

特约稿件

AlN 陶瓷的凝胶注模成型及其导热性能

何秀兰, 唐丽娜, 施磊, 李梦萱

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:为了解决 AlN 陶瓷难于制备复杂形状、生产成本高、重复性差等问题,采用无毒的壳聚糖体系,以 $Y_2O_3 + CaF_2$ 为烧结助剂,利用凝胶注模成型及无压烧结制备了 AlN 陶瓷. 利用粘度计、X 射线衍射仪、扫描电镜等对 AlN 陶瓷浆料性能和 AlN 陶瓷的显微组织与导热性能进行研究. 结果表明:戊二醛浓度、pH 值及壳聚糖含量对凝胶化时间有影响;醋酸含量降低、固相含量增加会使 AlN 陶瓷浆料粘度下降;真空处理有助于陶瓷浆料中气泡的去除; $Y_2O_3 + CaF_2$ 烧结助剂不但可以降低烧结温度,还可有效改善 AlN 陶瓷的导热性能;固相含量为 52vol. % 的 AlN 陶瓷坯体无压烧结后,热导率达到 $95.6 W/(m \cdot K)$.

关键词: AlN 陶瓷; 凝胶注模; 壳聚糖; 热导率

中图分类号: TQ174.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2014)01-0095-04

Thermal Properties of AlN Ceramics Prepared by the Gelcasting Method

HE Xiu-lan, TANG Li-na, SHI Lei, LI Meng-xuan

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology Harbin 150040, China)

Abstract: In order to solve problems of preparing products with completed shape, high cost of production and poor repeatability of AlN ceramics, gelcasting and pressureless sintering method were used to prepare AlN ceramics with nontoxic chitosan system and with $Y_2O_3 + CaF_2$ as sintering additive. The viscometer, X-ray diffraction and scanning electron microscopy were used to investigate the properties of AlN ceramic slurry and the microstructures and thermal properties of AlN ceramics. The results show that glutaraldehyde concentration, pH value and chitosan content have and influence on the gelation time. Vacuum processing is beneficial to removing air bubbles. $Y_2O_3 + CaF_2$ sintering additive not only reduces the sintering temperature, but also effectively improves the thermal conductivity of AlN ceramics. Thermal conductivity of the pressureless sintering AlN ceramics with 52vol. % solid content can reach $95.6 W/(m \cdot K)$.

Key words: AlN ceramics; gelcasting; chitosan; thermal conductivity

0 引言

氮化铝(AlN)陶瓷的性能优异,在微电子行业

应用广泛,备受关注. AlN 陶瓷的热导率高(单晶 AlN 的热导率为 $320 W/(m \cdot K)$ 、介电常数低、绝缘性好,并且无毒^[1-2]. 目前,为了制备高热导率的 AlN 陶瓷,常通过引入各种烧结助剂,采用热压烧结

收稿日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51302053).

作者简介: 唐丽娜(1986—),女,硕士研究生;

施磊(1989—),男,硕士研究生.

通讯作者: 何秀兰(1973—),女,博士,副教授,硕士研究生导师.

的方法制备致密的 AlN 陶瓷^[3]. 但采用热压方法很难制备复杂形状的 AlN 陶瓷制品, 并且生产成本低、重复性及可靠性差, 限制了 AlN 陶瓷的应用范围.

凝胶注模成型是一种新型的成型方法, 工艺简单、坯体均匀性好、干燥收缩小、可成型形状复杂及各种尺寸的陶瓷制品^[4-8]. 目前研究较成熟的丙烯酸酰胺等体系由于具有一定的毒性, 不利于开发利用^[9-10]. 无毒性的凝胶大分子, 如明胶、琼脂糖、海藻酸钠等, 在凝胶注模成型中, 可通过化学反应凝胶化, 使陶瓷悬浮体固化, 在国内外得到了广泛重视^[11-14]. 谢志鹏等^[15]利用琼脂糖凝胶注模制备了固相体积分数为 58% 的氧化铝 (Al_2O_3) 陶瓷. 清华大学的 CHEN YL 等^[16]研究了明胶在凝胶注模成型中的应用. 生物壳聚糖体系可应用较少的有机单体即可形成凝胶, 目前已成功应用于 Al_2O_3 及氧化锆陶瓷中^[17-19].

