

前驱体转化低铝含量非晶 Si-Al-C-N 的 高温析晶行为*

李松^{1,2} 张跃¹

1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院 空天材料与服役教育部重点实验室 北京 100191
2. 北京玻璃钢院复合材料有限公司 特种纤维复合材料国家重点实验室 北京 102101

摘要 将不同铝含量的聚铝硅氮烷前驱体在氮气保护下 1200 °C 裂解, 再在 1400–1800 °C 高温处理, 制备出非晶 Si-Al-C-N。采用红外光谱、X 射线衍射、拉曼光谱和透射电子显微镜分别表征前驱体的结构、Si-Al-C-N 的析晶特性、自由碳的微观结构, 研究了铝含量、析晶温度和保温时间对非晶 Si-Al-C-N 析晶性能的影响。结果表明: 具有不同铝含量的非晶 Si-Al-C-N 在 1400 °C 处理后仍为非晶状态, 但发生组份偏析形成自由碳; 在 1500 °C 出现纳米级 β -Si₃N₄ 和 α -Si₃N₄ 晶体; 在 1600 °C α -Si₃N₄ 转变为 β -Si₃N₄, 并析出微量 α -SiC 和 2H-SiC/AlN 固溶体型晶核; 在 1700 °C 除 β -Si₃N₄ 外, 还析出大量 2H-SiC/AlN 固溶体和部分 α/β -SiC 晶体, 铝含量最低的 Si-Al-C-N 陶瓷中的 β -Si₃N₄ 消失; 在 1800 °C, 只含有 β -SiC 和 2H-SiC/AlN 固溶体晶体, 但是发生了相分离并分别形成富 AlN 和富 SiC 固溶体区。铝含量的增加有利于晶体析出和晶体数量的增加。非晶 SiAlCN 在 1500 °C 开始析出纳米晶, 在 1800 °C 处理后析出的晶体仍为纳米晶。高共价键非晶 SiAlCN 的高温析晶过程, 是一个主要由热力学控制的过程。

关键词 无机非金属材料, 高温析晶行为, 前驱体转化, 非晶, SiAlCN

分类号 TQ174

文章编号 1005-3093(2011)03-0237-06

High-temperature Crystallization Behaviors of Amorphous Si-Al-C-N with Low Aluminum Content

LI Song^{1,2} ZHANG Yue^{1**}

1. Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191

2. State Key Laboratory of Advanced Fibre Composites, Beijing Composite Materials Co., Ltd., Beijing 102101

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.51072010, Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education from Chinese Ministry of Education No. 20091102110002, The Cheung Kong Scholars and Innovative Research Team Program in University from Chinese Ministry of Education No.IRT0805.

Manuscript received February 15, 2011; in revised form May 12, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)82316976, E-mail:zhangy@buaa.edu.cn

ABSTRACT Amorphous Si-Al-C-N ceramics with varied aluminum contents, which were derived from polyaluminasilazanes at 1200 °C, were heat-treated at 1400–1800 °C. The structures of precursors and the crystallization behaviors, free-carbon and microstructure of Si-Al-C-N were characterized by Infra-red spectrometry, X-ray diffraction, Raman spectra and transmission electron microscopy. The effects of aluminum contents, crystallization temperatures and times on crystallization properties of amorphous Si-Al-C-N were investigated. The results show that amorphous Si-Al-C-N ceramics are amorphous at 1400 °C, but include free-carbon. Nano-scale β -Si₃N₄ and α -Si₃N₄ nuclei are precipitated at 1500 °C. The α -Si₃N₄ nucleus transforms into β -Si₃N₄ after treated at 1600 °C, at the same time, a minute quantity of α -SiC and 2H-SiC/AlN solid solution nuclei precipitated. At 1700 °C a large number of 2H-SiC/AlN solid solution crystals and a few α/β -SiC crystals precipitated besides β -Si₃N₄, and the β -Si₃N₄ phase in the Si-Al-C-N ceramic with lowest aluminum content disappears. At 1800 °C only β -SiC

* 国家自然科学基金 51072010, 教育部高校博士点专项科研基金 20091102110002, 长江学者和创新团队发展计划 IRT0805 资助项目。2011 年 2 月 15 日收到初稿; 2011 年 5 月 12 日收到修改稿。

