

# 多孔氮化硅高温氧化特性分析

何凤梅 陈聪慧 杨景兴 黄娜 王晓叶

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 采用 TG-DSC、XRD、SEM、ICP 等分析手段,对某一典型多孔氮化硅样品进行 4 个不同温度点的静态和微动态连续氧化试验,最高氧化温度为 1 400℃。结果表明:多孔氮化硅在 0.1 MPa 静态空气气氛下,800℃ 之前,氧化反应非常微弱,800℃ 以上可见明显的氧化反应,1 000℃ 以上氧化反应加剧,增重速率加快,并优先发生在表面与外部孔壁处,之后再发生在样品的内部孔隙处,氧化反应受界面处的化学动力学控制,以被动氧化为主,主要生成物是 SiO<sub>2</sub>,属吸热反应。当生成的 SiO<sub>2</sub> 将氮化硅表面和孔壁处覆盖时,在其界面处,随着温度的进一步升高或时间的延长,会生成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O,且需要注意防范样品可能出现脆性断裂情况。此外,同等温度下,动态氧化气氛将加速氮化硅的氧化,特别是多孔和粉末状样品。

**关键词** 氮化硅,多孔,氧化特性,高温,陶瓷材料

中图分类号:TB335, TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.021

## Analyzing The Oxidation Behavior of Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at High Temperature

HE Fengmei CHEN Conghui YANG Jingxing HUANG Na WANG Xiaoye

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace  
Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** A porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were tested at the static and micro-dynamic condition of the oxidizing atmosphere by TG-DSC, XRD, SEM, ICP at four different temperatur with the highest temperature of 1 400℃. The testing results showed that oxidation reaction was very weak before 800℃ at 1 atm and in static condition. Oxidation reaction become obvious after 800℃ and weight increase rapidly after 1 000℃. Preferential oxidation occurs at the surface and the hole wall of the sample, then occurs at the hole gap in internal. The oxidation reaction endothermic is controlled by chemical kinetics to the interface, and SiO<sub>2</sub> is main oxidation product. When the SiO<sub>2</sub> covers the surface of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> completely, and Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O will appear with the temperature increasing and holding time prolonging. It is necessary to pay attention to prevent brittle fracture of the sample at high temperature. In addition, the dynamic oxidation atmosphere will accelerate the oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in same temperature, especially to the porous and powder samples.

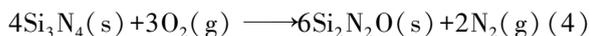
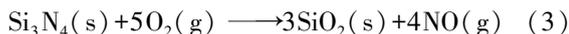
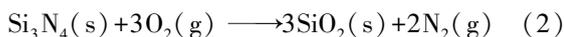
**Key words** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Porous, Oxidation behavior, High temperature, Ceramic material

### 0 引言

多孔氮化硅具有密度低、高温强度高、耐腐蚀、耐磨、介电常数和抗热震性可调等一系列的优点,被公认是一种具有良好应用前景的高温宽带透波材料,是新型高速飞行器天线罩(窗)重要候选材料,因此研究者对其关注较多<sup>[1~3]</sup>。

新型高速飞行器在大气层内高速长时飞行时,需经受长时间的气动加热,表面温度较高。而 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是一种非氧化物陶瓷,在高温下存在着氧化问题,且随着氧分压和温度的不同氧化机理可能存在不同,主要分为主动氧化和被动氧化<sup>[4~6]</sup>。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的主动氧化反应主要是(1)式,质量变化率为负值,被动氧化反应主要是(2)式,质量变化率为正值,部分研究人员在

试验中发现被动氧化中可能有反应(3)式发生<sup>[6]</sup>,但也有研究者通过热力学计算,证明反应(3)式所占比例微小<sup>[7]</sup>。此外,在SiO<sub>2</sub>和Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的界面处有可能发生反应式(4)<sup>[7]</sup>。



本文基于试验手段,分析了多孔Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的高温氧化特性,包括不同温度下静态或微动态氧化气氛下质量变化率、反应热、成分、物相变化及表面与内部形貌变化等。

