

纳米碳管复合氮化铝陶瓷的制备及其高频介电性能

鲁燕萍, 杨艳玲, 杜 斌

(北京真空电子技术研究所, 微波电真空器件国家级重点实验室, 北京 100015)

摘 要: 通过添加玻璃活化剂和多层叠片, 制备了纳米碳管(CNTs)氮化铝复合陶瓷。玻璃活化剂有效降低了氮化铝的烧结温度, 既促进氮化铝烧结, 又与纳米碳管有好的浸润性, 可以包裹在纳米碳管表面, 抑制纳米碳管高温因和氧化铝发生化学反应而造成的损失。多层叠片工艺是将氮化铝流延片与含有纳米碳管的流延片交替叠加形成夹心结构, 由于氮化铝流延片的包裹和阻挡作用, 可以有效避免纳米碳管的高温烧结损失。2 种方式制备的纳米碳管复合陶瓷在高频均呈现良好的微波吸收特性。

关键词: 玻璃活化剂; 多层叠片工艺; 纳米碳管; 微波吸收陶瓷

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)03-0375-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation and Dielectric Properties at High Frequency of AlN-CNT Composites Ceramic

LU Yanping, YANG Yanling, DU Bin

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute, National Key Laboratory of Science and Technology on Vacuum Electronics, Beijing 100015, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) composited AlN ceramic was prepared by two processes. One process was to add a certain amount of glass activator into the CNTs and AlN powder mixture. The glass activator can lower the sintering temperature of CNTs composited AlN ceramic to intensify the dense sintering, and cover the surface of CNTs due to its good wettability to the CNTs, thus inhibiting the loss of CNTs due to the chemical reaction with alumina in sintering at high temperatures. Another process was a multi-layer stacking process, in which the AlN tape and the tape with carbon form a sandwich structure. The AlN tape on the out-layer as a barrier can prevent the loss of CNTs sintered at high temperatures. CNTs composited AlN ceramic prepared by the two processes exhibits superior microwave absorbing properties.

Keywords: glass activator; multi-layer stack; carbon nanotubes; microwave absorbing ceramic

纳米碳管由于其特殊的结构, 具有比炭黑更优异的微波吸收或衰减性能^[1]。目前有关纳米碳管复合微波吸收材料的研究主要是纳米碳管复合聚合物材料^[2-3]。纳米碳管复合聚合物微波吸收材料由于耐热和导热性能差, 不能将吸收微波转化的热量及时传导出去, 同时可能在高温分解, 因此, 不能满足大功率微波电真空器件等对散热和真空放气性的特

殊要求。国内外有关碳纳米管陶瓷复合材料的研究主要侧重于利用纳米碳管优异的力学性能, 如非常高的韧性来改变陶瓷材料的脆性, 起到增强增韧的作用, 如碳纳米管增强氧化铝、碳化硅以及氮化硅^[4-6]。无论是作为增强增韧添加剂还是微波吸收剂添加剂, 碳纳米管复合陶瓷材料制备面临的主要难题之一是纳米碳管在复合陶瓷高温烧结过程中发

收稿日期: 2015-12-21。 修订日期: 2015-12-29。

基金项目: 微波电真空器件国家级重点实验室基金(J1308093)资助。

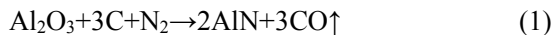
第一作者: 鲁燕萍(1968—), 女, 博士。

Received date: 2015-12-21. Revised date: 2015-12-29.

First author: LU Yanping (1968—), female, Ph.D.

