

第一章 综述

1.1 绝缘材料及其基本要求^[1]

在电工上,将电阻率为 $10^9 \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ 的物质所构成的材料称为绝缘材料,又称为电介质(狭义的电介质是指可作为电容器介质的绝缘材料)。绝缘材料对直流电有非常大的阻力,因为它的电阻率很高,在直流电压的作用下,除了有极微小的表面泄漏电流外,实际上几乎是不导电的;对于交流电压则有少量的电容电流通过,一般认为是不导电的。绝缘材料的电阻率越大,其绝缘性能就越好。金属表面的绝缘处理,就是要用绝缘材料将金属导体与其它带电金属构件之间隔开避免漏电或是将金属导体的不同部位之间隔开避免短路。广义上,绝缘材料有气体绝缘材料、液体绝缘材料和固体绝缘材料之分。气体绝缘材料通常作为环境气氛对绝缘性能的影响而加以研究,液体绝缘材料通常不足以起到支撑作用,只在特殊的场合使用,而固体绝缘材料通常指所有的绝缘材料。在本文中,绝缘材料就是指固体绝缘材料。

绝缘材料的基本性能主要包括电气性能、耐热性能以及力学性能等:

- 1) **电气性能**。这是绝缘材料最关键的性能,包括绝缘电阻、击穿强度、介电损耗以及介电常数。绝缘电阻是指绝缘材料在用直流电压量度电阻时,加上电压后保持一段时间,至线路上的充电电流及吸收电流完全消失,在单一的泄漏电流之下所测得的电阻值。一般情况下,规定在绝缘材料上施加电压 1min 以后所得的电阻值即为材料的绝缘电阻。材料的击穿强度是当外加电场超过该介质所能承受的允许值(临界值)而使之失去绝缘性能时的电场强度,这种绝缘材料失去绝缘性能的现象称之为介质的电击穿,发生击穿时的电压称为击穿电压,它与击穿强度之间的关系为:

$$E_b = \frac{U_b}{h} \quad (1.1)$$

式中, E_b 为材料的介电击穿强度 (kV/mm), U_b 为材料的击穿电压 (kV), h 为击穿处材料的厚度 (mm)。固体绝缘材料一旦出现击穿后,自身不能恢复原先的电绝缘状态,属于永久破坏,必须进行更换。而液体和气体在发生击

穿后，再经过一段时间还能恢复原来的绝缘性能，属于弹性击穿。在交变电场中，绝缘材料吸收电能以热的形式耗散功率可以用介质损耗 ($\tan\delta$) 表示。交变电场下电介质的极化程度可以用介电常数表示

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \quad (1.2)$$

式中， ε 为材料的介电常数， ε_0 为真空介电常数 ($8.854 \times 10^{12} \text{F}\cdot\text{m}$)， ε_r 为电介质的相对介电常数，通常情况下，一般采用介质的相对介电常数 (ε_r) 来衡量电介质的极化程度， ε_r 值越大，表示电介质在电场作用下的极化程度越大。

- 2) **耐热性能。**若在使用过程中绝缘材料的受热和散热不能平衡，温度就会继续升高，绝缘材料便迅速失去绝缘性能而导致击穿，因而温度在绝缘材料和绝缘结构老化中起到重要作用。反映耐热性能的指标有耐热性、热稳定性、最高允许工作温度和耐热等级等。耐热性表示绝缘材料在高温作用下不改变介电性能、力学性能和理化性能等特性的能力；热稳定性是指在温度反复变化的情况下绝缘材料不改变各项性能的能力；耐热等级表示绝缘材料的最高允许工作温度，在这样的温度下，它能在预定的使用期限内维持材料的各项性能。国家标准GB11021-1989规定绝缘材料按耐热等级分为如表 1.1 显示的若干个级别，当温度超过 250°C ，则按照间隔 25°C 设置相应耐温等级^[2]。

表 1.1 绝缘材料的耐热等级

耐热等级	温度/ $^\circ\text{C}$
Y	90
A	105
E	120
B	130
F	155
H	180
200	200
220	220
250	250

- 3) **力学性能。**绝缘材料在制备和运行中要承受各种力的作用，这就要求绝缘材料在允许的工作温度下具有良好的力学性能，包括拥有较高的硬度和强度，以及绝缘材料与导体之间的附着力等。

1.2 无机绝缘材料（涂层）及其应用

1.2.1 新的应用领域对绝缘材料提出新的要求

随着科学技术的进步和发展,新的设备被不断地研制出来以满足不同领域的需求,相应地,设备内部的绝缘材料也必须能适应新环境变化的要求。这些环境大都比较恶劣,概括起来主要有高温(400℃及其以上)、强腐蚀、强辐射等,而涉及到以上恶劣环境的应用领域包括:

核工业^[3-10]。如解决聚变堆液态金属自冷却包层中的磁流体动力学压降(MHD)的唯一的方法就是增加液体金属与包层壁结构材料之间的接触电阻,因而需要在包层内壁涂覆一层绝缘材料^[8],由于液体金属材料温度通常在600℃左右,因此该绝缘材料必须耐高温;再譬如,在新型核反应堆设计中,为了达到缩小体积、提高效率的目的,驱动控制棒提升和下降的电机需要放置在反应堆内部^[3],而反应堆内部的温度往往高达400℃左右,同时还存在大剂量的辐射,这就要求驱动电机内部的绝缘材料在高温和强辐射条件下仍然能保持良好的绝缘性能。

火灾防范与控制^[11, 12]。当高楼、轮船和海上平台等处发生火灾时,某些电气设备能够得到供电并且正常运转便能确保人们有足够的时间转移到安全的场所,这些设备包括排烟机、电话系统、信号系统、控制和指挥系统以及消防系统等^[12]。以排烟机为例,有报道指出,在火灾中由于吸入有毒烟气而死亡的人数占总死亡人数的95%以上,若使安置在建筑中的大功率排烟装置能稳定地工作将火灾燃烧产生的烟气及时地排放出去,就能极大地提高建筑物内部人员生还的可能性,由于烟气的温度通常达到300~400℃,因此非常关键的是必须确保排烟装置中的绝缘结构在高温条件下仍能正常使用。

宇航以及卫星应用^[10, 13]。由于宇宙环境是高真空、热循环以及受各种辐射等条件下的复合环境,绝缘材料经受比较大的考验。例如卫星在受到太阳直射面的温度为150℃,而背太阳面的温度约-180℃,为此绝缘材料需要承受如此大的热循环;此外由于低地轨道大量活性氧以及外太空各种强烈射线辐照的存在,均对绝缘材料产生不可低估的影响。

超导应用^[14-20]。例如在Nb₃Sn和Nb₃Al超导带的制备过程中,需要在650~800

℃进行热处理^[14]，以形成合适的相结构，这就要求超导体外部的绝缘结构也能够满足如此高的处理温度。

石油化工。利用电泵输送的某些化工物质的温度能达到 330℃ 以上，因而要求驱动泵的工作温度应在此温度之上；此外，在人们日常生活领域中的电磁炉、咖啡加热器^[21]、新型远红外加热器、高温热风管，高精度恒温板、恒温器，蓄热加热器以及汽车点烟器等需高温使用的电器中也需要耐高温的绝缘材料。

然而，现有常规使用的绝缘材料大部分为有机高分子材料，而且这类材料耐热温度大部分在 180℃ 以下（见表 1.2），即使以耐温程度最高的聚酰亚胺为例，其耐温等级据报道最高也只有约 300℃^[22]，很难满足上述领域对绝缘材料的要求。作为无机绝缘材料，它具有耐高温、抗辐射、绝缘强度高等优点，恰好可以弥补有机高分子绝缘材料在上述特殊应用领域的不足。无机绝缘块体材料已经得到广泛的应用，如作为绝缘子等^[23]，但是将其替代高分子材料作为导体绝缘涂层材料却是在近二十年里得到快速的发展。

表 1.2 高分子绝缘材料耐热等级

等级	长期使用温度, °C	材料名称
Y	<90	聚氯乙烯, 聚苯乙烯, 聚乙烯
A	105	交联聚乙烯, 聚丙烯, 环氧树脂, 聚酰胺
E	120	聚碳酸酯, 聚苯醚, 酚醛树脂
B	130	三聚氰胺甲醛树脂, 聚酯, 环氧树脂
F	155	聚砜, 聚邻苯二甲酸二烯丙酯
H	180	有机硅树脂
C	>180	聚四氟乙烯, 聚酰亚胺

无机绝缘材料大体上分为陶瓷基和玻璃基两类。陶瓷基绝缘材料主要包括氧化物、氮化物、碳化物以及一些矿物绝缘材料等，如 Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、TiO₂、CeO₂、Cr₂O₃、HfO₂、BeO、MgO、AlN、Si₃N₄、BN、金刚石、云母、堇青石、滑石以及苦土橄榄石等^[24-26]；绝缘基玻璃材料包括有诸如 MgO-Al₂O₃-SiO₂^[27]、SiO₂-B₂O₃-ZnO^[28]、ZnO-V₂O₅-B₂O₃^[29] 等在内的微晶以及易熔等玻璃材料。

1.2.2 典型应用设备 - 电机^[30,31]

作为实现机械能与电能之间转换的机械,电机有着非常广泛的应用,而且在众多设备中对绝缘要求也非常高,极具代表性。电机有发电机和电动机之分,其产生虽然只有一百余年的历史,但基本结构未发生显著变化,只是在冷却和绝缘技术方面不断地进行改进。电机的寿命决定于绝缘材料的寿命,因此也可以称绝缘为电机的心脏。电机的绝缘结构是指用不同的绝缘材料、不同的组合方式和不同的制造工艺制成的电机绝缘部分的结构形式^[30]。图 1.1 给出了典型电机的结构,从中可以清楚看出电机内部的绝缘结构,它主要包括槽绝缘、定子或转子绕组导线绝缘以及与其关联的引出线、换向器、铁心绝缘等。其中,槽绝缘用以保证绕组对地(铁心)的绝缘,是电机的主绝缘之一,另外在绕组下线过程中,槽绝缘还受到较大的作用力,因此槽绝缘不仅有良好的电气性能,还应有足够的机械强度^[31];定子或转子绕组导线绝缘是用来保证不同相线之间不存在短路现象的发生,也属于关键的绝缘。上述绝缘结构大部分都是以涂层或者薄膜的形式出现。为了满足新的不同的使用环境对绝缘材料的要求,就需要利用无机绝缘涂层替代有机高分子绝缘涂层。

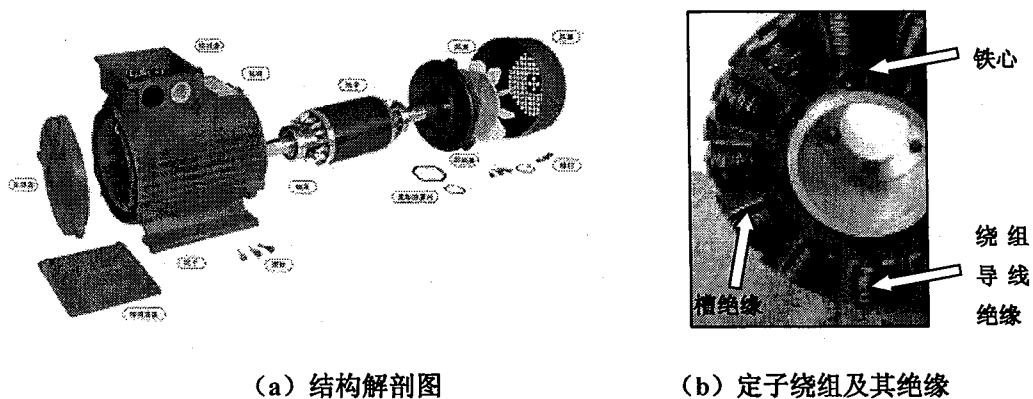


图 1.1 典型电机结构

对于电机绝缘结构的形状分析,可以分为平面状(如槽绝缘)和线状(如绕组线绝缘)两种,因此对在平面基底和线状基底上的无机绝缘涂层材料的制备和性能的研究是非常重要的。

1.2.3 无机绝缘线

显然,在平面状基底表面涂覆无机绝缘涂层要比在线状表面容易的多,这是由于导线有较大的柔韧性和弯曲度,而无机材料脆性比较大,在弯曲以及缠绕的过程中容易断裂,这对无机绝缘线的制备提出了挑战。

目前,在工业过程中采用两种方式来解决无机绝缘线的制备问题,一种是利用玻璃纤维丝补强云母带缠绕在导线周围形成绝缘层的方式,但是这种方式却存在较多的缺陷,如云母带是由有机树脂将细小的云母粉粘结在一起形成的^[9, 32],在缠绕后还需要浸渍一些诸如环氧树脂之类的胶体,填充绝缘层与导体之间的间隙。实际上这些树脂以及胶体仍然属于高分子材料,并不能完全应用在 400℃及其以上的高温区域。另外一种就是矿物绝缘电缆(MI电缆)^[33],它是采用独特的方式将氧化镁绝缘材料高度紧密地压实在电缆的无缝铜护套内,与铜芯、铜护套共同形成密实的一体。然而不足之处在于:绝缘层比较厚,不利于相关电器设备的小型化,导线的可弯曲性仍然比较差等^[33]。因此开展真正意义上的与金属基底牢固结合并且拥有优良性能的无机绝缘涂层的研究是非常必要的。

在国外,美国、日本以及俄罗斯等国纷纷在无机绝缘电磁线的研制上做了不少的研究。早在上个世纪五十年代,美国通用电子公司就开始了以铜线为导体 $\text{PbO}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃质为绝缘涂层的无机绝缘电线的研制工作^[34],这种导线应用在导弹、变压器和特种电机上。紧接着,日本的藤仓^[34, 35]、昭和^[36, 37]、大名^[38-40]等电线电缆公司纷纷跟踪这方面的研究,开发出相关的产品。此外,美国的Composite Technology Development公司^[14-16]、Ceramawire公司,以及National High Magnetic Laboratory^[18-20],俄罗斯的Institute of Silicate Chemistry of Russia Academy of Sciences^[41, 42]均有从事普通线状导体和超导体的表面无机绝缘涂层研究的报道。

在国内,涉及到无机绝缘电线的报道非常少^{[43], [44]},鉴于此,目前国内所研制的高温电机绝缘等级通常在 250℃左右,少数瞄准 350℃(如 2003 年长沙黄花电缆有限公司利用高纯云母粉和C级绝缘漆研制出 350℃电机绕组线缆的绝缘层),但是还没有关于研制 400℃及其以上等级的电机和绝缘涂层的报到。然而由于这些无机绝缘电磁线的应用领域大部分涉及到国防、安全等特殊领域,对这类产品和技术控制非常严格,因而很难从国外购买到适合本国应用的耐高温的无

机绝缘电线,从国内战略需求的角度出发对这类无机绝缘涂层的研制是非常有意义的。

1.3 无机绝缘涂层的制备方法与研究现状

作为金属基底的阻热^[45, 46]、耐磨损^[47-49]、抗氧化^[50-53]以及抗腐蚀^[45, 54, 55]等用途的保护性涂层,无机涂层已经得到广泛的应用,并且开发出一系列不同的制备工艺,然而其中有关电绝缘陶瓷涂层制备方面的报道仍比较少,从所收集的文献来看,其制备过程依然承袭了非绝缘用途无机涂层的制备方法,因而有必要简述一下制备方法的现状,为本课题制备方法的选择作一个参考。

