

AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料的显微组织与力学性能

陈国华

(桂林电子科技大学 信息材料科学与工程系, 桂林 541004)

摘要: 用真空热压烧结法制备 AlN/堇青石玻璃陶瓷复合材料。分析复合材料样品的相对密度、抗弯强度和断裂韧度与 AlN 含量及烧结温度的关系, 并对其显微组织与力学性能进行研究。结果表明: 样品的相对密度随 AlN 加入量的增加逐渐下降; 样品的抗弯强度和断裂韧度随烧结温度的升高而增加, 随 AlN 加入量的增加呈先升后降的变化趋势; 当 AlN 体积分数为 0.40 时, 复合材料样品的抗弯强度和断裂韧性达到最大值, 分别为 212 MPa 和 3.04 MPa·m^{1/2}。XRD 分析表明: AlN 与堇青石玻璃未发生化学反应, 化学相容性好。断口形貌和压痕裂纹扩展路径的扫描电镜观察结果表明, 复合材料的强化机制主要是载荷传递, 增韧机制主要为裂纹的绕道偏转、分叉和钉扎与颗粒的拔出。

关键词: AlN 颗粒; 堇青石玻璃; 复合材料; 微结构; 力学性能

中图分类号: TQ 174; TB 35

文献标识码: A

Microstructure and mechanical properties of AlN/cordierite-based glass-ceramic composites

CHEN Guo-hua

(Department of Information Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: AlN/cordierite glass-ceramic composites were prepared by vacuum hot-pressing process. The relative density, flexural strength and fracture toughness of the composites as a function of the content of AlN and sintering temperature were investigated. The mechanical properties and microstructure of the composites were also studied. The results show that the relative density of the samples decreases slowly with the addition of AlN. The flexural strength and fracture toughness of the samples increase with rising firing temperature. However, they increase firstly and then decrease with increasing AlN content. The flexural strength and fracture strength of the composites doped with 40%AlN(volume fraction) reach 212 MPa and 3.04 MPa·m^{1/2}, respectively. XRD analysis indicates that no chemical reaction occurs between the cordierite-based glass matrix and AlN particles, which suggests that the glass matrix have excellent chemical compatibility with AlN particles. The main strengthening mechanism is load transfer. And the main toughening mechanisms are deflexion, divarication and transfixion as well as AlN particles pulling out.

Key words: AlN particles; cordierite glass; composites; microstructure; mechanical properties

随着微电子技术的发展, 先进封装技术和模式对基板和封装材料提出更高要求, 如低烧结温度($\leq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)、低介电常数、与芯片 Si 相匹配的热膨胀系数、良好的导热性能和优良的力学性能等^[1-2]。堇青石

基微晶玻璃具有低介电常数(约为 5)、低热膨胀系数($(2.5\sim 3.5)\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)和低烧结温度($\leq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$), 是一种潜在的封装基板材料, 不足之处是其热导率(约为 $2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)和力学性能不够高^[3-4]。氮化铝陶瓷具有较

高热导率、良好的介电性能、低的热膨胀系数($(4.5\sim 5.2)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和优异的力学性能,是一种优秀的电子封装材料^[5-6],但高烧结温度($\geq 1\ 600\ ^\circ\text{C}$)限制其在高密度电子封装中的大规模使用。大量研究表明,利用复合材料的设计原理能够制备出性能优异的新型玻璃陶瓷复合材料^[7-10]。

Oh 等^[11-12]利用热压法制备了 AlN/堇青石复合材料,研究材料的热物理性能。发现复合材料的力学性能和热导率随 AlN 加入量的增加呈先升后降的变化。不过复合材料的热压温度超过 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$,其断裂韧度($0.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)和热导率($4.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)还不够高。张擎雪等^[13]利用真空热压法在流动氮气中低温($\leq 1\ 000\ ^\circ\text{C}$)制备出热导率达 $10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的 AlN/硼硅酸铅玻璃复相材料。但热压工艺较复杂,而且使用氧化铅含量较高的玻璃对环境保护不利。目前有关 AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料的系统研究尚未见文献报道。

本文作者利用真空热压法制备了综合性能优良的 AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料^[14],研究 AlN 和烧结温度对复合材料的烧结特性、显微组织和力学性能的影响,讨论该复合材料的补强增韧机制。