E-mail: yanping0768@sina.com

生结构蚀变,从而改变纳米碳管的性状,进而影响复合材料整体性能。高温时纳米碳管可能出现“石墨化”^[7],高温烧结过程中纳米碳管会部分或全部与氧化物基体或添加剂发生化学反应,从而发生结构蚀变,甚至完全转换成其他物质而消失^[8-9]。许多关于纳米碳管复合陶瓷材料的研究报道均采用热压烧结或放电等离子体烧结,这2种方法一定程度可以降低陶瓷烧结温度,从而阻止碳管高温蚀变。研究表明:烧结过程中压力升高会导致碳纳米管结构破坏和数量的严重减少^[4]。对于纳米碳管复合氮化铝微波吸收陶瓷,纳米碳管在高温烧结过程中的“石墨化”,会导致结构和电缺陷减少,影响纳米碳管的微波吸收效应;高温烧结过程中纳米碳管会与氮化铝粉体表面的氧化铝发生化学反应:



从而出现质量损失。该反应温度一般在1550~1800℃。为了抑制复合陶瓷高温烧结过程中纳米碳管的损失,以及由于高温碳管石墨化所引起的纳米碳管微波吸收性能的下降,必须降低复合陶瓷的烧结温度,以及采取一定措施,阻止纳米碳管的烧结损失。

热压烧结和放电等离子烧结方式只适合形状简单的陶瓷坯体的制备,由于烧结过程中采用石墨模具会有渗碳作用,影响样品吸波性能,不适合微波吸收陶瓷的批量制造。为此,需要开发新的制备工艺。

1 实验

1.1 样品制备

为了抑制高温烧结过程中纳米碳管的损失,以及由于高温碳管石墨化所引起的纳米碳管微波吸收性能的下降,分别采用2种制备工艺制备纳米碳管复合氮化铝陶瓷。一种是通过添加一定量的玻璃粉,以降低氮化铝的烧结温度,玻璃粉在促进氮化铝烧结的同时,又与纳米碳管有好的浸润性,可以包裹在纳米碳管表面,抑制纳米碳管高温损失。将自配的玻璃粉按照质量分数约为30%和AlN粉以及1%左右的纳米碳管通过球磨均匀混合,并添加一定量的黏接剂造粒、干压或等静压成型,并在氮气中于1700℃以下烧结,获得致密复合陶瓷(称为AlN-CNTs复合陶瓷)。另一种制备工艺是采用多层叠片工艺,即将氮化铝流延片与含有纳米碳管的流延片交替叠加,形成夹心结构,排胶后于1700~1800℃烧结,烧结样品称为多层叠片AlN-CNTs复合衰减陶瓷。由于外层氮化铝的包裹和阻挡作用,可以减

缓或阻止反应(1)向右进行,从而避免或减小纳米碳管的高温烧结损失。所用AlN粉为曹达H级粉,纳米碳管纯度99%(质量分数)以上,其微观结构扫描电子显微镜(SEM)照片如图1所示。

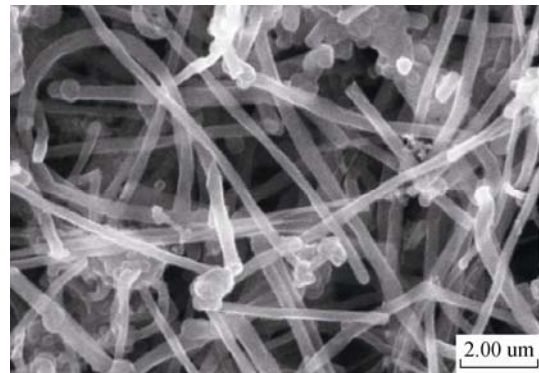


图1 纳米碳管的SEM照片

Fig. 1 SEM micrograph of carbon nanotubes (CNTs)

1.2 样品表征

样品加工成长、宽、厚度分别为22.86 mm×11.43 mm×(1~2) mm、15.8 mm×7.9 mm×(1~2) mm以及2.55 mm×1.27 mm×(0.3~0.6) mm的长方片。利用Agilent Technologies E83638型和R&S ZVA50型矢量网络分析仪,采用波导反射传输法测试其在X、P和W波段下的高频介电性能。样品热导率测试通过LFA457型激光导热仪,利用激光闪射法测量,样品尺寸为φ12.7 mm×(1~2) mm。

