

金属基复合材料界面导热性能的扫描热探针测试

Scanning Thermal Probing of Interfacial Thermal Conductivity of Metal Matrix Composites

吉 元, 钟涛兴, 高晓霞, 石 宁 (北京工业大学材料学院, 北京 100022)

崔 岩 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

Ji Yuan, Zhong Tao-xing, Gao Xiao-xia, Shi Ning

(School of Materials, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

CUI Yan (Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

摘要: 利用扫描热探针方法, 以微米级的空间分辨率, 分析测试了三种金属基复合材料 (MMC) 界面特征和界面导热性能。应用数学统计方法对扫描热显微镜 (SThM) 的形貌和热电压数据进行处理和转换, 获得界面宽度和界面导热率数据。结果表明, 金属基复合材料宏观导热性能与增强相-基体界面的导热性能密切相关。

关键词: 扫描热显微镜 (SThM); 界面热传导; 金属基复合材料 (MMC)

中图分类号: TB323 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2000) 12-0029-03

Abstract: Interfacial features and interfacial thermal conductivity of three kinds of metal matrix composites (MMC) have been comparatively studied by the scanning thermal probing with the micro-sized special resolution. The statistical method was used to process and translate topographic and thermal voltage data of scanning thermal microscopy (SThM). The data of interfacial width and interfacial thermal conductivity were obtained. The results reveal that the macro thermal conductivity of the MMC can be critically dependent on the reinforcing-matrix interfacial thermal conductivity.

Key words: scanning thermal microscope (SThM); interfacial thermal conductivity; metal matrix composites (MMC)

由于复合材料中基体和增强相在物理和化学性能上存在着明显差异, 使得复合材料界面一直成为人们所关注的重点。以往界面研究多涉及界面微观结构, 而较少涉及界面物理性能。其中的原因, 一方面是由于界面结构及界面结合强度与材料力学性能密切相关; 另一方面则是由于受到分析技术所限, 难以获得有关材料微区物理性能的信息。

当今复合材料的开发和应用优势已逐渐由结构材料转向功能材料, 例如作为微电子器件电封装热沉材料的新一代产品, 金属基复合材料 (MMC) 具有高热和低膨胀等优良特性^[1]。由于复合材料的导热率会受到在基体和增强相界面热阻的影响, 由此探讨材料界面热性能就成为十分必要和令人感兴趣的问题。

扫描热显微镜 (SThM) 是 20 世纪 80 年代中期在扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 基础上发展起来的一种表面分析仪器, 它可以以亚微米级的空间分辨率 ($< 500\text{nm}$), 同时对样品表面进行热成像 (包括温度分布像和热传导分布像) 和形貌成

像^[2,3]。近些年来这项新技术已在新型电子材料的亚微米特征尺寸和量子井结构, 集成电路, 薄膜及生物材料等学科领域显示出良好的应用前景^[4]。

本研究应用这种扫描热探针技术测试金属基复合材料界面热传导性能, 获得了材料表面的 SThM 形貌和热图, 初步计算了基体-增强相界面的导热率, 分析了界面导热率的变化, 对比了材料界面微区导热率与宏观导热率及制备工艺的关系。

1 SThM 工作原理

SThM 采用特殊的热探针, 代替 STM 或 AFM 的普通针尖, 在样品表面扫描成像。探针和样品之间相互作用的基本原理是基于探针与样品表面的热传导。热探针有薄膜热电偶式和薄膜热敏电阻式两种类型。图 1 为热电偶式 SThM 扫描热针尖示意图。热针尖 (Wollaston 线) 由一个包裹着 Ag 外套的 Pt 合金芯构成, 它弯曲成环形。线尖端部分的 Ag 被腐蚀掉而露出 Pt 芯, 形成一个微小的悬臂。一个 Al 片作为小镜子安装在悬臂上, 用来反射激光束, 检测和控制