本文首次采用壳聚糖体系进行 AlN 陶瓷的凝胶注模成型, 研究各种影响因素对陶瓷浆料性能、凝胶注模陶瓷坯体及 AlN 陶瓷的组织与性能的影响规律.

1 实验

1.1 AlN 陶瓷的凝胶注模成型

将一定量的壳聚糖溶解到稀醋酸溶液中, 充分搅拌后, 放置 12 h, 待其全部溶解后, 再加入已混合均匀的 AlN 粉(经过表面抗水化处理)和 $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2$ (质量比 2:1) 烧结助剂, 充分搅拌, 再通过加入醋酸调节浆料的 pH 值, 得到高固相含量、低粘度的 AlN 陶瓷浆料. 真空除泡 2 min 左右, 加入适量的戊二醛交联剂, 充分搅拌后注入无孔的橡胶模具中, 之后在空气中干燥, 即可得到 AlN 陶瓷坯体.

1.2 AlN 陶瓷的无压烧结

在真空条件下, 无压烧结 AlN 陶瓷, 烧结温度 1750 °C, 保温时间 1 h.

1.3 显微组织观察与性能测试

利用 NDJ-8S 数字式粘度计测试陶瓷浆料粘度, 浆料的 pH 值采用 PHS-25 型酸度计测定. 凝胶化时间测试, 在 $\phi 20 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 玻璃管中装入 10 mL 预混液, 加入戊二醛后, 开始计时, 观察试液不再随外力晃动计时结束, 即为凝胶化时间. 利用三点弯曲法采用电子万能试验机测试坯体的抗弯强度. 利用 LFA-427 型激光热导仪测量热导率. 采用 X

-射线衍射仪(D/max-rB)进行物相分析. 利用扫描电镜(SEM, FEI Sirion200)进行显微组织观察.

2 结果与讨论

2.1 凝胶固化时间的影响因素

图 1 为 pH 值与凝胶化时间的关系曲线图. 由图可知, 随着醋酸含量的降低, 即溶液 pH 值增加, 凝胶化时间降低.

文^[20]报道, 壳聚糖凝胶体系的反应机制主要是在一定温度下, 壳聚糖主链上的伯胺基 ($-\text{NH}_2$) 与戊二醛上的羰基 ($-\text{C}=\text{O}$) 发生缩水聚合反应, 使二者交联在一起, 生成较高强度的凝胶体. 因此, 当醋酸含量降低时, 壳聚糖体系发生聚合反应需要的自由胺基数目增加, 从而可以使凝胶化时间减少.

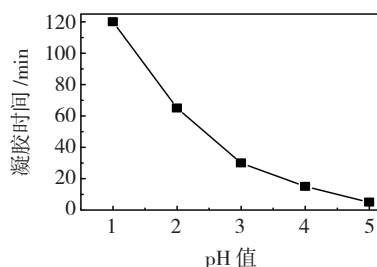


图 1 凝胶时间与 pH 值之间的关系曲线图

戊二醛浓度与凝胶化时间的关系曲线如图 2 所示. 在室温条件下, 戊二醛浓度增加, 导致凝胶化时间降低. 主要是因为戊二醛含量增加, 使交联反应速度升高, 所以凝胶化时间变短. 当戊二醛浓度升高到 10 vol. % 时, 凝胶化时间只有 5 min 左右, 凝胶化时间过短, 会使注模困难, 因此应合理引入戊二醛.