本文联系人: 张 跃, 教授

and 2H-SiC/AlN solid solution crystal are observed. But phase separation takes place at this temperature, leading to the formation of AlN-rich and SiC-rich solid solution region, respectively. With increasing aluminum content, crystallization ability of amorphous Si-Al-C-N ceramics and quantities of grain increase. Nano-scale crystals precipitate from the amorphous Si-Al-C-N at 1500 °C, but even until 1800 °C the precipitated crystals are still nano-scale crystals. The high-temperature crystallization process of amorphous Si-Al-C-N with high covalence is a process controlled by thermodynamics.

KEY WORDS inorganic nonmetallic materials, high-temperature crystallization behavior, precursor-derived, amorphous, SiAlCN

前驱体裂解制备工艺具有良好的工艺性和设计性,易于成型异型构件和制备纤维增强陶瓷基复合材料,且制备温度较低,并可获得成分均匀、纯度较高的陶瓷基体,还可用于制备陶瓷纤维和涂层^[1-5]。用前驱体裂解工艺制备的硅基陶瓷材料一般在高温有氧环境下服役,所以其热稳定性和抗氧化性十分重要。而用前驱体转化法制备的 Si-Al-C-N 陶瓷具有良好的抗高温析晶、抗高温氧化和耐高温环境腐蚀等特性,可能成为在高温有氧环境下长时间服役的候选材料而受到重视^[6-9]。

Paciorek 等^[10]合成的 $\text{Al}_4\text{H}_7\text{N}_7\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$ 在氮气保护下 1000 °C 就开始析出 SiC 和 Si_3N_4 纳米晶体,而到 1600 °C 处理时则形成大量 AlN 和 Si_3N_4 晶体。Verdecia 等^[11]将六甲基环三硅氮烷与三乙基铝反应制备不同硅铝比的聚铝硅氮烷 (PASZ),其中 Si/Al=1 的 PASZ 于氮气保护中在 1200 °C 时裂解可明显析晶;而 Si/Al=3 的 PASZ 在氮气保护中要在 1400 °C 条件下裂解才可明显析晶。Nakashima 等^[12]按 Si/Al=1 的比例混合环型 $[\text{MeSi}(\text{H})\text{NH}]_n$ 和笼型 $(\text{HAINPr})_m$ 合成出白色固体,在氩气下 1350 °C 时裂解析出 2H 纤锌矿型固溶体和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 型化合物,到 1600 °C 时出现 $\beta\text{-SiC}$ (晶粒尺寸 20-30 nm);而在 800 °C 氩气中裂解后再在 1350 °C 氮气保护下裂解析出 AlN 和 $\beta\text{-Sialon}$ (晶粒尺寸 60-150 nm)。Toyoda 等^[13]将全氢聚硅氮烷和三甲胺配铝烷混合,在室温下搅拌 4 h 合成出无碳 PASZ;在 1500 °C 氮气中处理高铝含量的 PASZ(Si/Al=1),析出 2H-AlN 晶体;

而低铝含量的 PASZ(Si/Al=5) 则主要析出 Si_3N_4 和部分 2H-AlN。以上结果表明,聚铝硅氮烷 (PASZ) 的结构、硅铝比、析晶温度和裂解气氛影响析出的晶体种类和数量。由高铝含量的 PASZ 裂解所制备的非晶 Si-Al-C-N 在 1000 °C 就可析晶,从而破坏了非晶网络,降低了其抗氧化性。而低铝含量的 PASZ 的析晶温度相对更高,另外,低铝含量的 Si-Al-C-N 陶瓷 (Si/Al(摩尔比)=25/3) 还具有良好的抗氧化性,在 1400 °C 常压氧化 200 h 后氧化层厚度仅为 1 μm ^[9]。可是,低铝含量 (Si/Al \leq 5) 且具有网状结构的 PASZ 的高温析晶特性及其影响因素尚不清楚,因此本文使用氢化铝改性网状聚硅氮烷制备三种不同低铝含量的网状 PASZ,低温裂解后在 1400-1800 °C 下处理不同时间,研究铝含量、热处理温度和保温时间对析晶行为的影响。

