

# CVD - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷及其复合材料氧化行为研究进展

余惠琴 闫联生

(陕西非金属材料工艺研究所,西安 710025)

**摘 要** 概述了 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷及其复合材料在干燥氧气下的氧化行为。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷在高温下氧化时,除生成  $\text{SiO}_2$  保护膜外,还生成一薄层比  $\text{SiO}_2$  膜更优异的氧气扩散阻挡层(Si - O - N 化合物层),该层具有优异的抗氧化性能。介绍了两种氧化机制模型,同时分析了温度、杂质等对 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷氧化行为的影响。

**关键词** CVD,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷,氧化行为,氧化模型

## Oxidation Behavior of CVD $\text{Si}_3\text{N}_4$ Ceramic and Its Composite

Yu Huiqin Yan Liansheng

(Shaanxi Institute of Non-Metallic Material and Technology, Xi'an 710025)

**Abstract** This paper reviews the oxidation behavior and oxidation modes of CVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic in dry oxygen. At high temperature,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is oxidized to form a thin layer of silicon oxynitride (Si-O-N) as an excellent oxygen barrier in addition to silica ( $\text{SiO}_2$ ) film formation. Two types of oxidation mode are described. Furthermore, the effect of temperature and impurity on oxidation behavior of CVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is also analyzed.

**Key words** CVD,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Oxidation behavior, Oxidation mode

### 1 前言

氮化硅陶瓷因其耐高温、耐腐蚀、抗热震性强、高温蠕变小、硬度高、线膨胀系数小和优异的抗氧化性能,广泛应用于火箭发动机、航空发动机等宇航领域,此外在汽车发动机、轴承、转子发动机刮片、燃气轮机叶片和化学工业等领域也得到广泛应用。采用连续纤维增强复合材料改善了氮化硅固有的脆性,使其高温稳定性和韧性大为提高。氮化硅及其复合材料能在火箭发动机、航空发动机上长寿命使用受到人们的高度重视,成为当今新兴的研究领域<sup>[1,2]</sup>。

CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷因其氧化物具有较低的氧扩散系数、自愈合能力强、在使用温度范围内挥发性低、线膨胀系数低、与 C/C 复合材料匹配性好等优点,而在提高 C/C 复合材料的抗氧化方面获得广泛

应用,成为 C/C 复合材料防氧化涂层的理想材料<sup>[3]</sup>。CVD - SiC 材料的抗氧化性能源于高温氧化生成了一层致密  $\text{SiO}_2$  保护层,防止了氧对复合材料内部(碳纤维增强体)进一步氧化,而 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  氧化后除形成  $\text{SiO}_2$  保护膜外,还生成一薄层比  $\text{SiO}_2$  膜更优异的氧气扩散阻挡层(Si - O - N 化合物层),具有优异的抗氧化性能。本文介绍了 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的氧化行为、氧化机理,分析了温度、杂质等对 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷氧化行为的影响。

### 2 CVD - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的制备概况及氧化行为研究方法

CVD 工艺最早被用于沉积涂层和薄膜,其基本原理为混合气体在较高的温度下发生化学反应,在基体表面沉积形成涂层或薄膜,它一般由先驱体、反应室、气体处理装置和抽真空装置组成。通过控制

收稿日期:2002 - 03 - 20

余惠琴,1970 年出生,硕士,主要从事陶瓷基复合材料的应用研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 3 期

— 13 —

气体流量及配比、反应压力和反应温度,能制备高纯度的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料。常用 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 工艺见表 1<sup>[4]</sup>。

表 1 常用 CVD 工艺制备概况

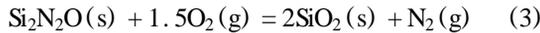
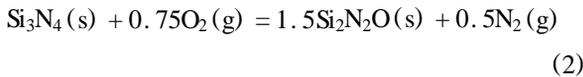
Tab. 1 Fabrication process of CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

