

氮化硅的氧化机制研究

陈思员 姜贵庆 俞继军 欧东斌

(中国航天空气动力技术研究院,北京 100074)

文 摘 研究了氮化硅的氧化机制以及被动氧化至主动氧化的转捩温度,并结合试验结果做了分析。结果表明氮化硅在高温下极易炸裂,在被动氧化机制下生成氮气和 SiO_2 薄膜,转捩温度和碳化硅材料基本一致。

关键词 抗氧化,氮化硅,转捩温度

Oxidation Mechanism Study of Silicon Nitride

Chen Siyuan Jiang Guiqing Yu Jijun Ou Dongbin

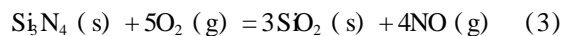
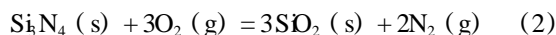
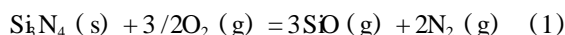
(China Academy of Aerospace Aerodynamics, Beijing 100074)

Abstract The oxidation mechanism and transition temperature of silicon nitride were studied. The results indicate that the silicon nitride burst easily at high temperature, the silicon dioxide film and the nitrogen generate under passive oxidation mechanism. The results also indicate that silicon nitride and silicon carbide have the same transition temperature.

Key words Oxidation mechanism, Silicon nitride, Transition temperature

0 引言

氮化硅具有高温强度高、耐腐蚀、耐磨的优异性能,是有广泛应用前景的高温材料,同时还具有良好的透波性能,是飞行器天线罩(窗)设计中非常具有应用前景的备选材料。和碳化硅材料类似,该材料随着氧分压和温度的不同氧化机制分为主动氧化和被动氧化机制^[1-2]。氮化硅在主动氧化机制下发生的反应主要是(1)式,在被动氧化机制下发生的反应主要是(2)式,部分研究人员在试验中发现被动氧化机制中同时可能有反应(3)式发生^[3]。



氮化硅在被动氧化机制下材料表面形成 SiO_2 薄膜,使其具有良好的抗氧化性能。在主动氧化机制下氮化硅发生烧蚀破坏。

本文应用热力学计算的方法,研究了氮化硅的氧化机制及不同氧分压环境下氮化硅的氧化机制转捩温度,并对氮化硅的部分氧化试验结果进行了分析。

1 氮化硅的被动氧化

1.1 被动氧化机制下的反应式

氮化硅的氧化机制分为两种,主动氧化和被动氧化。主动氧化是指氮化硅和氧气反应生成一氧化硅和氮气,被动氧化机制是进行转捩温度分析的基础,

因此需要对氮化硅的被动氧化机制有较清楚的认识。

通过热力学计算,研究在给定温度和压力时被动氧化机制中反应(3)式所占的比重。由反应(2)式、(3)式得:

$$K_2 = \exp(-G_2^0/RT) = (p_{\text{N}_2}^w)^2 (p_{\text{O}_2}^w)^3 \quad (4)$$

$$K_3 = \exp(-G_3^0/RT) = (p_{\text{NO}}^w)^4 (p_{\text{O}_2}^w)^5 \quad (5)$$

由式(4)、式(5)得:

$$p_{\text{NO}}^w/p_{\text{O}_2}^w = K_2^{-0.5} K_3^{0.25} (p_{\text{O}_2}^w)^{-0.25} \quad (6)$$