1 实验方法

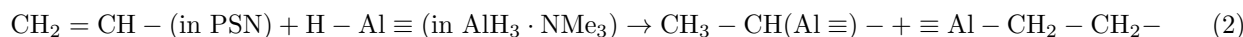
固态聚铝硅氮烷 (PASZ) 是在氮气保护下使用三甲胺配铝烷 ($\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$) 和 1.6 mol/L 的甲苯溶液与液态网状聚硅氮烷 PSN 在一定温度下反应合成,合成配比列于表 1。式 (1) 和 (2) 为合成过程反应机理,合成时主要进行脱氢耦合和铝氢化加成反应^[12-14],减压蒸馏除去溶剂后得到固态前驱体 PASZ。使用 IR 表征聚硅氮烷 (PSN) 和聚铝硅氮烷 (PASZ)。

将前驱体 PASZ 研磨成粉,再在 216 MPa 的压力下压制成直径为 15 mm 的圆片,放入温度为 200 °C 氮气保护管式炉中随炉热解 1 h 固化交联,到

表 1 不同铝含量的聚铝硅氮烷合成配比

Table 1 Synthesis ratios prepared for polyaluminasilazanes with different aluminum contents

Sample	Polysilazane		$\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$		PASZ	
	/g	/mmol	/mL	/mmol	Mass/g	Si/Al
S1	15.0	200.0	25.0	40.0	15.9	5/1
S2	15.0	200.0	17.9	28.6	15.7	7/1
S3	15.0	200.0	13.9	22.2	15.5	9/1



420 °C 保温 1 h 自由基进一步交联成键、再到 1200 °C 保温 2 h 无机化完成, 然后冷却至室温, 可得非晶 Si-Al-C-N 固体。升降温速率均为 5 °C/min, 氮气流量为 80 mL/min。然后采用相同的升温速率和氮气流量, 将非晶 Si-Al-C-N 圆片随炉升温到特定温度 (1400 °C、1500 °C、1600 °C、1700 °C、1800 °C) 处理不同时间, 而后随炉冷却至室温。

用 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪对先驱体裂解产物进行物相分析, $\text{CuK}\alpha$, 管电压电流为 40 mA, 扫描角度为 20°–80°, 根据 XRD 图谱峰强估算晶体之间的相对含量。使用 Scherrer 方程^[15] $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ 垂直于 (hkl) 面方向的晶粒尺寸 D_{hkl} , 其中 β 为衍射峰的半高宽, K 为常数 0.89, λ 为 Cu 靶 $K\alpha$ 射线的波长, θ 为 Bragg 衍射角。用 Cam Scan 3400 型扫描电子显微镜和 JEM-2100F 型透射电子显微镜观测样品的微观结构。使用激发波长为 632.81 nm 的 HR800UV 共焦显微拉曼光谱仪 (Raman) 分析析晶产物中的游离碳。

2 结果与讨论

2.1 聚铝硅氮烷的结构

图 1 中 N—H 键 (3340 cm^{-1}) 和 Si—NH—Si 键 (1170 cm^{-1})、C—H(Vi) 键 (3050 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1}) 与 C=C 键 (160 cm^{-1}) 的强度明显减小, 以及 Al—N 键 (1450 cm^{-1}) 的出现, 都说明反应 (1) 和 (2) 的发生, 表明已成功地将 Al 原子引入到 PSN 的 N 和 C 原子上。这些变化随着铝引入量的增加而明显加强; 在三种 PASZ 中铝含量最高的 S1 的 Al—N 峰最强, 说明分子量最大的 S1 结构也最复杂。

2.2 铝含量对析晶行为的影响

将聚铝硅氮烷 S1、S2 和 S3 于气氛保护下在 1200 °C 裂解制得非晶 Si-Al-C-N, 再进行高温析晶处理。图 2 是 S1、S2 和 S3 经 1500 °C 热处理 2 h 后产物的 XRD 图谱。从图 2 可见, 只有少量的 Si_3N_4 晶体析出, 主要是 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和少部分的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶体。其中铝含量最高的 S1 的晶体峰强度最大, 其它产物的衍射峰强度随铝含量的减少而降低, 说明产物中晶体数量随铝含量的减少而降低, 可见铝的引入利于晶体的析出。但是, S1、S2 和 S3 析出的晶体尺寸都约为 5–6 nm, 其原因可能是在 1500 °C 处理时只形成了少量的晶核, 所以三者的晶粒尺寸没有差异。

