

文章编号: 1001- 2486(2009) 04- 0131- 03

烧结助剂对碳纳米管增强氮化铝陶瓷结构与性能的影响*

王洪磊, 周新贵, 于海蛟, 赵爽, 罗征
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用热压烧结工艺制备了碳纳米管增强氮化铝陶瓷, 研究了烧结助剂种类、含量对碳纳米管增强氮化铝陶瓷性能及结构的影响。利用 XRD、SEM 和 TEM 等分析测试手段对其相组成、断口形貌和微观结构进行了分析。结果表明, 烧结助剂 $Y_2O_3 + CaF_2$ 较 $YF_3 + CaF_2$ 更能促进碳纳米管增强氮化铝陶瓷致密化, 但随烧结助剂 $Y_2O_3 + CaF_2$ 含量的增加, 碳纳米管增强氮化铝陶瓷致密度提高, 而力学、导热性能下降。

关键词: 碳纳米管; 氮化铝; 烧结助剂; 热压烧结

中图分类号: TB323 文献标识码: A

Effect of Sintering Aids on Microstructure and Properties of CNTs/AlN Ceramics

WANG Hong-lei, ZHOU Xin-gui, YU Hai-jiao, ZHAO Shuang, LUO Zheng

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: CNTs/AlN ceramics were fabricated by hot-pressure sintering, and the effect of sintering aids kinds, contents on the microstructure and properties of CNTs/AlN ceramics was investigated. The phase constitution, fracture morphology and microstructure were analyzed by XRD, SEM and TEM. The result shows that sintering aids ($Y_2O_3 + CaF_2$) were more efficient for the densification of CNTs/AlN ceramics than sintering aids ($YF_3 + CaF_2$). As the contents of sintering aids ($Y_2O_3 + CaF_2$) increased, the density of CNTs/AlN ceramics improved, while the properties of mechanics and thermal conductivity decreased.

Key words: CNTs; AlN; sintering aids; hot-pressure sintering

CNTs 以其独特的结构、优异的物理化学性能, 日益受到国内外科学家的广泛关注。CNTs 的密度是不锈钢的 $1/7 \sim 1/6$, 而强度是其 100 倍, 其轴向导热系数大于 $2800W/(m \cdot K)$, 还具有优异的电学、磁学、吸波等性能, 是一种公认的超强一维增强材料^[1-2]。

AlN 陶瓷以其高热导率(理论热导率为 $319W/(m \cdot K)$)、低介电常数(约为 8.8), 热膨胀系数与硅相匹配 ($293 \sim 773K: 4.8 \times 10^{-6}/K$), 绝缘(体电阻率 $> 10^{14}\Omega \cdot cm$)、无毒等优点^[3], 在要求既绝缘又高散热大功率器件上的应用日益广泛。随着大功率器件中电路集成度越来越高, 对 AlN 陶瓷的力学和导热性能提出了更高要求。本文采用 CNTs 增强 AlN 陶瓷, 期望提高 AlN 陶瓷的力学及导热性能。然而, AlN 属于共价化合物, 熔点高, 原子自扩散系数小, 烧结非常困难, 通常使用稀土金属氧化物和碱土金属氧化物 (Y_2O_3 、 YF_3 、 CaO 、 CaF_2) 等烧结助剂形成液相促进烧结, 降低烧结温度, 因此烧结助剂对 CNTs/AlN 陶瓷制备及性能影响重大。

本试验采用 Y_2O_3 、 YF_3 和 CaF_2 等烧结助剂, 利用热压烧结工艺制备 CNTs/AlN 陶瓷, 研究烧结助剂种类及含量对 CNTs/AlN 陶瓷的微观结构及性能的影响。

1 实验部分

实验所用 AlN 粉末的粒度为 $20 \sim 40nm$, 纯度为 99.0%, 合肥开尔纳米科技发展有限公司生产; 碳纳米管为多壁纳米碳管, 深圳纳米港有限公司生产, 具体参数为: 直径 $20 \sim 40nm$; 长度 $5 \sim 15\mu m$; 纯度

* 收稿日期: 2009- 01- 08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672128)