通常AFM方式下探针和样品之间产生的作用力。由此采用SThM可以同时获得样品表面的热信息和形貌信息^[5]。

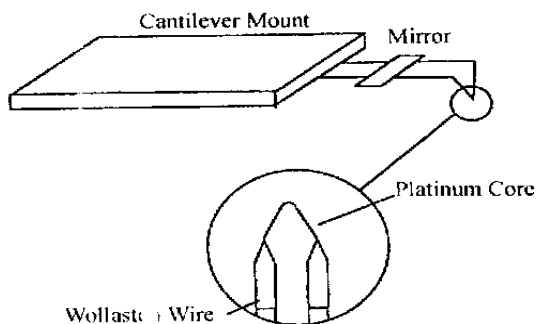


图1 SThM扫描针尖示意图

Fig. 1 SThM scanning tip

SThM有两种工作模式。在温度衬度模式中,被测样品表面温度高于针尖温度,因此热流方向是由样品流向针尖,热针尖可被视作一个微型温度计。在热传导衬度模式中,针尖被一束激光束辐照,被加热至60℃,高于样品表面温度,因此热流方向是由针尖流向样品,热针尖可被视作一个微型热源。热针尖与一个Wheatstone桥电路相连。当探针扫过样品表面时,针尖电阻随温度而改变,桥电路差动放大器输出端产生的电压与针尖的温度成比例,导致形成一幅与针尖扫描位置X、Y相对应的电压分布热图。对于热传导衬度模式,改变电流使得针尖恒温,从而得到样品表面的热导图;对于温度衬度模式,改变针尖的电阻使得针尖恒流,从而得到样品表面的温度分布图。

2 实验

2.1 样品条件

实验所用样品为三种不同工艺制作的金属基复合材料,它们分别为:

(1) 碳化硅颗粒增强铜基复合材料(SiC/Cu):将SiC颗粒与Cu粉均匀混制后,采用热等静压工艺制成。SiC颗粒与Cu基体界面基本属于机械结合的不浸润界面^[6]。

(2) 碳化硅颗粒增强铝基复合材料(SiC/Al):采用无压自渗透原理,将SiC制成预制块,再放入铝液上,使铝液填充到预制块中的空隙中。形成的复合材料致密度较高,界面清洁,界面基本属于浸润界面。

(3) 反应自生NiAl增强铝基复合材料(NiAl/Al):利用反应性合金系合金在一定条件下发生反应,形成均布在铝基体中的细小弥散增强相^[7]。这种自生的NiAl化合物短纤维与基体结合良好,为反应界面。

2.2 SThM测试条件

实验中采用配置在AFM上的热敏电阻式扫描热探针的热传导衬度模式。热探针由淀积有热敏电阻薄膜的Si₃N₄制成。仪器型号为DI公司的Dimension 3100型,电子控制单元是NanoScope IIIa^[8]。实验同时采用两个成像通道板,第一成像通道产生AFM形貌像,第二成像通道产生真实的热图像。热通道板上的Z最大范围为20.0V,扫描速率为10Hz。实验中每幅图像由256×256矩阵数据构成,以机器码(ASCAII)形式存放在文本档中。

3 结果及讨论

3.1 形貌和热图的分析

图2~4分别为SiC/Cu, SiC/Al和NiAl/Al三种复合材料的形貌像(a)和热图(b)。从这些图中可以观察到热图与形貌像有着较好的对应关系。SThM热图还可反映出Cu和SiC两相的导热能力。如从图2b SiC/Cu复合材料的热图看出,由于实验中采用的SiC颗粒的导热率为30W/m·K, Cu的导热率为400W/m·K,导热性能上存在的明显差异,使得Cu基体带走针尖的热量较多,针尖产生的压降大,从而在热图中形成暗区;而SiC带走针尖的热量较少,针尖产生的压降小,从而在热图中形成亮区。热图的衬度是由热电压值的高低,即导热率的差异形成的。