1 实验

堇青石基玻璃微粉采用熔融法和湿法球磨自制。玻璃组成为(质量分数): $16\% \text{ MgO}$, $26\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $53\% \text{ SiO}_2$, $0\sim 5.0\% (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$, $0\sim 5\% \text{ Bi}_2\text{O}_3$ 。堇青石玻璃的软化点约为 $800\ ^\circ\text{C}$ 。AlN 粉由福建施诺瑞新材料有限公司提供(自蔓延高温合成法生产,氮含量 $> 33\%$)。AlN 在使用前作抗水化处理。将 AlN 加入到堇青石基玻璃粉中,其组成见表 1。通过湿法球磨使复合粉混合均匀,烘干过筛,将筛下物装于 GSL 石墨模具(北京市三叶碳素有限公司生产)中。采用真空热压法制备 AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料。热压工艺参

表 1 AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料的组成

Table 1 Composites of AlN/cordierite-based glass-ceramic samples(mass fraction, %)

| Sample | AlN | Cordierite glass |
|--------|-----|------------------|
| AC0 | 0 | 100 |
| AC1 | 10 | 90 |
| AC2 | 20 | 80 |
| AC3 | 30 | 70 |
| AC4 | 40 | 60 |
| AC5 | 50 | 50 |

数为: $820\ ^\circ\text{C}$, 8 min , 20 MPa ; $900\sim 1\ 100\ ^\circ\text{C}$, 30 min , 40 MPa 。

样品的体积密度根据阿基米德原理,采用排水法测定。采用德国 BRUKER D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成。采用日本 SHIMADZU AG-50I 型万能电子试验机用三点弯曲法测试材料的抗弯强度,试样尺寸为 $3 \text{ mm}\times 4 \text{ mm}\times 36 \text{ mm}$,跨距为 30 mm ,十字头移动速度为 $0.5 \text{ mm}/\text{min}$ 。采用 Vickers 压痕法(又称 IM 法)测定材料的断裂韧度。利用 Anstis 等^[15]提出的关系式: $K_{\text{IC}}=A(E/H)^{1/2}(P/C^{3/2})$ 计算压痕断裂韧度(K_{IC}),式中 A 为路径系数,取值约为 0.016 ; H 为硬度; P 为压痕载荷; C 为 4 条表面辐射裂纹的均值; E 为材料的弹性模量。采用日本 JEOL JSM-5610LV 扫描电镜观察断口的形貌和压痕裂纹扩展路径。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的烧结特性

图 1 所示为 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时 AlN/堇青石基玻璃陶瓷复合材料相对密度与 AlN 含量的关系。由图可知,未添加 AlN 样品的理论密度可以达到 99.7% 。随 AlN 加入量的增加,复合材料的相对密度逐渐降低。当 AlN 加入量超过 30% (体积分数,下同)时,复合材料的致密度下降较快,但在 AlN 含量为 50% 时,相对密度仍然超过 97% 。这主要是由于堇青石玻璃热压过程中玻璃软化产生粘性流动液体,在外加压力的作用下,基体成分的粘性熔体夹杂未玻璃化的粉体流动而填充到 AlN 颗粒所形成的网络中,有利于材料的致密化所

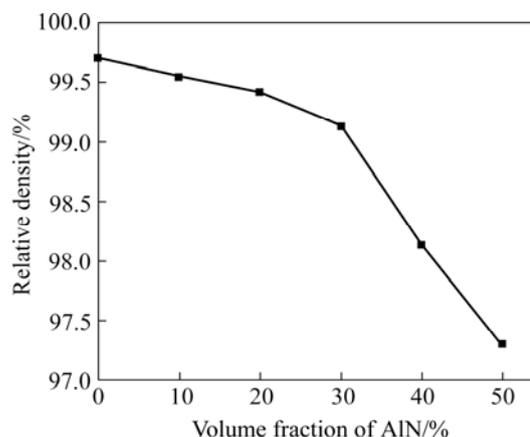


图 1 样品的相对密度与 AlN 加入量的关系

Fig.1 Relative density of samples as function of content of AlN particles

致^[10, 13]; 高温时 AlN/堇青石玻璃陶瓷复合材料已经析出大量的微细堇青石晶体。在热压条件下, 粉粒的重排及粒界滑动相对容易, 有利于提高复合材料的致密度。

