

退火重结晶制备 AlN/C 复合泡沫材料及其力学性能研究*

程赛† 吕惠民 崔静雅

(西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

(2011 年 4 月 27 日收到; 2011 年 5 月 25 日收到修改稿)

为了得到一种轻质、高强度、耐烧灼的新型碳泡沫材料, 以无定形 AlN 为添加剂, 在空心微球/网络复合型碳泡沫的基础上, 采用退火热处理工艺成功地制备出了 AlN/C 复合泡沫材料. 通过扫描电镜、透射电镜对样品进行表征, 测试结果表明无定形 AlN 在碳微球的表面重结晶为 AlN 晶须, 其直径大约为 50 nm 左右, 长度 10 μm 以上, 具有较大的长径比. X 射线衍射峰证明样品石墨化程度高, 且 AlN 晶须为六方结构. X 射线光电子能谱测试发现在 287.5 eV 处有较明显的 C—N 峰出现, 这表明 AlN 和碳泡沫在界面处通过 C—N 键结合. 同时, 对其力学性能进行测试, 通过分析应力-应变测试结果, AlN/C 复合泡沫材料的压缩强度为 40.27 MPa, 相对碳泡沫材料而言提高了近一个数量级. 测试结果表明, AlN 晶须显著增强了碳泡沫的压缩强度, 这种新型复合泡沫材料有望应用于各种抗压减震航空材料.

关键词: AlN/C 复合泡沫材料, 扫描电镜, X 射线衍射, X 射线光电子能谱

PACS: 62.23.Pq, 61.72.Cc, 68.70.+w, 73.61.Ey

1 引言

碳泡沫是一种以 C 原子为骨架, C 原子之间相互连接形成多孔网络结构的轻质固体材料. 由于具有孔隙率高、比表面积大、密度小、热膨胀系数低以及耐高温、耐腐蚀等优良性质, 碳泡沫在热控材料、电极材料、催化、环保等领域中均有着十分广阔的应用前景^[1,2]. 根据微观结构的不同, 碳泡沫材料主要分为两种: 一种是 2000 年 Klett 等^[3]利用中间相沥青发泡法制备出的韧带网络型碳泡沫, 其最大的优点是质量轻, 而不足之处在于机械强度小, 导热性能差; 另一种是 2002 年 Bruneten 等^[4]利用微球碳化法制备的空心微球结构石墨化碳泡沫, 虽然其机械强度和导热性能较韧带网络型碳泡沫材料大, 但受微球形态形貌的影响, 易表现出物理性质各异性. 在碳泡沫材料的基础上, 根据优势互补的设计原则, 国内外研究者通过向碳泡沫掺杂不同物质制备出了所需的各种复合材

料^[5-9]. 其中, Li 等^[5]以多壁碳纳米管 (MWNTs) 掺杂中间相沥青, 运用自挥发发泡技术在 2573 K 下制备出了 MWNTs /C 复合泡沫材料. 研究发现 1 wt% MWNTs 掺杂时热导率为 66.8 W/m·K⁻¹, 较之碳泡沫增大了 70%; 2 wt% MWNTs 掺杂时抗压强度为 6.8 MPa, 相比增大了 65% 左右. 由此可见, MWNTs 作为增强体显著改良了 C 泡沫韧带的物理性质, 进而提高了其热导率和机械性能. MWNTs/C 复合泡沫材料由于基体与增强体都是 C 元素, 具有良好的界面结合, 已在航空、航海、航天、军事等重要领域中有日益广泛的应用.

氮化铝 (AlN) 为 III - V 族直接带隙半导体材料, 具有极高的导热率 (320 W/m·K⁻¹)、低的热膨胀系数 (4.3×10^{-6} K⁻¹)、高介电击穿强度、高强度、高硬度、稳定的化学性能、优良的光学和声学性能, 使 AlN 广泛应用于高级陶瓷、复合材料、电子材料等领域^[10,11]. 自从 1956 年 Kohn 等^[12]在 He 气氛中加热 WC-TiC-Co 和 Al₂O₃ 粉末偶然

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074200) 资助的课题.

