

## 高压热处理对 AlN 陶瓷显微结构及导热性能的影响

李小雷<sup>1,2</sup>, 李德有<sup>3</sup>, 王利英<sup>1</sup>, 李尚升<sup>1</sup>, 宿太超<sup>1</sup>, 马红安<sup>2</sup>, 贾晓鹏<sup>1,2</sup>

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 焦作 454000; 2. 吉林大学 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012; 3. 焦作市高级化工技校, 焦作 454000)

**摘要:** 热处理是 AlN 陶瓷调整结构、改善性能的有效手段. 利用国产六面顶压机, 在 5.0 GPa 高压条件下, 对高压烧结制备的 AlN( $Y_2O_3$ ) 陶瓷进行了热处理, 研究了高压热处理对 AlN 陶瓷显微结构及导热性能的影响. 结果表明: 经 5.0 GPa/970℃/2h 高压热处理后的 AlN 陶瓷材料与未热处理的试样相比, 晶粒尺寸显著增大, 晶粒形状越发规整, 第二相均位于晶界处或者三角晶界区域, 热导率达到了 173.2 W/(m·K), 是未经过热处理试样的 2.2 倍. 但是, 将高压热处理时间延长到 4h, AlN 陶瓷的气孔增大, 出现了反致密化现象, 热导率也降低到 80.9 W/(m·K).

**关键词:** 高压热处理; AlN 陶瓷; 热导率; 显微结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Effect of High Pressure Annealing on Microstructure and Thermal Conductivity of Aluminum Nitride Ceramics

LI Xiao-Lei<sup>1,2</sup>, LI De-You<sup>3</sup>, WANG Li-Ying<sup>1</sup>, LI Shang-Sheng<sup>1</sup>, SU Tai-Chao<sup>1</sup>,  
MA Hong-An<sup>2</sup>, JIA Xiao-Peng<sup>1,2</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. National Lab of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China; 3. Jiaozuo Chemical Senior Technical Workers' School, Jiaozuo 454000, China)

**Abstract:** The thermal annealing is an effective means of structural adjustment and performance improvement for AlN ceramics. AlN ceramics prepared at high pressure with  $Y_2O_3$  as sintering additive, were annealed at high-pressure (5.0 GPa) in a chinese cubic anvil ultra high-pressure and high-temperature device. The effects of high pressure annealing on microstructure and thermal conductivity of aluminum nitride ceramics were studied. The results show that the grain size of the AlN ceramics annealed at 5.0 GPa and 970℃ for 2h is significantly increased, the actual crystal morphology is realistic and the second phases are almost present at the grain boundaries or triple pockets compared with the samples before annealing at high pressure. Its thermal conductivity reaches 173.2 W/(m·K), which is 2.2 times of the samples without heat annealing at high pressure. However, while the annealing time is extended to the 4h, the pore size of AlN ceramics is increased with anti-densification. And the thermal conductivity of AlN ceramics annealed at 5.0 GPa and 970℃ for 4h is reduced to 80.9 W/(m·K).

**Key words:** high pressure annealing; aluminium nitride ceramics; microstructure; thermal conductivity

AlN 陶瓷材料具有高的热导率、低的介电常数、与硅相匹配的热膨胀系数、绝缘、无毒等优良的性能, 广泛应用于大规模集成电路以及开关电源等大功率器件上作散热基片材料<sup>[1-2]</sup>. 同时, AlN 还可以用作熔融金属用于坩锅、热电偶保护管、真空蒸镀用容器、

耐热砖等.

AlN 的热导率与结构和工艺方面的关系是 AlN 材料的研究重点<sup>[3]</sup>. AlN 的理论热导率为 320 W/(m·K), 工业上实际制备的多晶氮化铝陶瓷由于晶体的不完整性、各种缺陷、晶界、杂质、位错以及晶体表面等作

用会引起散射,从而影响声子平均自由程的大小,大大降低了 AlN 热导率<sup>[3-4]</sup>. 因此, AlN 陶瓷的热导率多在 100~250 W/(m·K).