铝含量越高越利于晶体的析出, 因为初始的硅氮烷为液态的低分子量聚合物, 经铝烷改性后形成不可溶的固态 PASZ。根据反应式 (1) 和 (2), 可知形成了结构更复杂的聚合物, 铝含量越高则其聚合度越高、分子量越大。析晶过程是一个原子迁移重排的过程,

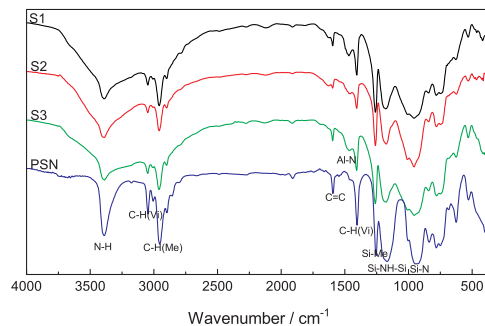


图 1 PSN、S1、S2 和 S3 的 IR 图谱

Fig.1 IR spectra of PSN, S1, S2 and S3

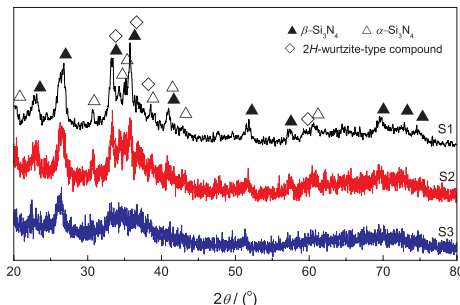


图 2 S1、S2 和 S3 经 1500 °C 处理 2 h 后产物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the residues of S1, S2 and S3 treated at 1500 °C for 2 h

而对于初始聚合度最高的 S1, 一个分子内就已经具有足够析晶所需的原子, 且与分子外的原子相比析晶迁移路程短, 迁移时所需激活能低。这些都有利于晶体的析出, 由此 S1 的晶体数量最多、衍射峰最强。当然, 铝含量越高析出的 AlN 晶体也越多, 而且高温相分离的倾向也越大。

2.3 晶化温度对析晶的影响

图 3 是 S1、S2 和 S3 经 1400–1800 °C 处理 2 h 后产物的 XRD 图谱。从图 3 可知, 在 1400 °C 析晶处理的产物仍保持非晶状态。图 4 是 S1 在 800 °C 裂解和 1400 °C 析晶产物的 Raman 光谱。图 4 表明, 到 800 °C 无机化已经基本完成, 其 Raman 光谱并没有峰; 而在 1400 °C 处理的 Raman 谱图中出现了分别对应石墨的 D 波段 (1325 cm^{-1}) 和 G 波段 (1598 cm^{-1}) 的谱峰^[16,17], 但在 XRD 谱图中却没有石墨峰的体现, 表明此时的自由碳是非晶的无定型碳。以上结果说明, 在 1400 °C 处理后已经形成了自由碳富集区, 但是宏观表现仍是非晶状态。

处理温度升高到 1500 °C, 开始析出少量的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶核 (5–6 nm)。而到 1600 °C, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶核长大。晶界迁移率与 $\exp(-\frac{Q}{RT})$

