

Al₂O₃ 陶瓷的氢致滞后断裂*

史博 宿彦京 乔利杰 褚武扬

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 Al₂O₃ 封装陶瓷在恒载荷下动态充氢能发生氢致滞后断裂, 其门槛应力强度因子为 $K_{IH}=0.71K_{IC}$ ($i=20 \text{ mA/cm}^2$) 及 $0.45K_{IC}$ ($i=400 \text{ mA/cm}^2$)。氢致开裂区全是沿晶界面, 而过载脆断则是沿晶和解理构成的混合断口。

关键词 Al₂O₃, 封装器件, 氢致开裂

中图分类号 TB32, TN405 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2001)09-0932-03

HYDROGEN-INDUCED DELAYED FRACTURE OF ALUMINA CERAMICS

SHI Bo, SU Yanjing, QIAO Lijie, CHU Wuyang

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: SHI Bo, Tel: (010)62332906, Fax: (010)62332345, E-mail: shibo@sjtu.com

Manuscript received 2001-01-09, in revised form 2001-06-04

ABSTRACT Hydrogen-induced delayed fracture could occur in alumina ceramics during dynamic charging under constant load. The threshold stress intensity factors were $K_{IH}=0.71K_{IC}$ ($i=20 \text{ mA/cm}^2$) and $0.45K_{IC}$ ($i=400 \text{ mA/cm}^2$), respectively. The fracture surface of hydrogen-induced delayed fracture was intergranular, but that of overloading fracture was mixed intergranular and transgranular.

KEY WORDS alumina, ceramics, hydrogen-induced delayed fracture

电解充氢时原子氢可以进入陶瓷并使其物理性能变坏^[1,2]。例如氢使半导体陶瓷的热敏性下降乃至使 PTC 效应消失, 但经 650 °C 除氢后性能就可恢复^[1]。对多层陶瓷电容器, 氢使绝缘电阻及电容明显下降, 但除氢后性能也会恢复^[2]。氢及其同位素能扩散进入玻璃陶瓷, 并使其中的 Fe 离子还原^[3]。氢进入 NiTiO₃-TiO₂ 陶瓷后能通过还原反应引起体积膨胀, 产生局部应力, 从而在 TiO₂ 基体中产生沿晶裂纹^[4]。

以 Al₂O₃ 为基的集成电路封装器件 (MLC) 镀 Ni 后在 800 °C 的退火过程中发生开裂, 但如通过低温加热 (350 °C, 5 h), 则可避免开裂。对镀 Ni 前的试样, 900 °C 放出的氢量为 1.31×10^{-6} ; 镀 Ni 后则为 2.58×10^{-6} ; 在 350 °C 的真空炉中保持 5 h 后氢量降为 0.88×10^{-6} 。由此可知, 酸洗和电镀时进入的氢约为 1.3×10^{-6} , 它在热应力作用下, 有可能在陶瓷中产生裂纹, 情况是否如此, 只有通过恒载荷下的氢致滞后断裂实验才能证实。

Al₂O₃ 陶瓷在室温湿空气中能发生恒载荷下的滞后

断裂即应力腐蚀^[5,6]。透射电镜的观察也表明, 对 YBa₂-CuO_{7-x} 陶瓷, 存在由湿空气引发的应力腐蚀裂纹^[7]。Okaba 的工作表明, Al₂O₃ 和 Y-ZrO₂ 陶瓷在水中能发生应力腐蚀及腐蚀疲劳, 应力腐蚀门槛应力强度因子 K_{ISCC} 和断裂韧性 K_{IC} 的比值分别为 $K_{ISCC}/K_{IC}=0.43(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 和 $0.35(\text{Y-ZrO}_2)$ ^[8]。Barinov 的工作表明, 当 Al₂O₃(99.5%) 中含少量 MgO 时在水溶液中能发生腐蚀疲劳, 溶液酸化 (pH=1—2) 则促进腐蚀疲劳; 但如晶界相为 Y₂O₃-Al₂O₃+SiO₂(Al₂O₃ 为 99.5%), 则不发生腐蚀疲劳^[9]。一般认为, Al₂O₃ 在水介质中的应力腐蚀 (或腐蚀疲劳) 和应力促进的水解反应有关, 它使晶界玻璃相 (SiO₂) 的 Si-O 键变成了 Si-OH 键^[8]。因此, Al₂O₃ 在水中滞后断裂的本质并不是原子氢引起的氢致滞后断裂, 尽管原子氢能使金属材料乃至金属间化合物发生氢致滞后断裂^[10], 但是, 到目前为止, 陶瓷材料能否发生氢致滞后断裂尚未得到证实。本文的目的就是通过恒载荷下的室温电解充氢来研究 Al₂O₃ 陶瓷发生氢致滞后断裂的可能性。