在整个热压烧结过程中, 加入到堇青石玻璃中的 AlN 可以稳定存在, 不会因堇青石玻璃粉的玻璃化出现液相而溶解, AlN 会增大液相流动的阻力, 对复合材料的烧结起阻碍作用。随 AlN 含量的增加, 构成刚性网络骨架加强, 阻碍烧结作用增大。因此, 随 AlN 加入量的增加, 复合材料的相对密度有所下降。当 AlN 量超过 30% 时, AlN 阻碍烧结致密化作用加强, 故复合材料的致密度下降较快。

图 2 所示为 AlN 含量较高的复合材料的相对密度与热压温度的变化关系。由图可见, 随热压温度的提高, 所有试样的相对密度明显增加。这是因为提高温度能够减小液相烧结的阻力, 增加质点扩散的速率,

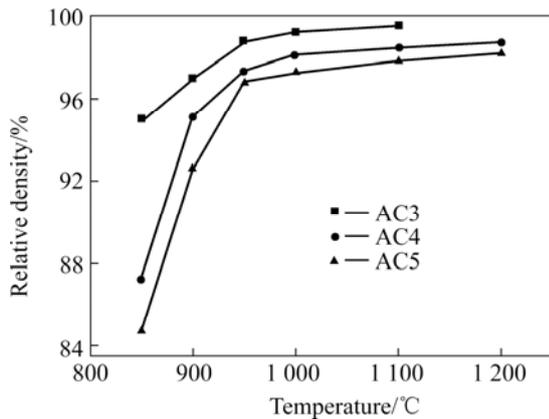


图 2 样品的相对密度与烧结温度的关系

Fig.2 Relative density of samples as function of sintering temperatures

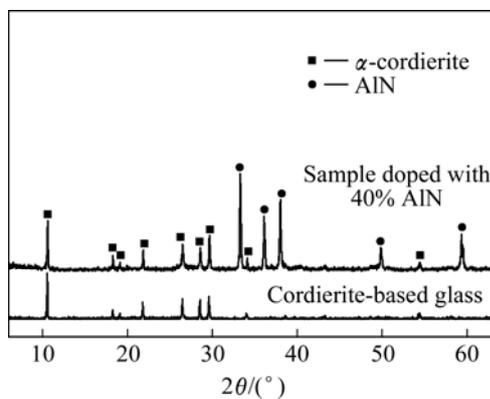


图 3 1 000 °C 热压烧结后堇青石基玻璃和含 40% AlN 复合材料样品的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of composite and cordierite-based glass sintered at 1 000 °C

加快物质的传递过程。1 000 °C 时, 样品 AC3 和 AC4 已经基本致密化, 而 AC5 尚未致密化。继续提高热压温度, 所有样品的相对密度增加幅度不大, 这可能和提高温度有利于堇青石晶体的析出造成粘度增大阻碍烧结有关。

2.2 复合材料的相结构

图 3 所示为 1 000 °C 热压后堇青石玻璃和 AlN 加入量为 40% 时典型复合材料样品的 XRD 谱。由图可见, 堇青石玻璃析出 α -堇青石。复合材料由 α -堇青石、AlN 晶体和残余玻璃相组成, 没有其它晶体的衍射峰出现, AlN 晶型在热压前后也没有发生变化。这说明 AlN 与堇青石玻璃未发生化学反应, 化学相容性好, 满足复合材料的设计原则。

2.3 复合材料的力学性能

图 4 所示为复合材料样品的抗弯强度和断裂韧度与 AlN 引入量的关系。从图可看出, 随 AlN 加入量的增加, 复合材料的抗弯强度和断裂韧度逐渐增加。当 AlN 加入量为 40% 时, 样品的抗弯强度和断裂韧度都达到最大值, 分别从基体的 117 MPa 和 1.27 MPa·m^{1/2} 提高到 212 MPa 和 3.04 MPa·m^{1/2}。当 AlN 加入量增加到 50% 时, 样品的抗弯强度和韧性均有所下降, 这主要是样品的致密度下降的缘故(见图 1)。可见由于 AlN 的抗弯强度和弹性模量高于基体, AlN 颗粒能承担较多的外加载荷, 从而提高样品的承载能力; 同时, 由于 AlN 颗粒本身的强度和弹性模量高, 当裂纹产生时, 能够对裂纹的扩展起到较强的阻碍作用, 使得样品的断裂韧度大幅度提高, 这与相关的研究结果相一致^[7, 10]。值得注意的是, 由于 AlN 颗粒和基体的热膨