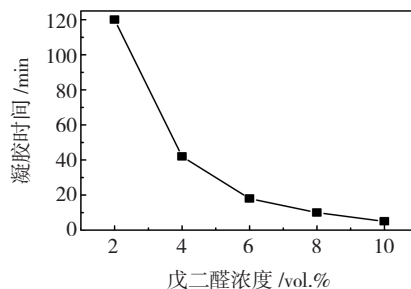


图 2 戊二醛浓度与凝胶化时间的关系曲线

图 3 为壳聚糖质量分数与凝胶化时间的关系图. 由图可知, 壳聚糖质量分数增加, 同样会降低凝胶化时间. 原因主要是由于壳聚糖质量分数增加, 使缩水聚合反应更容易发生.

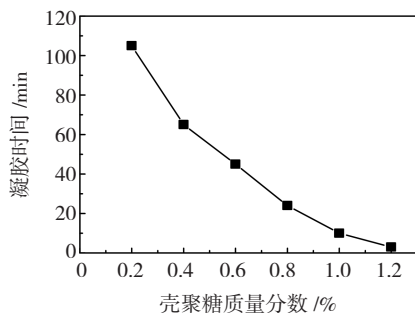


图3 壳聚糖质量分数与凝胶化时间的关系曲线

2.2 浆料流动性研究

凝胶注模成型的关键是能制备高固相体积分数、流动性好的陶瓷浆料。通常情况下,高固相体积分数的浆料,流动性较差。图4为浆料粘度与固相体积分数之间的关系曲线图。由图可知,随着 AlN 陶瓷浆料固相体积分数的增加,浆料粘度增大。当固相体积分数由 50% 增加到 56% 时,粘度由 450 MPa·s 升高到 963 MPa·s,固相体积分数达到一定程度时,微量增加都会导致浆料的流动阻力迅速增大,显著影响浆料的流动性。

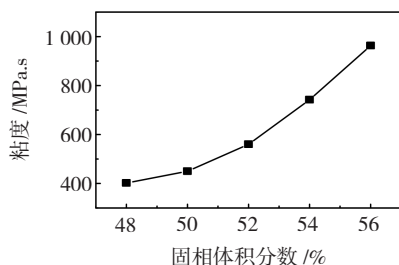


图4 浆料粘度与固相体积分数之间的关系曲线图

在壳聚糖体系中,采用醋酸做为分散剂。图5为固相体积分数为 50% 时,分散剂体积分数与浆料粘度的关系曲线。

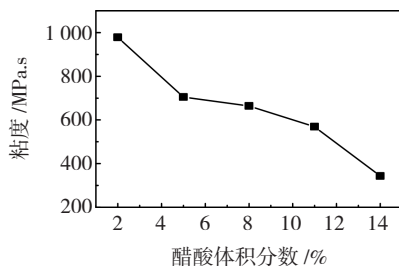


图5 醋酸体积分数与固相体积分数为 50% 的浆料粘度关系曲线

由图得知,浆料粘度基本上随着醋酸体积分数升高而降低。当醋酸体积分数很低时,AlN 颗粒表面的吸附量较少,AlN 颗粒表面不能被醋酸完全覆盖,体系中的质点可能会产生桥连,静电位作用小,导致絮凝,浆料粘度较大。当醋酸体积分数在 8% 左右

时,浆料体系粘度相对稳定,变化不明显。醋酸体积分数继续增加时,会由于产生多层吸附现象而影响双电层作用效果,使浆料流动性增加,粘度大幅度下降。

根据上述实验结果,初步拟定凝胶体系为: 8% v/v 醋酸溶液(pH 值为 3) —1% 壳聚糖—0.7% 戊二醛, 后两者均为占陶瓷粉体的总质量的百分比。采用无毒的壳聚糖体系可获得分散效果好及凝胶时间适中的 AlN 陶瓷浆料,其固相体积分数约为 52% 左右。

2.3 凝胶注模成型的 AlN 陶瓷坯体

由于在配制浆料及注模过程中均会引入气体,因此采用在凝胶注模前后进行真空除泡方法,可获得高质量的陶瓷坯体。图6为凝胶注模成型的 AlN 陶瓷坯体,由图可见,采用凝胶注模成型的坯体表面平整,无起皮、裂纹等缺陷,但表面有部分气孔。经过经过真空处理后(图6(a)),坯体表面气孔明显减少,可有效降低应力集中,使坯体强度升高。固相体积分数在 52% 左右的 AlN 陶瓷坯体强度大致在 20MPa 左右,基本可以进行机械加工。