作者简介: 王洪磊(1983-), 男, 博士生。

95%；无定型碳<3%；灰粉0.2wt%。烧结助剂 Y_2O_3 、 YF_3 、 CaF_2 均为市售分析纯。

为探讨烧结助剂种类及含量对CNTs/AlN陶瓷结构及性能的影响,选取CNTs含量为3wt%制备CNTs/AlN陶瓷。首先按配比将CNTs称重,置于一定浓度的乙醇和表面活性剂的混合溶液中,超声波分散2h;然后按比例将AlN、烧结助剂($CaF_2 + Y_2O_3$ 、 $YF_3 + CaF_2$)与碳纳米管悬浮液混合,用氮化硅球磨罐湿磨12h;将所得到的混合液抽滤,真空干燥并过筛,得到AlN与CNTs的复合粉末;最后将混合粉末置于石墨模具中,于1800℃、 N_2 气氛、30MPa条件下,热压烧结4h制备CNTs/AlN陶瓷。

采用阿基米德排水法测试样品的密度;利用CSC-1101型电子万能试验机,采用三点弯曲测试抗弯强度;用JSM-6360LV型扫描电镜观察样品的断面形貌;利用荷兰FEI公司Tecnai f30型透射电镜进行结构分析;采用SIEMENS D500型X射线衍射分析仪对材料进行物相分析;采用激光闪光法测量样品的导热率,所用仪器为德国耐驰生产的JR-3激光热导仪。

2 结果与讨论

本实验首先采用常用的烧结助剂 Y_2O_3 、 CaF_2 。为降低烧结温度,将这两种烧结助剂复合使用^[4-6]。考虑到AlN与氧的亲合力很强,氧很容易进入AlN的晶格中,导致铝空位的形成,这些空位充当着热声子的散射中心,导致热能传送效率的降低^[7]。为避免烧结过程中引入额外的氧元素,另外采用 YF_3 取代 Y_2O_3 与 CaF_2 复合使用。

2.1 不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的性能

表1列出了不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的相对密度、弯曲强度和导热率。从表1可看出,采用烧结助剂 YF_3 取代 Y_2O_3 后,在含量均为3wt%+3wt%条件下,CNTs/AlN陶瓷的相对密度、弯曲强度和导热率均降低,且相对密度不足90%。说明烧结助剂种类对CNTs/AlN陶瓷性能影响较大,烧结助剂 $YF_3 + CaF_2$ (3wt%+3wt%)不能有效提高CNTs/AlN陶瓷性能。将烧结助剂 $Y_2O_3 + CaF_2$ 含量由3wt%+3wt%增加至4wt%+4wt%,CNTs/AlN陶瓷的相对密度得到提高,但增加幅度较小,而材料的弯曲强度和导热率却显著降低。这说明了材料致密度不是决定CNTs/AlN陶瓷力学及导热性能的唯一因素。

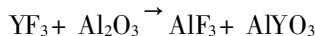
表1 不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的性能

Tab.1 The properties of the CNTs/AlN with different sintering aids

烧结助剂	烧结助剂含量(wt%)	相对密度(%)	弯曲强度(MPa)	导热率(W/(m·k))
$YF_3 + CaF_2$	3+3	87.6%	127.3	6.1
$Y_2O_3 + CaF_2$	3+3	94.1%	161.0	13.4
$Y_2O_3 + CaF_2$	4+4	95.2%	121.3	6.8

2.2 不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的XRD分析

图1为不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的XRD图谱。由图1可看出,采用两种烧结助剂组合制备CNTs/AlN陶瓷,都产生了主晶相AlN,第二相AlON与 $AlYO_3$ 。但是采用 $YF_3 + CaF_2$ 作为烧结助剂,第二相明显减少,减弱了其传质作用,导致CNTs/AlN陶瓷致密度降低,从而使CNTs/AlN陶瓷的力学和导热性能下降。将烧结助剂 $Y_2O_3 + CaF_2$ 含量由3wt%+3wt%增加至4wt%+4wt%,第二相AlON和 $AlYO_3$ 峰值显著增加。这说明提高烧结助剂含量,使其在烧结过程中与 Al_2O_3 反应生成了更多的液相,提高了CNTs/AlN陶瓷的致密度。采用 $YF_3 + CaF_2$ 作为烧结助剂,其反应机理为如下:



CaF_2 与 AlF_3 在高温下容易挥发,所以从图1(a)中没有测试到 CaF_2 与 AlF_3 的存在。

2.3 不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的微观结构

图2为不同烧结助剂CNTs/AlN陶瓷的微观结构形貌。其中图2(a)和(b)分别是烧结助剂为 $YF_3 + CaF_2$ (3wt%+3wt%)和 $Y_2O_3 + CaF_2$ (3wt%+3wt%)的SEM照片,图2(c)是烧结助剂 $Y_2O_3 + CaF_2$ 含量为4wt%+4wt%的TEM照片。

