TiC 和 AIN 材料制备中的重力行为研究(Ⅲ)

江国健 张擎雪 庄汉锐 李文兰

(中国科学院上海硅酸盐研究所,上海 200050)

李懋滋

(中国科学院空间应用与发展中心,北京 100080) (2000 年 5 月 15 日收到 2000 年 6 月 10 日收到修改稿)

首次利用化学炉,在抛物线飞行飞机提供的失重条件下进行了 AlN 复合材料制备的初步研究.研究结果显示, 飞行条件下制得的样品与地面样品的显微结构存在差异,这种差异与重力水平有关.相对于地面实验样品,失重条 件有利于制备组分和结构均匀的 AlN 复合材料.

关键词:微重力,AIN 复合材料,化学炉 PACC:8180,8120,8120N

1 引 言

AIN 陶瓷具有许多优异的性能¹¹,广泛应用于 微电子工业中的散热基板和封装材料,随着信息产 业的巨大发展,成为国内外研究开发的热点之一.但 是 AIN 是典型的共价化合物,低温和短时间内很难 烧结致密,因此与 Al₂O₃ 基板相比,它较高的价格使 它不利于大规模应用.为了降低它的成本,许多种类 玻璃-陶瓷复合材料已经发展起来了,因为它们能与 金、铜、银等导电金属在低温(900℃左右)下进行共 烧²⁻⁴1.在这些复合材料中,硼硅酸盐玻璃-AIN 复 合材料是有希望的候选材料之一.

复合材料一般是通过液相烧结(liquid phase sintering)制备的,重力对液相的作用,将导致不稳 定的液相烧结⁵¹,液相容易产生成分偏析,晶粒生 长异常,而在微重力提供的稳定液相烧结条件下,就 有可能制备出结构均匀的复合材料,从而提高材料 的性能.为此,我们在抛物线飞行飞机上进行了AIN 复合材料制备的一些基础研究.经过上海科学技术 情报研究所查新检索后发现,在微重力条件下制备 AIN 复合材料及其研究工作,国内外尚未见报道.本 文重点研究 AIN 复合材料制备中的重力行为和揭 示地面与微重力条件下液相烧结的差异.

2 实验过程

本实验选用 self-propagating high-temperature synthesis(缩写为 SHS)法生产的 AIN 粉末(氮含量 为 33.1 wt% ,含氧量为 0.4 wt% ,平均粒度为 7.1 µm)经抗水化处理后作为基体原料 ,添加一定量的 较低熔点的硼玻璃为第二相 ,并加入少量挥发性氟 化物作为烧结助剂 ,按不同比例配制 球磨一段时间 后 经等静压成型制成素坯 ,其中部分素坯在温度 900℃(低于硼玻璃的流动点)进行短时间(10 min) 热压处理 ,压力为 20 MPa. 将同一样品(热压或素 坯)一分为二 ,一份在地面进行热处理 ,另一份用于 飞行实验中. 将待处理的热压样品或素坯放入 BN 坩埚中 ,再放入化学炉中进行热处理. 样品热处理温 度通过热电偶测量 ,整个反应的进行通过计算机控 制和记录.

所有的实验在同样的化学炉中进行,失重与地 面实验样品采取一样的分析方法.用 MHO-2 高温 显微镜观察高温下玻璃的变化情况,温度由 DWK-702 精密温度控制仪、TCS-01 给定仪控制和监测. 样品表面镀喷碳或镀金后,采用配有 Oxford 的 Link ISIS EDS 的科仪 KYKY2000 型扫描电子显微镜和 日本岛津 EPMA-8705H II 型电子探针仪分别对样 品表面进行观察,元素分析用 energy dispersive spectromete(缩写为 EDS)确定.

3 结果与讨论

AIN 复合材料是通过液相烧结致密的,硼玻璃 与 AIN 润湿情况可通过测定硼玻璃在 AIN 板上的 流动点来确定(如图 1 所示),测定时的升温速率为 10℃/min.从图 1 中可见,当温度超过 935℃时,硼 玻璃与 AIN 润湿较好,并与 AIN 表面的氧化铝反应 并结合,形成固态硅酸盐晶界相,使 AIN 复合材料 烧结致密.玻璃液相产生后,重力开始对液相烧结起 作用.