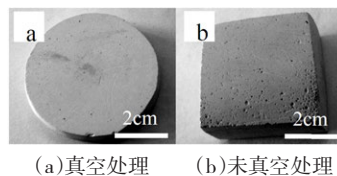


图6 凝胶注模成型的 AlN 陶瓷坯体

2.4 烧结后的 AlN 陶瓷显微组织及性能

凝胶注模成型的 AlN 陶瓷坯体,在真空条件下,1750℃ 温度条件下进行无压烧结。图7为烧结后的 AlN 陶瓷的 XRD 图谱。

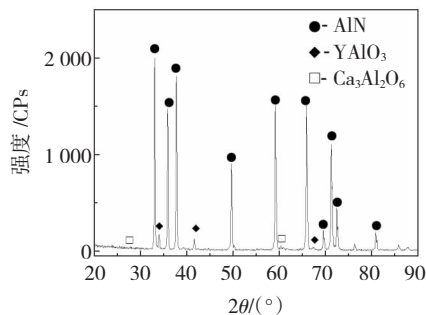


图7 AlN 陶瓷 XRD 图谱

由图可知,由于加入了 $Y_2O_3 + CaF_2$ 为烧结助剂,材料中除 AlN 主晶相外,还生成了少量的 $YAlO_3$ 和 $Ca_3Al_2O_6$ 相,表明 AlN 陶瓷实现了液相烧结机制。另外, Y_2O_3 与 AlN 表面的 Al_2O_3 反应生成了 $YAlO_3$,可以有效驱除 AlN 的氧杂质,提高 AlN 陶瓷的热导率,而 CaF_2 为低熔点物质,使烧结温度降低。因此 Y_2O_3

+CaF₂ 烧结助剂可有效地改善 AlN 陶瓷的热导率及其抗弯强度. 固相体积分数在 52% 左右的 AlN 陶瓷坯体, 无压烧结后的热导率为 95.6 W/(m·K). 热导率略低于采用热压烧结制备的 AlN 陶瓷的热导率, NAKANO 等^[21] 采用热压烧结法制备的 AlN 陶瓷的热导率为 156 W/(m·K). 但采用凝胶注模工艺可制备各种形状复杂的陶瓷制品, 因此, 通过优化工艺与显微组织调控, 采用无毒的壳聚糖体系进行凝胶注模 AlN 陶瓷的性能还可进一步提高.

图 8 为烧结后的不同固相含量的 AlN 陶瓷 SEM 形貌相. 图中灰色部分为 AlN 相, 白色部分为 YAlO₃ 晶间相, 材料中存在少许孔洞. 从图中可以看出, 烧结后的 AlN 陶瓷组织致密, 随着固相含量的增加, AlN 晶粒接触更加紧密, 发育完善, 晶间相分布更均匀, 有利于声子的热传导, 改善 AlN 陶瓷的热导率和抗弯强度.

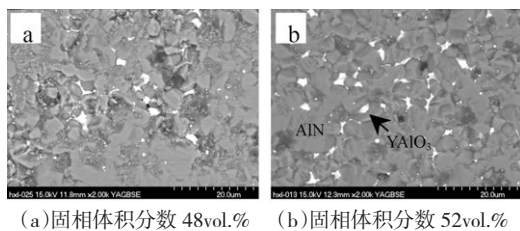


图 8 烧结后的 AlN 陶瓷 SEM 形貌相

3 结 论

1) 在壳聚糖凝胶体系中, 随着 pH 值、戊二醛浓度及壳聚糖质量分数增加, 凝胶化时间降低.

2) 随着固相体积分数的增加, AlN 陶瓷浆料粘度增大. 醋酸体积分数增加时, 浆料粘度下降, 醋酸体积分数在 8% 左右时, 浆料体系粘度相对稳定.