† E-mail: chengsai151141@163.com

合成了 AlN 晶须后, AlN 晶须由于晶体缺陷少和接近理论值的优异力学、物理化学性能, 成为高分子聚合物^[13] 和金属复合材料^[14] 优良的添加剂, 用以改善基底材料的力学性能和声学性能. Radwan 和 Bahgat^[15] 将掺杂 NH_4Cl 粉末的金属 Al 粉在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ — $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下与气相 N 直接加热合成纳米 AlN 晶须, 利用直接氮化法制备 AlN 晶须, 工艺简单, 氮化率高, 且晶须达到了纳米量级. 由于纳米材料具有自身的表面效应、界面效应、宏观量子隧道效应等^[16] 特点, 以其作为增强体制备的复合材料具有相当高的强度, 甚至可以引起光、电、磁、铁磁、介电及超导性的改变.

由于 C 元素在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的大气环境下抗氧化、抗烧灼性较差, 近年来通过添加非 C 元素 (如 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_3$ 晶须^[8], 金属 Zr^[9] 等) 来提高碳泡沫性能, 进一步扩展其应用领域是目前国际、国内研究的热点之一. 无机材料 AlN 作为碳泡沫材料的添加剂, 具有比碳材料高出 2 个数量级的热导率, 且其热膨胀系数与碳材料接近, 能够很好地解决二者的热匹配问题. 此外, 由于 AlN 本身就是很好的耐高温陶瓷材料, 这就为 AlN 替代 MWNTs/C 复合泡沫中的碳纳米管, 从而制备出新型复合泡沫材料奠定了基础.

为了得到一种轻质、高强度、耐烧灼的碳泡沫材料, 进而满足航空材料的工程要求, 本文以无定形 AlN 为增强体, 以空心微球/网络复合型碳泡沫为基底, 采用复合材料优势互补的设计原则, 经过退火重结晶热处理工艺后, 成功地制备出了 AlN/C 复合泡沫材料, 并对得到的样品进行了表征和分析.

2 AlN/C 复合泡沫材料的制备

根据前期研究成果制备空心微球/网络复合型碳泡沫^[2], 在碳泡沫材料连通韧带网络中注入无定形 AlN 粉末, 置入自制的 15 ml 小型不锈钢反应釜中, 利用除氧剂除氧 30 min 后封装反应釜, 在确保密封可靠后, 将反应釜移入气氛烧结炉中加热. 然后在高纯 Ar 气氛下 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 4 h, 得到 AlN/C 复合泡沫材料. 对样品进行切割、表面抛光等工艺处理后, 分别利用扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)、X 射线衍射 (XRD) 对样品进行表征, 并对样品的力学性能进行测试分析.

3 测试结果与分析

3.1 AlN/C 复合泡沫材料的表征及分析

图 1 为 AlN/C 复合泡沫断面扫描电镜 (JSM-6700F) 图像, 样品由空心碳微球和热处理后有机物裂解形成的网络韧带组成. 其中, 灰白色物质为 AlN 添加剂, 黑色物质为碳泡沫基底. 由图可以看出, 无定形 AlN 粉末已经成功注入碳泡沫中, 经过退火处理后在碳微球表面致密化.