图1给出了氧气压力分别为1 Pa和0.1 MPa时不同温度下NO与 N_2 的压力比。

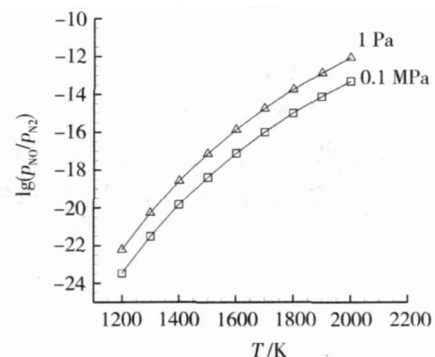


图1 不同温度下NO与 N_2 的压力比

Fig 1 Pressure ratio of NO and N_2 at different temperature

结果表明,NO相对于 N_2 的比值非常小,可以认

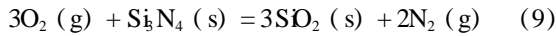
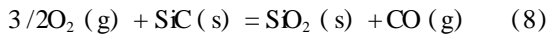
收稿日期:2009-05-26;修回日期:2009-07-21

作者简介:陈思员,1984年出生,硕士,主要从事气动热防护领域的研究工作。E-mail: siyuanbuaa@163.com

为氮化硅被动氧化机制的反应只有反应(2)式。温度升高、界面处氧气分压增大会使得NO的压力增大,即反应(3)式发生的可能性增大。

1.2 被动氧化机制下的动力学特性

硅、碳化硅和氮化硅的被动氧化反应方程分别如下:



以 $y_{\text{氧化}}$ 表示 SiO_2 氧化层厚度, J_{O_2} 表示氧气的消耗速率。则有:

$$d y_{\text{氧化}} / dt = J_{\text{O}_2} M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2} \quad (10)$$

对于式(7)、式(8)、式(9),分别等于1,2/3,1。

以氧气在 SiO_2 薄膜内的扩散为研究对象,对准定态,且具有相同的二组元扩散系数有如下关系式成立:

$$D d^2 C / dy^2 = 0 \quad (11)$$

边界条件如下:

SiO_2 薄膜外表面处:

$$C(0) = C_0 = H p_{\text{O}_2}^w, H \text{ 为 Henry 常数, } H = 8.5 \times 10^{-7}$$

在界面处,即 $y = y_{\text{氧化}}$ 处:

$$-D dc/dy = k_{\text{O}_x} C_{\text{int}} \quad (12)$$

式中, C_{int} 为薄氧化层与基体交界面氧的浓度, k_{O_x} 为化学反应速率。

方程(11)的解为:

$$C(y) = H p_{\text{O}_2}^w [1 - k_{\text{O}_x} y / (D + k_{\text{O}_x} y_{\text{氧化}})] \quad (13)$$

在界面消耗氧的质量流率为

$$J_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}^w H k_{\text{O}_x} D / (D + k_{\text{O}_x} y_{\text{氧化}}) \quad (14)$$

如果反应为扩散控制,则可以认为 $k_{\text{O}_x} \rightarrow \infty$,得到: J_{O_2}

$= p_{\text{O}_2}^w H D / y_{\text{氧化}}$,将该式代入(10)求得得:

$$1/2 \frac{d^2 y_{\text{氧化}}}{dt^2} = \frac{(p_{\text{O}_2}^w H D M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2}) t}{\sqrt{2 (p_{\text{O}_2}^w H D M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2}) t}} \quad (15)$$

$= 1$ 时上式即为文献[4]所推导得到的氧化层厚度方程。

如果反应为界面处的化学动力学控制,则可以认为 $C_{\text{int}} = C_0$, $k_{\text{O}_x} \rightarrow 0$,得到:

$$J_{\text{O}_2} = k_{\text{O}_x} H p_{\text{O}_2}^w \quad (16)$$

$$y_{\text{氧化}} = (k_{\text{O}_x} p_{\text{O}_2}^w H M_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2}) t \quad (17)$$

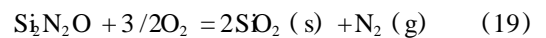
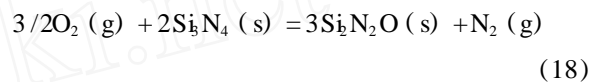
此时氧化层生成方程是线性的。由式(15)、式(17)可知不论硅、碳化硅和氮化硅的被动氧化速率由氧扩散控制还是由界面反应的化学动力学控制,氮化硅的氧化层厚度生成速率都和硅相同,比碳化硅材料的生成速率要大。