我们知道,等离子体烧结不同于常规电热加热 法(升温速率一般小于 50℃/min),其升温速率可达 100℃/s,约 30 s之内即可将样品烧结⁶¹.从化学炉 燃烧温度-时间曲线可见,它的升温速率也很快,达 到 80℃/s左右,就像等离子体烧结一样,因此在极 短时间内就能将样品烧结.另外,化学炉在高温段时 间较短,而且由于固态物质的生成(重力对固态物质 影响较小),因此在有效温度范围内制备的实验样品 能保持原来的状态,据此可通过分析实验后的样品, 了解不同重力条件下热处理样品的特征.

由于化学炉不像普通的实验烧结炉,它的升温 速率极快,所以需要几秒钟使样品温度与气氛温度 达到一致.从化学炉燃烧温度-时间曲线可见,在硼 玻璃形成液相之前,化学炉升温速率在80℃/s左 右.由于升温极快,从简化计算的角度出发,可假设 在935℃以前,样品没有发生明显变化,那么以 80℃/s的升温速率,样品从室温达到935℃约需11 s.因此根据 Y 轴加速度-燃烧温度-时间曲线(见文 献7],下述 AIN 复合材料实验样品的编号与文献 [78]相同),以935℃为标准,与飞机抛物线飞行周 期内各时间段相对照,再考虑样品中硼玻璃达到液 相的时间,大致得出热处理温度范围内的失重或超 重状态.根据上述分析,选出热处理温度处在失重或 超重状态下的有代表性的 AIN 复合材料试验样品 与地面试验样品进行分析讨论.

样品 A1 为素坯样品 配方中含有 20 wt% 硼玻璃 和 5 wt%氟化物.从 Y 轴加速度-燃烧温度-时间曲线 (文献 7 的图 4 所示)可见 从温度为 935℃到进入失 重状态约需 11 s,与硼玻璃达到液相所需的时间相 近,所以液相烧结过程主要在失重条件下进行.比较 失重条件下与地面条件下制备的 AIN 实验样品 A1 的显微结构 发现地面实验样品中出现大量片状晶体 (图 χ a))而失重条件下的实验样品则没有此现象 (图 χ b))这主要与重力水平有关.在重力作用下 晶 粒的生长方向有一定取向,出现片状晶体.



图 1 AIN 陶瓷上硼玻璃的软化温度和流动温度 (a)为室温 ;(b)为圆球点 745 $\mathbb C$;(c)为流动温度 935 $\mathbb C$



图 2 AIN 样品 A1 的扫描电子显微镜 SEM)图象 (a) 为地面制备样品;(b) 为飞行实验样品

对失重条件下与地面条件下制得的两种样品进 行能谱分析 结果发现 地面实验样品中未发现氟元 素 图 3(a)),表明氟化物已溢出,而失重条件下制 备的样品中 AIN 与玻璃成分较均匀 并且含有烧结 助剂氟化物(图 3(b)),这与失重环境有关,在失重 环境下,自然对流趋于零,输运过程受到限制,有助 干减少气相的溢出和液相的流动 致密化在原位进 行,有利于晶体的均匀生长和得到理想组成的产物。

样品 A2 为热压样品,其原始样品配方中,含有



硼玻璃 35 wt%和 5 wt%氟化物.从 Y 轴加速度-燃 烧温度-时间曲线(文献 7 的图 5 所示)可见 从温 度为 935℃ 到进入失重状态约需 30 s.大大超过硼玻 璃达到液相所需的时间 因此液相烧结主要发生在 超重区 SEM 观察结果表明 样品中出现明显的分 区特征,形成玻璃体聚集区及晶粒聚集区(如图 4(a) 和 4(b)所示),在超重力作用下,硼玻璃与 AlN 密度 差异导致成分偏析 在实验样品中出现分区特征。



图 3 AIN 样品 A1 的 EDS 元素分析结果 (a)为地面实验样品;(b)为飞行实验样品



图 4 AIN 样品 A2 的 SEM 图象 (a) 为玻璃体聚集区 ;(b) 为晶粒聚集区

由 20 wt % 硼玻璃和 5 wt % 氟化物的 AlN 样品 热压后 在地面上再经化学炉热处理后 得到了烧结 样品(图 5(a)), SEM 观察结果表明,样品中出现了 较大数量纤维及较小的再结晶颗粒 ,它们分布于整 个样品中,较大数量纤维的出现,说明成份产生了偏 析,重力影响晶粒的正常发育和烧结,但失重条件下 的实验样品的显微结构与此不同, B1 为相同组分的 热压样品在飞行条件下的烧结样品,从 Y 轴加速

度-燃烧温度-时间曲线 文献 7 的图 8 所示)可见, 硼玻璃形成液相后 仍处于失重状态 因此液相烧结 过程主要发生在失重条件下, SEM 观察结果表明, AlN 晶粒与玻璃结合较好(如图 5(b)).在失重条件 下 玻璃的流动受到限制 有利于玻璃与晶粒的结 合.而在重力作用下,晶体的发育产生了方向性,形 成较长的纤维状晶体.