反应体系	反应条件	生成物
SiCl <sub>4</sub> - NH <sub>3</sub>	1 000 ~ 1 500	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
SiCl <sub>4</sub> - NH <sub>3</sub>	500 ~ 900	Si <sub>3</sub> N <sub>3.5</sub> H <sub>y</sub>
SiCl <sub>4</sub> - NH <sub>3</sub>	激光(CO <sub>2</sub> )	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
SiCl <sub>4</sub> - NH <sub>3</sub>	等离子体	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷氧化试样须先经抛光机抛光,依次用洗涤剂、蒸馏水、丙酮和酒精清洗后于干燥氧气中分别在不同温度下氧化,采用热失重分析法(TGA)研究 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料在氧化过程中的氧化速率,用 SEM、TEM 和光学显微镜分析材料氧化前后的微观结构和形貌变化。

### 3 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的氧化行为

CVD - SiC 陶瓷具有优异的抗氧化能力源于它们在高温干燥氧气环境下发生惰性氧化,生成一层 SiO<sub>2</sub> 保护膜,该保护膜具有很低的氧扩散系数,充当氧气扩散阻挡层的作用。CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化后除形成 SiO<sub>2</sub> 保护膜外,还生成一薄层 Si - O - N 化合物,它很可能是一种 SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的固熔体,一般采用分子式 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 来表示。SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 惰性氧化的一般方程式:



在 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化过程中,气态物质呈逆流状态,即氧气的进入和产物气体的逸出。SiC 的氧化分五个步骤<sup>[5]</sup>: (1) 氧气扩散到氧化物表面; (2) 内部氧气扩散到氧化物/氧化物界面; (3) 陶瓷/氧化物界面发生氧化反应; (4) 产物气体的输送; (5) 产物气体离开氧化物表面。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 反应过程比上述五个步骤更为复杂。

Ogbuti<sup>[6]</sup>和 Opila<sup>[7]</sup>研究了 CVD - SiC 和 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1 200 ~ 1 500 干燥氧气下的氧化行为,与 SiC 相比, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有较低的氧化速率和较高的活化能。表 2 列出 SiC 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在不同氧化时间、氧化

温度以及在氧气环境下氧化形成 SiO<sub>2</sub> 的活化能。在 1 200 ~ 1 500 内同样氧化 100 h, CVD - SiC 的氧化活化能只有 118 kJ/mol, 而 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化活化能为 363 kJ/mol, 是 CVD - SiC 的 3 倍。

表 2 CVD - SiC 和 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的活化能

Tab. 2 Summary of activation energies of CVD-SiC and CVD-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

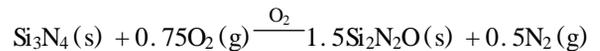
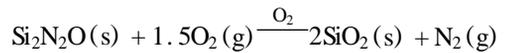
材料	氧化时间 /h	温度 /	活化能 E /kJ·mol <sup>-1</sup>	参考文献
CVD - SiC	24	1 550 ~ 1 675	345	[8]
CVD - SiC	24	1 550 ~ 1 675	387	[8]
CVD - SiC	100	1 200 ~ 1 500	118	[6]
CVD - SiC	100	1 200 ~ 1 400	142	[7]
CVD - SiC	100	1 200 ~ 1 550	190 ±53	[2]
CVD - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1 ~ 6	1 100 ~ 1 400	481	[6]
CVD - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10	1 550 ~ 1 650	390	[9]
CVD - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	1 200 ~ 1 500	363	[6]
CVD - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	9	1 034 ~ 1 297	330	[10]
CVD - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	100	1 200 ~ 1 550	186 ±44	[11]

### 4 氧化机理

在一般情况下, CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有比 CVD - SiC 更为优异的抗氧化性能,相应地,其氧化机制也存在一定的差别。在这方面,研究者们作了许多研究工作,比较典型的氧化机制模型可归纳为两种:界面反应氧化机制和中间相反应氧化机制。

#### 4.1 界面反应氧化机制

DU<sup>[9]</sup>等在 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化形成双层氧化物的基础上提出界面氧化反应机制,认为氧化反应主要发生在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 和 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O/ SiO<sub>2</sub> 界面处。反应过程为:



他们分别采用<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 和<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 进行两次氧化实验,结果表明氧化反应的扩散机制主要为氧分子扩散。CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有较高的氧化活化能,这是由于 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 是一种比 SiO<sub>2</sub> 更好的氧扩散阻挡层。在 SiO<sub>2</sub> 中, O 与 Si 是二配位,而在 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 中, N 与 Si 是三配位,这种结构使 Si - O - N 低价氧化物比 SiO<sub>2</sub> 更致密,另外 Si - N 键能(293 kJ/mol) 比 Si - O 键能(209 kJ/mol) 高,同 SiC 氧化形成 SiO<sub>2</sub> 相比,打断 Si - O - N 化合

物 Si—N 共价键需要比 Si—O 离子键更多的能量。

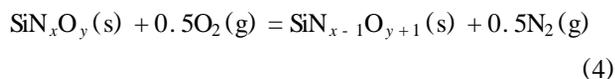
氧分子扩散模型在合理解释 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在一定温度范围内具有比 CVD - SiC 更高的氧化活化能的同时,也面临不可解释的新问题,如界面 N<sub>2</sub> 压力问题。在 SiO<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 界面,氧化受氧气扩散控制的条件是热力学平衡,把氧压力为 99 kPa 带入上述方程(3)的平衡常数公式,则 1 600 K 下 N<sub>2</sub> 在 SiO<sub>2</sub>/Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 界面的压力达 10<sup>26</sup> kPa,这么高的一个压力值与实际情况是不相符的。事实上, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在该温度下氧化,并没有看到氧化物剥落,只是形成少许气泡。

为避免这一反常现象, Luthra<sup>[12]</sup> 提出 N<sub>2</sub> 扩散机制,认为 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化速率低是由于 N<sub>2</sub> 从 SiO<sub>2</sub> 层逸出受阻,使界面氧化反应速率减慢。Luthra<sup>[13]</sup> 还根据 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化动力学处于抛物线(扩散控制)和直线(反应控制)之间而提出混合控制模型。

## 4.2 中间相反应氧化机制

Tressler<sup>[9]</sup> 等通过 XPS 分析,认为 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1 100 °C 下氧化后形成过渡氧化物,其成分由顶部的 SiO<sub>2</sub> 连续变化到底部的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 是递变的 Si - O - N 化合物,且不存在任何界面。

Linus<sup>[11]</sup> 等采用 AES 和 RBS 等方法分析 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在高温下发生惰性氧化时,其氧化物化学组成与氧化物深度的关系。结果表明 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在 1 400 °C 下氧化几分钟就能得到 SiO<sub>2</sub>/SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的结构, O、N 成分随新氧化物的产生而发生梯度变化。氧化物中不存在 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 相,而是一种无定形的 Si - O - N 化合物,其成分由 SiO<sub>2</sub> 连续变化到 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 因此推断 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化反应是发生在整个低价氧化物区域内,而不是只发生在界面处。Linus<sup>[14]</sup> 等在此基础上提出了中间相(SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>)氧化机制模型,认为氧化反应发生在整个中间相内,其反应实质为 O 与 N 的替代反应,反应方程式为:



在无定形 SiO<sub>2</sub> 中,气体分子的扩散渠道是 SiO<sub>4</sub> 四面体形成的环状空隙,而氧分子的渗入使孔隙处胀大,体系中分子的扩散活化能即为扩散通道变形产生的应变能。在 SiO<sub>4</sub> 四面体中, O 与 Si 是二配位,而在 Si - O - N 四面体中, N 与 Si 是三配位,随着深度的增加、N 含量的提高, Si - O - N 四面体网

络硬度提高,氧分子扩散通道变形阻力增加,氧扩散系数减小,氧含量也随之减小。

SiO<sub>2</sub> 层比低价 Si - O - N 化合物层厚,但氧在低价氧化物层的扩散速率却比在 SiO<sub>2</sub> 层慢,那么在扩散过程中,到底是哪一层起决定作用呢? 根据文献[5]报道, O<sub>2</sub> 在氧化物层中的扩散时间与距离存在如下关系:  $t = x^2/D$ , 其中,  $t$  为扩散时间,  $x$  为扩散距离,  $D$  为扩散系数, 则氧气在 SiO<sub>2</sub> 层和低价 Si - O - N 化合物层扩散时间的比值为:  $t_c/t_s = (D_s/D_c)/(x_s^2/x_c^2)$ , 其中  $s$  指 SiO<sub>2</sub> 层,  $c$  指 Si - O - N 层。由于  $D$  是一个随深度变化的值,为作比较,假定  $D_s = 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_c = 5.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 根据选定的  $x_s/x_c$  比值, 则  $t_c/t_s = 5 \sim 30$ 。因此可以推定氧分子在 Si - O - N 化合物层的扩散是氧化反应的控制步骤。