## 1 实验

以某一典型多孔Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料为研究对象,经质量体积比分析得其密度约为1.44~1.45 g/cm<sup>3</sup>,气孔率大约56%,并制备了5个样品,编号为1#~5#,其中1#为初始状态。采用高温氧化气氛炉表征其不同温度下静态质量变化率,采用德国NETZSCH公司生产的TG-DTA-DSC-MS联用仪,分析其升温速率分别为5和20℃/min且空气流量为50 mL/min微动态时的质量变化率及吸防热反应情况,采用德国布鲁克D8 Advanced X射线衍射仪表征不同温度氧化下的物相信息,采用英国Apollo300扫描电镜分析不同温度氧化下样品表面和内部形貌的变化。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 静态和微动态氧化条件下的质量变化及形貌

表1为该多孔Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>样品分别在800、1000、1200和1400℃静态高温氧化炉中常压氧化1h时的质量变化率。图1为升温速率分别为5和20℃/min且空气流量为50 mL/min微动态下的TG-DSC质量变化率及吸放热反应情况。

由表1可见,800℃/1h氧化,其质量变化率为负值,表明该温度下,氧化反应非常微弱,失去的质量主要是孔壁吸附水,且图1也可以看出800℃以下无明显质量变化;1000℃以上增重明显,说明有被动氧化反应发生,1000~1200℃增速加快,1200~1400℃增速又相比1000~1200℃降低,且静态下1200℃/1h氧化相比1000℃/1h氧化,质量增加率增长到约4倍,而1400℃/1h相比1000℃/1h,质量增加率增长到约4.7倍。说明前期被动氧化反应主要发生在样品表面和表面开孔孔壁处,为质量快速增长时期,此阶段的氧化反应主要受界面处的化学动力学控制,之后转为样品内部空隙,及SiO<sub>2</sub>与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之间的

界面处,反应速率受到抑制,增重速率相对减缓。

表1 不同温度氧化后静态的质量变化率

Tab.1 Mass variation after different static oxidation temperature

样品号	氧化温度/℃	质量变化率/%
1#	初始状态(室温)	0
2#	800℃/1h	-0.23
3#	1000℃/1h	2.05
4#	1200℃/1h	8.20
5#	1400℃/1h	9.68

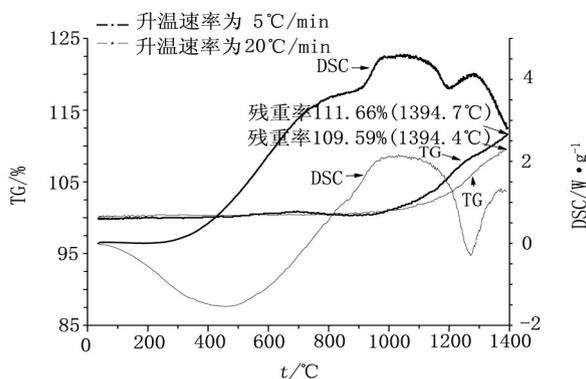


图1 TG-DSC扫描结果

Fig.1 Analysis results of TG-DSC

微动态时,当升温速率为5℃/min时,增重大约为11.69%,当升温速率为20℃/min时,增重大约为9.59%,因此,氧化反应除与温度相关外,还与时间相关,且氧化反应为吸热反应。静态与微动态之间存在较小的差异,主要有两方面的原因:其一为空气是否处于流动状态,当为流动时,有利于界面处被动氧化反应的进行;其二为样品量的差异,静态时为图2所示的块体样品,微动态为粉末状毫克级样品,当为粉末状样品时,同样有利于被动氧化反应的进行。

图2为5个样品于不同温度静态氧化后的宏观照片,在1200℃/1h和1400℃/1h时,样品开裂,说明氧化反应不但发生于样品表面,且因为其开孔特征(约56%的气孔率),内部孔壁也不同程度的发生氧化反应,每一个Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>分子的氧化,将换转为3个SiO<sub>2</sub>分子的生成,并伴有热交换,当内部反应激烈时,将导致样品断裂,且断裂口表现为脆性。



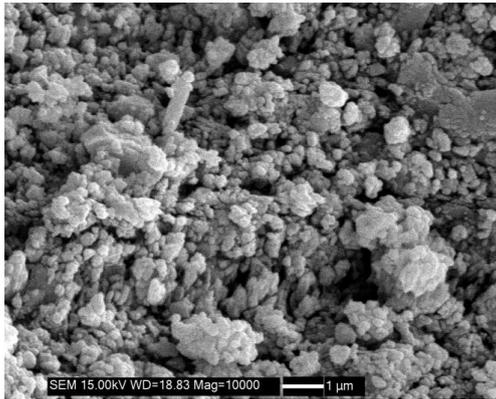
(a) 初始状态 (b) 800°C/1 h (c) 1 000°C/1 h (d) 1 200°C/1 h (e) 1 400°C/1 h