由于目前尚无这方面的研究报道,为此我们提



图 5 AIN 样品的 SEM 图象 (a)为地面实验样品;(b)为飞行实验样品

出一个抛物线飞行时液相烧结 AIN 复合材料的机 理.按照不同重力水平出现的先后顺序,将产生两种 情况.当失重首先出现时,液相流动受到限制,它就 与 AIN 表面的 Al₂O₃ 反应生成固相化合物,但随后 的重力出现对它影响不大,因为重力一般只对液相 起作用.而如果重力先出现,将首先产生相分离,随 后的失重不能改变这种分离结构,最终产物将是不 同分区的混合. 术 ,合成了一些 AIN-硼玻璃复合材料. 根据实验结 果 ,由上述的讨论可以得出这样的结论 ,失重条件与 地面烧结实验结果相比 ,明显表现了空间失重条件 有利于稳定的液相烧结 ,在失重条件下 ,AIN 晶粒与 玻璃结合较好 ,有利于制备组分均匀、晶粒发育良好 的 AIN 复合材料 ,AIN 晶粒异常增大、纤维状晶体 产生和玻璃相偏析等不均匀现象可以得到避免.

作者感谢中国科学院空间应用与发展中心的支持与微 重力实验小组的通力合作。

4 结 语

在抛物线飞行飞机上和地面上 采用化学炉技

- [1] M. Sheppard , Ceram. Bull. , 69(1990), 1801.
- [2] Y. Kurihara, S. Ogihara, Bull. Ceram. Soc. Jpn., 26 (1991), 764.
- [3] T. B. Troczynski, Patrick S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 72 (1988), 1488.
- [4] H. T. Sawhill, Ceram. Eng. Sci. Proc., 9(1988), 1603.
- [5] Z. Y. Xue, S. L. Noojin, G. Vandegrift John, A. K. Kuruvilla, E. S. James, *High Temperatures-High Pressures*, 29 (1997), 349.
- [6] J. L. Shi, The Serial Books Written by Young Scientists: Modern Technologies of Nonmetal Materials (Jilin Sciences and

Technology Press, Changchun, 1993), p. 194 (in Chinese) [施剑林,青年科学家文库现代无机非金属材料工艺学(吉 林科学技术出版社,长春,1993),第194页].

- [7] G. J. Jiang, Q. X. Zhang, H. R. Zhuang, W. L. Li, M. Z. Li, Acta Physica Sinica, 49(2000),2494(in Chinese)[江国健、张擎雪、庄汉锐、李文兰、李懋滋,物理学报,49(2000), 2494].
- [8] G. J. Jiang, Q. X. Zhang, H. R. Zhuang, W. L. Li, M. Z. Li, Acta Physica Sinica A9(2000) 2498(in Chiese] 江国健、 张擎雪、庄汉锐、李文兰、李懋滋,物理学报,49(2000), 2498].

STUDIES OF GRAVITY BEHAVIORS IN THE COURSE OF PRODUCING AIN AND TIC MATERIALS(Ⅲ)

JIANG GUO-JIAN ZHANG QING-XUE ZHUANG HAN-RUI LI WEN-LAN

(Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

LI MAO-ZI

(Center for Space Science and Applied Research ,Chinese Academy of Sciences ,Beijing 100080 ,China) (Received 15 May 2000 ; revised manuscript received 10 June 2000)

ABSTRACT

The first and preliminary investigation of AlN composites thermal-treated under normal gravity and microgravity conditions by using chemical ovens was conducted during aircraft parabolic flights. The results indicated that , different microstructures in the samples are associated with gravity level during parabolic flight , and microgravity condition allows the synthesis of AlN-borosilicate glass composite with improved microstructure , as compared with that under the terrestrial condition. It is favorable to produce AlN-borosilicate glass composites with a relatively uniform distribution of composition and structure. Finally , the use of chemical oven and the potential of material synthesis under microgravity condition are appreciated.

Keywords : microgravity , aluminum nitride composites , chemical oven PACC : 8180 , 8120 , 8120N