为了提高 AlN 陶瓷的导热性能,人们也采用常压热处理的方法. Virkar 等<sup>[4]</sup>在还原气氛中对 AlN 进行了退火处理以除去 AlN 中的氧和第二相,随退火时间的增加,晶界相和氧减少,热导率增大. Nakano 等<sup>[5]</sup>对采用 1% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为添加剂的 AlN 陶瓷进行了退火处理,在 1900℃, N<sub>2</sub> 流动气氛条件下保温 100h,由于高温下保温时液相挥发,第二相的含量减少,热导率由 148 W/(m·K) 增大至 272 W/(m·K). 周等<sup>[6-7]</sup>对利用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等作为添加剂的 AlN 陶瓷在 1850℃ 温度下热处理 4h,获得了热导率为 189 W/(m·K) 的 AlN 陶瓷. 但对烧结后 AlN 陶瓷体材料进行高压热处理,迄今为止尚未见相关报道. 本工作利用六面顶压机产生高压,在 5.0 GPa 条件下,对以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为烧结助剂的 AlN 陶瓷进行了高压热处理,研究了高压热处理对 AlN 陶瓷的致密度、显微结构以及导热性能的影响.

1 实验方法

1.1 实验样品的制备

实验样品是在 5.0 GPa/1700℃/50min 条件下通过高压烧结的方法制备的,采用了高温自蔓延法制备 AlN 微粉,添加 5% 的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结助剂. 具体的高压烧结制备方法见文献[8-9].

1.2 高压热处理工艺

样品的高压烧结是在国产六面顶机(XKY 6×1200MN)上进行,该高温高压设备具有长时间高精度的温度压力稳定控制能力,为本实验的进行提供了条件.

六面顶压机的压力是根据铋(Bi)、钡(Ba)和铊(Tl)的高压相变点所建立的油压与腔体内部压力的定标曲线进行标定. 合成温度是根据 Pt60% Rh-Pt30% Rh 热电偶测定的输入功率与温度的关系曲线进行标定.

将 AlN 高压烧结体封装在洁净的钼腔中,高压烧结腔体组装示意图 1. 该组装能够保证烧结体不受污染并保持烧结温度的均匀性<sup>[8]</sup>. 高压热处理实验的压力为 5.0 GPa,热处理温度为 970℃,热处理时间为 1~4h.

1.3 性能测试

采用阿基米德排水法测定试样的密度;通过粉晶 X 光衍射仪(XRD)检测试样的相组成;用扫描电子显微镜(SEM)观察试样断裂面的形貌特征;用德国耐驰公司激光导热仪(LFA447)测定试样热导率.

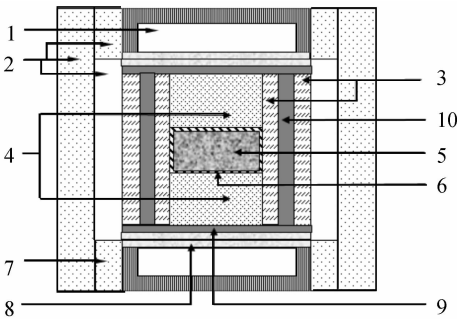


图 1 高压热处理腔体组装示意图  
Fig.1 The sample assembly for AlN ceramics annealed at high pressure  
1: Steel ring; 2, 7: Pyrophyllite; 3, 4: Ceramic cylinder and cover; 5: Sample; 6: Molybdenum cell; 8: Metal plate; 9, 10: Graphite heater.

2 结果与分析

2.1 热处理 AlN 试样致密度的变化

图 2 为掺加 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 AlN 陶瓷在 970℃, 高压和常压下分别热处理 1、2、3 和 4h 的密度变化. 从图中看出, AlN 陶瓷在高压热处理 1 和 2h 时,密度有所增加,热处理 2h 密度达到 3.318 g/cm<sup>3</sup>. 但随着热处理时间的延长,密度反而略有下降,高压热处理 4h 后其密度为 3.289 g/cm<sup>3</sup>,出现了反致密化现象. 从致密化角度分析,较短时间的高压热处理(小于 2h),其试样致密度不下降,这将有利于试样热导率的提高.