2 结果与讨论

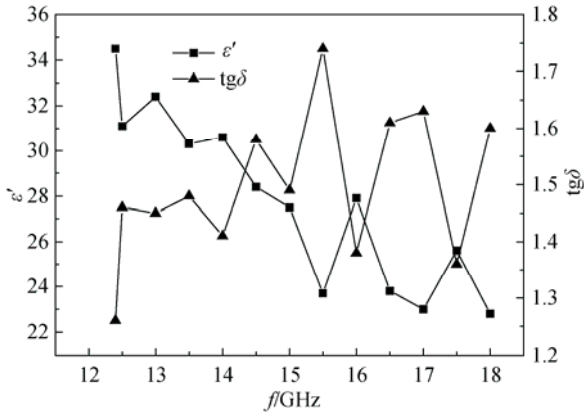
图2是添加适当玻璃活化剂在低于1700℃温度烧成的AlN-CNTs复合陶瓷P和W波段介电性能。由图2可以看出,随着频率升高,复合陶瓷介电常数实部(ϵ')在P和W波段均呈明显下降,而 $\text{tg}\delta$ 则在一定范围内波动。虽然纳米碳管的添加量仅为约1%,但是P波段 $\text{tg}\delta$ 达到1以上,W波段 $\text{tg}\delta$ 虽然整体上较P波段有所下降,但仍较高,说明该复合陶瓷在高频具有较高的微波吸收或衰减特性。

图3a是采用氧化钇、氧化钙等烧结助剂以及添加质量分数约为1%纳米碳管、烧结温度达到或超过1800℃时样品的高频介电性能。由图3a可见,样品的 $\text{tg}\delta$ 处于 10^{-2} 数量级。当烧结温度达到或超过1800℃时,即使添加最高达10%的纳米碳管,烧结后样品的 $\text{tg}\delta$ 也只有 10^{-2} 数量级(见图3b)。由于碳管是主要的微波吸收剂, $\text{tg}\delta$ 明显下降,说明高温碳管损失较严重。

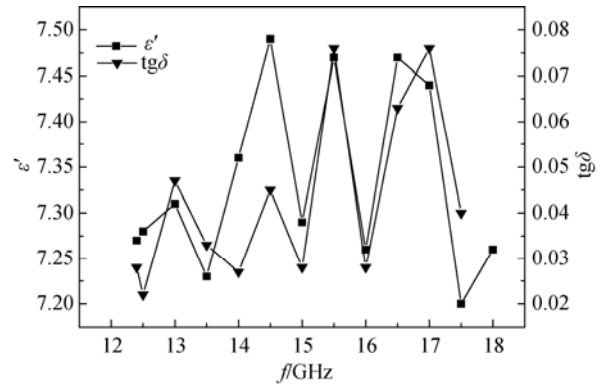
图4是添加适当玻璃活化剂在低于1700℃温

度烧成的 AlN-CNTs 复合陶瓷 SEM 照片。由图 4 可见，纳米碳管的存在，证明了纳米碳管的烧结损失得到有效控制。作为对比，测试了在氧化铝陶瓷基体中添加金属粉末所制备的金属陶瓷微波衰减陶瓷的高频介电性能。

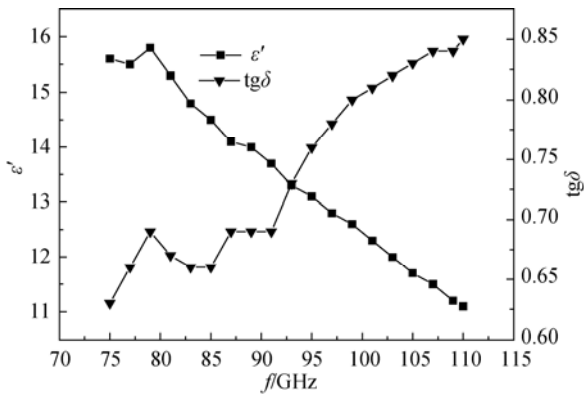
加玻璃活化剂制备的 AlN-CNTs 复合陶瓷不但高频吸波性能优于图 5 所示金属陶瓷，而且其导热性能也优于图 5 中金属陶瓷对应的热导率。AlN-CNTs 复合陶瓷其热导率为 23 W/(m·k)，而图 5 中金属陶瓷热导率不足 10 W/(m·k)。