1 实验方法

Al₂O₃ 基片 (Al₂O₃ 为 95.5%, 粘接剂为 3MgO₁。

* 国家重点基础研究资助项目 G19990650

收到初稿日期: 2001-01-09, 收到修改稿日期: 2001-06-04

作者简介: 史博, 男, 1976 年生, 硕士

SiO₂-H₂O, CaCO₃, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) 表面用钨粉金属化处理后, 多层压合烧结再在表面镀 Ni, 切割成 W=7.0 mm, S=20 mm, B=1.74 mm 的单边缺口试样 (缺口半径为 0.25 mm, a=1.8 mm), 用自制的加载装置可进行恒载荷下的三点弯曲, 如图 1 所示。

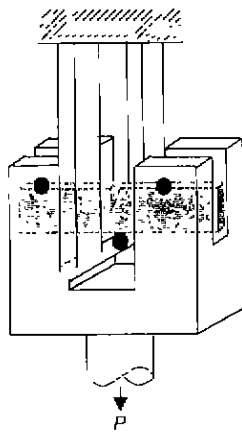


图 1 三点弯曲试样加载装置

Fig.1 Loading equipment of three-point bend specimen

对这类非标准的三点弯曲试样, 其缺口顶端处的应力场强度因子 K_I 用下式计算^[11]

$$K_I = \frac{PS\varphi(a/W)}{4BW^{3/2}} \sec\left(\frac{\pi a}{2W}\right) \sqrt{\tan\left(\frac{\pi a}{2W}\right)} \quad (1)$$

式中, P 为载荷, 对于给定的 S/W , 其中的 $\varphi(a/W)$ 随 a/W 的变化见表 1。

表 1 三点弯曲试样的 φ 值

Table 1 $\varphi(a/W)$ of the informal three-point bend specimen with $S/W \approx 3.0$

a/W	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45
$\varphi(a/W)$	7.65	7.53	7.46	7.40	7.37	7.36

试样在空气中缓慢加载至断裂, 可测出缺口试样的断裂韧性为 $K_{IC}=2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 把试样连同夹具一起放入一个开口容器, 试样加载到选定的 K_I 值, 加入 0.5 mol/L H₂SO₄+0.25g/L As₂O₃ 溶液, 在给定 K_I 下动态充氢 (试样为阴极, Pt 丝为阳极), 电流密度分别为 20 mA/cm² 与 400 mA/cm², 记录不同 K_I 下氢致滞后断裂时间 t_F , 氢致断裂门槛应力场强度因子 K_{IH} 由下式计算^[12]

$$K_{IH} = \frac{1}{2}(K_{Iy} + K_{In}) \quad (2)$$

$$K_{Iy} - K_{In} \leq 0.1(K_{Iy} + K_{In}) \quad (3)$$

其中 K_{Iy} 是能发生滞后断裂的最小 K_I , 而 K_{In} 是在规定时间内 (现选 100 h) 不发生滞后断裂的最大 K_I 值, 为使

测量值和实际值相差小于 10%, 方程 (3) 必须被满足。否则就要在 K_{Iy} 和 K_{In} 之间再加一个试样。为了测量动态充氢时进入试样的可扩散氢浓度 C_0 及扩散系数 D , 试样镀钯后用双电解槽法进行氢渗透^[12], 但未成功, 为此用排油集气法测 C_0 ^[13], 试样充氢 ($i=400 \text{ mA/cm}^2$) 60 h 后放入充满硅油, 带有刻度的广口玻璃管中, 在 70 °C 测量从试样中扩散出的 H₂ 量, 除以试样质量就可以求出可扩散氢浓度 C_0 。用扫描电镜 (SEM) 观察了所有样品的断口形貌。