根据方程式(4)中反应物的活性和气体分压计算平衡常数:

$$K^{1/2} = (a_p/a_r) (P_{\text{N}_2}^{1/2}/P_{\text{O}_2}^{1/2}) \quad (5)$$

式中,  $a_r$  为反应物活性;  $a_p$  为产物活性;  $P$  为分压。

$$\text{则 } P_{\text{N}_2} = KP_{\text{O}_2}/(a_p/a_r)^2$$

$$\text{而 } -R \ln K = G = H - T \cdot S \quad (6)$$

式中,  $R$  为气体常数;  $G$  为自由能;  $H$  为焓值;  $S$  为熵值。

在 1 350 °C 下,  $T \cdot S = 50 \text{ kJ/mol}$ ,  $G = -70 \text{ kJ/mol}$ , 则  $K = 2.12 \times 10^2$ ,  $P_{\text{N}_2} = 2.12 \times 10^2 P_{\text{O}_2}$

根据上述方程, N<sub>2</sub> 释放最多之处即为 O<sub>2</sub> 消耗最多之处,由于 SiO<sub>2</sub> 层中氧分压只占空气中氧分压的百分之几,则氧化物中 N<sub>2</sub> 的分压不会超过大气压的十分之几,在这个压力值下, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化不会产生大量的气泡。

中间相反应机制模型不仅能较正确估计热力学和动力学因素,从结构上说明低价氧化物是一层比 SiO<sub>2</sub> 更好的氧扩散阻挡层。

## 5 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 氧化行为的影响因素

### 5.1 杂质

CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料在含杂质的环境下氧化时,不存在 Si - O - N 化合物的保护作用,其氧化行为与“清洁”环境下的氧化行为有很大差别。

Zheng<sup>[15]</sup> 等在 CVD - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 里加入杂质 Na, 然后在 1 100 ~ 1 300 °C 的干燥空气中氧化 12 h(莫来石管式炉), 结果是含 0.1% Na 试样氧化速率常数比

不含 Na 试样的高 14 倍,且随着 Na 含量的增加,其活化能下降。假定  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化是受氧分子在 Si - O - N 化合物中的扩散来控制,那么在氮化合物中,单离子键 Na 的引入使其结构有利于氧的渗透,加速了材料的氧化速度。

Dennis<sup>[2]</sup>等研究了 CVD - SiC 和 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在 1 200 ~ 1 600 干燥  $\text{O}_2$  含 Na 环境下的氧化行为,结果发现 CVD - SiC 和 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化活化能相近,分别为 (190 ± 53) kJ/mol、(186 ± 44) kJ/mol,也就是说,Na 的存在改变了 Si - O - N 化合物结构,使氧气在 Si - O - N 化合物中的扩散不再成为氧化速度的控制因素。

## 5.2 温度

Ogbuji<sup>[16]</sup>等研究了 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在 1 300 干燥  $\text{O}_2$  下氧化一段时间后再于 Ar 气氛中、1 500 下高温处理,然后重新在 1 300 干燥  $\text{O}_2$  中氧化的氧化行为,发现第一次氧化过程中, $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化速率比 SiC 的慢得多,而第二次两者的氧化速率相近,说明高温处理后, $\text{Si}_3\text{N}_4$  的氧化物中不存在 Si - O - N 相。

CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在氧化过程中形成 Si - O - N 化合物,控制氧分子的扩散,但 Si - O - N 化合物在高温下不稳定,1 600 ~ 1 700 下会分解形成  $\text{SiO}$  和  $\text{N}_2$ <sup>[16]</sup>。另外  $\text{SiO}_2$  的熔点为 1 710 ,因此 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在高温下的氧化机制与低温下情况不同。