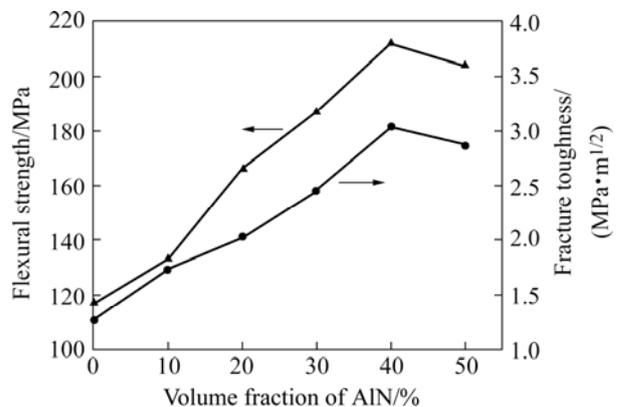


图 4 样品的抗弯强度和断裂韧度与 AlN 加入量的关系

Fig.4 Flexural strength and fracture toughness of AlN/cordierite-based glass ceramic composites as function of content of AlN particles

胀系数失配, 在基体中会产生热失配张应力(或拉应力), 减弱增强相 AlN 的强化效果。因此, AlN 对材料的强化是 AlN 颗粒能承担较多的外加载荷和热失配张应力两方面协同作用的结果^[7]。

图 5 所示为 AlN 加入量为 40% 时样品的抗弯强度和断裂韧度随热压温度的变化。由图可见, 随热压温度的增加, 样品的抗弯强度和断裂韧度都增加。这与

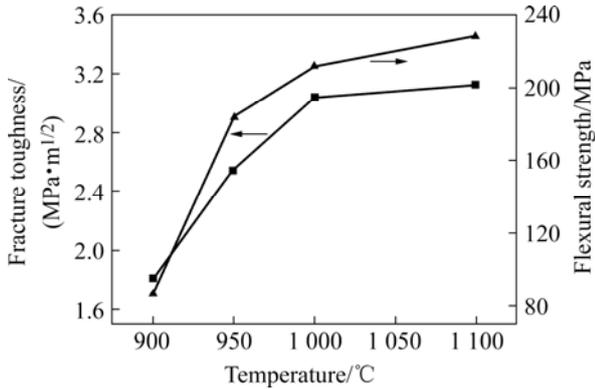


图 5 AlN 引入量为 40% 样品的抗弯强度和断裂韧度与热压温度的关系

Fig.5 Flexural strength and fracture toughness of composites doped with 40% AlN as function of hot-pressing temperatures

提高热压温度使样品的致密化程度增加有关。

图 6 所示为热压烧结的复合材料样品断口形貌的 SEM 照片。由图可知, 不含 AlN 的玻璃陶瓷基体材料断口表面平坦光滑, 析出的堇青石晶体细小, 不存在相界面(见图 6(a))。随 AlN 加入量的增加, 玻璃相仍为连续相, AlN 弥散分布于玻璃基体中, 相界面逐渐明显。随 AlN 含量的增加, 样品的断口形貌愈趋粗糙(见图 6(c)和(d))。样品断裂时裂纹扩展将沿着基体与颗粒接触面进行, 裂纹扩展路径偏斜弯曲, 断口形貌起伏不平, 这可大大提高材料的断裂韧度。不过, AlN 加入量为 50% 时, 虽然样品的断口形貌粗糙, 但气孔数量有所增加, 致密度下降, 导致其力学性能有所下降, 这与图 4 的结果相一致。