1.3.1 物理或化学气相沉积法^[6, 47, 56-62]

物理气相沉积(PVD)是指材料气化或离子化后,直接或在电场作用下沉积在工件表面形成薄膜的方法。它包括真空蒸镀以及溅射法。射频溅射是在靶上加射频电压,使气体与靶材之间的碰撞更剧烈,从而获得更佳的溅射效果,它的发明使人们比较容易地制备SiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄、TiO₂以及玻璃等蒸气压比较低的绝缘薄膜。磁控溅射通过大面积的阴极以及高的沉积率可处理大面积的工件。粒子束溅射是利用粒子束轰击靶材进行溅射,特点是工艺条件高度可控。反应溅射是在真空室内充入活性气体,使之与溅射出来的原子在基底上进行反应而形成化合物膜,如氧化物、氮化物、碳化物等。赵登涛等^[56]利用RF磁控溅射法制备出50nm厚的非晶Al₂O₃介电薄膜,并研究了该薄膜的介电特性,薄膜的介电常数为7.4,介电损耗为 5×10^3 (1KHz),DC介电强度为300kV/mm,还发现膜的性能与溅射的角度以及时效等因素有密切的关系;Mäntylä等^[57]利用RF磁控溅射的方法制备了5μm厚的Al₂O₃膜用于MHD发电机中,经测试室温电阻率为 $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,而550℃时的电阻率为 $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,介电击穿强度为(50~200)kV/mm;Vuoristo等^[58]也利用磁控溅射的方式在铜基底上制备了厚度在0.6~23μm的Al₂O₃绝缘薄膜,该薄膜的直流击穿强度为50~200kV/mm,室温下的电阻率为 $6.7 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,610℃下的电阻率为 $1.5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$;Li等^[59]利用低温磁控溅射的方式在硅衬底上制备出非晶和结晶的氧化铝薄膜,膜的厚度为300nm,随着晶粒尺寸和结晶的程度不同,电阻率在 $10^8 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 之间变化。此外新近发展起来的低

温等离子复合技术实质上亦是溅射法的一种^[60]，其核心工序是射频磁控源对陶瓷靶进行溅射，溅射出来的粒子沉积在经过高度活化处理的材料表面，从而在被处理的材料表面获得致密、附着力高的陶瓷膜。林锡刚等^[60]利用该方法制备出替代有机绝缘材料用于磁芯片材之间绝缘的氧化铝薄膜材料，薄膜的厚度为360nm，表面电阻率 $(1.6\sim 4)\times 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ ，介电常数为6、介电损耗为 1.4×10^{-3} (1KHz)，介电击穿强度大于100kV/mm，耐温等级为C级。

化学气相沉积法 (CVD)，是指在相当高的温度下，混和气体和衬底的表面相互作用，使混和气体中的某些成份分解，并在衬底表面形成金属或化合物的固态薄膜或镀层。CVD通常的反应温度为900~2000℃，它取决于沉积物的特性。所谓中温CVD (MTCVD) 的典型反应温度为500~800℃，它是通过金属有机化合物在较低温度下的分解来实现的，所以又称为金属有机化合物CVD (MOCVD)。等离子辅助CVD (PACVD)，亦称等离子强化CVD (PECVD)，它是利用弧光或辉光放电将反应气体激活成等离子体态，提高了反应速率和反应物的利用率。另外还有激光CVD (LCVD)。PECVD和LCVD法均可实现反应温度低于500℃的沉积。Serghi等^[61]利用 $\text{SiH}_4-\text{PH}_3-\text{O}_2-\text{N}_2$ 体系采用CVD方法制备150~200nm厚的硼硅酸盐玻璃薄膜 (PSG)，该玻璃薄膜的直流介电击穿强度高达1400kV/mm；而Regnier等^[62]利用PECVD方法在不锈钢基底上制备了 SiO_2 薄膜，薄膜的沉积速率为0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$ ，介电常数为4.2，介电损耗0.002，介电击穿强度为200~500kV/mm，电阻率 $>10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

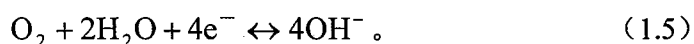
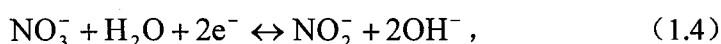
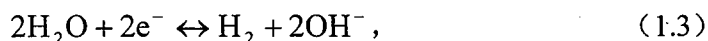
虽然利用PVD或者CVD法制备致密、介电击穿强度较高、介电性能优良的陶瓷膜，但是仍然受到下列因素的制约，难以大规模工业化生产：(1) 所制备的涂层厚度较薄，通常在几百个nm到几个 μm 的范围内，很难用在强电压的绝缘体系中；(2) 沉积的速度非常缓慢，例如Vuoristo制备氧化铝涂层的沉积速度只有0.1~3 $\mu\text{m}/\text{h}$ ^[58]；(3) 制备工艺复杂，控制涂层性能的影响因素过多；(4) 对设备要求较高，因而使成本提高，更重要的是受到设备的限制，难以大面积制备陶瓷薄膜。

1.3.2 电沉积法^[50, 63-65]

电沉积 (Electrolytic deposition, ELD) 依据陶瓷的组成和性质，可以选择水

溶液体系或非水溶液体系，其基本原理分为阴极电沉积和阳极电沉积^[63, 64]。在阴极电沉积中，把要沉积的阳离子和阴离子溶解到水溶液或非水溶液中，同时溶液中含有易于还原的一些分子或原子团，在一定温度、浓度和pH值等参数下，控制阴极电流和电压，就可在电极表面沉积各种陶瓷涂层，其制备过程可分为：

(1) 在阴极表面，溶液中的还原剂（如 H_2O 、 NO_3^- 及一些有机分子）被还原成碱基（ OH^- ），其过程为：



(2) 溶液中金属离子或络合物与吸附在阴极上的氢氧根离子发生反应生成各种陶瓷或者其前驱体。(3) 若得到的沉积层只是所需陶瓷的前驱体，应对其进行后续处理（如热处理等）。

对于阳极电沉积，它一般在较高pH的溶液中进行的，在一定的电压下溶液中的金属低价阳离子在阳极表面被氧化成更高价的阳离子，然后高价阳离子在电极表面与溶液中的 OH^- 发生反应生成陶瓷氧化物或其前驱体，再经过处理后获得陶瓷涂层。

ELD 方法优点在于：(1) 低温条件下制备，不会存在涂层内热应力过大的问题；(2) 可以在形状复杂表面或多孔的基底上制备均匀的陶瓷涂层，(3) 通过控制电流、电压、溶液的 pH 值、温度和浓度等实验参数，能精确控制涂层的厚度、化学组成、结构及孔隙率。但是其缺点也是不容低估的，例如还原或氧化过程中产生的气体易驻留在涂层内部，涂层结构疏松，严重影响到涂层的介电性能。

1.3.3 电泳沉积法^[66-71]

电泳沉积 (Electrophoretic deposition, EPD) 是将悬浮在溶液中的金属、陶瓷或有机涂料带电粒子沉积在电极表面形成涂层的一种方法^[66, 67]。电泳沉积的先决条件是制备非常稳定的沉积材料的悬浮液，通常将粒度较小的粉体悬浮在醇、酮类等有机溶液中，由于粉体粒子粒径较小因而比表面较大，容易吸附溶液中的离子而带上电荷，所带电荷的性质将决定沉积物是形成在阴极还是在阳极上。通

常，金属氢氧化物、金属氧化物粒子易吸附阳离子，悬浮粒子带正电荷；非金属氧化物、金属硫化物的粒子易吸附阴离子，悬浮粒子带负电荷。例如，为了使氧化铝颗粒带电并依靠静电稳定机制形成悬浮液，同时也为了提高溶液的电导率，通常在丙酮中添加微量的碘和水，通过下列反应^[72]：



使丙酮先发生反应形成一定量的烯醇体（即丙酮的烯醇化），接着溶液中的烯醇体与碘快速反应生成质子，而质子的生成促进了丙酮的烯醇化及 H^+ 的生成，从而提高了溶液的电导率，当氧化铝粒子加入后，这些 H^+ 吸附在氧化铝粒子表面使之带上电荷。

电泳沉积包括电泳和沉积两部分，分别用下列公式表达：

A. 电泳表达式

$$\mu = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \xi}{\eta} \quad (1.8)$$

$$v = \mu \cdot E \quad (1.9)$$

式中 μ 为电泳能力， ξ 为颗粒的表面 ζ 电位值， η 为分散介质的粘度， ε_0 、 ε_r 分别为介质的真空介电常数和相对介电常数， v 为粒子速度， E 为电场强度。

B. 沉积表达式

$$\frac{dm}{dt} = m_0 \cdot \kappa \cdot e^{-\kappa t} \quad (1.10)$$

式中： m 为沉积质量， m_0 为起始悬浮液中固体粒子的含量， $\kappa = \mu \cdot \frac{A}{v} \cdot E(t)$ ， t 沉积时间， A 电极的面积， v 悬浮液体积。可见电泳沉积过程与悬浮液中颗粒的浓度、电位、沉积电场的强度以及沉积时间有着很密切的关系，因此控制这些因素就可以起到控制涂层沉积速度和厚度的目的。

电泳沉积的主要优点是：设备简单，不需要昂贵的真空系统；能在复杂形状的基板上沉积均匀的大面积薄膜；可以沉积厚膜，而且厚度也能被精确控制；沉积周期短，一般在几秒或几分钟左右；不浪费材料，悬浮液可多次使用。但是电泳沉积的一个致命缺点就是沉积层的致密程度非常差，在随后的处理过程中需要较高的温度（ $>1300^\circ\text{C}$ ）来烧结致密化，但是对于以金属为基底的涂层而言，烧

结温度可能高于绝大部分金属的熔化温度,此外,沉积过程通常采用大量的有机溶剂,而大部分有机溶剂对环境有危害。

1.3.4 热喷涂法^[73-76]

热喷涂法是利用不同的热源,将要喷涂的涂层材料加热至熔化或熔融状态,借助各种气流高速雾化,形成熔融或半熔融状态的粒子流,以极高的速度喷涂到已经预处理的工件表面上,形成与基底紧密结合的堆积状涂层的涂覆方法。具体的方法有火焰喷涂、爆炸喷涂、等离子喷涂、线爆喷涂、电弧喷涂等。用于喷涂的陶瓷材料有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 以及 SiC 等。热喷涂常被用于制备耐磨、耐蚀、热障、绝缘、导电、红外辐射、化学催化及多种功能涂层,涂层厚度可以从数十微米到数毫米。热喷涂法首先是由瑞士的M. U. Schoop在1910年发明的,在1957年美国热动力学公司研制出第一台等离子喷涂设备,这标志着等离子喷涂技术的开始。等离子喷涂具有以下优点:第一,热源温度高,特别适合熔化高熔点陶瓷材料;第二,等离子射流速度高,可获得与基底结合强度高的涂层;第三,气氛可控,可较好的保护喷涂材料和工件表面。Pawlowski^[74]利用商业提供的微米量级的氧化铝粉末为原料采用等离子喷涂的方式获得了 $500\mu\text{m}$ 的氧化铝绝缘涂层,由于水分的影响,涂层的电阻率 $10^9\sim 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$,而经过 120°C 烘焙后电阻率高达 $10^{13}\sim 10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$,在 1kHz 下的介电常数和介电损耗分别为 $5.9\sim 8.3$ 和 $0.012\sim 0.051$,涂层的介电击穿强度为 $9\sim 18\text{kV/mm}$;林新华等^[75]利用等离子喷涂超细 Al_2O_3 -3wt% TiO_2 粒子获得相关的涂层,涂层室温下的电阻率 $\sim 2\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$,而介电常数和介电损耗均小于常规涂层的介电常数和介电损耗;Kim等^[76]也利用等离子喷涂的方式制备了 Al_2O_3 -13wt% TiO_2 涂层,涂层的厚度为 $100\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$,通过涂覆涂层孔洞封闭剂EpoDye后,整个涂层的介电击穿强度为 20kV/mm 。

虽然利用喷涂法制备的涂层具有较厚、沉积速度较高等优点,但是也存在如下不足之处:第一,喷涂的能量很高,容易将薄、细的零件烧毁;第二,对粉末的利用率不高;第三,对粉末原料的尺寸有一定的限制,仅适合粒径较小的粒子;第四,设备昂贵;第五,产生强烈的噪声、气体和粉尘污染;第六,等离子喷涂涂层具有典型的层状结构,喷涂材料在化学成分和晶体结构上常处于非平衡状

态。此外，在陶瓷粒子依次堆积形成涂层的过程中，不可避免地在涂层中产生裂纹等缺陷，界面结合的主要形式是机械结合，难以适应较恶劣的环境，因而限制了它的应用范围及使用寿命。

1.3.5 原位反应法^[8, 54, 77-79]

原位反应法指在金属表面直接氧化或者先被覆另外一种金属层后再氧化形成陶瓷绝缘涂层的方式，而氧化的方式有很多种，包括空气中直接氧化^[8, 77]、电化学氧化^[78]、离子注入表面氧化^[79]等。谌继明等^[8]以 316SS.HR-1 不锈钢为基体制备氧化铝涂层，先将基体在 790℃熔融铝中浸泡 10min，然后在 600℃退火 2h，再于 950℃下空气氧化 30h，即得到一层氧化铝绝缘层，经测试涂层的电阻为 1MΩ，满足使用要求；吴永敏等^[78]则是利用铝及铝合金为基体，以 15%硫酸为氧化剂，采用电化学氧化的方式在基体表面被覆一层具有一定厚度的氧化铝绝缘层。该方法虽然具有快捷简便等优点，但是所制备的涂层仍然存在孔隙率较高、致密度差等缺点^[78]

1.3.6 浆料涂覆法^[3, 14-17, 34, 35, 37, 80-88]

该方法是一种最简单的涂层制备方法，只是以粘结剂、无机陶瓷粉体、少量添加剂以及溶剂组成的浆料通过旋涂、浸渍提拉、喷涂等方式在基体上获得预涂层，然后再经一定的热处理获得陶瓷涂层。在浆料体系中，粘结剂的选择是非常重要的，普通的高分子粘结剂是不适合在高温下使用，因此若在高温条件下使用，一般选用诸如包括硅树脂^[80]、硅酸钠^[81]、易熔玻璃^[83]等在内的粘结剂，这是由于它们在经热处理后均能形成耐高温的无机物。例如Jumonji等^[80]利用硅酮树脂与细小的包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、二氧化钛在内的陶瓷粒子以及二甲苯溶剂所形成的混和浆料在镍包铜线上制备出一定厚度的无机绝缘涂层，涂层绝缘性能优良。虽然这类方法制备过程简单，但是仍有不足之处：（1）溶解有机硅树脂以及调节浆料粘度都需要使用较多诸如二甲苯之类的有机溶剂，这些有机溶剂的毒性很大，危害环境，已属禁止之列；（2）由于金属表面通常为亲水性，而浆料通常为非亲水性的有机浆料，因而所形成的涂层与金属基底之间的结合力相对较弱，涂层极易脱落。

1.3.7 溶胶-凝胶法及其改进法^[18-21, 41, 42, 89-91]