2 实验结果及讨论

不同规一化应力强度因子 K_I/K_{IC} 下所对应的滞后断裂时间 t_F 如图 2。图上带箭头的实验点表示在 100 h 内不发生滞后断裂。根据公式 (2) 可求出氢致滞后断裂的门槛应力强度因子 K_{IH} , 结果如表 2。用排油集气法测出的可扩散氢浓度为 $0.8 \cdot 10^{-6}$ 。

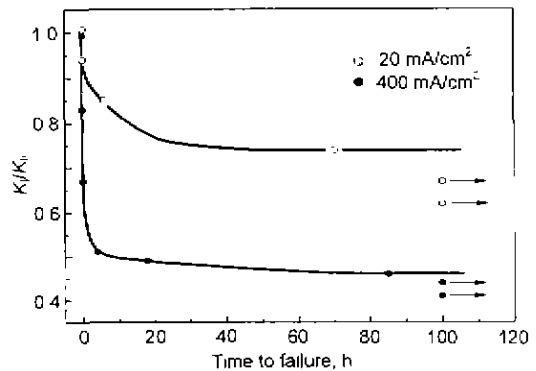


图 2 不同载荷下动态充氢所对应的滞后断裂时间

Fig.2 K_I/K_{IC} vs the time to fracture during dynamic charging, the arrows indicate fracture didn't occur within 100 h

表 2 氢致滞后断裂的门槛值

Table 2 Threshold stress intensity factor for hydrogen-induced fracture

$i, \text{ mA/cm}^2$	K_{IH}/K_{IC}	$K_{IH}, \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
20	0.71	2.0
400	0.45	1.3

用 SEM 研究了所有断裂试样的断口形貌, 如在空气中拉断, 则是由沿晶和解理构成的混合断口, 如图 3a。对氢致滞后断裂的试样, 在缺口附近是典型的沿晶断口, 如图 3b; 而远离缺口处则是混合 (沿晶和解理) 断口 (图 3c), 和空拉断口相同。这表明, 氢进入缺口前端产生沿晶界的氢致裂纹, 当它扩展一段距离使 K_I 升至 K_{IC} 后 (对应时间为 t_F) 就引起滞后断裂, 因此氢致裂纹扩展区是典型的沿晶断口, 而随后的过载断裂区则和空拉断口相同。

电解充氢时 H⁺ 趋向试样, 而 OH⁻ 则趋于阳极 Pt, 因此, 在动态充氢时裂尖不会通过水解反应而使 Si-O 键

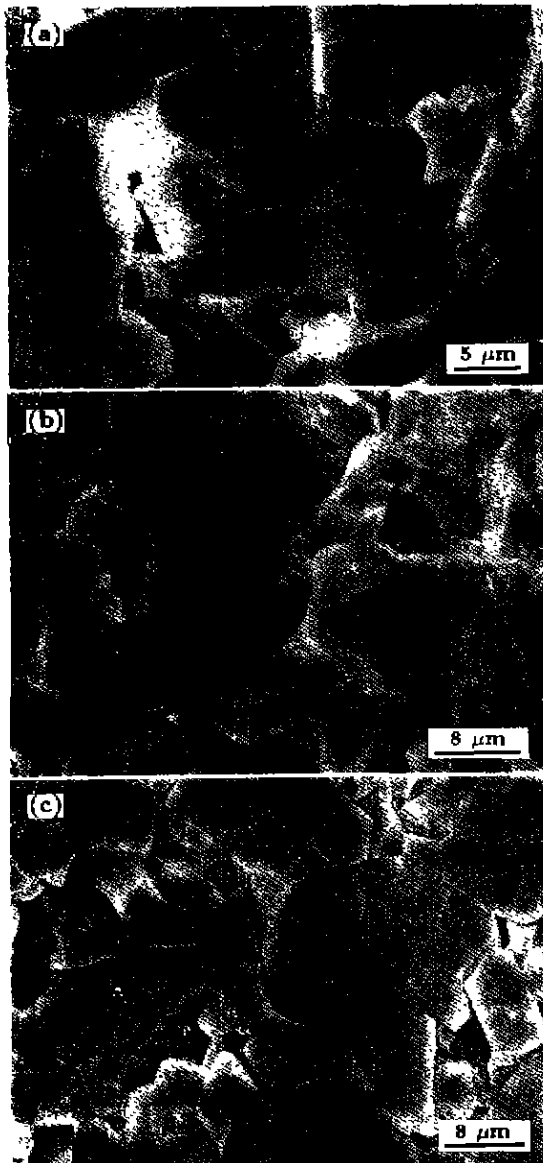


图3 空拉及动态充氢的断口形貌

Fig.3 Fracture surfaces (a) fractured in air, (b) hydrogen-induced delayed fracture, (c) over loading fracture in the region far away from notch tip during dynamic charging