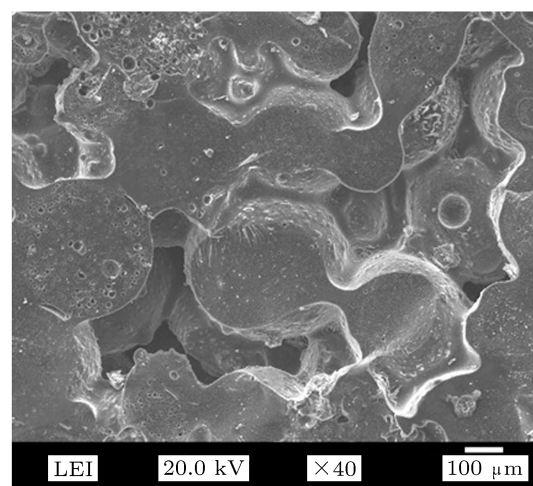


图 1 AlN/C 复合泡沫断面 SEM 图像

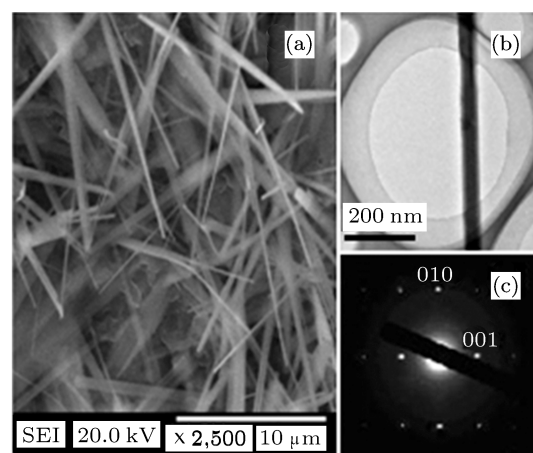


图 2 (a) 为碳微球表面 SEM 图像, 可以看到分布均匀、生长方向随机的 AlN 晶须; (b) 和 (c) 分别为单根 AlN 晶须的 HRTEM 图和 SAED 花样

图 2(a) 为退火热处理工艺后的碳微球表面 SEM 图, 可以观察到无定形 AlN 在微球表面重结晶为分布均匀、生长方向随机的 AlN 晶须. 晶须表面光滑, 无分叉, 粗细大约在 50 nm 左右, 长度多在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上, 具有较大的长径

比. 图 2(b) 为单根 AlN 晶须的高分辨率透射电镜 (HRTEM:TEM-3010) 图像, 图 2(c) 为其选择区域的电子衍射 (SAED) 花样, 可以发现晶须为六方单晶结构, 沿着 [0001] 方向生长, 这一点和 Drum 和 Mitchell^[17] 的报道一致.

退火处理前后样品的 XRD (JEOL, XRD-7000S, Cu: 0.15405620 nm) 图谱对比如图 3 所示. 其中, 图 3(a) 为未经过退火处理的碳泡沫 XRD 图谱, 图 3(b) 为退火处理后制备的 AlN/C 复合泡沫材料的 XRD 图谱. 由图谱可知, 样品主晶相为 C 和 AlN, 未观测到其他杂质峰. 处于 23° 附近的弥散峰相对强度较小、半高宽较大, 为未发生相变的无定形 C 所形成的衍射峰; 而 26° 和 45° 附近的衍射峰, 分别对应石墨 (JCPDS:65-6212) 的 (002)、(101) 面衍射峰. 这说明基底碳泡沫的石墨微晶层片取向度高、排列有序, 石墨化程度较高. 而图谱中出现的 9 个 AlN 衍射峰的衍射峰位置、强度能够很好地和 AlN 标准卡 (JCPDS:65-0831) 相吻合, 因此可以标定为六方结构 AlN, 晶格常数为: $a = 0.3109 \text{ nm}$, $c = 0.4979 \text{ nm}$. 退火处理后未增加其他物质衍射峰, 避免了复合材料中两相间的界面问题. 此外, 无定形 AlN 重结晶为六方结构 AlN 晶体, 起到了自补强增韧效果, 从而使样品具有更高的机械强度.