3) 采用无毒壳聚糖凝胶体系, 利用凝胶注模成型及无压烧结方法, 可制备固相体积分数为 52% 的 AlN 陶瓷, 其热导率可达到 95.6 W/(m·K).

参 考 文 献:

- [1] MOLISANI A L, YOSHIMURA H N, GOLDENSTEIN H. Effects of CaCO₃ content on the Densification of Aluminum Nitride [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3431–3440.
- [2] DU Xueli, QIN Minli, SUN Yue, et al. Structure and Thermal Conductivity of Powder Injection Molded AlN ceramic [J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21: 431–434.
- [3] XIONG Yan, WANG Hao, FU Zhengyi. Transient Liquid-phase Sintering of AlN Ceramics with CaF₂ additive [J]. Journal of the

- European Ceramic Society, 2013, 33(11): 2199–2205.
- [4] 梁慧燕, 郭英奎, 安勇良, 等. 固相含量对凝胶注模成型 ZrO₂ 陶瓷力学性能的影响 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2009(2): 111–114.
- [5] MAREK P, ANETA Z, ZOFIA P, et al. Manufacturing of Highly Porous Calcium Phosphate Bioceramics via Gel-casting using Agarose [J]. Ceramics International, 2009, 35(6): 2249–2254.
- [6] 刘洋, 梁军. 陶瓷材料高温蠕变行为研究 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2012, 2: 105–109.
- [7] GUO Jian, QIU Tai, YANG Jian, et al. Process Dependant Setting Behavior of Aqueous Gelcast AlN Slurries [J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2905–2911.
- [8] 陈昊, 范勇, 周宏, 等. 耐电晕 PI/无机纳米氧化物复合薄膜设计及性能 [J]. 电机与控制学报, 2012, 6(5): 81–85.
- [9] 黄勇, 张立明, 杨金龙, 等. 先进陶瓷胶态成型新工艺的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 129–136.
- [10] 孙晓君, 张钦, 尚岩, 等. 亲水型温敏凝胶聚合物的制备与性能分析 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2010, 15(5): 1–5.
- [11] KOKABI M, BABALUO A A, BARATI A. Gelation Process in Low-toxic Gelcasting Systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3083–3090.
- [12] 王小锋, 王日初, 等. 凝胶注模成型技术的研究与进展 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 496–509.
- [13] ZHOU Dongxiang, LI Hui, GONG Shuping, et al. Sodium Bis-muth Titanate-based Lead-free Piezoceramics Prepared by Aqueous Gelcasting [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(9): 2792–2796.
- [14] PRABHAKARAN K, MELKERI W A, BEIGH M O, et al. Preparation of a Porous Cermet SOFC Anode Substrate by Gelcasting of NiO-YSZ Powders [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(2): 622–625.
- [15] XIE Zhipeng, WANG Xiu, JIA Yu, et al. Ceramic Forming Based Principle and Process of Sodium Alginate [J]. Materials Letters, 2003, 57: 1635–1641.
- [16] CHEN Yali, XIE Zhipeng, YANG Jinlong, et al. Alumina Casting based on Gelation of Gelatine [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(2): 271–275.
- [17] BENGISU M, YILMAZ E. Gelcasting of Alumina and Zirconia Using Chitosan Gels [J]. Ceramics International 2002, 28: 431–438.
- [18] 杨得鑫, 高广智, 刘艳改, 等. LiNbO₃/Al₂O₃ 复合材料的制备及其力学性能 [J]. 哈尔滨理工大学学报, 2013, 18(5): 13–17.
- [19] BARTULI C, BEMPORAD E, TULLIANI JM, et al. Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: Characterization and modeling [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(14): 2979–2989.
- [20] 谢志鹏, 薄铁柱. 结构陶瓷的新型凝胶注模成型技术研究与进展 [J]. 陶瓷学报, 2011, 32: 312–318.
- [21] NAKANO H, WATARI K, HAYASHI H. Microstructural Characterization of High-thermal-conductivity Aluminum Nitride Ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(12): 3093–3095.

(编辑: 温泽宇)