硅、碳化硅材料在被动氧化机制下表面有 SiO_2 薄层形成,且 SiO_2 氧化层厚度与时间的平方根成正比,氧化层生成速率受氧气在 SiO_2 薄膜中扩散速率的控制。氮化硅的被动氧化动力学特性比较复杂。若由氧

气在 SiO_2 薄膜中扩散速率控制反应速率,那么氮化硅的氧化层生成速率和硅材料的一致,但试验结果显示氮化硅的氧化速率远低于硅材料。另外,如果氮化硅的被动氧化速率由界面反应的化学反应速率决定,那么氧化层厚度和时间应该成线性关系,但大多数试验结果显示氧化层厚度和时间的开方成正比。

基于以上矛盾, Linus U. J. T. Ogbuji等人^[5]提出针对氮化硅被动氧化机制的“界面反应和扩散反应混合控制”概念。认为在 SiO_2 薄膜和基体之间还有一层亚氧化层 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$,在 $\text{Si}_3\text{N}_4/3\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 界面处形成一些氮或氮的化合物,降低了氧气的扩散速率。实际控制氧化速率的因素包括氧气在氧化层内的扩散和界面的化学反应,这样的理论很好地解释了以上出现的矛盾。

两个界面发生的反应如下:



1.3 氮化硅氧化试验

氮化硅的氧化烧蚀试验在中国航天空气动力技术研究院电弧加热风洞中进行,试验模型外形为平头圆柱,试验条件及结果见表1。

表1 试验模型及状态

Tab 1 Experiment model and condition

模型	试验状态	表面温度 /K	试验时间 /s	模型状态
1	I+	2400	10	烧蚀
2	II	2663	5	断裂
3	III	2750	4	炸裂
4	V		1	迅速炸裂

表1中四个试验状态对应的来流气流总焓、驻点热流和总压在表2中给出。

表2 试验状态参数

Tab 2 Experiment parameters

状态	总焓 /MJ·kg ⁻¹	驻点热流 /MW·m ⁻²	总压 /MPa
I+	5.3	3.0	2.44
II	4.0	5.5	0.135
III	6.0	7.5	0.152
V	8.3	12.5	0.156

图2和图3为试验后的照片和端头表面温度响应曲线。从图2(a)、图3(a)可以看出模型1在加热10s后仍未断裂。试验前后的模型长度测量结果表明模型长度变小,发生烧蚀。图2(b)表明模型2加

热 5 s 后并未发生明显的炸裂现象,在试验结束后发现模型出现轻微断裂。图 2(c)、图 3(c)显示模型 3 加热 4 s 后炸裂。模型 4 在加热 1 s 后便迅速发生炸裂。从试验结果可以看出氮化硅在表面温度较高的时候会发生主动氧化,即烧蚀,温度再高的时候会发生炸裂,且温度越高,炸裂速率越快。因此,高温下的韧性低是氮化硅在恶劣的热环境条件下使用的一个主要障碍,需要进行增韧。在氮化硅的氧化试验中由于温度过高,高于被动氧化至主动氧化的转捩温度,因此并未出现被动氧化现象。