Takayuki<sup>[10]</sup>等人研究了 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在 1 650 ~ 1 730 干燥  $\text{O}_2$  中的氧化行为,发现氧化物中也不存在 Si - O - N 相。Schiroky 和 Narushima<sup>[2]</sup>等研究表明,CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在温度超过 1 700 ~ 1 800 时氧化形成的  $\text{SiO}_2$  表面因气体逸出而产生气泡,而 Na 杂质的存在降低了  $\text{SiO}_2$  表面破坏温度的起始点,1 600 下氧化物就出现剥落现象。

## 6 结论

CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在干燥氧气中氧化形成  $\text{SiO}_2$  和  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  中间相起氧化保护作用,具有优异的抗氧化性能,能长期使用于  $T = 1 550$ 、101.325 kPa 的氧化环境中。界面反应氧化机制能合理解释 CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在一定温度范围内具有比 CVD - SiC 更高的氧化活化能,但不可解释界面  $\text{N}_2$  压力问题;中间相反应机制较正确估计热力学和动力学因素,从结构上说明低价氧化物是一层比  $\text{SiO}_2$  更好的氧扩散阻挡

层。CVD -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在含杂质 Na 的使用环境下氧化时不存在  $\text{SiN}_x\text{O}_y$  中间相的氧化保护作用。

## 参考文献

- 1 殷声. 现代陶瓷及其应用. 北京科学技术出版社, 1990:152
- 2 Fox D S. Oxidation behavior of chemically-vapor-deposited silicon carbide and silicon nitride from 1200 to 1600 . J. Am. Ceram. Soc. ,1998 ;81 (4) :945 ~ 950
- 3 郭全贵等. 碳材料高温氧化防护陶瓷涂层体系研究进展. 宇航材料工艺,1998 ;2 (28) :11
- 4 杨修春,丁子上. CVD 法制备陶瓷材料的进展. 硅酸盐通报,1996 ;1 :36 ~ 39
- 5 Jacobson N S. Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environments. J. Am. Ceram. Soc. ,1993 ;76 (1) :3 ~ 28
- 6 Ogbuji L U J T. A comparison of the oxidation kinetics of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J. Electrochem. Soc. ,1995 ;142 (3) :925 ~ 930
- 7 Opila E J. Oxidation kinetics of chemically-vapor-deposited silicon carbide in wet oxygen. J. Am. Ceram. Soc. ,1994 ;77 (3) :730 ~ 736
- 8 Narushima T, Goto T et al. High-temperature passive oxidation of chemically-vapor-deposited silicon carbide. J. Am. Ceram. Soc. ,1989 ;72 (8) :1 386 ~ 1 390
- 9 Tressler H Du R E. Oxidation studies of crystalline CVD silicon nitride. J. Electrochem. Soc. ,1989 ;136 (5) :1 527 ~ 1 536
- 10 Choi J et al. Oxidation of chemically-vapor-deposited silicon nitride and single-crystal silicone. J. Am. Ceram. Soc. ,1989 ;72 (7) :1 118 ~ 1 123
- 11 Ogbuji L U J T. The  $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  interface : nature of the interphase. J. Am. Ceram. Soc. ,1995 ;78 (5) :1 272 ~ 1 278
- 12 Luthra K L. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride. J. Am. Ceram. Soc. ,1991 ;74 (5) :1 095 ~ 1 103
- 13 Luthra K L. A mixed-interface reaction/ diffusion-controlled model for oxidation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J. Electrochem. Soc. ,1997 ;138 (10) :3 001 ~ 3 007
- 14 Ogbuji L U J T. The  $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  interface :  $\text{O}_2$  permeation and oxidation reaction . J. Am. Ceram. Soc. , 1995 ; 78 (5) : 1 279 ~ 1 284
- 15 Zheng Z, Tressler R E et al. A comparison of the oxidation of sodium-implanted CVD  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the oxidation of sodium-implanted SiC-crystals. Corros. Sci. ,1992 ;33 (4) :569 ~ 580
- 16 Ogbuji L U J T. Role of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . J. Am. Ceram. Soc. , 1992 ; 75 (11) :2 995 ~ 3 000

(编辑 马晓艳)