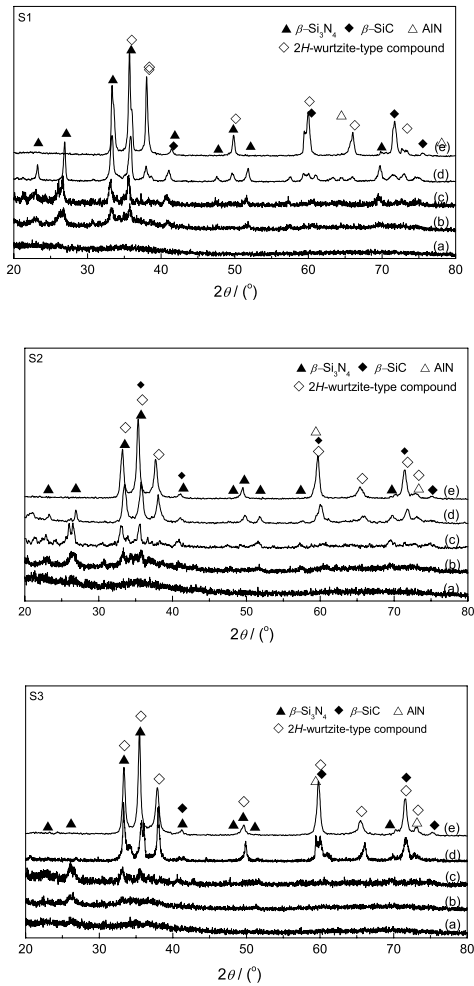


图3 S1, S2 和 S3 在 1400–1800 °C 热处理 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of S1, S2 and S3 heat-treated at 1400 °C (a), 1500 °C (b), 1600 °C (c), 1700 °C (d), 1800 °C (e) for 2 h

(Q 为激活能, R 为气体常数, T 为绝对稳定) 成正比, 由此处理温度越高晶粒尺寸越大。

根据 S1、S2 和 S3 的衍射强度可以计算出 β - Si_3N_4 晶粒尺寸分别为 16.3 nm、13.6 nm 和 11.7 nm, 此时仍然是铝含量最高的 S1 的衍射峰强度

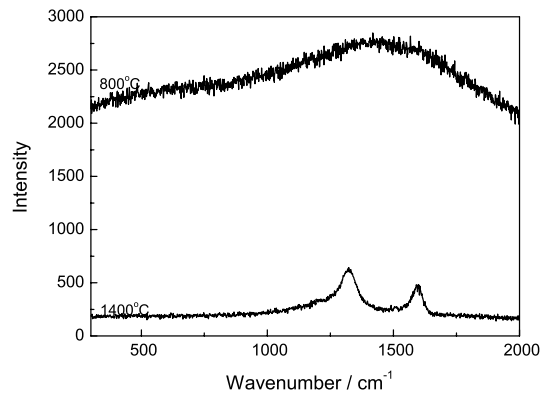
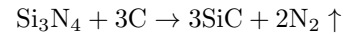


图4 S1 在 800 °C 和 1400 °C 处理后的 Raman 光谱
Fig.4 Raman spectra of S1 pyrolyzed at 800 °C and heat-treated at 1400 °C

最强, 还出现了很少量的 α - SiC 和 $2H$ - AlN/SiC 固体晶粒。 α - Si_3N_4 晶体的消失, 可能是由于 α - Si_3N_4 相变成 β - Si_3N_4 或与自由碳反应生成 SiC 晶体; α - SiC 晶体的出现, 可能非晶区域析出或 Si_3N_4 晶体与自由碳反应析出 SiC 晶体所致^[18,19], 即



而处理温度升高到了 1700 °C, S1、S2 和 S3 的谱峰有明显的区别, 从 S1 到 S2 的 β - Si_3N_4 晶体的含量明显减少, 但是 β - Si_3N_4 晶体尺寸却逐渐升高, 分别为 26.5 nm、27.1 nm。可见此时 S1 析出大量却相对细小的 β - Si_3N_4 晶体, 而 S2 却只有少量较大的 β - Si_3N_4 晶体。这可能是 S1 析晶相对容易所致。而 S3 的 β - Si_3N_4 晶体消失, 可能是由于 S3 中析出的 Si_3N_4 晶体原本就少, 且又全部与自由碳反应。除了 Si_3N_4 晶体外还含有 α/β - SiC 和 $2H$ -纤锌矿型晶体, 根据 1700 °C 的 XRD 峰强计算各晶体的相对含量(表 2), S1 到 S3 的 $2H$ -纤锌矿型晶体尺寸分别为 15.2 nm、16.4 nm 和 18.5 nm。此时, 晶粒尺寸却随前驱体中铝含量的增加而减小, 可能是因为铝的引入促进晶体的析出, 大量晶体的析出反而抑制了晶体的

表 2 S1, S2 和 S3 经 1700 °C 和 1800 °C 处理后晶体的相对含量

Table 2 Relative contents of crystalline phases of S1, S2 and S3 treated at 1700 °C and 1800 °C