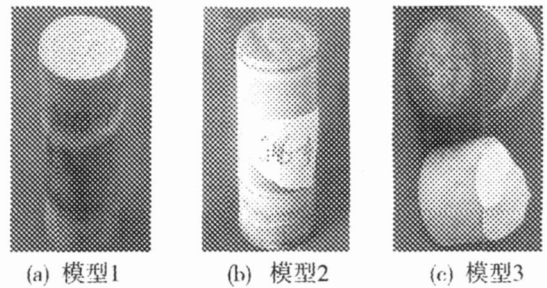


图 2 不同模型烧蚀后的照片

Fig 2 Picture of models after ablation

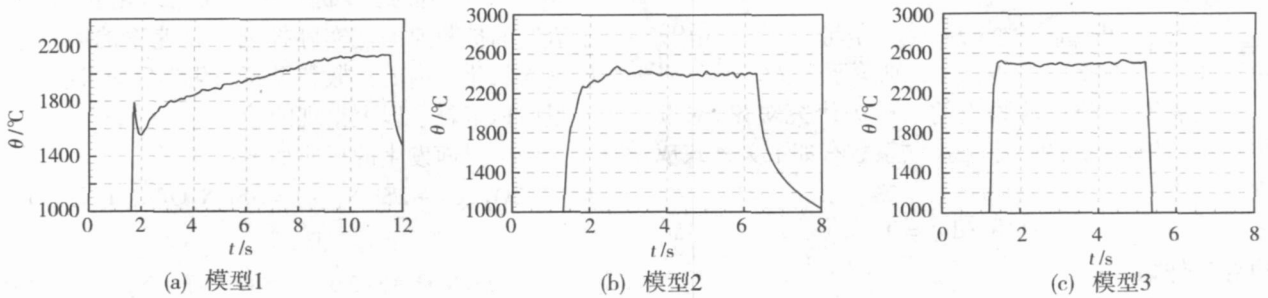


图 3 模型表面温度响应曲线

Fig 3 Surface temperature response

2 主被动氧化机制转换的转捩温度

在高温、低氧分压环境下,氮化硅由被动氧化机制转变至主动氧化机制,形成 SiO 和 N₂,氧化薄膜被破坏,抗氧化机制失效,材料开始烧蚀。氮化硅发生烧蚀后抗氧化性能失效,并且严重影响到材料的透波性能。因此氮化硅氧化机制发生转变的区域对于研究其抗氧化性能及透波性能至关重要。

相同温度下,当氧气的浓度变小时,氮化硅的氧化机制向主动氧化转化。当氧分压一定时,表面温度升高时,氧化机制由被动氧化转变为主动氧化。以下对氮化硅的转捩温度进行推导。

考察反应(1)式、(2)式,并结合试验情况,反应物、生成物共 5 种, S₃N₄ (s)、SiO (g)、O₂ (g)、SiO₂ (s) 和 N₂ (g)。

$$J_i = -D_i \frac{\partial p_i}{RT \partial y} = -D_i \frac{p_i - p_i^w}{RT}$$

J_i 为 i 组分的质量扩散通量, D_i 为 i 组分对氮气的扩散系数, 组元浓度边界层厚度, p_i 为 i 组分分压, p_i^w 为 i 组分在接触面处的分压。

$$J_{O_2}^G / 1.5 + J_{SiO}^G / 3 = 0$$

$$\frac{D_{O_2}}{1.5} \frac{p_{O_2} - p_{O_2}^w}{O_2} + \frac{D_{SiO}}{3} \frac{p_{SiO} - p_{SiO}^w}{SiO} = 0 \quad (20)$$

p_{O₂}^w = 0, p_{SiO}^w = 0, 因此:

$$p_{O_2} = 0.5 \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \right) \left(\frac{O_2}{SiO} \right) p_{SiO}^w \quad (21)$$

由于 $\frac{O_2}{SiO} = \left(\frac{D_{O_2}}{D_{SiO}} \right)^{0.5}$, 因此有

$$p_{O_2} = 0.5 \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \right)^{0.5} p_{SiO}^w \quad (22)$$

基于同样的分析可得:

$$p_{O_2} = 0.75 \left(\frac{D_{N_2}}{D_{O_2}} \right)^{0.5} p_{N_2}^w \quad (23)$$

对于反应式(1), 有:

$$K_1 = \exp \left(-G_1^0 / RT \right) = (p_{SiO}^w)^3 (p_{N_2}^w)^2 / (p_{O_2}^w)^{1.5} \quad (24)$$

对于反应式(2), 有:

$$K_2 = \exp \left(-G_2^0 / RT \right) = (p_{N_2}^w)^2 (p_{O_2}^w)^{-3} \quad (25)$$