高压热处理 AlN 陶瓷体材料时出现了反致密化现象. 这现象在一些烧结过程中也时有出现,尤其是在长时间烧结和保温的过程中. 比如,在 ZnO 的烧结过程中就出现了致密性不升反降的反致密化现象<sup>[10]</sup>. 高压热处理时,由于温度以及压力的作用,必然导致其晶粒的长大,而晶粒生长将导致气孔的同速

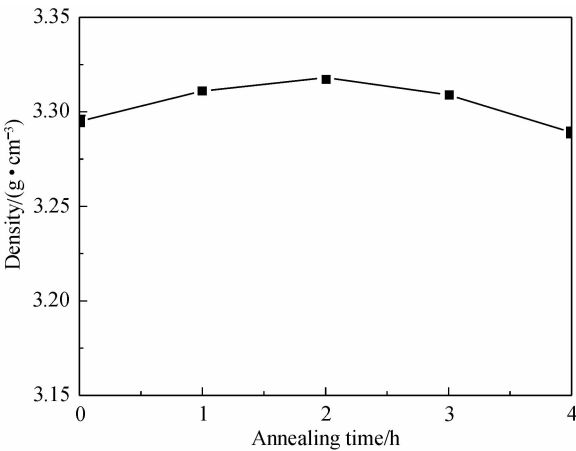


图 2 高压热处理时间对 AlN 陶瓷密度的影响  
Fig.2 Effect of high pressure annealing time on the density of AlN ceramics

率生长,这样会使烧结体致密度有一定程度的下降. 高压热处理时,由于高压的作用,在一定时间内(2h)可以保证 AlN 高压烧结体的密度不变或者略有增加. 但随着高压热处理时间的延长,晶粒进一步长大,气孔也随着长大.

2.2 高压热处理对 AlN 陶瓷微观结构的调整

图 3 是 AlN 陶瓷未经高压热处理的断裂面 SEM 照片,从图中可以看出,试样中 AlN 晶粒比较细小,晶粒没有明显的晶形,晶粒与晶粒之间没有明显的分界. 未经高压热处理的 AlN 陶瓷试样采用高压烧结制备,烧结时间仅仅 50min<sup>[8-9]</sup>. 虽然烧结压力高达 5.0GPa,但由于烧结时间过短,晶体生长时间的不足,导致了晶粒生长不完整.

在 5.0GPa/970℃下,对 AlN 陶瓷进行 1~4h 的高压热处理. 为了研究高压热处理对 AlN 晶粒生长的影响. 对高压热处理后 AlN 的断口进行了 SEM 分析. 图 4(a)是高压热处理 2h 后 AlN 的断裂面 SEM 照片,从图 4(a)可以看出,在高压作用下,随着热处理时间的延长,AlN 陶瓷高压烧结体中的 AlN 晶粒能够迅速长大,其形貌为六方形. 随着热处理时间的延长,试样中的 AlN 晶粒外形和晶粒尺寸有较明显的变化. 可以看出,经过高压热处理,AlN 晶粒发育更完整,晶粒尺寸显著增大,晶粒外形更加饱满,晶粒与晶粒之间的接触更紧密且第二相均位于晶界处或者三角晶界区域.

高压热处理中 AlN 的进一步致密化主要是靠扩散来进行. 扩散主要包括有:表面扩散、晶格扩散、晶界扩散等,其物质来源有晶界、表面以及位错. 在 AlN 高压热处理过程中,虽然上述几种扩散都在物质传输时起了一定作用,但主要的传输途径是体积扩散. 换言之,AlN 的进一步致密化主要靠压力强化的扩散蠕变过程来促进晶粒的长大,减小晶粒间的空隙<sup>[11]</sup>. 高压热处理时对试样施加高达 5.0GPa 的外部压力,且六面顶压机施加的压力接近于等静压,因此诱发或加

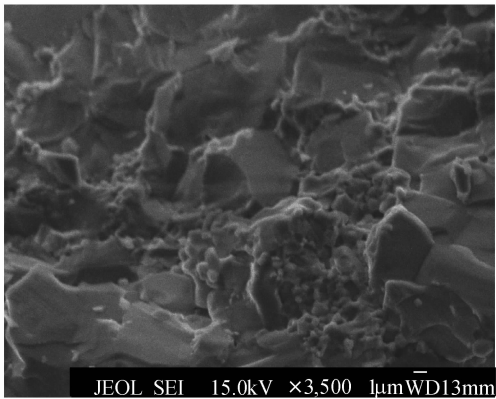


图 3 未经高压热处理 AlN 陶瓷断裂面扫描电镜照片  
Fig.3 SEM micrograph of the AlN samples before high pressure heat-treatment