图2 多孔氮化硅样品不同温度静态氧化后的照片

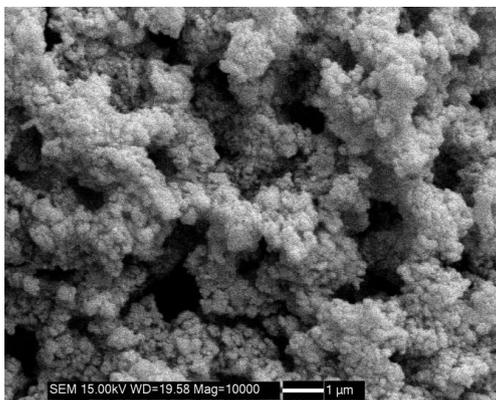
Fig. 2 The photo of the porous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  after different temperature static oxidation

图3 为不同温度静态氧化后样品表面 SEM 照片。原始状态为粉末颗粒堆积物,看不出明显的棒状晶,孔洞为微米和亚微米级;800°C/1 h 氧化后仍为颗粒堆积状,无明显氧化痕迹;1 000°C/1 h 氧化后,表面突起的颗粒优先氧化,生成  $\text{SiO}_2$ ;1 200°C/1 h 和 1 400/1 h 氧化后,表面  $\text{Si}_3\text{N}_4$  氧化已较彻底,基本被生成物  $\text{SiO}_2$  取代,且孔壁表面也是  $\text{SiO}_2$ 。

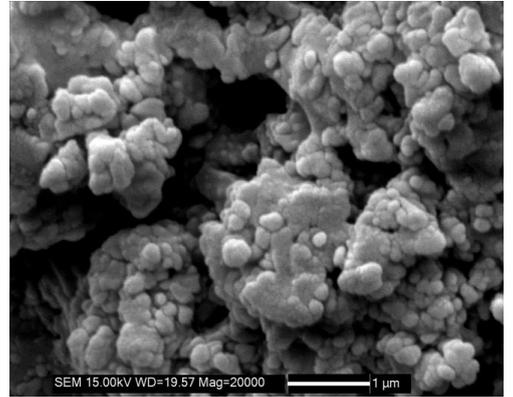
图4 为不同温度静态氧化后样品内部 SEM 图。同样初始状态为粉末颗粒堆积;800 和 1 000°C/1 h 氧化仍表现为颗粒堆积,氧化痕迹不明显;1 200°C/1 h 氧化,氧化明显,内部孔壁表面已基本被生成物  $\text{SiO}_2$  所覆盖;1 400/1 h 氧化,氧化较彻底,已基本看不见  $\text{Si}_3\text{N}_4$  颗粒。