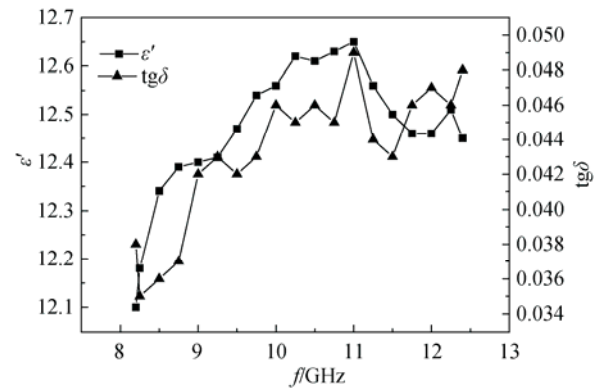
(a) p band



(a) 0.1-0.5% CNTs



(b) w band



(b) 10% CNT

图 2 添加玻璃活化剂的 AlN-CNTs 复合陶瓷高频介电性能
Fig. 2 High frequency dielectric properties of AlN-CNTs composited ceramic with glass additives

图 3 高温烧结(≥1800 °C) AlN-CNTs 复合陶瓷高频介电性能
Fig. 3 High frequency dielectric properties of AlN-CNTs composited ceramic sintered at not less than 1800 °C

图 5 是在氧化铝陶瓷基体中添加 30% 以上金属颗粒作为微波吸收剂金属陶瓷材料的高频介电性能。与图 2 相比，虽然金属添加量高达 30% 以上，但是金属陶瓷的 tgδ 却很低，特别是在 w 波段，tgδ 趋于 0，基本没有微波吸收或衰减作用。由于金属陶瓷的微波衰减作用主要是漏导损耗以及界面极化损耗，而由于金属的趋肤效应，随着频率升高，漏导损耗逐步减小，界面极化减弱，在 w 波段微波吸收作用几乎消失。可见，在高频段，纳米碳管比金属具有更好的微波衰减效果。此外，对于微波吸收材料，除了要求有足够的微波吸收能力，还需要具有良好的导热能力，以使吸收微波而产生的热能及时传导出去，以维持材料正常的工作温度。添

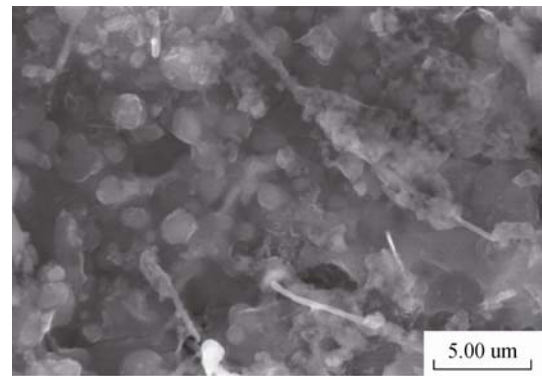


图 4 添加玻璃活化剂的 AlN-CNTs 复合陶瓷微观形貌 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of AlN-CNTs composited ceramic with glass additives

