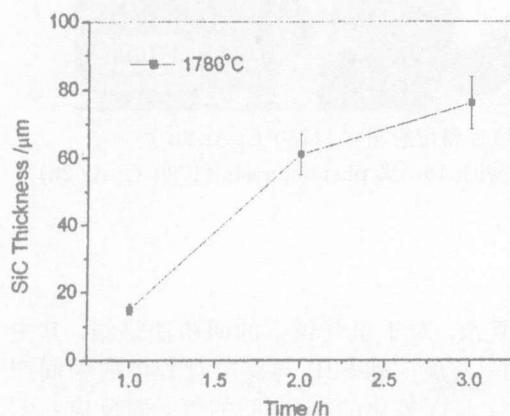


图 4 Ar 气氛下 1780°C 保温不同时间试样表面 SiC 层厚的变化  
Fig. 4 Thickness of SiC outgrowths on the surfaces of samples soaked at 1780° for different times under Ar atmosphere

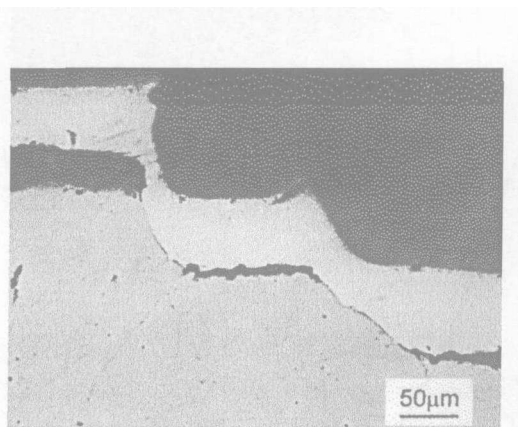


图 5 树脂裂解碳表面平整程度对 SiC 层的厚度的影响  
Fig. 5 Effect of the surface roughness of pyrolytic carbon on thickness of SiC outgrowths

图 4 表明了氩气氛下保温不同时间试样表面 SiC 层的厚度变化情况. 由 XRD 谱图可

知, 在  $1500^{\circ}\text{C}$  时形成的  $\text{SiC}$  层中含有很少量的硅, 而在  $1780^{\circ}\text{C}$  时已经检测不出硅的存在, 因此, 对  $1780^{\circ}\text{C}$  不同时间处理的样品用统计方法近似得出  $\text{SiC}$  的层厚. 由图可见, 保温时间的延长  $\text{SiC}$  层的生长厚度也随之增大.

另外, 树脂裂解碳表面平整度对层厚的影响也较大. 图 5 为  $1780^{\circ}\text{C}$ , Ar 气氛保温 2h 所得试样的情况. 由此可以看到, 若表面不平,  $\text{SiC}$  层的厚度会有很大的差别. 平台部分  $\text{SiC}$  的层厚相近, 台阶部位随坡度的缓急, 层厚也作相应变化. 坡陡部位液相难于滞留, 是起始阶段由  $\text{Si(l)}$  与  $\text{C}$  生成的  $\text{SiC}$  层厚度较薄. 从而佐证了固-液反应的存在. 表层形成  $\text{SiC}$  层后晶粒择优生长, 使平台部分加厚, 而坡度部分生长缓慢.

### 3.4 TEM 分析

上述实验是为了探讨制备多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料的反应机理. 由于在实际制备过程中, 酚醛树脂和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉是均匀混合的, 生成  $\text{SiC}$  的过程不容易观察, 因此采用了这种方法. 在对实际  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料在研究过程中, 我们同样发现了表明存在液-固反应的证据. 在 TEM 照片中, 不但可以看到大小在  $50\sim 300\text{nm}$  左右、分布在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  棒状晶之间的  $\text{SiC}$  颗粒, 也发现了棒状晶内存在的晶粒, 如图 6(a). 这些晶粒开始很小, 随着反应时间的延长逐渐长大. 而含树脂裂解碳量较高的试样中,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  棒状晶有明显的分解迹象, 长度变短, 除了  $\text{SiC}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  典型的衍射花样外, 部分柱状晶的衍射花样呈现玻璃相特征, 如图 6(b) 所示. 这也从另一个角度表明了生成多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  复合陶瓷材料反应的机理.

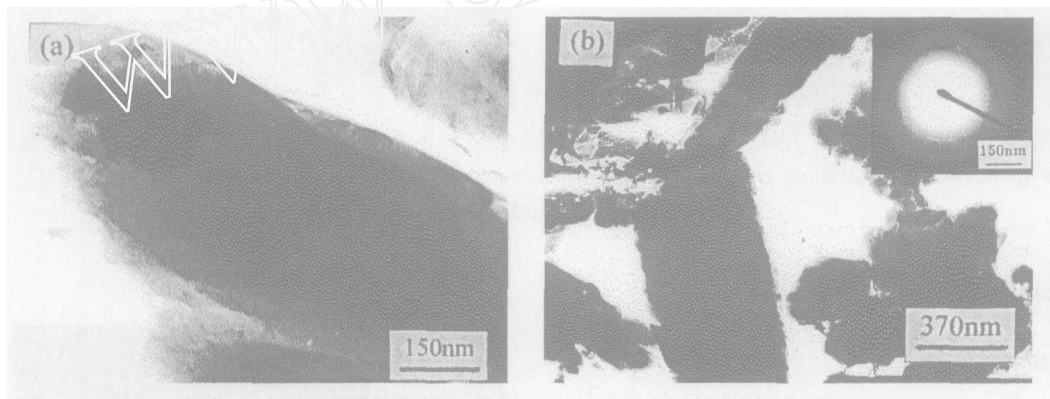


图 6 添加 15wt% 酚醛树脂的试样的 TEM 照片和衍射花样 ( $1780^{\circ}\text{C}$ ; Ar 2h)