在溶胶-凝胶 (Sol-Gel法, 简称SG法) 过程中, 先将金属醇盐或无机盐作为前驱体溶于溶剂 (水或有机溶剂) 中形成均匀的溶液, 接着溶质与溶剂产生水解或醇解反应, 该反应生成物聚集成几个纳米左右的粒子并形成溶胶, 接着再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜, 溶胶膜经凝胶化及干燥处理后得到干凝胶膜, 最后在一定的温度下热处理即得到所需的无机涂层。相对于其他方法, Sol-Gel制备涂层的方法简单易操作、纯度高、化学均匀性好, 对设备的要求不高, 而且低的成膜温度 (400~700℃) 非常有利于金属衬底材料, 也易于大规模工业化生产。刘克俭等^[90]利用勃姆石 ($\gamma\text{-AlOOH}$) 溶胶旋涂在基片上再经 500℃ 处理得到非晶氧化铝绝缘薄膜, 该薄膜的介电损耗为 1.5×10^{-2} , 电阻率 $5.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 介电击穿强度 50kV/mm。但是利用 Sol-Gel法制备的涂层在干燥中由于溶剂的挥发以及热处理过程中由于热膨胀系数的不匹配等因素均会导致涂层的开裂, 为了确保涂层致密无裂纹, 涂层的厚度不能高于 $1.5 \mu\text{m}$ ^[89], 从而限制该方法在制备较厚陶瓷涂层方面的应用。

最近, 一种新方法——Sol-Gel复合法——作为传统Sol-Gel法的改进被用来制备较厚的陶瓷涂层, 它是将陶瓷粒子作为填充剂 (filler) 分散在溶胶-凝胶溶液中形成复合浆料, 然后采用与传统Sol-Gel法制备涂层的工艺一样, 依靠喷涂、浸渍提拉、旋涂等方式在基底表面获得前驱体涂层, 然后经热处理得到陶瓷涂层。这种新方法实际上也可以认为是浆料涂覆法的一种, 只不过将粘结剂换成氧化物前驱体溶胶, 在这里, 氧化物溶胶起到将陶瓷粒子相互粘结在一起以及将陶瓷粒子粘结到基底上的作用^[91]。例如Olding等^[21]利用粒径为 $0.3 \sim 3.6 \mu\text{m}$ 的微米量级的氧化铝粒子与氧化铝前驱体溶胶形成复合浆料涂覆在基底表面形成厚度最高可达 $300 \mu\text{m}$ 的氧化铝涂层, 涂层的击穿强度为 $\sim 17 \text{kV/mm}$ 。但是从Olding的文献中我们发现, 这些微米量级的陶瓷粒子的添加在涂层中还是造成了比较多的孔洞, 另外, 相对于利用PVD或者CVD制备的氧化铝涂层, 该涂层的击穿强度依然偏低。

1.4 本文研究思路

基于对本章 1.3.7 中一种溶胶-凝胶复合法的描述, 我们设想将粒径更小的

纳米级陶瓷粒子添加到溶胶中探索能否制备出更加致密的绝缘涂层(本文中称之为 Sol-Gel 纳米复合法)? 其涂层的性能如何, 目前还没有这方面的报道, 本论文将重点研究。综上所述, 也根据可工业化的需求, 本文拟重点探索一种新型 Sol-Gel 方法, 用粒径更小的纳米级陶瓷粒子添加到溶胶中, 制备更为致密的绝缘涂层。

1.4.1 陶瓷绝缘涂层材料的选择

在众多陶瓷材料中, 可以选择用作绝缘涂层的材料很多, 但是综合一系列的考虑, 作者选择氧化铝材料及其绝缘涂层作为研究对象, 这是基于: (1) 氧化铝的绝缘性能优良; (2) 化学稳定性好; (3) 原料易得, 本课题组一直从事纳米氧化铝粉体以及勃姆石溶胶的制备研究, 可以为本课题顺利开展提供优质的原料支持。

氧化铝是一种含有多种同质异型相结构的氧化物材料, 它的相结构差不多有十二种以上^[92], 其中常见的有 α 、 β 、 γ 、 θ 、 κ 、 δ 、 χ 、 η 等, 在上述相中, 除去 α 相外, 其它各相均被称为低温下的过渡型相 (Transitional phase or Metastable phase), 处于热力学上的不稳定状态, 随着温度升高, 这些过渡型 Al_2O_3 相结构都要向热力学最稳定的 α 相结构转变。在氧化铝众多相中尤以 α - Al_2O_3 的性能最好。 α - Al_2O_3 的晶体结构属于刚玉类型, 氧离子近似于六方密堆排列, 铝离子处于氧离子所构成的八面体间隙中, 但只占有间隙数目的三分之二; 阳离子的配位数为 6, 阴离子的配位数为 4。如果沿 c 轴方向将连续三层铝离子的排列方式用 c_1 、 c_2 、 c_3 表示, 氧离子的排列方式用 $ABAB\cdots$ 表示, 那么 α - Al_2O_3 晶体结构的堆垛可表示为 $Ac_1Bc_2Ac_3Bc_1Ac_2Bc_3\cdots$ 。这种结构保证 α - Al_2O_3 具有高度的稳定性, 因而与其它结构的氧化铝相比, α - Al_2O_3 具有高硬度、高机械强度、高熔点、抗腐蚀等性能。 α - Al_2O_3 的密度为 $3.99\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点高达 2050°C , 莫氏硬度为 9, 常温抗折强度为 250MPa , 在 1000°C 仍有 150MPa 。 α - Al_2O_3 的禁带宽度高达 9.9eV , 在常温及高温下电阻率都很大, 在 1000°C 电阻率仍有 $5\times 10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 。 α - Al_2O_3 在高于 1300°C 和大气下是电子导体, 较低温度下则是离子-电子混和型导体。

综上, 选择氧化铝特别是 α - Al_2O_3 作为绝缘涂层材料是非常合适的。

1.4.2 氧化铝绝缘涂层制备方法的选择

在本章 1.3 中作者给出了很多可以用来制备氧化铝绝缘涂层的方法，但是大部分的制备方法或多或少地存在以下不足：(1) 涂层不致密（如热喷涂、电泳沉积、原位反应法等）；(2) 厚度较薄（PVD、CVD、电沉积以及传统 Sol-Gel 方法等）；(3) 附着力较差（浆料涂覆法等）；(4) 有毒的有机溶剂使用（如浆料涂覆法）(5) 所用设备复杂、昂贵并且制备周期长；(6) 难以大规模的工业化生产。本文将对传统 Sol-Gel 方法进行改进和发展，采用 Sol-Gel 复合特别是纳米复合法制备氧化铝绝缘涂层，表现以下特点：

- 1) 对设备的要求不高，可以采用简单的旋涂、浸渍、喷涂等方式涂覆在金属基底上，适合大规模工业化生产；
- 2) 成膜温度比较低，这对高温处理会影响某些性能金属材料而言是非常有益的；
- 3) 涂层的化学组成比较容易控制，可以彻底去除杂质等对电击穿的影响；
- 4) 涂层的附着力好；
- 5) 涂层致密、无裂纹且厚度易控制，易于获得比较高的介电击穿强度。
- 6) 改变浆料中陶瓷粉体的粒径大小可以起到调控涂层微结构的作用。先前的研究均是集中在使用微米级的陶瓷粒子作为填充剂 (filler)，但是可以设想，若采用纳米级的陶瓷粉体填充剂就可以提高粒子之间的堆砌密度，进而提高涂层的致密度，最终有利于获得介电击穿强度较高的涂层。
- 7) 由于采用的氧化物前驱体溶胶是水性溶胶，从而避免了毒害较大的有机溶剂的使用，改善陶瓷绝缘涂层的制备环境。
- 8) 通过改变添加剂的成分及比例，用来起到控制粒子的团聚、阻止裂纹的产生以及获得较好的浆料流动性。

1.4.3 易熔玻璃绝缘体系

易熔玻璃亦可称之为低熔点玻璃，通常是指软化温度低于 600°C 的玻璃^[93]，它是除了氧化铝等陶瓷材料外另一类可供选择的能用作金属基底表面绝缘涂层的材料，这是由于：(1) 该类材料拥有相当好的绝缘性能^[94, 95]；(2) 易熔玻璃软化点低，有利于绝缘涂层的低温制备，对一般的金属基底影响不大，而且又高

于所设定的绝缘涂层最高使用温度——400℃；（3）由于玻璃软化点比较低，相应地，热膨胀系数就比较高^[93]，与金属基体的热膨胀系数相接近，（如不锈钢等金属的热膨胀系数为 $14.7\sim 20.2\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ），这样有利于缓解涂层与基底材料由于热膨胀系数不匹配所造成的开裂；（4）玻璃的成分易调控，通过改变成分可以达到调节软化点、热膨胀系数以及电学等性能的目的。

通常情况下，如此高的热膨胀系数主要得益于 Na_2O 等碱金属氧化物的添加^[96]，但是 Na^+ 等碱金属离子易成为导电的离子，削弱材料的电阻。最近有报道指利用细小的 Al_2O_3 粉体添加到易熔玻璃中极大的改善了原玻璃的体积电阻率以及击穿强度^[97]，而且也可以对易熔玻璃起到很强的增韧作用^[98]。正是纳米陶瓷粒子有着与其块体材料不一样的性质，因此作者设想：能否添加一部分纳米量级的陶瓷粉体到含 Na^+ 等碱金属离子的高热膨胀系数易熔玻璃中，在保持较高的热膨胀系数的同时又能提高其电学性能？从现有的资料来看，几乎没有涉及到纳米陶瓷材料对易熔玻璃性能改进方面的文献。为此，在第五章中作者将对纳米复合易熔玻璃进行研究。

1.5 本论文研究的内容和意义

由于无机绝缘涂层在国防、空间技术、核电、石化以及民用领域有着广泛的应用，因而研究这类涂层的制备技术和性能是非常有意义的。其中利用 Sol-Gel 复合陶瓷粒子特别是复合纳米级陶瓷粒子的方法在制备具有一定厚度的氧化铝绝缘涂层方面具有很多优势，然而目前有关在这方面的研究几乎没有开展，许多问题有待于探讨；另外，纳米复合易熔玻璃也具有比较好的绝缘性能，同样那些复合进去的纳米陶瓷粒子对性能的影响到底如何，也有待于回答。

因此本论文主要针对上述两个问题的回答来开展的，研究内容包括：

- （1）涂层材料的制备研究，包括纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的制备研究，以及氧化铝前驱体溶胶——勃姆石溶胶的的制备研究等；
- （2）系统研究氧化铝绝缘涂层的 Sol-Gel 纳米复合制备技术，研究不同纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的添加量对涂层的结构、电阻率、介电击穿强度、介电损耗与介电常数以及阻抗特性等性能影响；
- （3）研究高分子添加剂特别是聚乙烯吡咯烷酮（PVP）的添加对浆料悬浮

稳定性的影响以及对最终涂层结构的影响，并研究涂层的电阻率、介电击穿强度、介电损耗与介电常数以及阻抗特性等性能，并找出最佳的制备工艺。

- (4) 添加不同含量以及不同物质的纳米陶瓷粉体到易熔玻璃体系中，研究其对玻璃材料的结构、热膨胀系数、电学性能等方面的影响。

最终，通过上述研究以期获得具有一定厚度以及较高绝缘性能的无机绝缘涂层。

第二章 氧化铝绝缘涂层材料的制备研究

在利用Sol-Gel复合纳米陶瓷粒子的方法制备氧化铝绝缘涂层的过程中对于原料有如下一些要求：(1)对于纳米 α - Al_2O_3 粒子，要求纯度高、粒径均匀等；(2)对于氧化铝的前驱体溶胶——勃姆石溶胶，则要求制备过程简单、胶体稳定等。这样才能最终保证土层性能的要求。为此，本章分别就纳米 α - Al_2O_3 粉体以及勃姆石溶胶的制备开展若干研究。

2.1 纳米 α - Al_2O_3 粉体的制备研究

α - Al_2O_3 是非常重要的陶瓷材料，将其制备成为纳米粉一直是氧化物陶瓷粉体材料制备领域的一个热点^[99-107]，常见制备方法有括沉淀法^[99-101]、溶胶—凝胶法^[102,103]、水热合成法^[104, 105]等在内的液相法，该方法具有在分子水平上均匀合成的特点，能有效而合理地控制所制备粉体的粒度，是目前实验室和工业上广泛应用的合成纳米氧化铝粉体的有效方法，此外，纳米氧化铝粉也可以通过固相反应法^[106,107]以及气相法^[108]来制备。

通常情况下氧化物粉体是由前驱体在一定温度下经焙烧后制得的，因此，前驱体的选择及其制备工艺过程对最终焙烧产物的性能有着很大的影响^[109]，氧化铝的前驱体有很多种，主要有Boehmite (γ - AlOOH)、Bayerite (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$)、Diaspore (α - AlOOH)、硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) 以及碳酸铝铵等。其中碳酸铝铵 (Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide, 简称AACH, 化学结构式为 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$) 是近一段时间内发展起来的新型氧化铝前驱体^[99,100,110-113]，相对于其它前驱体在制备工艺、产物特性等方面有很多优点(见表 2.1)。从表 2.1中可以看出AACH通过硫酸铝铵和碳酸氢铵之间简单的沉淀反应就可制得，非常适合工业化生产，在焙烧过程中前驱体分解产生的 CO_2 和 NH_3 对环境污染较小，易于处理，此外，这些气体的释放还可以起到搅拌产物粒子作用，有利于阻止粒子之间的团聚^[100]。根据以上分析，本课题决定采用AACH作为制备纳米 α - Al_2O_3 粉体的前驱体。

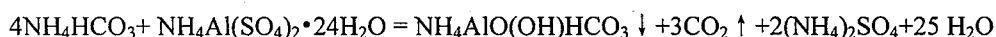
表 2.1 各种粉体氧化铝前驱体的制备方法以及优缺点

前驱体	制备方法	优缺点
Boehmite	以溶胶-凝胶法制备为主	制备工艺较复杂, 难以大批量的生长, 而且对设备要求高
Bayerite		
Diaspore	由于该前驱体结构与 α 相氧化铝结构很接近, 通常用水热法合成	
硫酸铝铵	利用硫酸铝和氨水反应制得 ^[101]	该前驱体在焙烧过程中产生污染环境的 SO_2 等气体, 且加热时会发生自溶解现象, 影响产物的性能
碳酸铝铵	通过硫酸铝铵和碳酸氢铵之间的沉淀反应制得	制备方法简单, 易于实现工业化的生产; 焙烧过程中产生的 CO_2 和 NH_3 气体对环境污染较小; 而且没有热分解时的溶解现象, 生产的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒径易控制, 纯度高 ^[100, 111] , 对氧化铝电性能影响较大的元素Na、K等都很少, 非常适合电子陶瓷使用。

目前, 有关前驱体AACH热分解法制备纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的报道较少, 其中仅有少量文献^[100, 110, 111]对AACH制备工艺作了探讨。一般认为AACH的合成工艺主要与原料的纯度、原料配成溶液的浓度、合成温度、原料液的浓度比、添加方式和速度以及反应中溶液的pH值等因素相关^[99, 100, 110]。在本课题中, 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的前驱体AACH是参照林元华^[100]的方法制备的, 接着将AACH在高温下焙烧即可获得纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。

2.1.1 前驱体AACH以及纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的制备

室温下, 将碳酸氢铵 (NH_4HCO_3 , 分析纯, 上海试剂四厂) 和硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 上海金山化工厂) 分别用去离子水配置成 2mol/L 和 0.2mol/L 的溶液, 然后将硫酸铝铵溶液慢慢滴加到剧烈搅拌的碳酸氢铵溶液中, 同时利用氨水不断调节体系的pH值, 反应过程为:



反应完成后，将产物反复洗涤、过滤，接着放入烘箱中烘干，经研磨即得到前驱体 AACH 粉末。

然后将 AACH 粉末置于氧化铝坩锅中，在空气气氛不同温度下焙烧一定时间，最终获得不同晶型的氧化铝粉体。

采用 Philips X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析焙烧产物的晶相及其相变过程；采用 H800 透射电镜 (TEM) 观察产物的形貌和粒径。

2.1.2 实验结果与分析

图 2.1 为制得的前驱体的 XRD 谱图，从图中可以看出该产物完全为 AACH 晶相，没有其它诸如勃姆石之类的物质出现，晶化完全。同时还可以看出，其衍射峰较宽，由德拜—谢乐公式^[114]： $d = 0.89\lambda/B\cos\theta$ 可知，衍射峰越宽，则粒子尺寸越小，式中， d 为晶粒尺寸， B 为峰的半高宽， λ 为 X 光的波长， θ 为衍射角度。由此依据 $2\theta = 15.31^\circ$ 处衍射峰的半高宽计算出粒子的尺寸为 9nm 左右。图 2.2 为前驱体 AACH 室温下的 TEM 照片，可以看出它是由极其细小的粒子所组成的不规则的絮状结构^[100]，每个粒子的粒径小于 10nm，这与上述利用德拜—谢乐公式计算所得的粒径相一致。

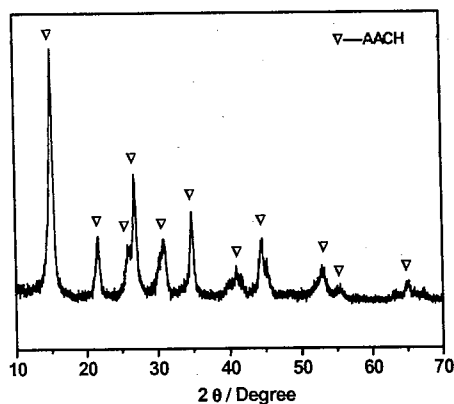


图 2.1 纯 AACH 的 XRD 图谱



图 2.2 纯 AACH 的 TEM 照片

图 2.3 为纯 AACH 在不同温度下焙烧 1.5h 后产物的 XRD 图谱，在 350℃ 焙烧后产物没有明显的衍射峰，属于无定型的非晶态结构，可以判断 AACH 在该温度下发生分解释放出 H_2O 、 CO_2 以及 NH_3 ，产生无定型的氧化铝；随着焙烧温度的

上升, 在 500°C, 无定型的氧化铝开始向 γ - Al_2O_3 转变; 到 700°C, 产物几乎完全转变为 γ - Al_2O_3 ; 继续升温至 1050°C时, 产物转变为 θ 相; 在 1100°C焙烧, 开始出现少量的 α 相; 在 1150°C焙烧, 产物以 α 相为主, 并包含有少量的 θ 相; 经过 1200°C焙烧, 产物则完全转变为 α 相。

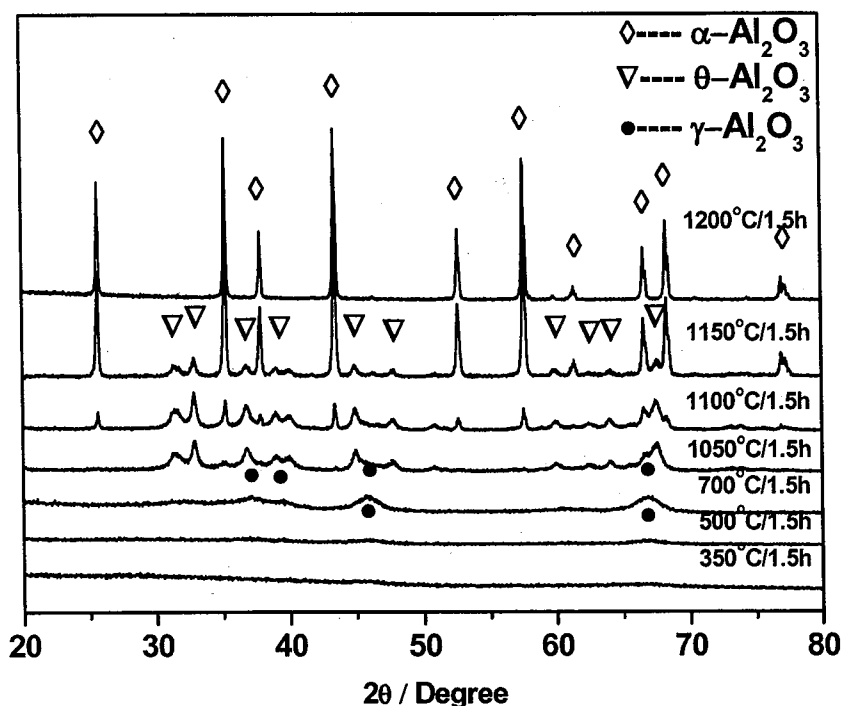


图 2.3 AACH 在不同温度下焙烧产物的 XRD 图谱

图 2.4 给出了AACH在不同温度下焙烧产物的TEM照片。经 700°C焙烧 1.5h 的产物为 γ 相氧化铝粒子 (图 2.4 (a)), 产物粒子特别细小, 约为 8nm左右, 粒径均匀, 几乎呈球形, 有轻微的软团聚, 这得益于AACH在热分解时释放出的 CO_2 和 NH_3 气所起到的搅拌作用, 阻止粒子之间严重的团聚。AACH在 1050°C焙烧 1.5h后 (图 2.4 (b)), γ 相大部分转变为 θ 相, 与图 2.4 (a)中 γ - Al_2O_3 粒子相比, θ 相粒子稍有长大, 在 10nm左右, 同时粒子之间开始趋向于分区团聚, 这种分区团聚可能是与粒子在高温下表面能的减少有关; AACH在 1150°C焙烧 1.5h产物主要是 α 相, 还有很少量的没有完全转变的 θ - Al_2O_3 粒子, α - Al_2O_3 的一次粒径为 150~200nm左右 (图 2.3c), 但是由于相变温度很高, 产生的粒子极易长大, 形成“树枝状”的结构, 因此有必要采取措施防止这种情况的发生。

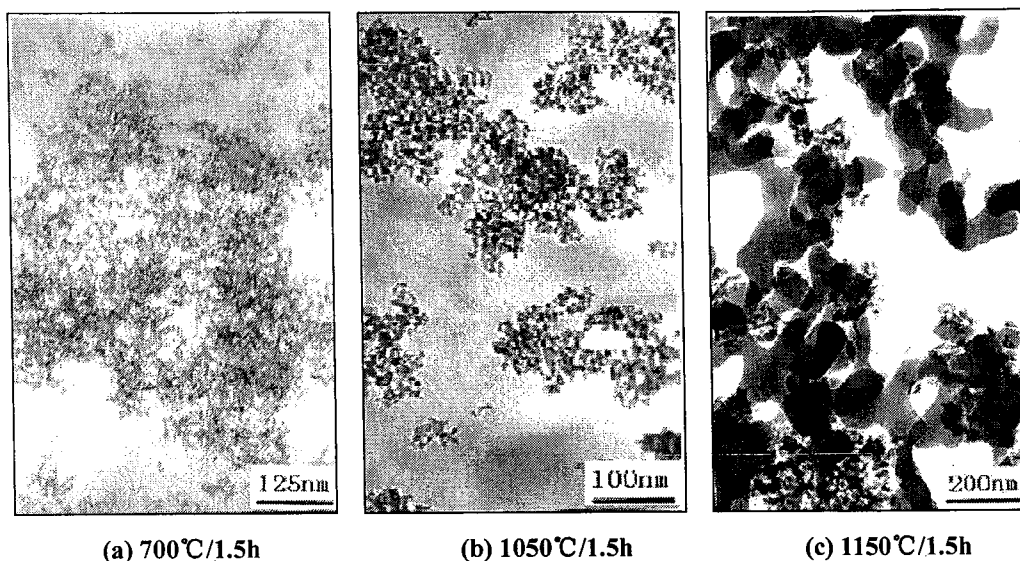


图 2.4 AACH 在不同温度下焙烧产物的 TEM 照片

2.1.3 降低 α 相变温度以及控制形貌的方法

由于 α 相变温度很高，形成的粒子极易长大，形成“树枝状”的结构，有必要采取措施防止这种情况的发生。氧化铝的 α 相变是由形核和长大两个部分组成^[115]，而且主要由形核过程控制，因此可以通过降低相变的形核势垒来达到降低 α 相变温度的目的^[116]。通常所采用的方法包括：（1）添加粒径较小的 α - Al_2O_3 粉体^[116-118]籽晶或氧化铝胶体^[119]籽晶；（2）添加少量矿化剂，如 NH_4NO_3 ^[101]等；（3）高能球磨^[120]；（4）气氛焙烧^[121]。在我们的研究中，主要探讨了（1）（2）两种方法对氧化铝 α 相变以及粒子形貌的影响，进而得到了性能比较优良的纳米 α - Al_2O_3 陶瓷粒子。

图 2.5~2.7 给出了在 AACH 前驱体中添加 4wt% Al_2O_3 粉体籽晶后在 1050°C 焙烧 1.5h、添加 2wt% Al_2O_3 胶体籽晶后在 1100°C 焙烧 1.5h 以及添加 5wt% NH_4NO_3 后在 950°C 焙烧 1.5h 的产物的 XRD 图谱和 TEM 照片。从 XRD 图中可以看到焙烧产物均为 α - Al_2O_3 ，说明这些物质的添加均在不同程度上降低了 α 相变的温度，降幅从 100 到 250°C 不等，其中又以添加 NH_4NO_3 效果最为明显，降幅达 250°C（图 2.7）。而且根据 TEM 照片可以看到由于这些物质的添加， α - Al_2O_3 粉体粒径也在降低，从 150~200nm 降低到 60~120nm，而且有些样品的形貌从“树枝状”变成球状（图 2.7（b））。这一结果，为本课题的进一步开展和获得优质纳米粉体原料奠定了基础。

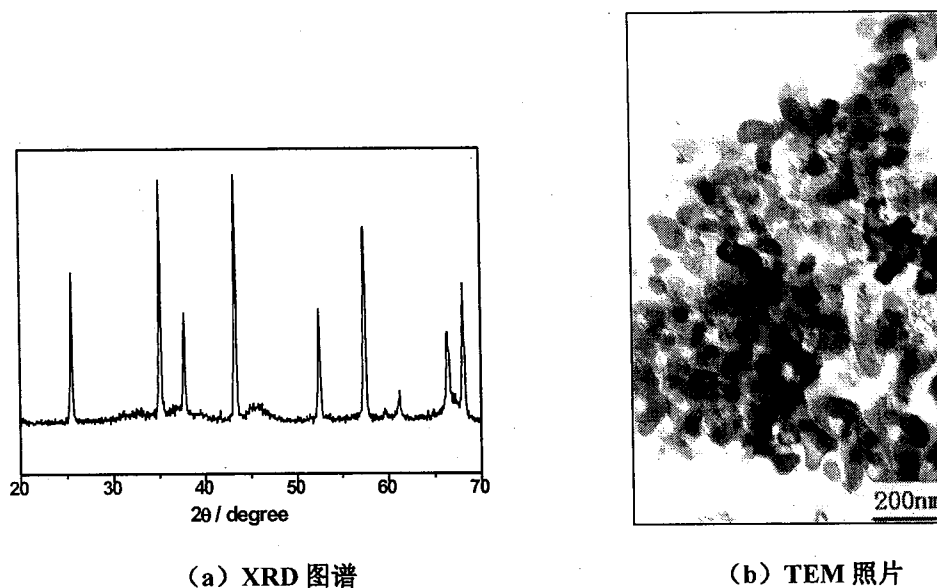


图 2.5 添加 4wt% Al_2O_3 粉体籽晶的 AACH 在 1050°C 焙烧 1.5h 后的产物

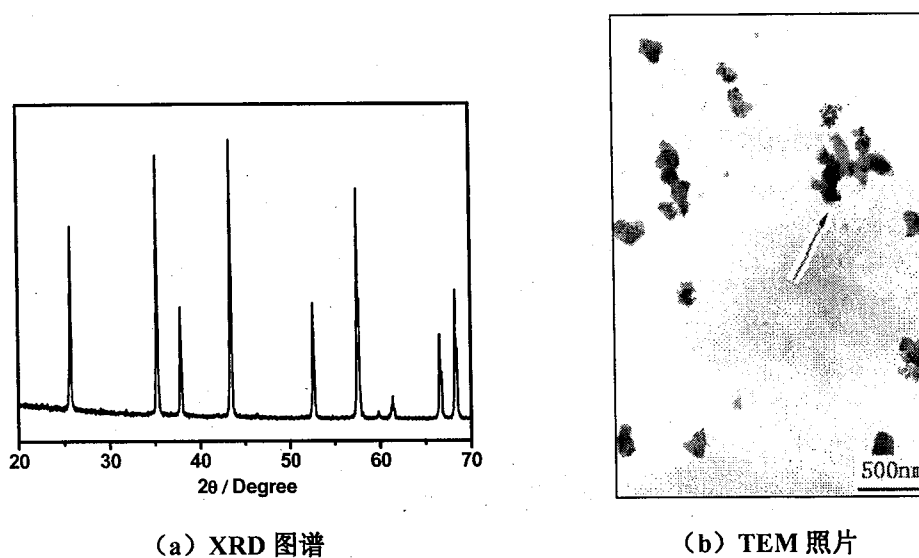
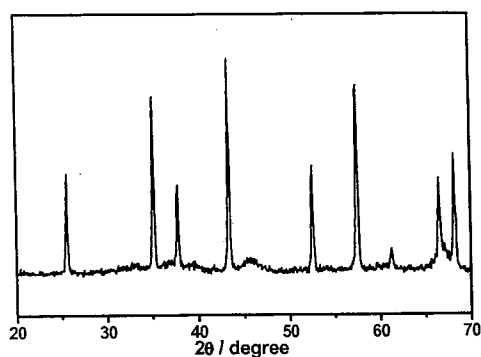
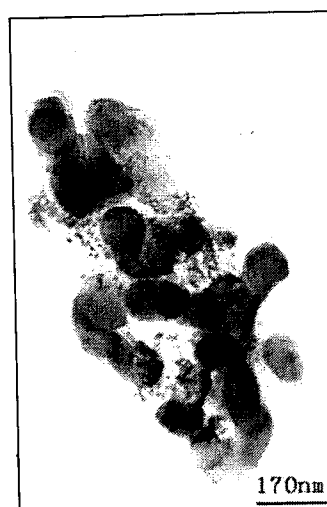