Sample	S1	S2	S3	
1700 °C	β - Si_3N_4	38.8%	23.8%	0.0%
	$2H$ - SiC/AlN	56.8%	64.8%	86.2%
	α/β - SiC	4.4%	11.4%	13.7%
1800 °C	$2H$ - AlN	75.9%	69.1%	52.0%
	$2H$ - SiC	24.1%	30.9%	48.0%

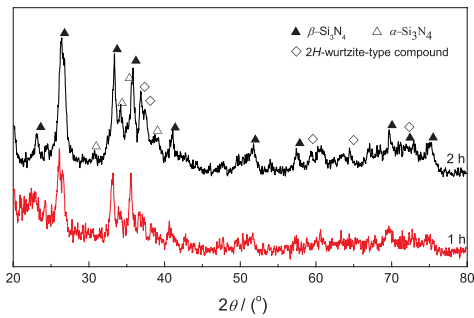


图 5 S3 经 1600 °C 保温 1 h 和 2 h 的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of S3 heat-treated at 1600 °C for 1 h and 2 h

生长。因此, 铝含量最低的 S3 的晶粒尺寸最大、晶体含量最少。这也说明到 1700 °C 时析晶基本结束, 非晶区消失。

在 1800 °C 处理的析晶产物则只含有大量 2H-纤锌矿型的 SiC/AlN 固溶体和少量的 β -SiC 晶体, 可能是由于氮化硅与游离碳的反应导致 β -Si₃N₄ 消失, 晶体相对含量列于表 2。而经过在 1700 °C 处理析出的大量而相对细小的 2H-纤锌矿型 SiC/AlN 固溶体晶粒进一步长大, 尤其是 S1 的晶粒尺寸长大到 32.1 nm, 其余依次是 21.2 nm 和 20.8 nm, 而 β -SiC 晶体的晶粒尺寸则依次为 29.8 nm、24.8 nm 和 21.3 nm。晶界迁移率随着温度的升高而加快, 所以晶粒尺寸随着温度的升高而变大。另外, 从 XRD 光谱中可知, 在 60° 出现的分峰是 2H-SiC 和 2H-AlN 相分离所致, 说明此时形成了富 AlN 固溶体区和富 SiC 固溶体区 [20,21]。总之, 晶化温度对析晶行为有决定性影响, 可见该析晶过程是一个热力学控制的过程。

2.4 晶化时间对析晶的影响

图 5 表明, S3 在 1600 °C 保温 1 h 和 2 h 后晶体种类没有变化, 保温时间越长衍射峰强度越强, 晶体数量越多; 保温 1 h 后的产物晶粒尺寸为 9.3 nm 而保温 2 h 产物的晶粒尺寸长大为 11.7 nm。与保温时间相比, 晶化温度对析晶的影响更明显, 因为析晶有序化就要破坏原有的高共价键非晶网络结构, 需要很高的能量; 这也说明, 用先驱体转化制备的陶瓷的高温析晶过程主要由热力学控制。

2.5 微观结构

图 6 中的暗色区域为晶体区而亮色区域为非晶区, 可清晰分辨出 Si₃N₄ 晶体、非晶相和晶界。还可以量出 β -Si₃N₄ 晶粒尺寸分别为 18.2 nm、13.6 nm 和 11.1 nm, 与根据 XRD 计算出的晶粒尺寸基本一致。