从图2(a)和(b)可看出,CNTs经过高温高压烧结后未遭受严重损伤,但分散较差,主要聚集在晶界处,成团簇分布,如图2(a)中箭头所示,阻碍了其增强作用的发挥。比较图2(a)和(b)可发现,在烧结助

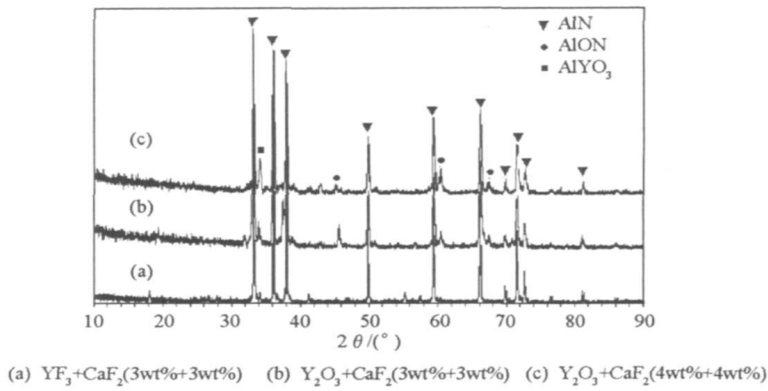


图1 不同烧结助剂 CNTs/AlN 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD Patterns of the CNTs/AlN with different sintering aids

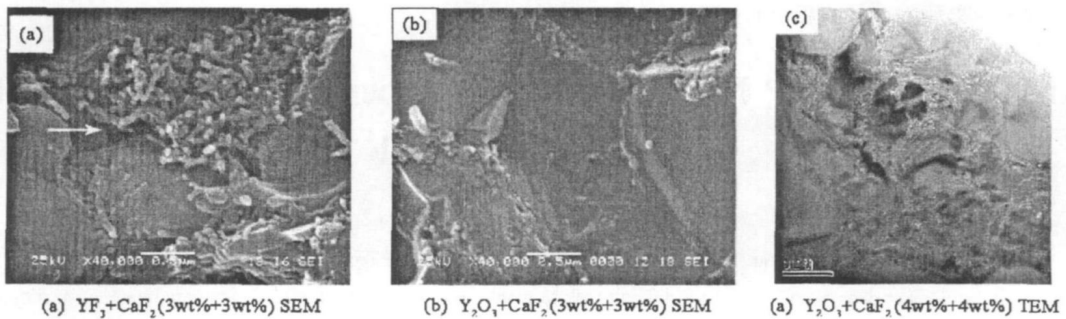


图2 CNTs/AlN 陶瓷的微观形貌图

Fig. 2 The morphologies of the CNTs/AlN with different sintering aids

剂含量相同条件下, 由烧结助剂 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 制备的 CNTs/AlN 陶瓷较 YF_3+CaF_2 更为致密, 孔隙显著减少, 这是由于在烧结过程中, 烧结助剂 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 较 YF_3+CaF_2 生成更多液相, 增强了其传质作用, 有效地促进了 AlN 晶粒的重排。

由图 2(c) 所示, AlN 晶粒被玻璃相所包围, 这些玻璃相为烧结助剂 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 与 AlN 粉末表面的 Al_2O_3 在烧结过程中生成液相, 冷却后所形成的第二相, 该液相有效地促进了 CNTs/AlN 陶瓷的致密化, 但高含量的 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 导致了较多液相的生成, 连续分布在晶界处, 阻碍了 AlN 晶粒的接触, 形成了 AlN 晶粒的孤岛分布, 降低了 AlN 晶粒之间的接触面积, 且由于第二相的强度和导热性能相对较低, 造成了 CNTs/AlN 陶瓷力学性能和导热率的下降。这与文献[8-9]的研究结果相一致。

3 结论

采用两种烧结助剂组合($\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 和 YF_3+CaF_2), 通过热压烧结工艺制备了 CNTs/AlN 陶瓷, 得到以下结论:

(1) 在烧结过程中, 两种烧结助剂组合($\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 和 YF_3+CaF_2) 均与 AlN 粉末表面的 Al_2O_3 反应生成液相, 降低了烧结温度, 促进了 CNTs/AlN 陶瓷的致密化。

(2) 在相同含量的前提下, 烧结助剂组合 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 较 YF_3+CaF_2 反应生成的液相较多, 更能有效提高材料的致密度, 获得高性能的 CNTs/AlN 陶瓷。