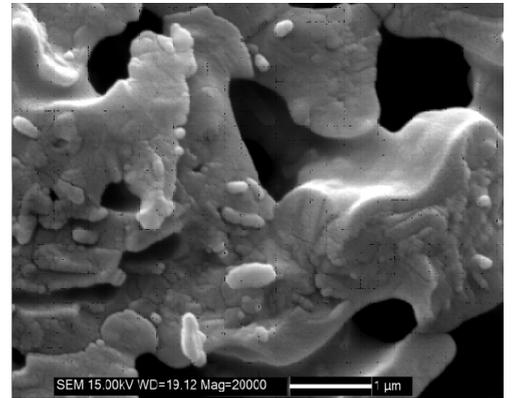
(a) 初始状态



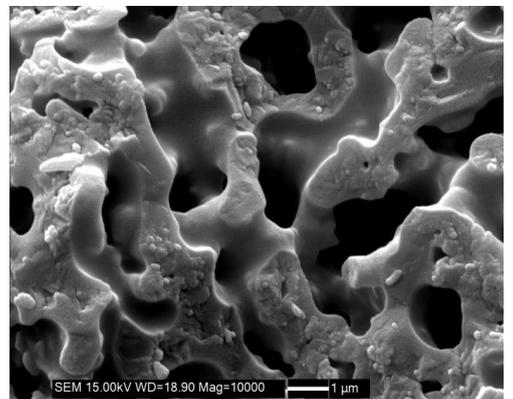
(b) 800°C/1 h 氧化



(c) 1 000°C/1 h 氧化



(d) 1 200°C/1 h 氧化



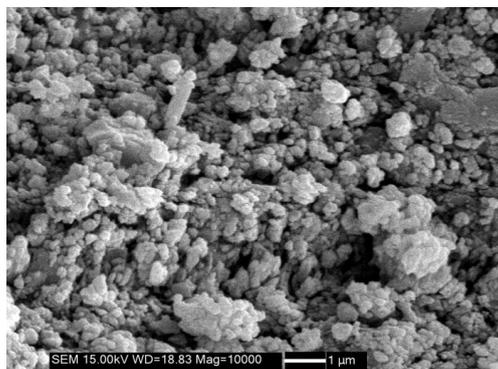
(e) 1 400°C/1 h 氧化

图3 不同温度静态氧化后样品表面形貌

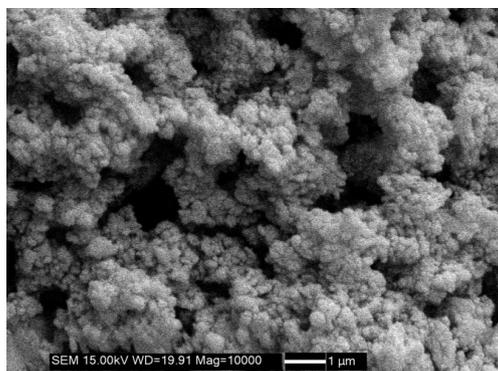
Fig. 3 SEM photo of the sample surface after different temperature static oxidation

图5 为不同温度静态氧化后,样品表面与内部形貌的对比。1 000°C/1 h 氧化后,表面可见氧化痕迹,

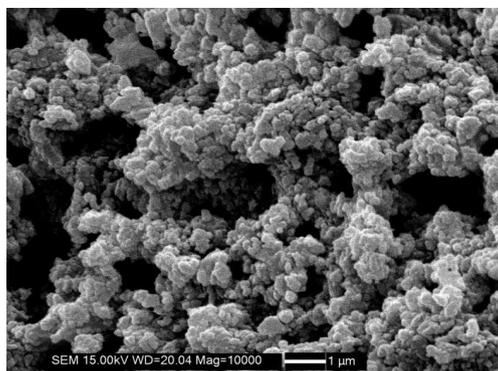
内部不明显;1 200℃/1 h 氧化后,表面比内部氧化彻底,无明显差异。因此,同样可以证明氧化反应主要受界面处的化学动力学控制。