2.4 复合材料的补强增韧机制分析

当复合材料中引入不同热膨胀系数和弹性模量的第二相颗粒时, 在冷却过程中, 由于热膨胀系数和弹性模量的失配, 将在基体和第二相颗粒接触面处生成残余应力。假定补强颗粒存在于无限大基体中, 且不发生化学反应, 在基体中生成的径向残余应力(σ_r)和切向残余应力(σ_t)可表示为^[16]

$$\sigma_r = \sigma(r/R)^3 \tag{1}$$

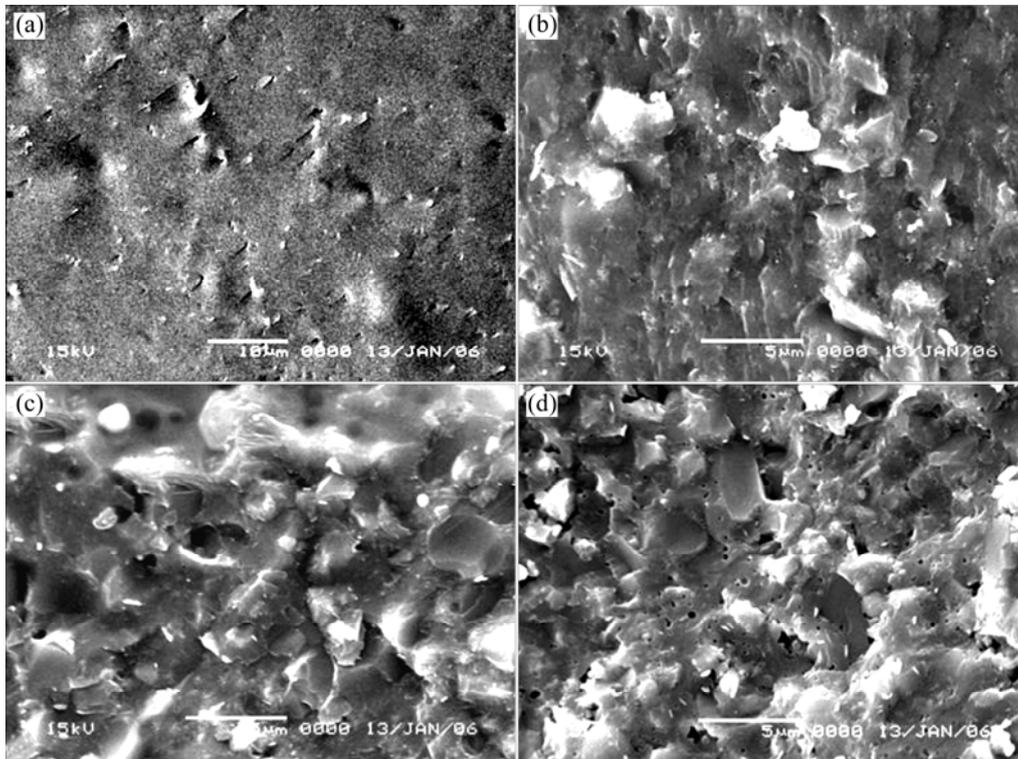


图 6 热压烧结 AlN/堇青石玻璃陶瓷复合材料断口形貌的 SEM 照片

Fig.6 SEM micrographs of fracture surfaces of composites doped with different contents of AlN sintered at 1 000 °C: (a) Without AlN; (b) 20% AlN; (c) 40% AlN; (d) 50% AlN

$$\sigma_r = -\sigma(r/R)^3/2 \quad (2)$$

式中 r 为第二相颗粒的半径; R 为应力场中基体内某一点与颗粒中心的距离; σ 为在第二相颗粒内生成的内应力:

$$\sigma = 2(\alpha_p - \alpha_m)\Delta T / [(1 + \nu_m)/E_m + 2(1 - 2\nu_p)/E_p] \quad (3)$$