由式(22)~式(25)得

$$p_{O_2} = \left(\frac{D_{SiO}}{D_{O_2}} \right)^{3/8} \left(\frac{D_{N_2}}{D_{O_2}} \right)^{1/8} K_1^{1/4} K_2^{-1/8}$$

扩散系数由 Chapman - Enskog 的理论计算, 结果如下:

$$p_{O_2} = 0.55 K_1^{1/4} K_2^{-1/8} \quad (26)$$

式(26)计算得到的氧分压即为某一温度下主动氧化机制和被动氧化机制的转捩点。氧分压高于此值时氧化机制变为主动氧化机制。在计算 K₁、K₂ 时采用的是 JANAF 表中的数据。

将推导结果和 Vaughn 的试验结果进行比较, 并和碳化硅的转捩温度进行对比。

图 4 给出了采用式(26)计算得到的不同氧分压下氮化硅的转捩温度曲线, 该曲线将氧化区域划分为被动氧化区域和主动氧化区域^[6]。可以看出氮化硅和碳化硅的转捩温度理论预测值基本相同, 这和文献[7]的结论一致。本文给出的理论转捩温度和 Vaughn 的试验结果也符合较好。表明本文给出的氮化硅的转捩温度预测结果较准确。理论预测表明模型 1 属于主动氧化区域, 和模型 1 的试验结果一致。

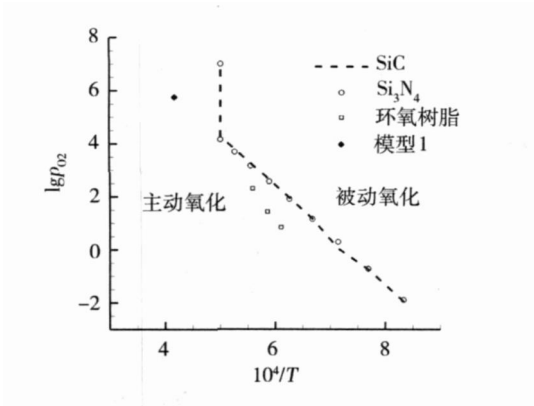


图 4 不同氧分压下氮化硅的转捩温度
Fig 4 Transition temperature under different oxygen partial pressure

3 结论

(1) 氮化硅在高温下易发生炸裂, 温度越高, 炸裂越快, 高温环境下应用该材料需要解决好韧性问题。

(2) 氮化硅在被动氧化机制下生成的氮气和 SiO_2 薄膜, 同等条件下氮化硅的薄膜厚度生成速率和硅相同, 比碳化硅的氧化层生成速率要大。

(3) 氮化硅不同氧化机制间的转捩温度和碳化硅的一致。

参考文献

- 1 Tripp W C, Graham H C. Oxidation of silicon nitride in the range of 1300 to 1500 . Journal of America Ceramic Society, 1990; (9 ~ 10): 399 ~ 403
- 2 冯建基, 李国卿等. Si_3N_4 陶瓷材料的高温氧化理论及其抗氧化研究现状. 中国陶瓷工业, 2004; 11 (6): 60 ~ 63
- 3 张其士, 丁子上. 氮化硅粉末在空气中的氧化反应式. 现代技术陶瓷, 1995; (3): 11 ~ 14
- 4 Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. Journal of Applied Physics, 1965; 36: 3 770 ~ 3 778
- 5 Ogbuji L U J T, Opola E J. A comparison of the oxidation kinetics of SiC and Si_3N_4 . J. Electrochem. Soc , 1995; 142: 925 ~ 930
- 6 陈思员, 姜贵庆等. 碳化硅材料的被动抗氧化机制及转捩温度分析. 宇航材料工艺, 2009; 39 (3): 21 ~ 24
- 7 Vaughn W L. Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. Journal of America Ceramic Society, 1990; 73 (6): 1 540 ~ 1 543

(编辑 李洪泉)