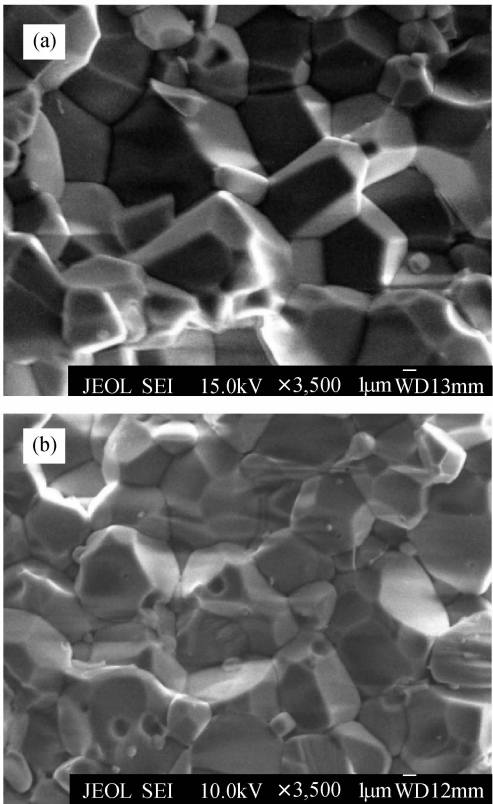


图 4 高压热处理 2h(a)和 4h(b)的后 AlN 的扫描电镜照片  
Fig.4 SEM micrographs of the AlN samples annealed at 5.0GPa and 970℃ for 2h (a) and 4h (b)

剧晶界的运动,使得晶粒在特定的极高应力作用下能够快速生长.

图 4(b)是高压热处理 4h 后 AlN 的断裂面 SEM 照片,可以看出,试样内部有许多气孔的存在. 对于实际的三维颗粒坯体,晶粒粗化过程也包括气孔生长或气孔聚集. 物质迁移既是晶粒生长也是致密化的主要源泉,也就是说,晶粒和气孔的粗化与致密化相互平行地同时进行. 气孔生长与晶粒生长密切相关,热力学稳定时气孔与晶粒以同样的速率生长,气孔与晶粒尺寸之比不变. AlN 试样在高压热处理过程中,由于高压使得晶粒的生长加快,而气孔的生长速率和晶粒是相同的. 这样,随着高压热处理时间的延长,会使气孔进一步长大(最大尺寸为1.5μm),出现了反致密化现象.

在 AlN 陶瓷烧结体的高压热处理过程中,出现反致密化的原因除了 AlN 试样晶粒发育长大以及气孔直径增大外,试样闭孔中气体的压强也起到了一定的诱导作用,也就是说封闭孔洞中的不溶性气体(主要是 N<sub>2</sub> 等)的压力造成了试样体积的膨胀<sup>[11]</sup>.

2.3 高压热处理 AlN 陶瓷的导热性能

AlN 试样高压热处理前后的性质如表 1 所示. 高压热处理 2h 的 AlN 陶瓷的热导率达到了 173.2W/(m·K),

表 1 AIN 试陶瓷的热导率  
Table 1 Thermal conductivity of AlN ceramics

Sintering conditions	Density/ (g · cm <sup>-3</sup> )	Thermal conductivity/ (W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )
5.0GPa/1700℃/50min	3.295	77.3
High pressure sintering		
5.0GPa/970℃/2h	3.318	173.2
High pressure annealing		
5.0GPa/970℃/4h	3.289	80.9
High pressure annealing		

是没有高压热处理试样热导率的 2.2 倍。从表 1 也可以看到,高压热处理 4h AlN 陶瓷的热导率反而降低到了 80.9W/(m · K)。

通常制备的 AlN 陶瓷却属于多晶体材料,具有多晶多相的显微结构,它主要由主晶相(AlN 晶体)、晶界相(第二相,主要为铝酸盐)以及气相(材料内部的气孔)等组成。研究表明,AlN 陶瓷体材料热导率与其显微结构密切相关,其中对热导率的影响较为重要的包括气孔、显微结构缺陷以及晶界相的组成与分布。

气孔的存在会大大降低陶瓷的热导率。因此,要获得高热导率的 AlN 材料,充分致密化是一个必要条件。第二相在 AlN 陶瓷中有两种分布形式:孤岛状分布和连续分布于晶界处。Yu 等<sup>[12]</sup>认为从提高 AlN 陶瓷的热导率出发,第二相孤岛状分布于三角晶界处比处于 AlN 晶界更有利。相对含量较低的第二相将 AlN 晶粒隔开(AlN 晶粒不接触),AlN 的热导率就会下降;如果第二相处于 AlN 晶粒的三叉晶界处(AlN 晶粒保持接触),AlN 陶瓷就会有很高的热导率。Jackson 和 Virkar 等<sup>[3-5]</sup>研究表明,直接接触 AlN 晶粒比孤立分布的 AlN 晶粒具有更高的热导率,因为连续分布的晶粒为声子提供了更直接的通道。Chen 等<sup>[13]</sup>通过实验表明晶界相的非均匀分布会导致大量的气孔,阻碍了声子散射,从而降低 AlN 的热导率。