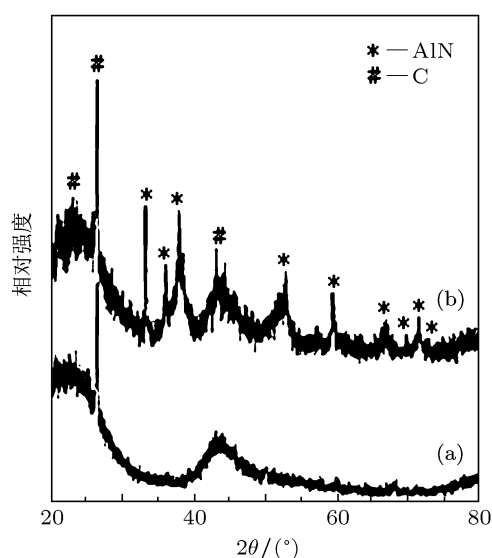


图 3 泡沫材料的 XRD 图谱 (a) 曲线为碳泡沫 XRD 图谱; (b) 曲线为 AlN/C 复合泡沫材料 XRD 图谱

XPS 可以用来测定样品表面的原子组成和化学键的构成, 在碳材料的研究中 C_{1s} 谱峰强度和化学位移是得到样品表面化学性质的重要参

数. 分别对碳泡沫和 AlN/C 复合泡沫材料的 C_{1s} 谱

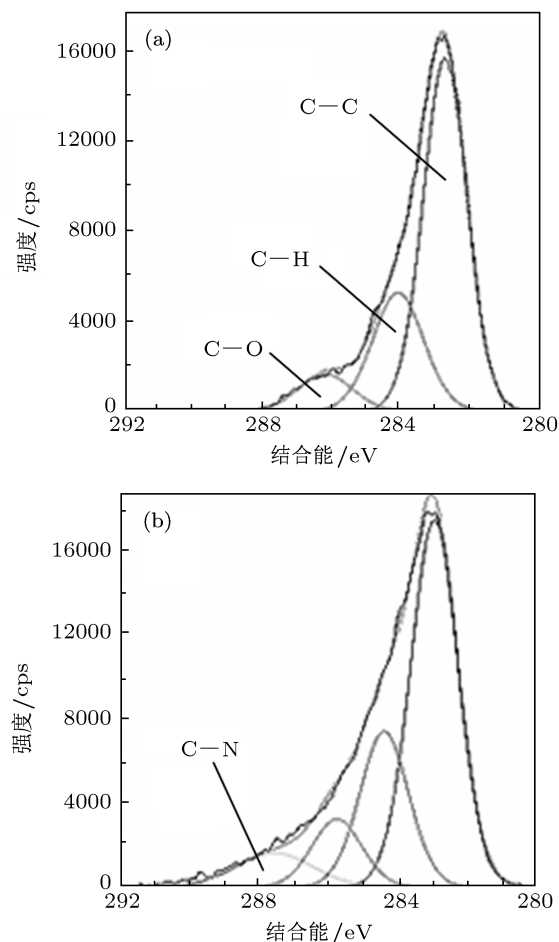


图 4 泡沫材料的 XRD 图谱 (a) 对碳泡沫的 C_{1s} 谱峰分峰拟合处理结果; (b) AlN/C 复合泡沫的 C_{1s} 谱峰分峰拟合处理结果

峰 (280 eV—292 eV) 进行分峰拟合处理, 结果如图 4(a), (b) 所示. 图 4 (a) 中, 在 282.7 eV 处的峰对应为 C—C 峰^[18,19], 可用作实验中的定标; 电子结合能 284.4 eV 和 286.1 eV 处分别对应 C—H^[18,19], C—O^[18,19] 化学键. 其中, C—C 键来源于碳泡沫制备过程中形成的石墨微晶片层结构, C—H 键和 C—O 键为表面吸附的有机物热裂解产物. 在 287.5 eV 处图 4(b) 中有较明显的 C—N^[19] 峰出现, 这表明经过退火处理后 AlN 和碳泡沫在界面处通过 C—N 键结合. 化学键的形成提高了两相界面黏结强度, 使得增强体与基底之间具有更强的界面结合. 对比两图中 C—C 峰曲线下的面积可以发现, 图 4(b) 中 C—C 键的含量 (55.6%) 较之图 4(a) 中的 (65.1%) 减少, 说明退火热处理使得碳泡沫表面的 C 原子处于不饱和状态, 易于在退火热处理过程中和 AlN 晶体在两相界面处形成 C—N 键. 在下一

步的研究过程中, 还应利用共聚焦激光 Raman 光谱对表面 C—N 键情况进行进一步的认识, 并根据热力学和晶体学规律建立可能的理论模型, 通过计算从能量角度对其稳定性进行判断.

3.2 AlN/C 复合泡沫材料的压缩性能测试及分析

将材料加工成 $\Phi 10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的试样, 在 HT-2402-100 KN 电脑伺机控制材料试验机上以 1 mm/min 的加载速率测量材料的压缩强度, 结果如图 5 所示. 图 5(a)、(b) 分别为碳泡沫和 AlN/C 复合泡沫材料的应力 - 应变曲线图, 值得注意的是, 碳泡沫的压缩强度仅为 4.224 MPa , 而经过 900°C 退火热处理工艺制备的 AlN/C 复合泡沫材料的压缩强度为 40.27 MPa , 即 AlN/C 复合泡沫材料的压缩强度是碳泡沫的 10 倍左右. 分析其原因主要有以下两点: 一是退火热处理过程中无定形 AlN 重结晶为 AlN 晶须, 由于 AlN 晶须突出的桥联、偏转机制和拔出、钉扎效应^[20], 对碳泡沫起到增强、增韧作用, 从而显著提高了材料的抗压缩强度. 此外, 根据 Masaya 等^[21]2007 年提出的氮强化技术, 含 N 的化合物可以改良碳泡沫韧带的物理性能, 进而明显增强材料的力学性能. 由于 AlN 是很好的复合材料添加剂, 在 AlN 和碳泡沫界面又有 C—N 键形成, 因此, AlN/C 复合泡沫材料相对碳泡沫材料具有更优异的力学性能, 即使部分石墨韧带在外部压力的作用下出现裂纹或脆性断裂, 而由 AlN 晶体构成的网络型韧带还能够保持原材料的几何形态, 因此 AlN/C 复合泡沫的压缩强度较碳泡沫增大了近一个数量级.