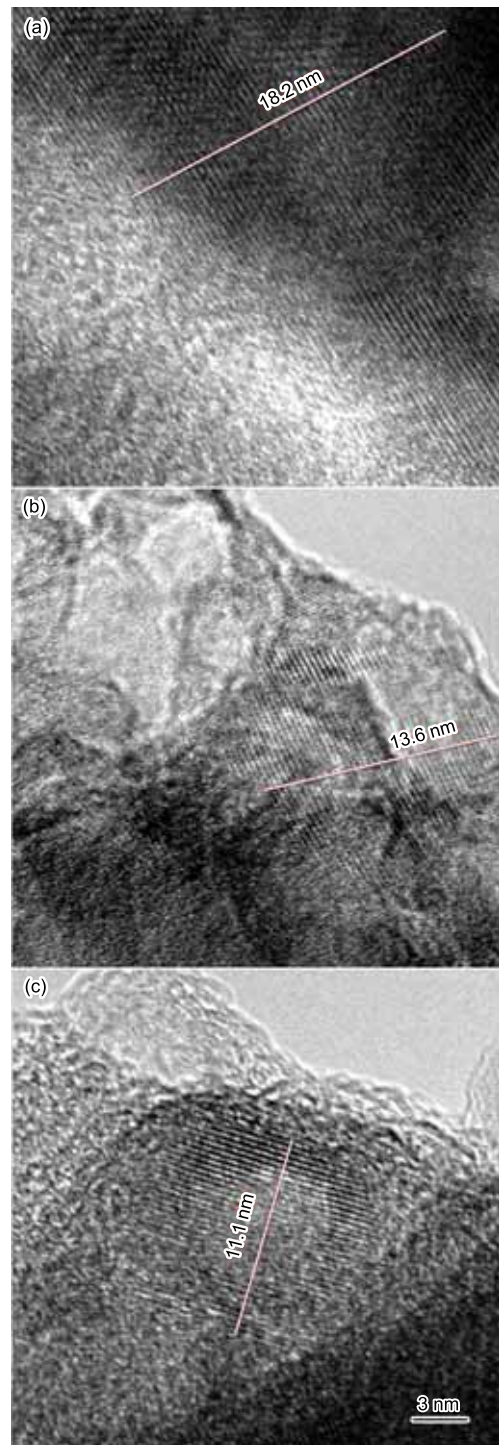


图 6 S1、S2 和 S3 在 1600 °C 析晶后的 TEM 图像
Fig.6 TEM images of S1 (a), S2 (b) and S3 (c) heat-treated at 1600 °C

3 结 论

将先驱体 PASZ1400 °C 处理后, 宏观表现仍是非晶状态, 但是却发生组份偏析形成自由碳; 处理温度升高到 1500 °C 开始析出很少量的纳米 β -Si₃N₄ 和 α -Si₃N₄ 晶核 (5-6 nm)。

在 1600 °C 处理时, α -Si₃N₄ 转变为 β -Si₃N₄, 且 S1、S2 和 S3 的 β -Si₃N₄ 晶粒尺寸分别为 16.3 nm、

13.6 nm 和 11.7 nm, 仍含有很少量的 α -SiC 和 2H-SiC/AlN 固溶体型晶粒。在 1700 °C 处理后, 除析出 β -Si₃N₄ 晶体外, 还析出大量 2H-SiC/AlN 固溶体晶体和少量的 α/β -SiC, 析晶过程基本结束, 从 S1 到 S2 的 β -Si₃N₄ 晶体的含量明显减少, 晶体尺寸 26–27 nm, 而 S3 的 β -Si₃N₄ 晶体消失, S1 到 S3 的 2H-纤锌矿型晶体尺寸分别为 15.2 nm、16.4nm 和 18.5 nm。在 1800 °C 处理的析晶产物只含有大量 2H-纤锌矿型的 SiC/AlN 固溶体和少量的 β -SiC 晶体, 但是有相分离现象发生, 分别出现富 AlN 和富 SiC 固溶体区。

铝含量的增加有利于晶体的析出, 铝含量越高析出的 AlN 晶体也越多, 且高温析晶后的相分离倾向越大。延长保温时间只利于晶体数量和晶体尺寸的增加, 析晶温度对析晶行为的影响更明显。即使将处理温度升高到 1800 °C, 晶粒尺寸仍为纳米级。高共价键非晶 SiAlCN 的高温析晶过程, 要由热力学控制。