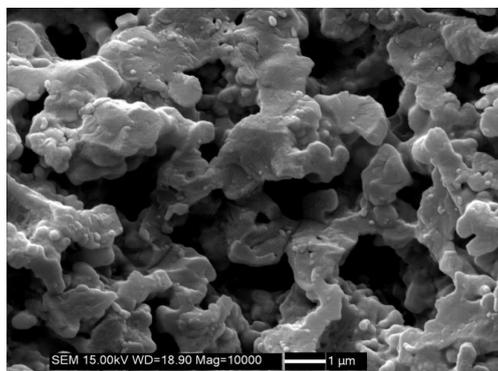
(a) 初始状态



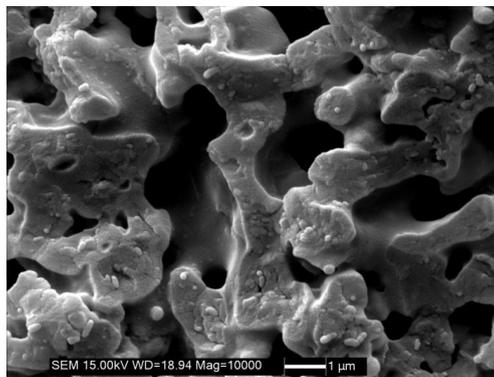
(b) 800℃/1 h 氧化



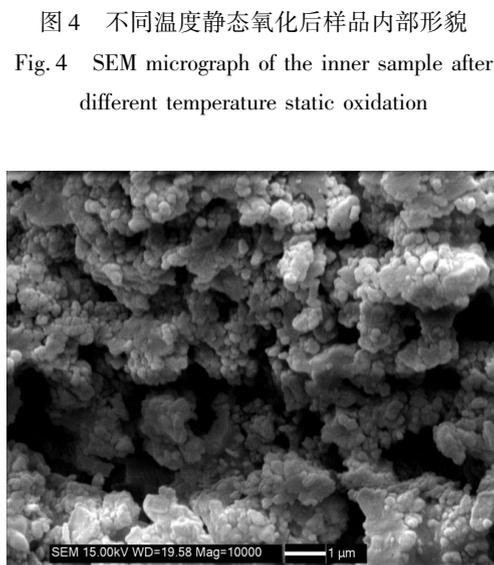
(c) 1 000℃/1 h 氧化



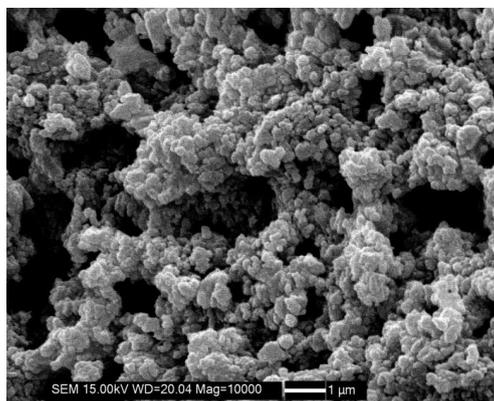
(d) 1 200℃/1 h 氧化



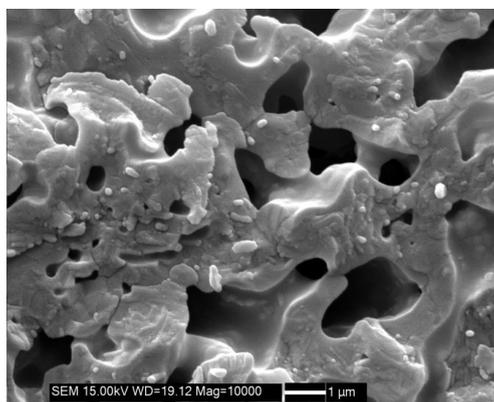
(e) 1 400℃/1 h 氧化



(a) 1 000℃/1 h 氧化(表面)

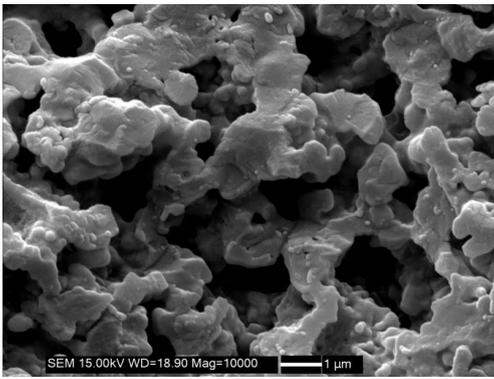


(b) 1 000℃/1 h 氧化(内部)

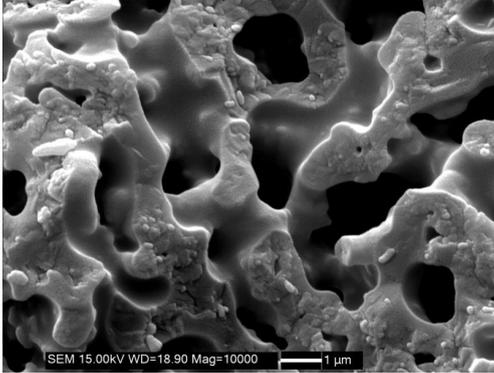


(c) 1 200℃/1 h 氧化(表面)

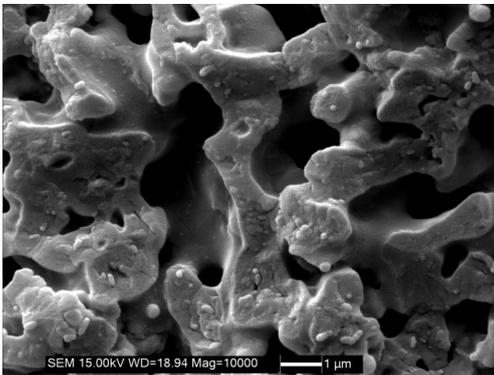
图4 不同温度静态氧化后样品内部形貌  
Fig.4 SEM micrograph of the inner sample after different temperature static oxidation