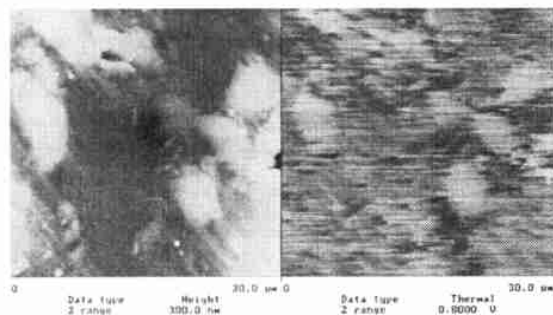


图2 SiC/Cu复合材料的SThM形貌像(a)和热图(b)

Fig. 2 SThM topographic (a) and thermal images (b) of SiC/Cu composites

3.2 界面导热率的计算

我们使用MATLAB, EXCEL等数字处理软件,处理大量的形貌图和热图矩阵数据组(ASCAII码)。取出形貌与热图一一对应的数据组,通过数形结合和数据运算,寻找界面数据的变化规律。将界面附近的ASCAII码转化成界面相对导热率,建立各数据组形貌和导热率之间的关系。在SiC/Cu复合材料界面导热率 K_{Cu} 的计算中,分别将与Cu和SiC形貌高度数据

码相对应的热电压数据码当作 Cu 和 SiC 的导热率 K_{Cu} 和 K_{SiC} 。为了使选取的界面形貌和热数据具有真实性和代表性, 采用求平均值方法反复筛选数值区 (每个数值区取 10×10 象素), 求出多个均值, 确定为界面的 ASCII 数据。表 1 为按照上述方法求出的 SiC/Cu, SiC/Al 和 NiAl/Al 复合材料界面界面宽度和相对导热率。

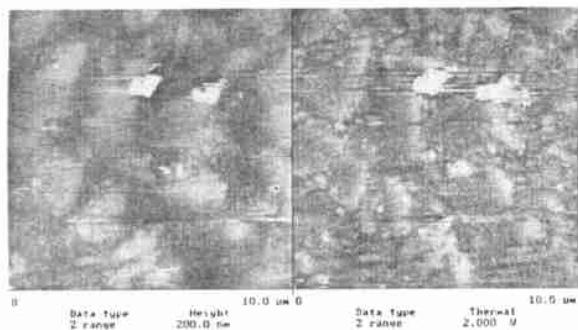


图 3 SiC/Al 复合材料的 SThM 形貌像 (a) 和热图 (b)
Fig. 3 SThM topographic (a) and thermal images (b) of SiC/Al composites

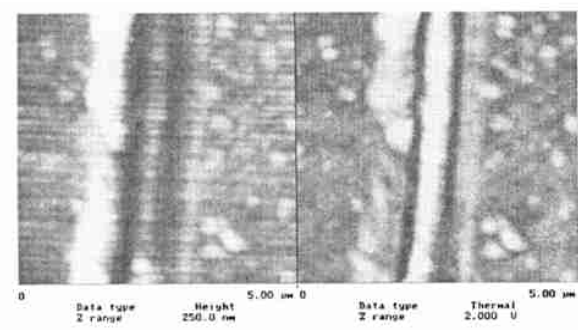


图 4 NiAl/Al 复合材料的 SThM 形貌像 (a) 和热图 (b)
Fig. 4 SThM topographic (a) and thermal images (b) of NiAl/Al composites

能力较差之故。而浸润界面和反应界面的界面宽度和界面导热率都相差不多, 因为都属于结合较好的界面。

SiC/Cu 和 SiC/Al 复合材料宏观导热率的测试结果为: 当 SiC 含量为 40 和 60 (vol%) 时, 分别为 93.3 和 45.5 W/m · K; 当 SiC 含量为 60 (vol%) 时, $K_{SiC/Al}$ 为 120 W/m · K。从宏观导热率的测试结果看出, 尽管 Cu 的导热率 (400W/m · K) 比 Al 的导热率 (220W/m · K) 高得多, 然而从材料宏观导热率的测试结果可以看出, SiC/Cu 的导热率明显低于 SiC/Al 的导热率。这表明, 影响复合材料导热性能的因素除了基体和增强相的物理和化学性能和各相体积百分比含量之外, 材料制备工艺也是影响复合材料导热性能的重要因素, 界面类型及界面导热率与复合材料的宏观导热率密切相关。