(3) 增加烧结助剂组合 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{CaF}_2$ 含量, 导致反应生成较多的第二相, 阻碍了 AlN 晶粒的直接接触, 使 CNTs/AlN 陶瓷力学及导热性能下降。

(4) CNTs 在 AlN 基体中分散不均, 主要聚集在 AlN 晶界处, 严重阻碍了其增强作用的发挥。提高 CNTs 在 AlN 基体中的分散程度是今后工作的重点。

(下转第 140 页)

参考文献:

- [1] 常天庆, 刘晓斌. 一种基于 QFD 的结构化装备作战需求论证方法[J]. 装甲兵工程学院学报, 2003, 17(2): 17-20.
- [2] 林志航, 车阿大. 质量功能部署研究现状及进展[J]. 机械科学与技术, 1998, 17(1): 119-122.
- [3] 袁贵勇, 刘晓东. QFD 方法在空战武器装备需求分析中的应用[J]. 装备指挥技术学院学报, 2004, 15(4): 23-26.
- [4] 翟丽. 质量功能展开技术及其应用综述[J]. 管理工程学报, 2000, 14(1): 52-60.
- [5] Saaty T L. Decision Making with Dependence and Feedback [M]. Pittsburgh: RWS Publications, 1996.
- [6] 王莲芬. 网络分析法(ANP)的理论和算法[J]. 系统工程理论与实践, 2001, (3): 44-50.
- [7] Ho W. Integrated Analytic Hierarchy Process and Its Applications—A Literature Review[J]. European Journal of Operational Research, 2008, 186: 211-218.
- [8] 刘鸿恩, 张列平, 车阿大, 等. 改进的质量功能展开——系统方法[J]. 系统工程理论与实践, 2000, (2): 58-62.
- [9] Karsak E E, Sozer S, Alptekin S E. Product Planning in Quality Function Deployment Using a Combined Analytic Network Process and Goal Programming Approach[J]. Computers & Industrial Engineering, 2002, 44: 171-190.
- [10] Partovi F Y, Corredoiro P A. Quality Function Deployment for the Good of Soccer[J]. European Journal of Operational Research, 2002, 137: 642-656.
- [11] Yoon C H, Kim Y P. Redesigned Quality Function Deployment Process to Ensure Customer Satisfaction[J]. International Journal of Business Innovation and Research, 2006, 1(2): 149-169.
- [12] Tolga E, Alptekin S E. Product Development Process Using a Fuzzy Compromise-based Goal Programming Approach[R]. ICCSA, 2007.
- [13] Ralarjo H, Brombacher A C, Xie M. Dealing with Subjectivity in Early Product Design Phase: A Systematic Approach to Exploit Quality Function Deployment potentials[J]. Computers & Industrial Engineering, 2008, 55: 253-278.

(上接第 133 页)

参考文献:

- [1] Treacy M J, Ebbesen T W, Gibson J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes[J]. Nature, 1996, 381: 678-680.
- [2] Salvat J P, Andrew G, Driggs D, et al. Elastic and Shear Moduli of Single-walled Carbon Nanotube Ropes [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82: 944-947.
- [3] Slack G A. Nonmetallic Crystal with High Thermal Conductivity [J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34: 321-335.
- [4] Hashimoto N, Yoden H, Deki S S. Sintering Behavior of Fine Aluminum Nitride Powder Synthesized from Aluminum Polynuclear Complexes[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8): 2098-2106.
- [5] Troczynski T B, Nicholson P S. Effect of Additives on the Pressureless Sintering of Aluminum Nitride between 1500° and 1800°C [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(8): 1488-1491.
- [6] Watan K, Valecillos M C, Brito M E. Low-temperature Sintering and High Thermal Conductivity of YLiO₂-Doped AlN Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(12): 3103-3108.
- [7] Youngman R A, Harris J H. Luminescence Studies of Oxygen-related Defects in Aluminum Nitride [J]. J Am Ceram Soc, 2005, 73(11): 3238-3246.
- [8] Da Y Y, Hundere A M, Hoier R. Microstructural Characterization and Microstructural Effects on the Thermal conductivity of AlN(Y₂O₃) Ceramics [J]. J Eur Ceram Soc, 2002, 22: 247-252.
- [9] Masahko T, Hideaki M. Microstructures and Properties in Aluminum Nitride-titanium Nitride Composite Ceramics [J]. J Mater Sci, 1999, 41(3): 139-144.