(d) 1 200°C/1 h 氧化(内部)



(e) 1 400°C/1 h 氧化(表面)



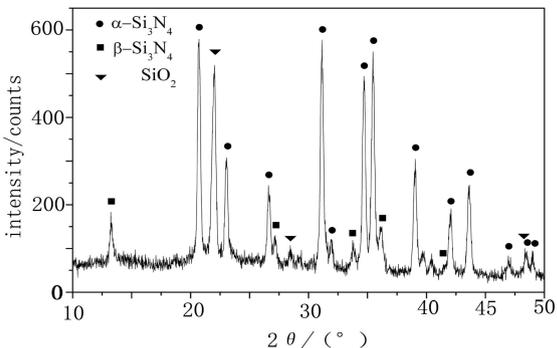
(f) 1 400°C/1 h 氧化(内部)

图5 不同温度静态氧化后样品表面与内部形貌的对比

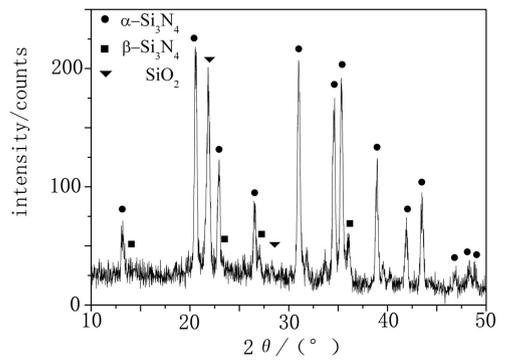
Fig. 5 SEM micrograph of the sample surface and inner after different temperature static oxidation

## 2.2 静态氧化下材料物相与成分的变化

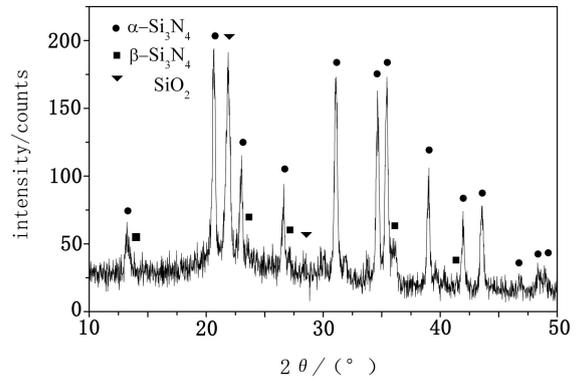
图6 为该多孔  $\text{Si}_3\text{N}_4$  样品不同温度静态氧化后的 XRD 物相分析结果。



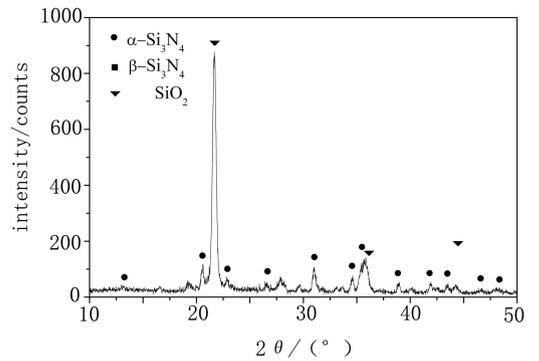
(a) 初始状态



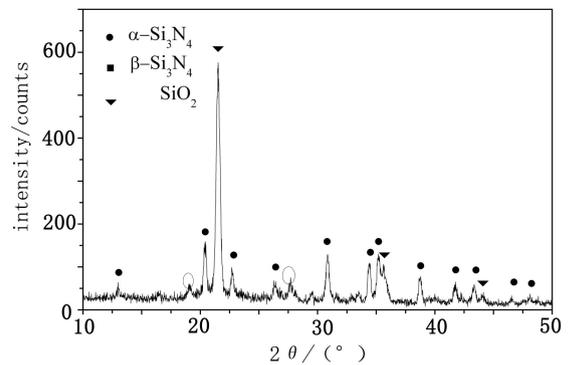
(b) 800°C/1 h



(c) 1 000°C/1 h



(d) 1 200°C/1 h



(e) 1 400°C/1 h

图6 不同温度处理后的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra after different temperature static oxidation