同时, 由于石墨脆性较大, 因此当达到应力极限后, 碳泡沫突然断裂, 表现为脆性断裂; 而经过退火热处理制备的 AlN/C 复合泡沫材料, 由于材料内部具有 AlN 晶须, 当达到极限强度后, AlN 晶须在材料断裂过程中具有突出的桥联和拔出作用, 使之吸

收部分能量, 从而抑制了裂纹的发展, 提高了材料的断裂韧性. 高抗压强度的 AlN/C 复合泡沫材料在制备装甲板、军用热交换器散热片^[22]、刹车片和各种高性能航空航天材料方面具有很大的潜力.

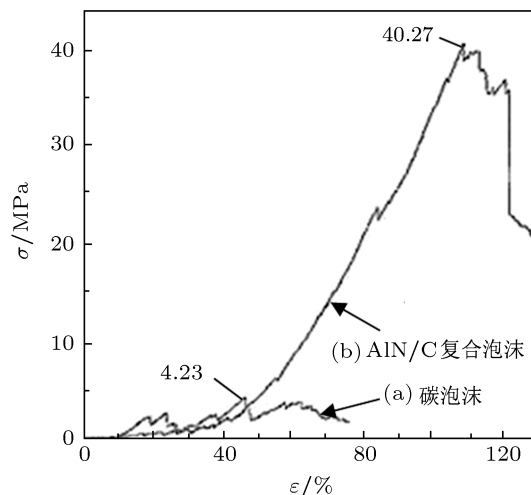


图 5 泡沫材料的应力 - 应变曲线 (a) 碳泡沫的应力 - 应变图, 最高抗压强度为 4.23 MPa ; (b) AlN/C 复合泡沫的应力 - 应变图, 最高抗压强度为 40.27 MPa

4 结论

1) 以空心微球/网络复合型碳泡沫为基底, 无定形 AlN 为添加剂, 在 900°C 下退火热处理成功地制备出了 AlN/C 复合泡沫材料. 通过对样品进行表征, 无定形 AlN 在碳微球的表面重结晶为分布均匀、生长方向随机的 AlN 晶须. 晶须为六方结构, 直径在 50 nm 左右, 长度 $10 \mu\text{m}$ 以上, 具有较大的长径比. XPS 测试结果表明 AlN 和碳泡沫在界面处通过 C—N 键结合.

2) 对 AlN/C 复合泡沫材料进行力学性能测试, 通过分析应力 - 应变测试结果, AlN/C 复合泡沫材料的压缩强度为 40.27 MPa , 相对碳泡沫材料而言提高了近一个数量级. 实验结果证明, AlN 晶须显著增强了碳泡沫的压缩强度, 这种新型复合泡沫有望应用于各种抗压减震航空材料.

[1] Shi Z H, Li K Z, Li H J, Wang C, Li Z Q 2005 *J. Funct. Mater.* **36** 1944 (in Chinese) [石振海, 李克智, 李贺军, 王闯, 李照谦 2005 功能材料 **36** 1944]

[2] Lü H M, Shi Z H, Zhao C, Wei P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7956 (in Chinese) [吕惠民, 石振海, 赵超, 魏萍 2010 物理学报 **59** 7956]

[3] Klett J, Hardy R, Romine E, Walls C, Burchell T 2000 *Carbon* **38** 953

[4] Bruneten E, Tallaron C, Gras-Naulin N 2002 *Carbon* **40** 1919

[5] Li W Q, Zhang H B, Xiong X A 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 1143