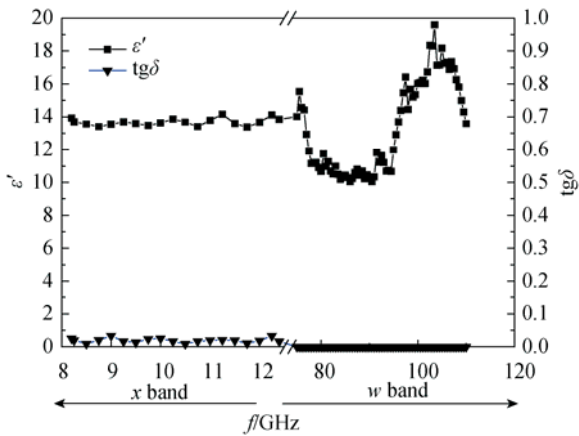
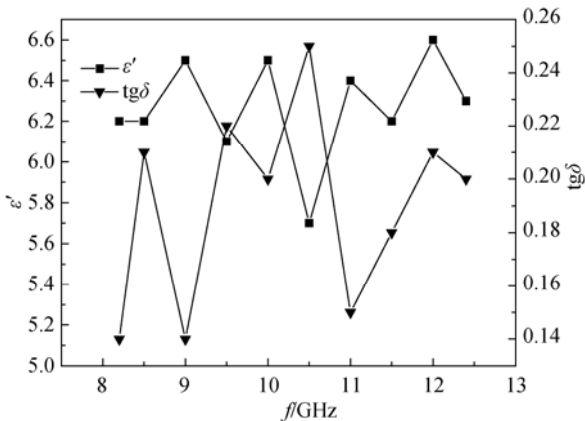


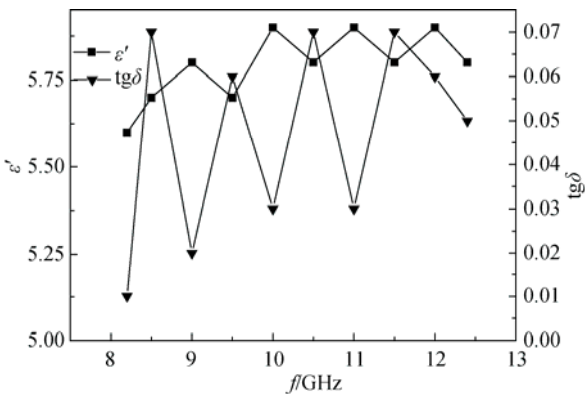
图5 金属陶瓷高频介电性能

Fig. 5 High frequency dielectric properties of metal-ceramic composited ceramic

图6分别是不同叠片厚度的多层叠片 AlN-CNTs 复合陶瓷在 X 波段的介电性能。由图6可以看出,该方法可获得的复合陶瓷介电常数随频率波动很小,而且介电性能随着叠片层数或厚度的



(a) Nine layers stack



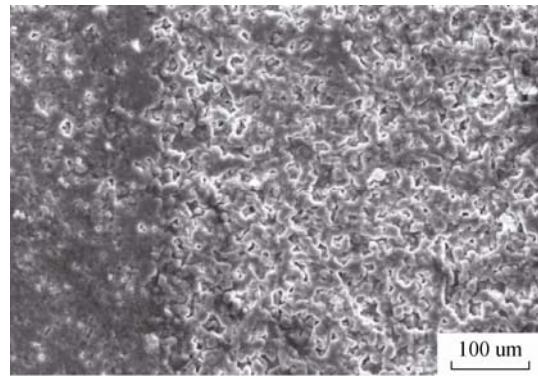
(b) Seven layers stack

图6 多层叠片 AlN-CNTs 复合陶瓷高频介电性能

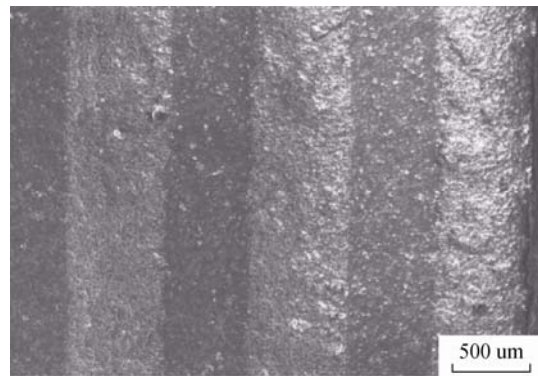
Fig. 6 High frequency dielectric properties of multi-layer stacked AlN-CNTs composited ceramic