高压热处理在六面顶压机中进行时,试样由于受到 5.0GPa 高压的作用,因此在短时间内,晶粒、气孔的生长发育以及第二相的调整并没有使试样的致密度产生大的变化,在一定时间内试样的密度在热处理前后没有明显差异。

另外,AlN 试样在高压热处理时,晶界相有一个向三角晶界偏析的过程。晶界相的移动和偏析一方面促进 AlN 晶粒的发育长大,使其变得形状完整与饱满,增加晶粒之间的接触面;另一方面也有利于 AlN 晶界上及晶格内的氧向晶界处移动,使晶格中的氧杂质减少,减少了对声子的散射,提高 AlN 试样的热导率。

高压热处理对于 AlN 陶瓷热传导的提高有几种作用:提高 AlN 陶瓷试样的致密度;晶界相更多地三角晶界处偏析,主相的连续性增强;主相的晶格更完整,减少了晶格缺陷对声子的散射。这几方面的共

同作用均使 AlN 陶瓷的热导率提高。

3 结论

1) 在一定时间内,高压热处理可以使得 AlN 陶瓷晶粒发育更完整,晶粒尺寸显著增大,增进致密化,提高其导热性能,是对 AlN 陶瓷进行结构调整和性能提高的有效手段。

2) 经过 2h 高压热处理,AlN 陶瓷其密度达到 3.318g/cm<sup>3</sup>,高压热处理 4h 后其密度为 3.289g/cm<sup>3</sup>,出现了反致密化现象。

3) 在 5.0GPa/970℃/2h 高压热处理,以 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为烧结助剂 AlN 陶瓷的热导率达到了 173.2W/(m · K),是原试样的 2.2 倍,而经过 4h 高压热处理的 AlN 陶瓷的热导率反而降到了 80.9W/(m · K)。

参考文献:

[1] Baik Y, Drew R A L. Aluminum nitride; processing and applications. *Key Eng. Mater.*, 1996, **122-124**: 553-570.

[2] 肖劲,周峰,陈燕彬. (XIAO Jin, et al). 微波碳热还原法制备氮化铝粉末的工艺研究. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2009, **24**(4): 753-758.

[3] Jackson T B, Virkar A V, More K L, et al. High thermal conductivity aluminum nitride ceramics: the effect of thermodynamic, kinetic and microstructural factors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(6): 1421-1435.

[4] Virkar A V, Jackson T B, Cutler R A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(11): 2031-2042.

[5] Nakano H, Watari K, Hayashi H, et al. Microstructural characterization of high thermal conductivity aluminum nitride ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(12): 3093-3095.

[6] 周和平,周劲松(ZHOU He-Ping, et al). 添加 CaF<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 AlN 陶瓷的显微结构及热导性质. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1995, **10**(4): 439-444.

[7] 周和平,缪卫国,吴音(ZHOU He-Ping, et al). B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加剂对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响. *硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, 1996, **24**(2): 146-151.

[8] 李小雷,马红安,左桂鸿,等(LI Xiao-Lei, et al). AlN 陶瓷的高压烧结研究. *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 2008, **23**(1): 104-109.

[9] Li X L, Ma H A, Zheng Y J, et al. AlN ceramics prepared by high-pressure sintering with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a sintering aid. *J. Alloys Compd.*, 2008, **463**(1/2): 412-416.

[10] Mazaheri M, Hassanzadeh-Tabrizi S A, Sadrnezhad S K. Hot pressing of nanocrystalline zinc oxide compacts: densification and grain growth during sintering. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(3): 991-995.

[11] 果世驹. 粉末烧结理论. 北京:冶金工业出版社,1998:85-91.

[12] Yu Ying-Da, Hundere Aase Marie, Hoier Ragnvald, et al. Microstructural characterization and effects on the thermal conductivity of AlN (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**(2): 247-252.

[13] Chen Ching-Fong, Perisse M E, Ramirez A F, et al. Effect of grain boundary phase on the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**(6): 1595-1600.