图 2.6 添加 2wt% Al_2O_3 胶体籽晶的 AACH 在 1100°C 焙烧 1.5h 后的产物



(a) XRD 图谱



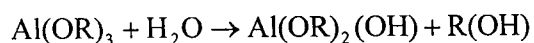
(b) TEM 照片

 图 2.7 添加 5wt%NH₄NO₃的AACH在 950℃焙烧 1.5h后产物

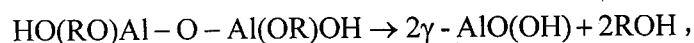
2.2 勃姆石溶胶的制备研究

勃姆石也是一种重要的氧化铝前驱体,而且其溶胶亦已成为一种应用很广的无机溶胶。自从上个世纪七十年代Yoldas^[122, 123]首先利用铝醇盐成功制备出勃姆石溶胶之后,勃姆石溶胶的制备技术得到了很大的发展^[124-137]。依据制备勃姆石溶胶所用铝盐类的不同,可以分为有机醇盐水解^[124-129]以及无机盐水解^[130-137]的两种方式。

对于有机醇盐水解法制备勃姆石溶胶,铝醇盐主要包括Aluminum tri-sec-butoxide (ASB), Aluminum tri-tert-butoxide (ATB), Aluminum triisopropoxide (AIP), Aluminum triisoamyl 以及异丙醇铝等^[124],其中又以异丙醇铝使用最多。当铝醇盐添加到水中后,初始的水解反应如下^[122]:



水解反应急剧进行的同时也发生水解-聚合反应:



对于 n 个 Al^{3+} ,则形成的总聚合物可以简单的表示为 $\text{Al}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{(n+2)-x}(\text{OR})_x$,因此,随着聚合反应的进行,相对于 n 值, x 在减少,这个过程主要依赖于水解的温度以

及溶液中OR基团的数量。在勃姆石溶胶制备过程中提升反应温度可以加速上述反应,较高的温度易使反应生成的ROH挥发,从而减少溶液中OR基团的数量。此外,为了促进溶胶的形成以及稳定胶体,通常需要加入少量酸作为胶溶剂(亦可称为催化剂)^[137],这种酸可以为有机酸(醋酸、草酸等)或无机酸(HNO₃、HCl、H₂SO₄等),经过对比,Petrovic等^[137]发现HNO₃是非常优良的胶溶剂,它能促进勃姆石晶化完整,避免伪勃姆石(Pseudoboehmite,伪勃姆石与勃姆石相比,其主要表现在(020)晶面层间包含有更多的水分)的形成。有机醇盐法的最大优点在于制备时间短以及勃姆石溶胶成分均匀、杂质含量很少。然而美中不足的是铝醇盐价格相对比较贵。

对于无机盐水解法制备勃姆石溶胶,所采用的铝无机盐主要为AlNO₃·9H₂O^[130-133]和AlCl₃·6H₂O^[134-137]两种。在溶胶制备过程中,先将铝盐与沉淀剂(氨水、尿素等)反应生成铝的氢氧化物沉淀,沉淀物与溶液分离,多次洗涤沉淀物去除吸附在表面的电解质,接下来将沉淀物悬浮在去离子水中,并在一定温度下加入少量HNO₃或HCl胶溶,然后在高温下回流24~48h^[130]。在该过程中,对沉淀物的洗涤是一个非常重要也是比较耗时的步骤,如果残留的电解质没有清洗完全的话,将严重影响勃姆石相的形成以及溶胶的稳定性。但是相对醇盐而言,无机铝盐价格便宜,有利于降低原料的成本。

在本课题研究中,我们拟采用铝醇盐(异丙醇铝)水解法制备勃姆石溶胶,这是由于:利用醇盐制备的溶胶纯度很高,在研究涂层性能的过程中可以排除由于杂质的添加对绝缘性能的影响,而且制备方法简单,耗时短。

2.2.1 溶胶的制备

勃姆石溶胶采用异丙醇铝水解法制备^[123],具体的制备路线为:称取一定量的异丙醇铝(上海试剂一厂),加入到70℃的去离子水中搅拌、水解,待反应生成的异丙醇完全挥发后,再向体系中加入少量浓硝酸作为胶溶剂,接着升温至80~90℃,再剧烈搅拌回流~2h,然后冷却,离心分离除去大颗粒不溶物,最后得到清澈、微蓝、浓度为3wt%(以氧化铝计)、pH为~3.5的勃姆石溶胶。胶体稳定性非常好,在常温下可以保持6个月以上而不发生任何变化。

为了方便表征和测试,将勃姆石溶胶在100℃烘箱中干燥并研磨得到干凝胶

粉体，并将干凝胶粉体在空气中不同温度下焙烧。

利用JEM-2010 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察胶体粒子的粒径和形貌；利用Perkin Elmer Pyris 1 热重分析仪 (TG) 分析勃姆石干凝胶在升温过程中的热失重，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，氮气气氛保护；采用MAGNA-IR 750 型傅立叶转换光谱分析仪 (FTIR) 对勃姆石干凝胶以及热处理产物进行红外分析；利用Philips X'pert-PRO 型X射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ ，波长 0.154060nm) 对勃姆石干凝胶以及热处理产物进行物相表征。

2.2.2 勃姆石胶体的形貌与性能表征

图 2.8 为勃姆石胶体粒子 TEM 照片。从图中可以看出勃姆石胶体粒子呈球形，粒径大小为 $2\sim 3\text{nm}$ 。

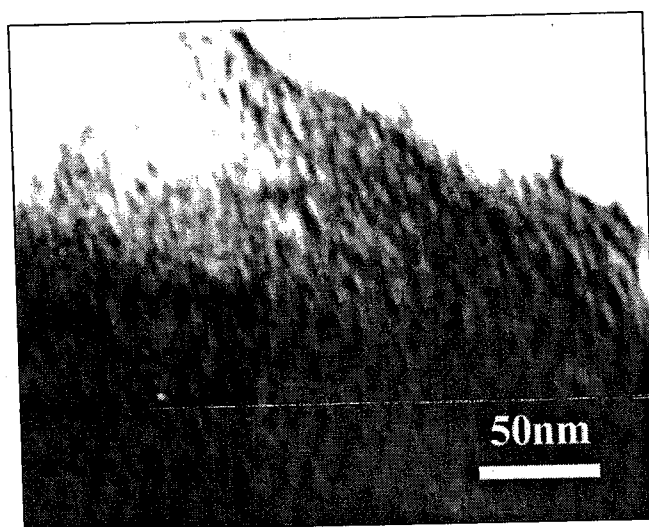


图 2.8 勃姆石胶体粒子的 TEM 照片

图 2.9 给出了勃姆石干凝胶粉在升温过程中的热失重图谱，在图中 (a) 曲线为样品随温度升高所损失的质量，而 (b) 曲线为 (a) 曲线的微分，可以用来显示损失峰值的温度。图中存在四个明显的热失重阶段，分别为：(1) $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，峰值在 92°C ，失重约为 $5\text{wt}\%$ ，这对应于勃姆石干凝胶所吸附空气中的水份的消失以及有机溶剂的挥发；(2) $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，峰值在 174°C ，失重约为 $2.5\text{wt}\%$ ，这是源于胶溶剂带入的 NO_3^- 以及有机溶剂的分解所造成的；(3) $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，有两个较大的峰值，分别在 305 以及 390°C ，这个区域的整体热失重约为 $17\text{wt}\%$

%，完全对应于勃姆石失去结构水发生分解转变为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （即 $\gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ），并与该过程的理论计算值 15wt% 相差不多。当温度超过 500 $^{\circ}\text{C}$ 后到 700 $^{\circ}\text{C}$ ，热失重非常微弱只有约 2wt% 左右，这是高温条件下羟基脱附的结果。借此，可以为涂层热处理工艺的制定提供参考。

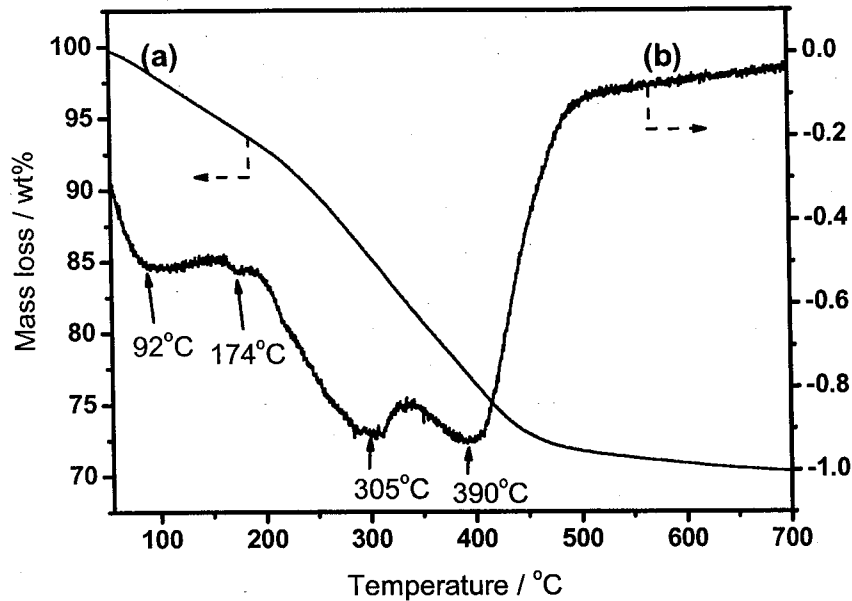


图 2.9 勃姆石干凝胶 TG 分析

图 2.10 显示了勃姆石干凝胶在室温以及在不同温度热处理后所得产物的 XRD 图谱。从图中可以看出，勃姆石胶体粒子晶化非常完全，较宽的衍射峰说明勃姆石胶体粒子的细小。此外，根据勃姆石(020)晶面的衍射峰（在 $2\theta = 13.98^{\circ}$ 处）的位置计算出该晶面的晶面间距 d 为 0.63nm，这与勃姆石的晶面间距 $d = 0.61\text{nm}^{[137]}$ 相接近，而与伪勃姆石晶面间距 $d = 0.67\text{nm}$ 相差较远，这可以说明产生的粒子全部为勃姆石粒子。而勃姆石与伪勃姆石的主要区别在于伪勃姆石在该晶面层间包含有更多的水分^[137]。随着热处理温度升高至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，样品仍然呈现勃姆石的晶相结构，只是衍射峰的强度在逐渐减弱。当温度升至 400 $^{\circ}\text{C}$ ，勃姆石干凝胶失去结构水分解完全，产生 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，与图 2.9 对勃姆石干凝胶的 TG 描述相一致。而后，随着温度继续升高到 700 $^{\circ}\text{C}$ ，产物 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰在不断增强。

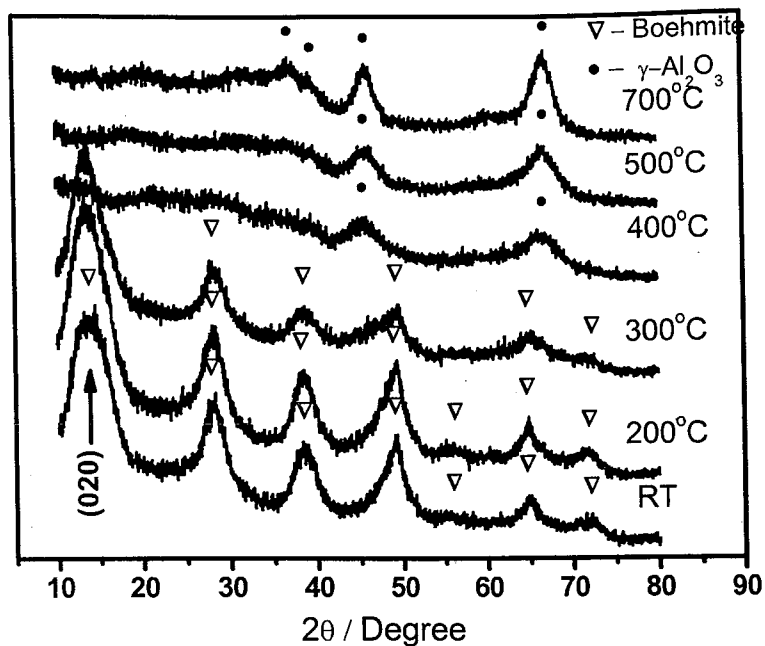


图 2.10 勃姆石干凝胶在室温以及在不同温度热处理后所得产物的 XRD 图谱

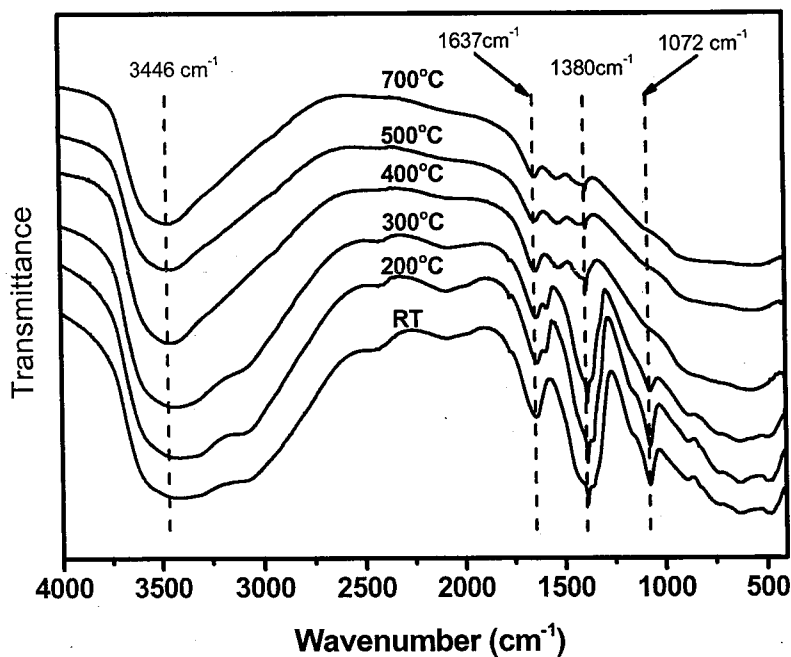


图 2.11 勃姆石干凝胶在室温以及在不同温度热处理所得产物的 FTIR 曲线

图 2.11 为勃姆石干凝胶在室温以及在不同温度下热处理所得产物的 FTIR 曲线。勃姆石干凝胶室温条件下主要特征峰有：3700~3200 cm^{-1} 处为铝离子表面水份的 -OH 基团伸缩振动峰，而 1380 cm^{-1} 为其弯曲振动峰；1637 cm^{-1} 处为水合水

的振动峰；而在 1074 、 1166cm^{-1} 为 O—H 的弯曲振动峰， 3309 、 3107cm^{-1} 则为 O—H 的伸缩振动峰；而 $500\sim 800\text{cm}^{-1}$ 则对应于 Al—O 键的振动峰^[133, 137]。当温度升高到 300°C ，勃姆石的基团特征峰没有发生太大的变化，只是峰强稍微降低。随着温度进一步升高到 400°C 时，勃姆石结构开始发生转变，形成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，从红外图谱中可以看到，O—H 的振动峰此时完全消失，而 3446 、 1637 以及 1380cm^{-1} 处的峰强度也急剧下降，这说明勃姆石结构中水大量脱附。但是，继续升温到 700°C ，图谱的结构不再有什么变化，但依然存在少量—OH 的振动峰，这源于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对空气中水分的吸附。

综上所述，利用异丙醇铝水解法制备的勃姆石溶胶成分均匀、粒径较小（ $\sim 2\text{nm}$ ），这为后面用 Sol—Gel 复合法制备氧化铝绝缘涂层提供了良好的溶胶。