不同而不同,可以通过调节叠层的厚度,获得不同微波衰减性能的材料。此外,还可以通过改变中间层纳米碳管的浓度,获得功能梯度衰减陶瓷。多层叠片样品的烧结温度区间为 1700~1800 °C,虽然烧结温度较高,但是样品仍然呈现较高的损耗特性。而对于采用第一种工艺制备的 AlN-CNTs 烧结样品,烧结温度达到 1800 °C 时,纳米碳管几乎损失殆尽,高频介质损耗趋于 0,不具有微波吸收特性。可见,多层叠片工艺可以承受更高的烧结温度,同时有效抑制了纳米碳管的高温损失。

图7是多层叠片 AlN-CNTs 复合陶瓷的显微结构。由图7可以看到,含纳米碳管的中间层与 AlN 层结合紧密,而且界面平直,说明二者烧结匹配性较好。



(a) High magnification



(b) Low magnification

图7 多层叠片 AlN-CNTs 复合陶瓷 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrographs of multi-layer stacked AlN-CNTs composited ceramic

3 结论

1) 通过添加一定量的适合的玻璃活化剂,可在低于 1700 °C 温度下获得致密的 AlN-CNTs 复合陶瓷。烧结温度的降低,有效抑制了纳米碳管在烧结过程中的损失,同时获得较高的微波吸收性能。

2) 通过多层叠片工艺,利用 AlN 层的阻挡作用

可以在高达于 1800 °C 的烧结温度下, 抑制纳米碳管的烧结损失, 获得不同 $\text{tg}\delta$, 即不同微波衰减性能的纳米碳管复合氮化铝陶瓷材料。

参考文献:

- [1] 张泽洋, 刘祥萱, 吴友朋, 等. 三种纳米碳材料吸波涂层设计及性能[J]. 宇航材料工艺, 2011(4): 11-14.
ZHANG Zeyang, LIU Xiangxuan, WU Youpeng, et al. *Aerosp Mater Technol*(in Chinese), 2011(4): 11-14.
- [2] 赵东林, 沈曾民. 碳纳米管/聚苯胺纳米复合管制备及微波介电特性研究[J]. 物理学报, 2005, 54: 3878-3882.
ZHAO Donglin, SHEN Cengmin. *Acta Phys Sin* (in Chinese), 2005, 54: 3878-3882.
- [3] FOLGUERAS L C, NOHARA E L, FAEZ R, et al. Dielectric microwave absorbing material processed by impregnation of carbon fiber fabric with polyaniline[J]. *Mater Res*, 2007, 10(1): 95-99.
- [4] BALAZSI C, KONYA Z, BIRO L P, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites [J]. *Mater Sci Eng C*, 2003, 23: 1133-1137.
- [5] SEUNG I C, KYUNG T K, KYONG H L, et al. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process [J]. *Scri Mater*, 2005, 53: 793-797.
- [6] 刘学建, 黄智勇, 向长淑, 等. 反应烧结工艺制备碳纳米管/氮化硅陶瓷基复合材料[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(2): 133-136.
LIU Xuejian, HUANG Zhiyong, XIANG Changshu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2006, 34(2): 133-136.
- [7] 卢振明, 赵东林, 刘云芳, 等. 石墨化处理对碳纳米管结构的影响[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(6): 9-11.
LU Zhenming, ZHAO Donglin, LIU Yunfang, et al. *Transact Mater Heat Treat*(in Chinese), 2005, 26(6): 9-11.
- [8] 沈军, 张法明, 孙剑飞. 陶瓷、碳纳米管复合材料的制备、性能及韧化机理[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(2): 165-170.
SHEN Jun, ZHANG Faming, SUN Jianfei. *Mater Sci Technol*(in Chinese), 2006, 14(2): 165-170.
- [9] FLASHAUT E, PEIGNEY A, LAURENT C, et al. Carbon nanotube metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical, conductivity and mechanical properties [J]. *Acta Mater*, 2000, 48: 3803-3812.