Fig. 6 TEM photos and diffraction patterns of samples with 15wt% phenolic resin ( $1780^{\circ}\text{C}$ ; Ar 2h)

## 4 结论

1. 树脂裂解碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应生成  $\text{SiC}$  机理较为复杂, 对于氩气氛下的两步法烧结, 其主要机理为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  分解生成  $\text{Si(l)}$  与  $\text{C}$  进一步发生的固-液反应和  $\text{Si(l)}$  与反应过程中的中间产物  $\text{CO(g)}$  之间发生的气-液反应. 还包括  $\text{C}$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面氧化的  $\text{SiO}_2$  间的气-固反应;  $\text{C}$  与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  间直接进行的固-固反应由  $\text{SiO(g)}$ 、 $\text{Si(g)}$  参与的气-固反应.

2. 树脂裂解碳与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  从  $1400^{\circ}\text{C}$  左右起开始发生反应形成  $\text{SiC}$ . 形成初期连续但不均匀, 温度升高可促进  $\text{SiC}$  的生成, 改善  $\text{SiC}$  层的均匀性, 树脂裂解碳本身表面平整程度对  $\text{SiC}$  层的厚度有很大的影响. 部分连通的内部孔壁上也生成  $\text{SiC}$  层. 温度升高有利于  $\text{SiC}$  层的生长; 保温时间的延长对  $\text{SiC}$  层的生长厚度影响较大.

## 参考文献

- [1] Ishizaki K, Komarneni S, *et al.* *Porous Materials*, London: Kluwer Academic Publisher, 1998. 181-198.
- [2] Niihara K. *J Ceram Soc Jpn*, 1991, **99** (10): 974-972.
- [3] Zhao J, Sterns L C, Harmer M P, *et al.* *J Am Ceram Soc*, 1993, **76** (2): 503-510.
- [4] Hirano T, Niihara K. *Mater. Lett*, 1995, **22** (4-6): 249-254.
- [5] Yang J F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (7): 1639-1641.
- [6] Yang J F, Zhang G J, Kondo N, *et al.* *Acta Materialia*, 2002, **50** (19): 4831-4840.
- [7] 张 雯, 王红洁, 金志浩, 等 (ZHANG Wen, *et al.*). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (4): 743-748.
- [8] Tzeng S S, Chr Y G. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **73** (2-3): 162-169.
- [9] Cheng H M, Endo H, Okabe T, *et al.* *Porous Mater*, 1999, **6** (3): 233-237.
- [10] 叶大伦, 胡建华. *实用无机物热力学数据手册*, 第二版. 北京: 冶金工业出版社, 2002. 6-25.
- [11] 李 虹, 黄莉萍, 蒋 薪 (LI Hong, *et al.*). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (2): 35-42.
- [12] Hincke W, Brantly L R. *J Am Chem Soc*, 1930, **52** (1): 48-52.
- [13] Batha H D, Whitney E D. *J Am Ceram Soc*, 1993, **56** (9): 365-369.
- [14] Whalen T J, Anderson A T. *J Am Ceram Soc*, 1975, **58** (3): 396-403.
- [15] Greil P, Lifka T, Kaindl A. *J Eur Ceram Soc*, 1998, **18** (14): 1961-1973.
- [16] Favre A, Fuzellier H, Suptil J. *Ceramics International*, 2003, **29** (3): 235-243.
- [17] Scace R I, Slack G A. *J. Chem. Phys*, 1959, **30** (6): 1551-1555.
- [18] Hattmann S, Kunze T, Muller J. *Thin Solid Films*, 1998, **328** (1-2): 175-179.

## Reaction Mechanism of Preparing Porous Silicon Nitride/Silicon Carbide Composite Ceramics

ZHANG Wen, WANG Hong-Jie, JIN Zhi-Hao, BAI Yu

(State Key Lab for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The reaction mechanism of preparing porous silicon nitride/silicon carbide ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ ) composite ceramics was investigated by using solidified phenolic resin as carbon source. Argon was used as protective atmosphere. The polymer can pyrolyze to provide free carbon, and farther react with  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder coated at different temperatures ranged from  $1300^\circ\text{C}$  to  $1780^\circ\text{C}$ . XRD, TEM, the microstructure of the samples, the thermodynamics and kinetics analysis show that the reaction mechanism mainly associates with liquid-solid reaction between C and Si(l) decomposed from  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , and liquid-gas reaction between Si(l) and CO(g) which is the intermediate product during the reactions. Other reaction types involved are solid-solid reaction between C and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , gas-solid reaction between C and  $\text{SiO}_2$  coated on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder, and gas-solid reaction between C and SiO(g) or Si(g). The reactions between pyrolyzed carbon and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  begin at  $1400^\circ\text{C}$ , and form SiC layer. Keeping in higher temperatures can improve the formation of SiC layer and the prolongation of soaking time can increase the thickness of SiC layer significantly.

**Key words** mechanism; porous ceramics; silicon nitride; silicon carbide