式中 α 为膨胀系数; E 为弹性模量; ν 为泊松比; ΔT 为温度差, 下标 m 和 p 分别代表基体和第二相颗粒。根据式(1)和式(2), 当 $\alpha_p > \alpha_m$ 时, $\sigma_r > 0$, $\sigma_t < 0$ 。这说明基体径向处于拉伸状态而切向处于压缩状态, 裂纹将倾向于绕过第二相颗粒继续扩展。本研究中由于 AlN 的热膨胀系数大于堇青石微晶玻璃的热膨胀系数, 当复合材料从热压温度冷却至室温时, 将在 AlN 颗粒内生成张应力, 同时在微晶玻璃基体中生成径向张应力和切向压应力。将有关数据代入式(1)、(2)和(3), 并假定 $\Delta T = 1173 \text{ K}$, 可计算出内应力 σ 约为 252 MPa , 这说明在基体和第二相颗粒接触面处径向张应力和切向压应力分别为 252 MPa 和 -126 MPa , 此径向张应力和切向压应力沿着径向以 $(r/R)^3$ 因子减少。

龚江宏^[16]研究表明, 复合材料的增韧机制有残余应力场增韧、微裂纹增韧、裂纹偏转和裂纹钉扎等。实际上增韧机制的存在并非是单一的, 往往是诸种增韧机制的综合作用。

第二相颗粒周围残余应力场的存在有利于复合材料的增韧^[7, 10]。当主裂纹扩展到第二相颗粒周围时, 由于堇青石玻璃陶瓷基体和 AlN 热膨胀系数的差异引起的残余应力场的扰动使得主裂纹前端的能量状态重新分布, 导致裂纹扩展发生绕道和偏转, 甚至裂纹分叉。从图 6(c)可见, 断裂韧性较高的 AC4 样品的断口形貌很粗糙, 从断口上能够看到 AlN 增强颗粒拔出后的“韧窝”, 体现了复合材料断裂过程中裂纹与增强相颗粒之间强烈的交互作用。复合材料压痕裂纹的扩展路径更加清晰地揭示了 AlN 颗粒的强韧化机制, 如图 7 所示。图中清晰表明, 未加入 AlN 的堇青石玻璃陶瓷基体中的裂纹扩展沿直线方向。而 AlN 加入量为 40% 样品中的裂纹明显发生了绕道、偏转、分叉。裂纹绕道偏转和裂纹分叉使得裂纹扩展的路径延长, 扩展阻力增加, 由于能量耗散的增加, 结果使复合材料的断裂韧性得以提高。

除上述裂纹和颗粒周围残余应力场相互作用导致的裂纹偏转外, 裂纹也可直接与颗粒相互作用。裂纹在基体中扩展时, 由于高弹性模量第二相 AlN 颗粒与裂纹尖端的相互作用, 结果使第二相颗粒钉扎裂纹前端(见图 7(b)), 分散了裂纹尖端应力, 弱化裂纹扩展驱动力从而使断裂韧性增加。

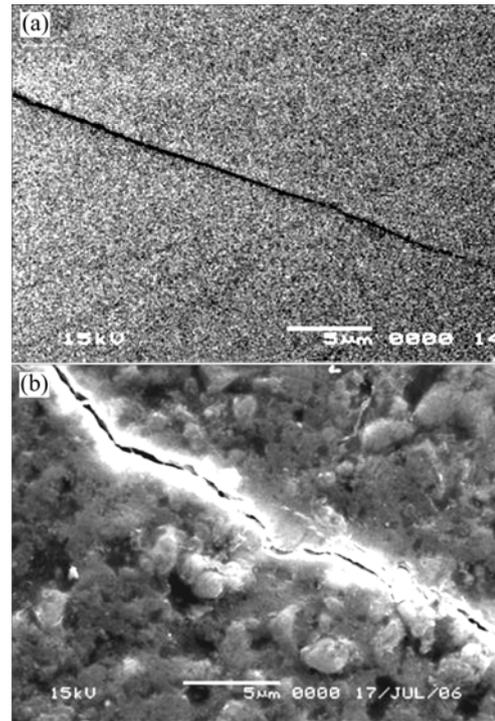


图7 不同样品的压痕裂纹扩展路径

Fig.7 SEM photographs of indentation crack path in composite crack deflection: (a) Without AlN ; (b) 40% AlN doped

3 结论

1) 采用热压烧结工艺制备致密的 AlN /堇青石基玻璃陶瓷复合材料。样品的致密度随 AlN 加入量的增加而有所下降。

2) AlN 的加入能有效地提高复合材料样品的抗弯强度和断裂韧性。加入 AlN 的体积分数在 0~0.40 范围时, 样品的抗弯强度和断裂韧性随 AlN 加入量的增加而增加, 当 AlN 的体积分数超过 0.40 时, 两者都有所下降。提高烧结温度有利于提高复合材料的抗弯强度和断裂韧性。