2.3 本章小结

- 1) 利用热分解碳酸铝铵（AACH）以及相关的控制 α 相变温度的方法成功地制备出粒径在 $60\sim 120\text{nm}$ 、结晶完全的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体；
- 2) 利用异丙醇铝水解法成功地制备出成分均匀、粒径较小（ $\sim 2\text{nm}$ ）的勃姆石溶胶。

第三章 氧化铝绝缘涂层 Sol-Gel 纳米复合法制备及其结构、性能的研究

众所周知,作为一种简单易行的方法, Sol-Gel法制备陶瓷薄膜已经得到广泛的应用,但是该方法的弊端在于所制备的涂层易开裂以及厚度受限^[89],如溶胶膜在经干燥转变为凝胶膜的过程中,由于溶剂的挥发以及膜层的收缩,容易造成薄膜开裂;另外,凝胶膜在经高温热处理转变为陶瓷膜的过程中,由于膜层与基底热膨胀系数的不匹配也会导致薄膜的开裂。因此,涂层的厚度受到了很大的限制,为了得到致密薄膜,膜的厚度通常必须小于 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ ^[89]。但是在电绝缘领域,这样薄的厚度难以满足高压绝缘的需求。因此,寻求一种在增加膜的厚度同时依然能保持其致密的Sol-Gel方法是非常必要的。

最近一种新的Sol-Gel复合法来制备较厚陶瓷涂层^[41,42,89,138-149],它是将陶瓷粒子作为填充剂(filler)分散在溶胶中形成复合浆料,然后采用喷涂、浸渍提拉、旋涂等方式在基底表面获得湿涂层,再经干燥、热处理,最终得到所需的陶瓷涂层。

Barrow等^[139-141]将微米量级的陶瓷粉体添加到溶胶中并通过控制涂覆的次数制备了厚度为 $5\sim 200\mu\text{m}$ 的致密无裂纹的PZT涂层。在涂层中溶胶起到将陶瓷粒子相互粘结在一起以及将陶瓷粒子粘结到基底上的作用。Barrow对涂层内部没有出现裂纹的解释是^[141]: (1) Sol-Gel膜形成一个强劲的粘结网状结构,将陶瓷粒子紧密地粘结在一起,使涂层开裂的可能性降低;(2)由于一定数量陶瓷粉体的存在,相应地,在涂层中Sol或Gel的百分含量在减少,由溶剂挥发导致的收缩也有所减轻。

Lee等^[144]利用粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 粉体添加到水性 BaTiO_3 溶胶中,通过旋涂的方式制备了致密、均匀、厚度为 $2\sim 7\mu\text{m}$ 的 BaTiO_3 介电膜。作者指出, BaTiO_3 溶胶填充在 BaTiO_3 颗粒之间形成的微孔(Pore)中,降低了涂层的孔隙率,同时也为粒子与粒子之间以及粒子与基底之间提供了紧密粘结。

Malzbender等^[145]分别通过把粒径为 $0.012\sim 0.1\mu\text{m}$ 的Silica粒子以及粒径为 $0.2\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粒子复合到硅溶胶中来研究涂层的力学性能。经分析,纳米粒子的

添加不仅能降低涂层中的残余应力，而且还可以增加涂层的强度，并定量地给出纳米粒子含量对残余应力以及涂层厚度的影响。涂层中残余应力可以表示为：

$$\sigma_r = (\alpha_c - \alpha_s) \frac{E_c \Delta T}{1 - \nu_c} \quad (3.1)$$

式中， σ_r 为涂层内部的残余应力， α_c 为涂层的热膨胀系数， α_s 为衬底的热膨胀系数， E_c 为涂层弹性模量， ΔT 为热处理过程中的温度差， ν_c 为泊松比。在溶胶中添加陶瓷粒子后，涂层的热膨胀系数 α_c 随之降低，因而 $(\alpha_c - \alpha_s)$ 降低，最终降低了残余应力 σ_r 。而在另一方面，涂层的临界厚度可以表示为：

$$t_c = \frac{2K_{Ic}^2}{g(D_\alpha, D_\beta) \pi \sigma_r^2} \quad (3.2)$$

式中， t_c 为涂层的临界厚度， K_{Ic} 为材料的断裂韧性， $g(D_\alpha, D_\beta)$ 为一个考虑到基底与涂层弹性不匹配的参数。可见，当残余应力 σ_r 降低后就可以极大地增加涂层的临界厚度。

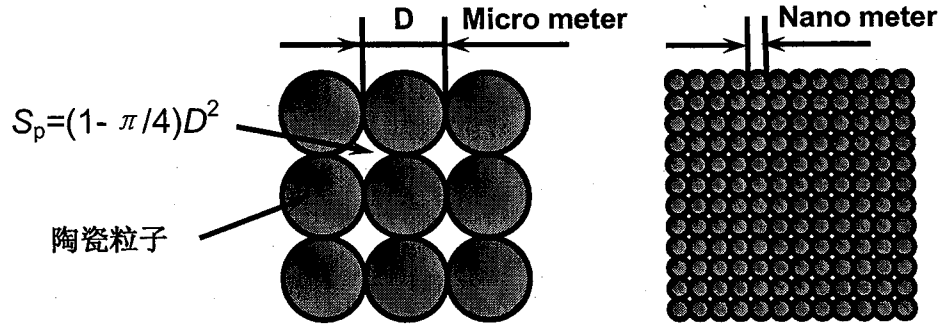


图 3.1 粒子之间的空隙大小示意图

Olding等^[146]利用微米量级的氧化铝粒子与氧化铝前驱体溶胶形成复合物涂层在基底表面形成厚度最高可达 300 μm 的氧化铝涂层，涂层的击穿强度约为 17kV/mm。虽然该作者已经制备出较厚的氧化铝涂层，但是涂层的介电击穿强度仍然偏低，根据文献中所显示的涂层表面SEM形貌图，我们发现涂层中依然存在较多的孔洞，这可能是由陶瓷复合粒子的粒径较大所引起的，而孔洞的存在极大地影响了涂层的绝缘性能，特别是介电击穿强度。Wang等^[148]利用高能球磨的方式将粒径较大的PZT粉体研磨成纳米级的粉体并添加到PZT溶胶中制备致密无裂纹的压电厚膜，该作者认为陶瓷添加粒子的尺寸越小，所获得涂层越均匀、致密。这一点能从图 3.1 显示的示意图中看出，在二维平面上，紧密排列粒子之间所形

成的空隙面积 (S_p) 与粒子直径 (D) 的平方成正比, 可见若降低陶瓷添加粒子的粒径有利于获得更加致密的陶瓷涂层。

另外, 有报道指出, 将绝缘陶瓷体中晶粒纳米化以及在传统的高分子绝缘材料中复合纳米陶瓷粒子均可以明显地提高材料的绝缘性能。Ye等^[150]发现: 相对于粗晶 ($10\mu\text{m}$), TiO_2 纳米晶 (200nm) 的陶瓷材料的DC击穿强度从 55kV/mm 增加到 109.6kV/mm ; Roy等^[151]将纳米氧化硅粒子分散到聚乙烯中形成纳米复合材料, 通过测试发现由于纳米粒子的界面作用使该材料的内部空间电荷集聚降低, 从而增加材料的介电击穿强度; Suzuki等^[152]则是将纳米Silica粒子成功地复合在聚酰亚胺中, 极大地提高了聚酰亚胺的高温绝缘性能。以上这些均预示着纳米材料在绝缘材料领域有着潜在的应用价值^[150, 152-154]。

综上, 我们设想: 能否利用纳米量级的陶瓷添加粒子替代微米量级的添加粒子, 采用 Sol-Gel 复合的方法, 进而获得致密度更高、绝缘性能更加优良的氧化铝陶瓷绝缘涂层呢? 那么这些纳米陶瓷添加粒子在涂层中起到什么样的作用? 这些问题的答案仍然未知, 为此本章主要围绕着回答这样的问题而开展的。

在本章中, 作者采用自制的平均粒径为 120nm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体作为陶瓷添加粒子复合到用异丙醇铝水解法制备的勃姆石溶胶中并形成浆料, 通过旋涂的方式制备涂层, 并研究纳米粒子添加含量等因素对涂层结构以及性能的影响。

3.1 涂层的制备

纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体通过高温焙烧碳酸铝铵 (AACH) 制备而得, 平均粒径为 120nm 。勃姆石 ($\gamma\text{-AlOOH}$) 溶胶采用异丙醇铝水解法制备, 浓度 $\sim 3\%$ (以氧化铝质量含量计), $\text{pH}\sim 3.5$ 。

为研究纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加粒子的含量对涂层性能的影响, 分别向勃姆石溶胶中添加 33% , 50% , 67% 和 80% (质量分数, 下同) 的纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子 (需要指出的是, 该百分含量是指经过热处理后涂层中纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的含量), 然后混合并倒入玛瑙罐中在行星式球磨机上球磨 $6\sim 12\text{h}$, 即得到纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与勃姆石溶胶的复合浆料, 上述浆料以及用其制备的涂层样品分别记为J1, J2, J3 和J4。为了对比, 还研究了直接用纯勃姆石溶胶制备的氧化铝涂层 (标记为J0) 的性能。

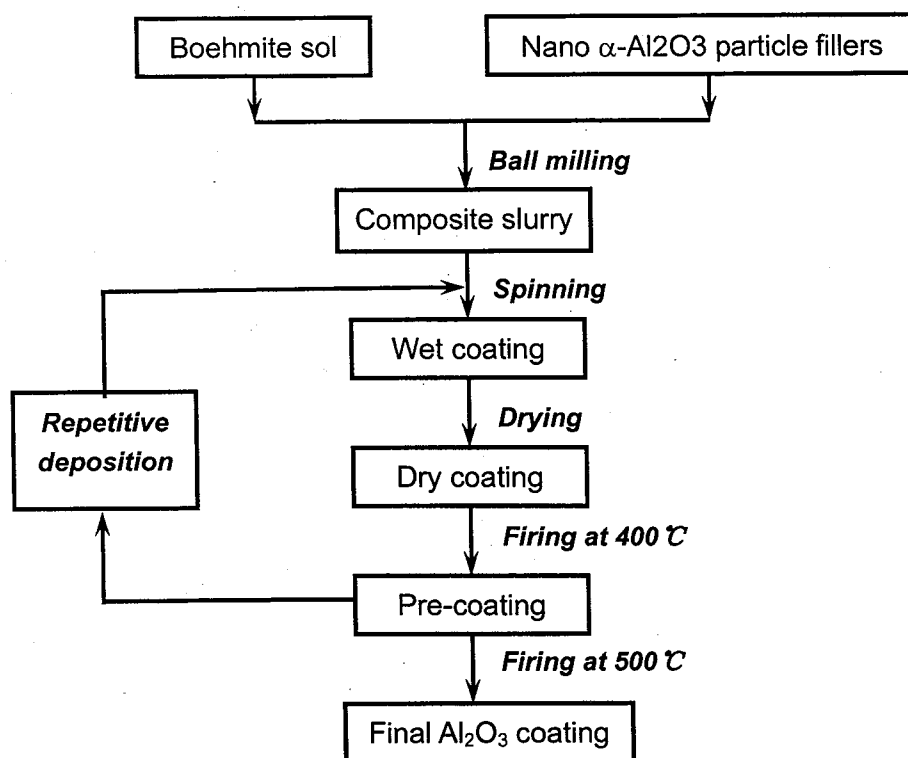


图 3.2 氧化铝绝缘涂层的制备流程图

在研究中采用的金属基底为 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的不锈钢平板，涂覆之前需进行打磨、除锈、除油、清洗等常规处理。氧化铝绝缘涂层的制备流程见图 3.2。采用旋涂的方式制备涂层，旋涂的速度为 $\sim 1000\text{r/min}$ ，先得到湿涂层，然后将湿涂层在 100°C 烘箱中烘干，接着在 400°C 马弗炉中热处理 5min ，接下来重复上述过程若干次以达到设定的涂层厚度，最后在 500°C 下热处理 $\sim 10\text{min}$ ，即得到氧化铝绝缘涂层。

我们发现以下几个因素将直接影响涂层的质量：

- (1) **勃姆石胶体浓度**。在胶体的制备过程中，胶体的浓度可以通过挥发溶剂（在本课题中为水份）来调节。经过实验，我们发现 3% 是一个比较理想的浓度（该浓度是将勃姆石折算成氧化铝后的浓度）。若溶胶的浓度太小，在同比例的情况下，所需要纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的添加量就比较少，最终导致浆料的浓度和粘度都很小，在制备涂层过程中需要更多次数的涂覆才能达到设定的厚度和击穿电压，因而涂层制备周期较长；若溶胶的浓度很大，则粘度也大，相应的浆料浓度和粘度也会增大，就会增加涂层在制备过程中特别是干燥的时候开裂现象的发生，影响

涂层的质量。

- (2) 复合浆料中纳米粒子的悬浮稳定性。在实验中作者发现刚取出的经球磨的浆料非常均匀、稳定，但是在放置一段时间（~10min）以后都会出现一定程度的沉淀，粒子含量越多，沉淀的量也就越多。然而在经过磁力搅拌后，又能恢复到原先的状态，并不会影响涂层的涂覆。这是由于勃姆石溶胶的粘度较低，难以让纳米粒子得到比较好的悬浮，另一方面纳米粒子具有比较大的表面活性^[155]，粒子之间容易团聚，聚沉较为严重。然而磁力搅拌可以缓解上述情形。
- (3) 热处理温度。在涂层的制备过程中预处理以及最终热处理的温度是通过勃姆石凝胶的TG曲线（图 2.9）来制定的。预处理温度为 400℃，恰好超过勃姆石转变为 γ - Al_2O_3 时的 390℃，在这个温度点大部分勃姆石凝胶已经脱附结构水，形成高强度的连续膜，在接下来的重复涂覆过程中能够使涂层经受其表面浆料的冲刷；而 500℃的最终处理温度正好对应于勃姆石的全部脱水，涂层的结构更加稳定。此外，上述的热处理温度比较低，在此温度下常用金属基底的氧化程度也比较低，从而毋需考虑基底的氧化对涂层性能的影响。

3.2 纳米添加粒子含量对涂层厚度的影响

在实验过程中，采用Kett LZ-300C型涂层厚度测试仪测定 Al_2O_3 涂层的厚度，厚度与涂覆次数的关系显示在图 3.3 中。从图 3.3 中可以看到：随着涂覆次数的增加，涂层厚度几乎均呈线性增加；对于单纯由勃姆石凝胶所驱动的涂层，经过 15 次涂覆，厚度只有 3.3 μm ，平均每次涂覆的厚度为 0.22 μm ，这也进一步说明单纯利用溶胶是很难获得较厚的陶瓷涂层。对于添加不同含量纳米陶瓷粒子的 J1~J4 浆料所驱动的涂层分别经过约 8、10、10、10 次涂覆，厚度分别达到 6.1、10.3、16.2 和 22.5 μm ，每次涂覆的平均厚度（图 3.3 中直线的斜率）分别为 0.61、1.03、1.62 与 2.81 μm ，这说明随着陶瓷添加粒子含量的增加，涂层厚度的增幅也在不断的增加，因此提高陶瓷添加粒子的含量有利于以最少的涂覆次数获得较厚的陶瓷涂层。但是，需要指出的是，涂层的厚度除了与陶瓷添加粒子的含量有关外，还与浆料的粘度以及添加粒子的大小有着密切的关系。在本实验中，我们发