由于热图中除了反应出样品表面热信息之外, 还包含样品表面的形貌信息, 如两相凹凸高差, 两相界面结构及缺陷, 以及界面元素富集和界面化合物的形成等因素。如何将热信息与形貌等信息分辨和分离是目前尚未解决的问题。此外, 实验热电压值也需要进行校正。因此, 上述初步结果只能视作是界面导热率的半定量值或相对值。但我们仍然可以利用相对导热率数据及导热率的变化规律对不同工艺条件下形成的界面加以比较和评价。

4 结论

(1) 扫描热探针可敏感地测出复合材料增强相和基体热传导性能的差异, 以及界面导热率的变化, 是研究材料局域热性能的有效方法。

(2) 对 SiC/Cu 复合材料的不浸润界面, SiC/Al 复合材料的浸润界面和 NiAl/Al 复合材料的反应界面导热性能的半定量计算结果为: 界面平均宽度分别为 400nm, 200nm 和 200nm; 界面导热率分别为在 60 ~ 80, 105 ~ 110 和 100 ~ 130W/m · K 范围。

(3) 材料制备工艺及界面类型与材料导热性能密切相关。

表 1 SiC/Cu, SiC/Al 和 NiAl/Al 复合材料界面特性
Table 1 Interface characteristics of SiC/Cu, SiC/Al and NiAl/Al composites

	SiC/Cu	SiC/Al	NiAl/Al
界面类型	不浸润界面	浸润界面	反应界面
相对热电压/V	0.7 ~ 0.9	1.0 ~ 1.1	0.6 ~ 0.8
界面宽度/nm	250 ~ 500	160 ~ 300	110 ~ 290
界面平均宽度/nm	400	200	200
界面相对导热率 $K_{in}/W/m \cdot K$	60 ~ 80	105 ~ 110	100 ~ 130

从表 1 看出, 与 SiC/Al 和 NiAl/Al 的浸润界面和反应界面相比, SiC/Cu 界面宽度最大, 界面导热率最低, 这是由于 SiC/Cu 基本为不浸润界面, 界面结合

参考文献

[1] John A. Preform based metal matrix composite fabrication for electronic carrier application [C] . 16th International SAMPE Electronics Conference, June 1992 (6) : 22 ~ 25
[2] Binning G. , Rohrer H. IBM J. Res. Dev. 1986, 30: 355
[3] Majumdar A, Carrejo J. P, Lai J. Thermal imaging using the atomic force microscope [J] . Appl. phys. Lett, 1993, 62 (20) : 2501 ~ 2503

为 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。而 SiBCN 的 T_g 为 1700°C ，在此温度，粘度为 $10^{14} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。并且从图中可看出，在 1550°C 的温度，SiBCN 的粘度比熔石英高 6 个数量级。材料具有较高的粘度，可能与结构中存在较多的 Si—N、Si—C、C—N 等共价键有关，从 Si_3N_4 的热力学数据看，蠕变粘性将随 Si—N 的数量增多而增大。因此，具有较高的粘性是控制蠕变速率的主要因素之一。

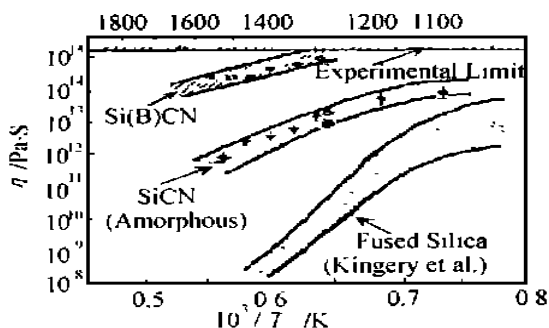


图2 熔石英、SiCN 及 SiBCN 的粘度比较^[16]