3) 复合材料的强化机制主要是载荷传递, 增韧机制主要是裂纹的绕道、偏转、分叉和 AlN 颗粒的拔出。

REFERENCES

- [1] Marques V M F, Tulyaganov D U, Agathopoulos S, Gatanlin V K, Kothiyal G P, Ferreira J M F. Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts[J]. J Euro Ceram Soc, 2006, 26(13):

- 2503–2510.
- [2] 陈国华. 氧化锌对 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系玻璃结构和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11): 1902–1907.
- CHEN Guo-hua. Effect of ZnO on structure and properties of MgO-Al₂O₃-SiO₂ system glass[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(11): 1902–1907.
- [3] Sarah H K, Ananda H K, Herron W. Cordierite glass-ceramics for multiplayer ceramic packaging[J]. Am Ceram Soc Bull, 1993, 72(1): 90–95.
- [4] MEI Sen, YANG Juan, XU Xin, Sandra Q, Simeon A, Ferreira Jose M F. Aqueous tape casting processing of low dielectric constant cordierite-based glass-ceramics-Selection of binder[J]. J Euro Ceram Soc, 2006, 26(1/2): 67–71.
- [5] Kobayakov V P, Sharivker S Y, Borovinskaya I P. Thermal conductivity of ceramics based on Aluminum Nitride prepared by self-propagating high temperature synthesis[J]. Inorganic Materials, 2002, 38(3): 292–295.
- [6] LUO Xiao-jun, LI Jun, ZHANG Bao-lin, LI Wen-lan, ZHUANG Han-rui. High thermal conductivity aluminum nitride substrates prepared by aqueous tape casting[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(3): 836–841.
- [7] WU Jie-hua, LI Bao-shun, GUO Jing-kun. The influence of addition of AlN particles on mechanical properties of SiO₂ matrix composites doped with AlN particles[J]. Mater Lett, 1999, 41(3): 145–148.
- [8] Bernardo E, Scarinci G. Sintering behaviour and mechanical properties of Al₂O₃ platelet-reinforced glass matrix composites obtained by powder technology[J]. Ceram Inter, 2004, 30(5): 785–791.
- [9] Bansal Narottam P, Hurst Janet B, Choi Sung R. Boron nitride nanotubes-reinforced glass composites[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(1): 388–390.
- [10] 顾建成, 周玉, 叶枫, 雷廷权, 吴建生. SiC_p-BAS 复合材料的显微组织与力学性能[J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(1): 9–12.
- GU Jian-cheng, ZHOU Yu, YE Feng, LEI Ting-quan, WU Jian-sheng. Mechanical property and microstructure of SiC platelets (SiC_p) reinforced BAS matrix composites[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2002, 36(1): 9–12.
- [11] Oh J T, Hing P, Fong H S. Effect of sintering temperature mismatch on the thermal diffusivity of cordierite-AlN composite[J]. J Mater Pro Techno, 1999, 89/90: 497–500.
- [12] Ma J, Liao K, Hing P. Effect of aluminum nitride on the properties of cordierite[J]. J Mater Sci, 2000, 35(16): 4137–4141.
- [13] 张擎雪, 李文兰, 庄汉锐. AlN/玻璃复合材料的低温烧结与性能[J]. 材料研究学报, 2003, 17(1): 79–82.
- ZHANG Qing-xue, LI Wen-lan, ZHUANG Han-rui. Sintering at low temperature and performance for AlN/glass composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2003, 17(1): 79–82.
- [14] 陈国华, 刘心宇. 一种新型低烧玻璃陶瓷复合材料及其制备方法. CN200610022007.9[P]. 2006–09–28.
- CHEN Guo-hua, LIU Xin-yu. A new low temperature firing glass-ceramic composite and its preparation method. CN200610022007.9[P]. 2006–09–28.
- [15] Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R, Marshall D B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64: 533–539.
- [16] 龚江宏. 陶瓷材料断裂力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001: 227–245.
- GONG Jiang-hong. Fracture mechanics of ceramics[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 227–245.

(编辑 龙怀中)