现浆料的粘度几乎不受纳米陶瓷粒子添加量的影响，因而粘度的影响可以忽略；但粒子的尺寸对厚度的影响是非常大的，例如Olding等^[146]利用粒径为 $3.6\mu\text{m}$ 的添加粒子得到单次涂覆平均厚度为 $10\sim 25\mu\text{m}$ 的涂层，然而相比之下，粒径较小的添加粒子则有利于获得更均匀、致密的涂层。

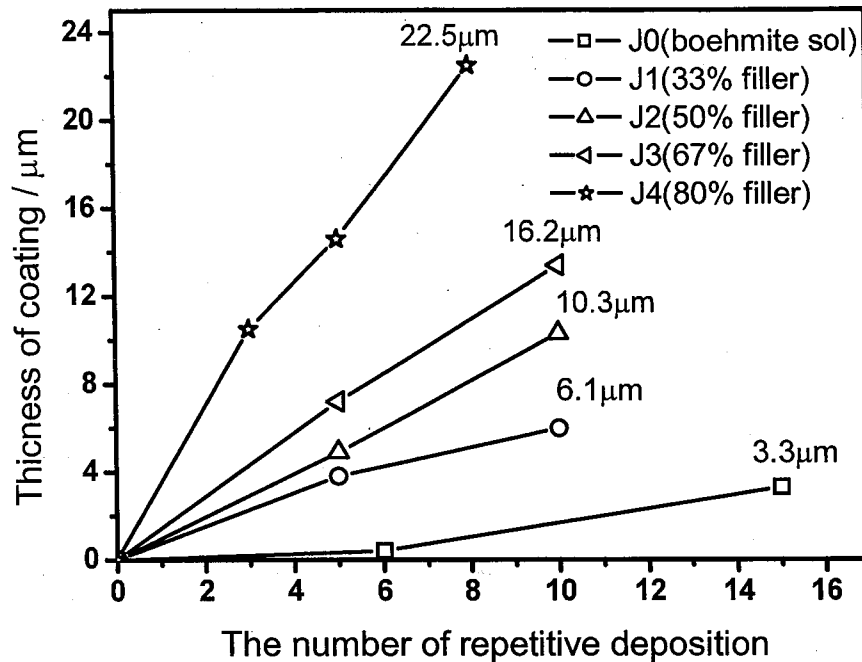


图 3.3 不同浆料的涂覆次数对涂层厚度的影响

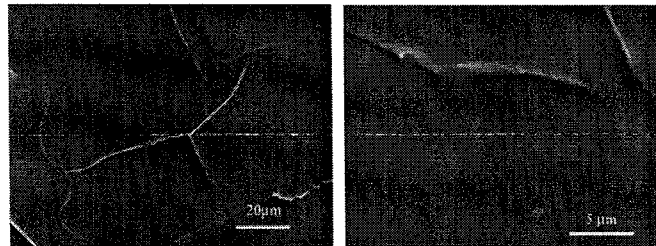
3.3 涂层结构的表征

3.3.1 涂层形貌的 SEM 观察

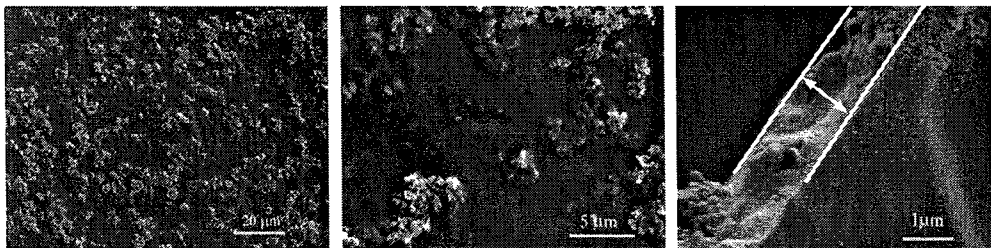
我们利用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对 J0~J4 样品的表面以及断面形貌进行观察 (注: 为方便比较, 这些样品的涂覆次数均为 2 次, 并经 500°C 热处理), 所得结果见图 3.4。

从图 3.4 (a) 可以看到, 对于直接由勃姆石溶胶驱动的涂层样品 J0, 涂层中存在长度在 $20\mu\text{m}$ 以上的连贯的裂纹, 这些裂纹可能是由于较厚溶胶-凝胶膜在干燥过程中水分蒸发导致涂层内部收缩产生应力过大所造成的, 而在没有裂纹的区域, 涂层则非常致密。当添加纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子后, 涂层的微观形貌发生了变化。综观图 3.4 (b~e) 可见, 最明显的变化在于没有发现较大的裂纹存在于涂层中, 这说明陶瓷粒子的添加极大地缓解了涂层开裂的程度。对于 J1~J4 涂层,

它们之间的区别在于表面“突起物”数量、孔隙率以及厚度的不同。通过更高放大倍数的图片发现，这些“突起物”为团聚的纳米 α - Al_2O_3 粒子，这是由于随着纳米 α - Al_2O_3 粒子含量增大，粒子之间团聚的几率也在增大，相应地，“突起物”的数量也在增加。对于纳米粒子添加含量 $\leq 50\%$ 的样品J1、J2（见图 3.4（b）和图 3.4（c）），两者有着相似的形貌：涂层致密度较高、无裂纹、表面“突起物”的数量很少、厚度分别为 $1.1\ \mu\text{m}$ 和 $2.1\ \mu\text{m}$ ，但是，相比于J2，在J1 中存在较多的微小“针孔”（图 3.4（b）箭头处），这些“针孔”是由于湿涂层在干燥过程中溶剂挥发所留下的；另外，在每个涂层中还可以观察到两种差别较大的组织，一种是占较大组分的由勃姆石凝胶在 500°C 下形成的致密连续相组织，另一种是纳米 α - Al_2O_3 粒子及其团聚体所形成的组织，而且该组织大部分“埋没”在由勃姆石凝胶所形成的连续相组织中，为此，Barrow等亦称这种涂层结构为“0-3”复合结构^[140]。对于纳米 α - Al_2O_3 粒子含量 $> 50\%$ 的样品J3、J4（见图 3.4（d）和图 3.4（e）），它们的形貌与J1、J2 截然不同，表面“突起物”的数量增多，表面粗糙度也增加，而且涂层的致密度下降，存在着较多大小不等的微孔。这与纳米粒子含量高、团聚增大以及作为纳米 α - Al_2O_3 粒子“粘结剂”的勃姆石凝胶含量的下降有关。



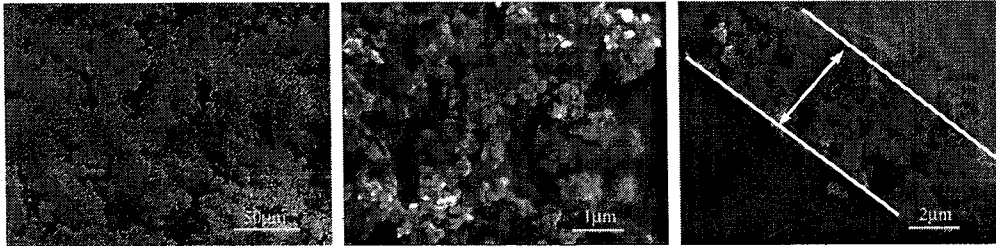
(a) J0 – Boehmite sol



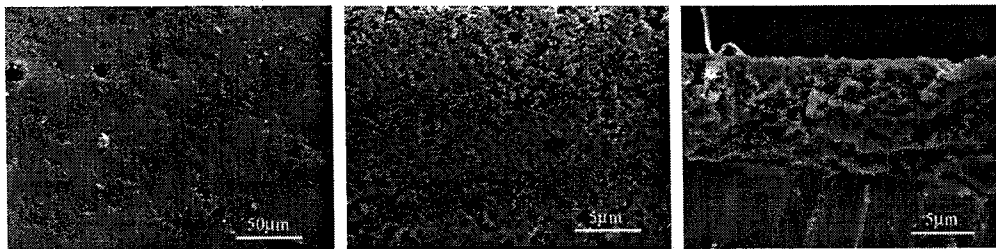
(b) J1 – 33%



(c) J2 - 50%



(d) J3 - 67%



(e) J4 - 80%

图 3.4 不同含量纳米粒子的涂层表面以及断面的 SEM 形貌图

3.3.2 涂层的 XRD 表征

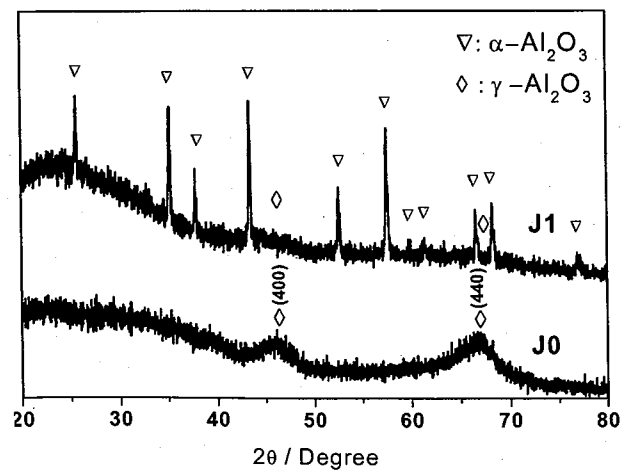
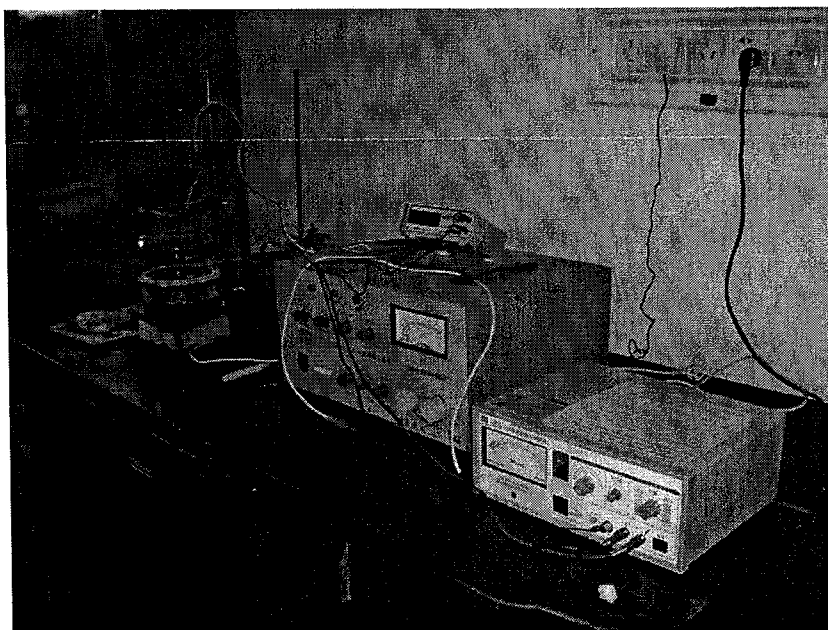


图 3.5 不同含量纳米粒子涂层的 XRD 图谱

为了扣除基底较强的衍射峰对其涂层衍射峰的遮盖,作者将涂层从不锈钢基底上剥离下来研磨成粉体,采用XRD的粉末衍射来表征涂层的相结构。图 3.5 给出经 500℃处理后J1 涂层粉体样品的XRD图谱,为了对比,图中也给出了在同温度下处理的J0 涂层粉体样品的XRD曲线。在J1 涂层中,除了氧化铝的 α 相衍射峰外,还有微量氧化铝 γ 相衍射峰,而J2~J4 样品的XRD图谱与J1 相似(在图 3.5 中没有列出)。再结合图3.4 (b)所显示的J1 样品的表面形貌可以确定由勃姆石凝胶所驱动形成的连续相组织应该为 γ - Al_2O_3 。

3.4 涂层的电学性能

实际应用中,用来表征材料电学性能的参数主要有介电击穿强度、绝缘电阻以及介电性能(介电常数、介电损耗等)。为了研究温度对上述性能影响,作者搭建一套如图 3.6 显示的测试装置,温度范围从 RT~400℃,分别利用 CW2672H 型高压击穿装置, HIOKI3531 型 LCR 装置, LK2679A 型绝缘电阻测试仪测量样品的上述电学性能参数,在测试过程中,为了使测试数据稳定,均需在所设定的温度保持约 10min 后再进行测量。



(a)

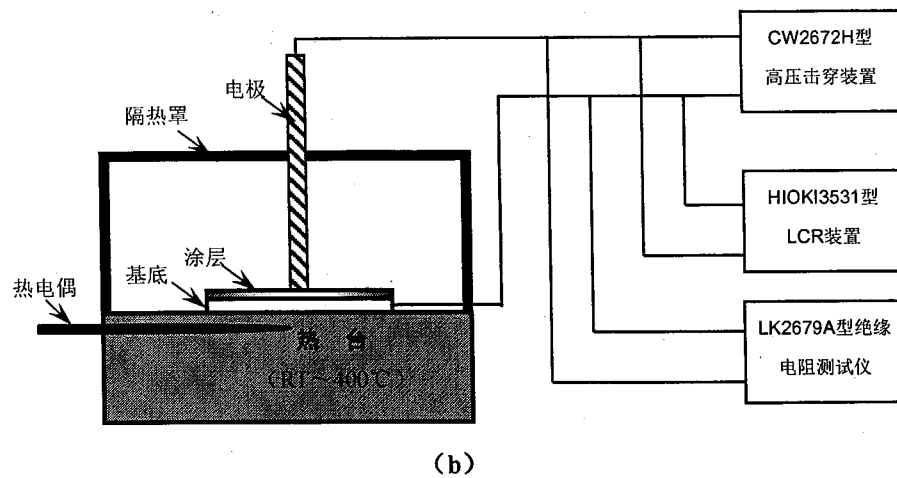


图 3.6 涂层电学性能测量装置 (a) 及示意图 (b)

3.4.1 涂层交流介电击穿强度 (E_b)

材料的介电击穿强度 (E_b) 指击穿时的临界击穿电压 (U_b) 与厚度 (d) 之间的比值, 是表征材料绝缘性能的一个重要参数。在本实验中采用 CW2672H 型高压击穿装置进行测量, 测量过程中分别在不同地方测 3 个点的击穿电压, 然后取其平均值, 再根据涂层的厚度, 计算出介电击穿强度。

表 3.1 给出了 J0~J4 涂层样品在不同温度下的介电击穿电压以及介电击穿强度。根据相关资料, 为了避免由于空气的击穿 (侧闪) 而影响材料实际击穿电压数值, 通常需要将样品浸没在变压器绝缘油等油脂中测量^[156]。但是在本实验中由于测量温度较高, 绝缘油脂易分解, 所以没有采用上述测量的方式, 而直接在空气中测量, 因而不可避免的有侧闪现象出现, 导致测量的击穿电压数值偏低, 在表中用 * 表示, 而样品的实际击穿电压要高于所测得的击穿电压。由于该装置的最低量程只有 100V, 因而低于 100V 的数值很难测量准确, 在表中没有给出。从表 3.1 中可以看出: 随着涂层厚度的增加, 涂层的介电击穿电压也随之增加, 对于 J4 涂层, 在 100°C, 其平均击穿电压 (U_a) 达到 1383V, 远高于只有 3.3 μm 厚 J0 涂层的 250V; 但是在计算介电击穿强度后发现, 在低温时, J2 的介电击穿强度 (71.2kV/mm, 100°C) 要高于其他添加纳米粒子样品的介电击穿强度, 然而随着温度的升高, 样品介电击穿强度上的差别在缩小, 400°C 时, 均在 39.1~44.4kV/mm 左右变化。对于同一个样品, 其介电击穿强度随着温度的升高而降低。虽然我们没有直接利用微米量级的粉体制备氧化铝涂层并对其介电击穿