由图6 可见,初始状态、800°C/1 h 氧化和 1 000°C/1 h 氧化,其主要物相为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  和

$\alpha$ -SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 可能来源于制样时高温烧结将无定型的 SiO<sub>2</sub> 转变为晶态 SiO<sub>2</sub>。1 200℃/1 h 和 1 400℃/1 h 氧化, 晶态成分减少, 只保留明显的  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 及少数  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 且出现 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 晶体(黑圈所指)。由此证明, 在 SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的界面处, 存在发生反应式(4)的可能, 至于  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 含量减少, 是否是  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 优先氧化, 还是 XRD 反射的方法会导致有疑点, 有待后续进一步分析。

表 2 为不同氧化条件下, 其 SiO<sub>2</sub> 成分及主要微成分含量的 ICP 测试结果。由表可见, 1 200℃/1 h

氧化和 1 400℃/1 h 氧化, SiO<sub>2</sub> 的含量由初始不足 1%, 增大至近 50%。且通过反应式(2)的计算, 当纯 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品被动氧化后质量变化率为 10% 时, 将使 SiO<sub>2</sub> 在样品中含量达近 40%。表 2 中的测量结果与计算结果有偏差, 可能由于样品量太少, 且氢氟酸常规溶解 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 时, 方程式(5)存在部分 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品被水解的可能性, 反应方程式(6)致使 SiO<sub>2</sub> 含量偏高。

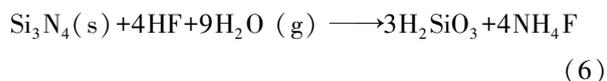


表 2 样品微成分及 SiO<sub>2</sub> 分析结果  
Tab. 2 Results of micro-element and SiO<sub>2</sub>

条件	微成分/%					SiO <sub>2</sub> /%
	K	Na	Ca	Mg	Fe	
初始状态	0.041	0.087	0.0043	0.0016	0.040	0.6
800℃/1h	0.047	0.10	0.0024	0.0029	0.030	2.3
1200℃/1h	0.057	0.15	0.037	0.0025	0.039	53.1
1400℃/1h	0.044	0.18	0.011	0.0020	0.029	55.2

### 3 结论

多孔 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 在常压静态空气气氛下, 800℃ 以下, 氧化反应非常微弱, 800℃ 以上可见明显的氧化反应, 1 000℃ 以上氧化反应加剧, 增重速率加快, 并优先发生在表面与外部孔壁处, 然后再发生在样品的内部孔隙处, 氧化反应受界面处的化学动力学控制, 以被动氧化为主, 主方程式为(2), 属吸热反应。当生成的 SiO<sub>2</sub> 将 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面和孔壁处覆盖时, 在其界面处, 随着温度的进一步升高或时间的延长, 会出现方程式(4)所示的反应, 且需要注意防范样品可能出现脆性断裂情况。此外, 同等温度下, 动态氧化气氛将加速 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的氧化, 特别是多孔和粉末状样品。

#### 参考文献

[1] 李仲平. 热透波机理与热透波材料[M]. 北京: 中国宇航出版社, 2013: 197-200

[2] 张大海, 黎义, 高文, 等. 高温天线罩材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(6): 1-3

[3] 王重海, 洪升, 刘建, 等. 多孔氮化硅微观组织结构对力学性能的影响[J]. 现代技术陶瓷, 2012(4): 8-12

[4] 冯建基, 李国卿, 等. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷材料的高温氧化理论及其抗氧化研究现状[J]. 中国陶瓷工业, 2004, 11(6): 60-63

[5] Tripp W C, Graham H C. Oxidation of silicon nitride in the range of 1300 to 1500℃ [J]. Journal of America Ceramic Society, 1990(9/10): 399-403

[6] 张其士, 丁子上. 氮化硅粉末在空气中的氧化反应式[J]. 现代技术陶瓷, 1995(3): 11-14

[7] 陈思员, 姜贵庆, 俞继军, 等. 氮化硅的氧化机制研究[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(1): 28-31

(编辑 任涛)