[6] Gan L H, Liu M X, Wang X, Tian C 2008 *J. Tongji Univ. (Natural*

- Science*) **36** 1552(in Chinese) [甘礼华, 刘明贤, 王曦, 田辞 2008 同济大学学报(自然科学版) **36** 1552]
- [7] Xiao N, Ling Z, Wang L P, Zhou Y, Qiu J S 2011 *Carbon* **49** 1052
- [8] Luo R Y, Ni Y F, Li J S, Yang C L, Wang S B 2011 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 2023
- [9] Li W Q, Zhang H B, Xiong X, Feng X 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 2993
- [10] Lü H M, Chen G D, Yan G J, Ye H G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2808 (in Chinese) [吕惠民, 陈光德, 颜国君, 耶红刚 2007 物理学报 **56** 2808]
- [11] Lü H M, Shi Z H, Chen G D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6403 (in Chinese) [吕惠民, 石振海, 陈光德 2009 物理学报 **58** 6403]
- [12] Kohn J A, Cotter P G, Potter R A 1956 *Am. Mineral.* **41** 355
- [13] Wang Y D, Zhou H P, Qiao L, Jin H B, Fu R L 2001 *Acta Metal. Sin.* **37** 109 (in Chinese) [汪雨荻, 周和平, 乔梁, 金海波, 傅仁利 2001 金属学报 **37** 109]
- [14] Tang Y B, Liu Y Q, Sun C H 2007 *J. Mater. Res.* **22** 2711
- [15] Radwan M, Bahgat M 2007 *J. Mater. Process. Technol.* **181** 99
- [16] Xu Z J, Chu R Q 2010 *Nanomaterials and Nanotechnology* (Beijing: Chemical Industry Press) p11 (in Chinese) [徐志军, 初瑞清 2010 纳米材料与纳米技术 (北京: 化学工业出版社) 第 11 页]
- [17] Drum C M, Mitchell J W 1964 *Appl. Phys. Lett.* **4** 164
- [18] Yan G J, Chen G D, Lü H M 2006 *Acta Chim. Sin.* **64** 1688 (in Chinese) [颜国君, 陈光德, 吕惠民 2006 化学学报 **64** 1688]
- [19] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, Bomben K D 1992 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Minnesota: Perkin-Elmer Corp.) p40
- [20] Li W 2005 *Inorganic Whisker* (Beijing: Chemical Industry Press) p34 (in Chinese) [李武 2005 无机晶须 (北京: 化学工业出版社) 第 34 页]
- [21] Masaya K, Junya Y A, Yasushi S 2007 *Carbon* **45** 1105
- [22] Wu W, Du J H, Lin Y R, Chow L C, Bostanci H, Saarloos B A, Rini D P 2011 *J. Heat Transfer* **133** 054504

Preparation of AlN/C composite foam through annealing recrystallization and its mechanical performance study*

Cheng Sai[†] Lü Hui-Min Cui Jing-Ya

(Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 27 April 2011; revised manuscript received 25 May 2011)

Abstract

In order to obtain a new type of carbon foam material, AlN/C composite foam is successfully synthesized by using AlN as an additive and hollow microsphere/reticulated carbon foam as a basis through the annealing high-temperature heated process. The prepared samples are characterized by scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that AlN whisker with a diameter of 50 nm, a length large than 10 μm and a larger length-diameter ratio is prepared by amorphous AlN recrystallization at the surface of carbon microsphere. Diffraction peaks of XRD demonstrate that the sample is characterized as graphitization and AlN whisker has a hexagonal structure. XPS test shows that there is an obvious peak of C—N bond of 287.5 eV, which reveals that AlN and carbon foam through C—N bond are combined at their interface. Meanwhile, it is shown that the compression strength of AlN/C foam material is 40.27 MPa through the analysis of the stress-strain of mechanical performance, which increases nearly one order of magnitude compared with the carbon foam material. The results of test show that compressive strength of carbon foam is obviously reinforced by AlN whisker. And this new composite foam has applications value in various kinds of resist compression and absorbing aeronautical materials.

Keywords: AlN/C composite foam, scanning electron microscope, X-ray Diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy

PACS: 62.23.Pq, 61.72.Cc, 68.70.+w, 73.61.Ey

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.11074200).

[†] E-mail: chengsai151141@163.com