参 考 文 献

- P.Greil, M.Seibold, Modelling of dimensional changes during polymer-ceramic conversion for bulk component fabrication, *Journal of Materials Science*, **27**(9), 1053(1992)
- Peter Greil, Near net shape manufacturing of polymer derived ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **18**(13), 1905(1998)
- G.Ziegler, H.J.kleebe, G.Motz, H.Müller, S.Traßl, W.Weibelzahl, Synthesis, microstructure and properties of SiCN ceramics prepared from tailored polymers, *Materials Chemistry and Physics*, **61**(1), 55(1999)
- S.R.Shah, R.Raj, Mechanical properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process, *Acta Materialia*, **50**(16), 4093(2002)
- S.Sarkar, A.Chunder, W.Fei, L.An, L.Zhai, Superhydrophobic mats of polymer-derived ceramic fibers, *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(8), 2751(2008)
- L.An, Y.Wang, L.Bharadwaj, L.Zhang, Y.Fan, D.Jiang, Y.Sohn, V.H.Desai, J.Kapat, L.C.Chow, Silicoaluminum carbonitride with anomalously high resistance to oxidation and hot corrosion, *Advanced Engineering Materials*, **5**(6), 337(2004)
- Y.Wang, L.An, Oxidation of polymer-derived SiAlCN ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **88**(11), 3075(2005)
- Y.Wang, W.Fei, L.An, Oxidation/corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor, *Journal of the American Ceramic Society*, **89**(3), 1079(2006)
- Y.Wang, Y.Fan, L.Zhang, W.Zhang, L.An, Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400 °C, *Scripta Materialia*, **55**(4), 295(2006)
- K.J.L.Paciorek, J.H.Nakahara, L.A.Hoferkamp, C.George, J.L.Flippen-Anderson, R.Gilardi, W.R.Schmidt, Reaction of tris[bis(trimethylsilyl)amino]aluminum with ammonia and pyrolysis studies, *Chemistry of Materials*, **3**(1), 82(1991)
- G.Verdecia, K.L.O'Brien, W.R.Schmidt, T.M.Apple, Aluminum-27 and silicon-29 solid-state nuclear magnetic resonance study of silicon carbide/aluminum nitride systems: effect of silicon/aluminum ratio and pyrolysis temperature, *Chemistry of Materials*, **10**(4), 1003(1998)
- H.Nakashima, S.Koyama, K.Kuroda, Y.Sugahara, Conversion of a precursor derived from cage-type and cyclic molecular building blocks into Al-Si-N-C ceramic composites, *Journal of the American Ceramic Society*, **85**(1), 59(2002)
- R.Toyoda, S.Kitaoka, Y.Sugahara, Modification of perhydropolysilazane with aluminum hydride: preparation of poly(aluminasilazane)s and their conversion into Si-Al-N-C ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, **28**(1), 271(2008)
- F.Berger, M.Weinmann, F.Aldinger, K.Müller, Solid-state NMR studies of the preparation of Si-Al-C-N ceramics from aluminum-modified polysilazanes and polysilylcarbodiimides, *Chemistry of Materials*, **16**(5), 919(2004)
- YANG Nanru, *Test Methods of Inorganic Non-metallic Materials* (Wuhan, Wuhan University of Technology Press, 2003) p.91
(杨南如, 无机非金属材料测试方法 (武汉, 武汉理工大学出版社, 2003) p.91)
- Y.Mori, Y.Sugahara, Pyrolytic conversion of an Al-Si-N-C precursor prepared via hydrosilylation between [Me(H)SiNH]₄ and [HAlN(allyl)]_m[HAlN(ethyl)]_n, *Applied Organometallic Chemistry*, **20**(8), 527(2006)
- A.Müller, P.Gerstel, E.Butcherreit, K.G.Nickel, F.Aldinger, Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**(12), 3409(2004)
- W.R.Schmidt, D.M.Narsavage-Heald, D.M.Jones, P.S.Marchetti, D.Raker, G.E.Maciel, Poly(borosilazane) precursors to ceramics nanocomposites, *Chemistry of Materials*, **11**(6), 1455(1999)
- J.Lücke, J.Hacker, D.Suttor, G.Ziegler, Synthesis and characterization of silazane-based polymers as precursors for ceramic matrix composites, *Applied Organometallic Chemistry*, **11**(2), 181(1997)
- W.Rafaniello, K.Cho, A.V.Virkar, Fabrication and characterization of SiC-AlN alloys, *Journal of Materials Science*, **16**(12), 3479(1981)
- M.Miura, T.Yogo, S.Hirano, Phase separation and toughening of SiC-AlN solid-solution ceramics, *Journal of Materials Science*, **28**(14), 3859(1993)