变成 Si-OH 键。充氢时，H 可以扩散进入陶瓷^[1,2]。本实验也发现，H 能从已充氢的试样中放出（约 0.8×10^{-6} ）这就表明动态充氢时的滞后断裂是由原子氢引起的。加载充氢时，进入试样的原子氢能通过应力诱导扩散而富集在最大应力处。对半径为 ρ 的尖缺口试样，在缺口顶端的应力最大。平衡时缺口顶端处的最大氢浓度为^[4]

$$C = C_0 \exp \left[\frac{2(1+\nu)K_I V_H}{3\sqrt{\pi\rho}RT} \right] \quad (4)$$

其中 V_H 是氢在 Al_2O_3 中的偏摩尔体积， ν 为泊松比， R 为气体常数， C 随外加 K_I 而升高。当 K_I 升至 K_{IH} 时 C 等于临界值 C_{lh} ，它能使原子键合力大幅度下降，从而引起氢致断裂。当 $K_I > K_{IH}$ 时在 t_F 时间内（尚未到达平衡条件）缺口顶端的氢浓度就已等于 C_{lh} 而发生滞后断裂。很显然， K_I 愈大，应力诱导扩散使 $C = C_{lh}$ 所需时间 t_F 就愈短。如图 2 所示。由方程 (4) 可知

$$K_{IH} = A - B \ln C_0$$

$$B = \frac{3RT\sqrt{\pi\rho}}{2(1+\nu)V_H} \quad A = B \ln C_{lh} \quad (5)$$

由此可知，试样中初始氢浓度 C_0 愈大， K_{IH} 愈小，即充氢电流密度 i 愈大， C_0 愈大，故 K_{IH} 愈小。如表 2 所示。

3 结论

Al_2O_3 陶瓷在电解充氢时能发生氢致滞后断裂，其门槛应力强度因子为 $K_{IH} = 0.71K_{IC}$ ($i = 20 \text{ mA/cm}^2$) 和 $0.45 K_{IC}$ ($i = 400 \text{ mA/cm}^2$)。氢致裂纹沿晶扩展。

参考文献

- [1] Chen W, Li L, Qi J, Gui Z. *J Mat Sci Lett*, 1998, 17: 899
- [2] Chen W, Li L, Wang Y, Gui Z. *J Mater Res*, 1998; 13: 1110
- [3] Shelby J E, Vitko J. *J Non Crystalline Solids* 1981, 45: 83
- [4] Liang D T. *PhD Thesis, Hydrogen Attack in Ceramics*, University Microfilms International, No. DA8710022
- [5] Chen C P, Knapp W J. *J Am Ceram Soc*, 1977; 60(1-2): 87
- [6] Ritter J E, Humenik J N. *J Mater Sci*, 1979; 14: 62b
- [7] Iskevitch E, Chaim R. *Phil Mag Lett*, 1990; 61: 209
- [8] Okabe T, Kido M, Miyahara T. *Eng Fract Mech* 1994, 48: 137
- [9] Barinov S M, Fateeva L V, Ivanov N V, Orlov S V. *Scripta Materialia*, 1998; 38(6): 975
- [10] Chu W Y, Qiao L J, Chen Q Z, Gao K W. *Fracture and Delayed Fracture*. Beijing: Sciences Press, 2000: 109 (褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 高克伟. 断裂与滞后断裂. 北京: 科学出版社, 2000. 109)
- [11] Chen C. *Novel Metal Materials*, 1975; 11-12: 145 (陈 威. 新金属材料, 1975; 11-12: 145)
- [12] Yu G W, Qiao L J, Wang Y B, Chu W Y. *Corrosion*, 1997, 53: 762
- [13] Chu W Y, Yao J, Hsiao C M. 1984, 15A: 729
- [14] Chu W Y. *Hydrogen Damage and Delayed Fracture*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998: 225 (褚武扬. 氢损伤与滞后断裂. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 225)