Fig. 2 Comparison of the viscosity of SiBCN with that of SiCN and silica

SiCN 材料在 1280°C ， 95MPa 荷载下，材料的应变为 0.3%，并且发现随着时间的增长，蠕变速率连续下降。S. Steven 等人^[20] 利用 SiC 纤维增强 SiCN 基体材料，取得了较好的性能。如：在 1200°C 高温，测得残余强度仍高达 205MPa ，疲劳蠕变为 0.4%。在室温、 150MPa 应力下，疲劳循环达 10^6 周而不破坏。在 1000°C 、 100MPa 荷载下，经过 10^5 周疲劳循环后，最终强度为最初强度的 75%。

3 结论

SiCN 和 SiBCN 由于存在较多的共价键结构，赋予了材料具有较高的热稳定性、抗氧化性以及抗蠕变等性能。在高温时，材料仍保持非晶态结构。两者分别在 1400°C 和 1700°C 开始析晶，当全部析晶后，粒子为纳米和微米结构共存。为纳米复合材料的制备提供了新途径。具有高温非晶态性质，使制得的纤维表面光滑，而且纤维的耐热性和力学性能显著提高，是未来非氧化物纤维的发展主要方向。但是，由于此材料的各种性能，在目前数据甚少，有待于进一步的研究和积累。

参考文献

- [1] R. W. Rice and R. L. Woodin. J. Mater. Res, 1989, 4 (6): 1538
- [2] 盘毅, 张术华等. 国防科技大学学报, 2000, 22 (1): 100
- [3] R. Riedel, G. Passing, and R. J. Brook. Nature, 1992, 355: 714

- [4] Michel Cauchetier, Odette Croix, Nathalie Herlin, et al. J. Am. Ceram. Soc, 1994, 77 (4): 993
- [5] 卢玲, 宋永才, 冯春祥. 高技术通讯, 1997, 9: 15
- [6] P. F. Becher. J. Am. Ceram. Soc, 1991, 74: 225
- [7] O. funayama, H. Nakahara, and A. Tezuka. J. Mat. Sci, 1994, 29: 223
- [8] 胡海峰, 陈朝辉, 冯春祥. 材料导报, 1996, 4: 40
- [9] S. C. Singhal. Ceram. Int., 1996, 2 (3): 123
- [10] F. F. Lange. J. Am. Ceram. Soc., 1992, 65 (8): C124
- [11] Jin-Joo Park et al. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (9): 2253
- [12] Hans-Joachim Kleebe, Danier Suttor, Heike Pluller, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (11): 2971
- [13] R. Redel et al. Nature, 1996, 382: 796
- [14] R. Redel et al. Nature, 1995, 374: 526
- [15] J. C. Gasdaska. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77: 2408
- [16] R. Redel and Lutz. M. Ruswich. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (12): 3341
- [17] Rishi Raj. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76 (9): 2147
- [18] C. H. Carter, R. F. Davis, and J. Bentley. J. Am. Ceram. Soc., 1984, 67 (6): 409
- [19] R. Raj et al. J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64 (10): C143
- [20] S. Steven Lee, Larry. P. Zawada, James. M. Staehler, et al. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81 (7): 1797

收稿日期: 2000-06-05

作者简介: 李世波 (1970-), 男, 博士, 讲师。联系地址: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 (710072)

本文编辑: 解 宏

* * * * *

(上接第 31 页)

- [4] Majumdar A. et al. IEEE 1996, 342~345
- [5] Technical report. ThermoMicroscopes [R]. Park Scientific Instruments, 2000: 1~6
- [6] Ji Y. et al. Study on SiCp/Cu Composites for Electronic Packaging [C]. Proceeding of The Third International Symposium on Electronic Packaging Technology, 1998: 158~161
- [7] 权高峰. 反应自生 NiAl 短纤维复合材料 [D]. 全国第十届复合材料学术会议论文集, 1998: 274~277
- [8] Thermal imaging. Digital instruments, support note No. 235, Rev. A, 1996, 1~3

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (69776030); 北京市自然科学基金资助项目 (2962006)

收稿日期: 2000-07-11

作者简介: 吉元 (1949-), 女, 蒙族, 内蒙古土旗人, 高级工程师, 1975 年北京工业大学毕业。现从事材料显微分析及性能测试方面的研究工作。联系地址: 北京工业大学材料学院 (100022)

本文编辑: 杨 雪