强度进行测量,但是在与所查文献中其他作者利用微米量级陶瓷粒子制备的氧化铝涂层的介电击穿强度相比较后可以发现,本研究所制备的涂层的介电击穿强度(如J2样品的71.2kV/mm)要高于他们2~4倍,例如Olding等制备的涂层为~17kV/mm^[146], Pawlowski等的9~18 kV/mm^[157],而Kim等的只有~20kV/mm^[158],这进一步表明纳米粒子的添加有利于提高涂层的介电击穿强度。

表 3.1 J0~J4 样品在不同温度下的介电击穿电压以及击穿强度

温度	参数	样 品					
		J0 (<i>d</i> =3.3μm)	J1 (<i>d</i> =6.1μm)	J2 (<i>d</i> =10.3μm)	J3 (<i>d</i> =16.2μm)	J4 (<i>d</i> =22.5μm)	
100℃	击穿电压 (V)	U_1	250	400	750	900	1500
		U_2	250	300	750	850	1100
		U_3	250	250	700	650	1550
		U_a	250	317	733	800	1383
	击穿强度 (kV/mm)	$E_b=U_a/d$	80.6	51.9	71.2	49.4	61.5
200℃	击穿电压 (V)	U_1	-	-	600	850	1300
		U_2	-	-	630	700	850
		U_3	-	-	730	950	1200
		U_a	-	-	652	833	1117
	击穿强度 (kV/mm)	$E_b=U_a/d$	-	-	63.3	51.4	49.6
300℃	击穿电压 (V)	U_1	-	-	500	850	700
		U_2	-	-	500	700	1200
		U_3	-	-	450	750	1000
		U_a	-	-	483	767	967
	击穿强度 (kV/mm)	$E_b=U_a/d$	-	-	46.9	47.3	43.0
400℃	击穿电压 (V)	U_1	-	-	490	600	1100
		U_2	-	-	420	700	1000
		U_3	-	-	400	600	900
		U_a	-	-	437	633	1000
	击穿强度 (kV/mm)	$E_b=U_a/d$	-	-	42.4	39.1	44.4

注: U_i ($i=1, 2, 3$)为在不同区域测量的击穿电压, U_a 为平均击穿电压, E_b 为介电击穿强度, “*”表示在击穿时前电极处发生侧闪,“-”表示测量值低于100V

固体电介质材料的击穿是指在足够高的电场作用下,电流甚至在电场不再增加的情况下开始从稳态过渡到非稳态,在介质中产生破坏性导电路径,进而使绝

缘体不可逆地变成导电状态的物理现象,所以一旦击穿,涂层的绝缘特性即遭到难以恢复的破坏^[159]。击穿过程具有很强的随机性^[159],因而击穿电压的测量值表现为在一定范围内波动,一般可以采用Weibull分布来处理击穿数据^[141, 150]。解释电击穿过程的理论主要有:本征电击穿、热击穿以及电热机械击穿等^[156, 159, 161, 162]。本征电击穿^[159]是指在强电场下,固体导带中可能因冷发射或热发射存在一些电子,这些电子一方面在外电场作用下被加速,获得动能;另一方面与晶格振动相互作用,把电场能量传给晶格。当这两个过程在一定温度和场强下平衡时,固体介质有稳定的电导;当电子从电场中得到的能量大于传递给晶格振动的能量时,电子的动能就越来越大,至电子能量大到一定值时,电子与晶格振动的相互作用导致电离产生新的电子,使自由电子数目迅速增加,电导进入不稳定阶段,击穿产生。热击穿是指处于电场中的介质,由于其中的介质损耗而受热,当外加电压足够高时,可能从散热与发热的热平衡状态转入不平衡状态,若发出的热量比散出的多,介质温度将愈来愈高,直至出现永久性破坏,击穿现象产生;电热击穿是电击穿与热击穿综合作用对介电材料产生的破坏。上述电击穿理论能很好地解释成份与结构都比较均匀(如致密的薄膜以及单晶等)的材料电击穿^[163],而对于成分以及结构均匀程度相对较差的电子陶瓷材料而言,很难用上述理论对其击穿现象进行解释。

一般认为那些成分以及结构均匀程度相对较差的电子陶瓷材料工频介电击穿强度对材料内部微结构包括气孔、裂纹、均匀程度非常敏感^[164-169]。这一点也可以通过对比表 3.1 给出的介电强度以及图 3.5 显示的涂层致密度来发现这样的规律,即,涂层的介电强度与其致密度的变化有一定的关系,涂层愈致密,介电强度愈高。它们之间的关系可以用Gerson和Marshall^[170]所描述的多孔陶瓷的击穿模型来描述。在该模型中,存在 3 个假设前提:(1)陶瓷体中孔洞尺寸均一;(2)孔洞随机、均匀地分布在陶瓷体中;(3)孔洞的介电击穿强度为 0,而陶瓷实体部分的介电击穿强度为已定义的典型致密陶瓷的介电击穿强度。首先将样品分成 N 个截面与孔洞尺寸相同的圆柱体,然后将每个圆柱体中分成 n 个与孔洞同大小的单元,则一个圆柱体中含有 x 个孔洞单元的概率为^[170]:

$$W_n(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} \left[\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \right]^x \left[\frac{\rho}{\rho_0} \right]^{n-x} \quad (3.3)$$

其中： ρ_0 为陶瓷材料的理论密度； ρ 为多孔陶瓷的体密度。对于实际样品，一个圆柱体内孔洞数量的最大值 x_m 可以由下式计算出：

$$NW_n(x_m) = 1 \quad (3.4)$$

那么多孔陶瓷的实际击穿强度为

$$E_b = E_0 \left[\frac{n - x_m}{n} \right] \quad (3.5)$$

其中： E_b 为有孔陶瓷的击穿强度； E_0 为致密陶瓷的击穿强度。Gerson和Marshall经过计算发现，孔隙率为10%的陶瓷实际击穿电压只有 $0.45E_0$ ，这说明少量孔洞的存在使陶瓷材料的介电击穿强度急剧下降。在本研究中，根据SEM照片，当添加量为50%时，涂层孔隙率较低，相应地， E_b 值要高于其它添加有纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的样品。因此可以得到纳米粒子的添加含量对介电击穿强度影响的规律在于：纳米粒子的添加导致涂层的微观结构的变化，而更多粒子添加(>50%)导致孔洞等微观缺陷的增多，根据Gerson和Marshall模型，正是这些微观缺陷降低了涂层的介电击穿强度。

另外，材料的击穿强度除了与致密度有关外，还与晶粒尺寸有较大的关系^[150]。通过与其他作者利用微米量级的粒子制备的涂层相比，添加纳米量级陶瓷粒子的氧化铝涂层的介电击穿强度要高2~4倍，这说明纳米粒子起到很大的作用。Roy等在研究纳米粒子添加对聚乙烯材料电性能的提升时指出纳米粒子的作用在于^[151]：（1）由于纳米粒子大的比表面积使之与基体之间可以形成一个大的“作用区”；（2）晶粒尺寸的减少同时也降低了晶粒内部的内场强度；（3）空间电荷分布的改变，在引入纳米粒子后可以通过粒子间双电层的重叠为集聚的空间电荷提供一个局部的电导路径，从而缓解空间电荷的集聚，提高材料的击穿强度。因此本研究中也可以借鉴上述理论来解释纳米粒子的添加对介电击穿强度的影响。

此外，随着温度的升高，热击穿情况加剧，涂层的介电击穿强度在下降。而样品之间击穿强度几乎没有太大地变化，这说明击穿主要由热击穿控制，而与涂层内部的结构关系不大^[159]。

3.4.2 涂层的电阻率以及电导机制

采用 LK2679A 型绝缘电阻测试仪（常州新区蓝光电子有限公司）测量不同温度下涂层的绝缘电阻，在测试之前需在涂层表面蒸镀一面积为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的金膜作为电极，然后利用电阻率的计算公式：

$$\rho = \frac{R \cdot S}{d} \quad (3.6)$$

其中 ρ 为电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)， R 为绝缘电阻 (Ω)， S 为电极面积 (cm^2)， d 为涂层的厚度 (cm)，计算出涂层的电阻率。

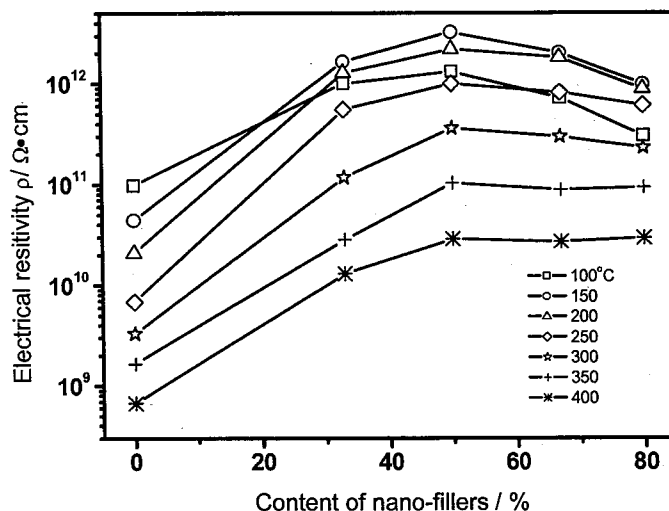


图 3.7 不同温度下纳米粒子含量对电阻率的影响

图 3.7 显示了不同测试温度条件下涂层中纳米粒子含量对涂层电阻率的影响。从图中可以看出，在同一温度下，随着纳米粒子含量的增加，涂层的电阻率也在增加，在 50% 时 (J2) 达到极大值，如在 150°C 涂层的电阻率为 $3.25 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ，明显地要高于单纯利用勃姆石溶胶制备的涂层近 2 个数量级，当纳米粒子含量大于 50% 后，除了低温下电阻率呈现略有下降外，在稍高温下则几乎保持不变。这表明适量纳米粒子的添加提高了涂层的电阻率，而更多纳米粒子的添加对涂层的电阻率影响不大。我们认为这与涂层中纳米粒子 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子的添加对涂层中勃姆石凝胶所驱动的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的变化以及对涂层致密度的影响有着非常密切的关系。涂层中由勃姆石凝胶驱动得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较强的亲水性，易吸附空气中的水分^[171]（亦可从图 2.11 的红外图谱中看出），在涂层中添加纳米粒子后， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对含量降低，相应地，吸附的水分较少，因而涂层电阻

率上升。另外，在低温下，对于纳米添加量较多的涂层（大于 50%），由于涂层不致密（图 3.4），孔隙率较多，反而易于吸附空气中的水分导致涂层的电阻率的降低。

图 3.8 给出了测试温度对涂层电阻率的影响，图 3.9 是涂层的 $\log(\sigma \cdot T)$ 与 $1/T$ 之间的关系图。从图 3.8 可以看出，涂层电阻率随着温度的升高呈现先增加后降低的趋势，均在 150°C 左右达到最大值。这是由于随着温度的升高到 $\sim 150^\circ\text{C}$ ，涂层中大部分吸附的游离水分被除去，涂层电阻率达到最大值，然而仍然会有一些羟基残留在涂层中（图 2.11），随着温度继续升高（ $250\sim 400^\circ\text{C}$ ），这些羟基作为自由电荷，其热扩散加快，最终导致电阻率的降低。再从图 3.9 中看出，在 $250\sim 400^\circ\text{C}$ ，涂层电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程^[173]：

$$\sigma T = \sigma_0 \exp(-E_a / \kappa T) \quad (3.7)$$

其中： σ 为电导率 ($1/\rho$)； E_a 为电导活化能； κ 为玻尔兹曼常数； σ_0 正比于体系中载流子的浓度 N 。变换该方程为：

$$\log(\sigma T) = \log \sigma_0 - (E_a / \kappa)(1/T) = A + B/T \quad (3.8)$$

将实验数据带入式 3.8，经过计算，可得涂层样品的电导活化能 E_a 分别为 0.22、0.36、0.33、0.32 和 0.28eV，与 Lamber 描述的勃姆石薄膜电导活化能 0.35eV 相近^[172]，而且均小于氧化铝中 Al^{3+} 等离子电导活化能 $1\sim 4.8\text{eV}$ ^[173]，由于不同量级的电导活化能对应于不同导电粒子的电导，所以从另一方面说明涂层中吸附的物质特别是水分作为自由电荷的来源^[173]。

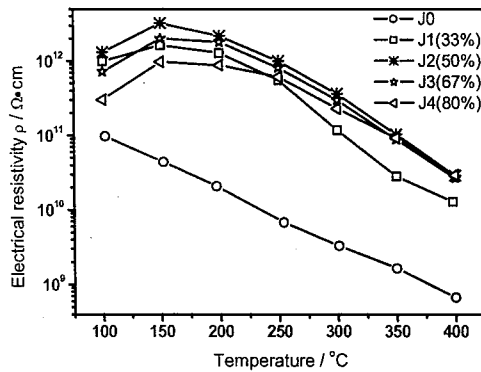


图 3.8 涂层在不同温度下的电阻率图

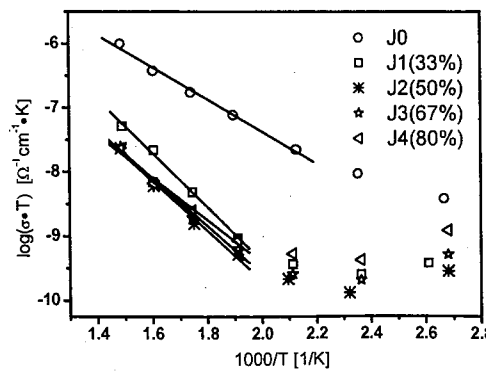


图 3.9 涂层的 $\log(\sigma \cdot T)$ 与 $1/T$ 之间的关系图

3.4.3 涂层的介电性能

对于介电材料而言，其复介电常数与频率关系一般满足Debye弛豫方程^[159]：

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(a) \\ \varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(b) \\ \tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_{\infty} \omega^2 \tau^2} \dots\dots\dots(c) \end{array} \right. \quad (3.9)$$

其中， ε_s 为静态介电常数 ($f=0$)； ε'' 为介电常数的虚部； ε_{∞} 为光频介电常数 ($f \rightarrow \infty$)； ω 为角频率 ($\omega=2\pi f$)； τ 为弛豫时间。根据式 3.9 (c)，当 $\omega\tau=1$ 时， ε'' 极大，因而 $\tan\delta$ 极大^[174]，因此可以根据频率谱图中 $\tan\delta$ 极大值出现的位置来确定材料的极化以及损耗机制。

在本实验中，采用 HIOKI 3531 型 LCR 装置测量涂层的介电性能，测试的频率为 50~10⁶Hz，温度范围为 100~400℃，测试前涂层样品上先溅射一层面积为 5mm×5mm 的 Au 层作为电极。

图 3.10 (a) ~ (e) 给出了不同测试温度下 J0, J1, J2, J3 和 J4 四个样品介电损耗的频率谱图。对比这五个图，可以看出涂层样品 J0 和 J1 有着相似的变化趋势：在低频下，介电损耗随频率的增加而线性下降，这是典型的电导损耗的特征^[175]，由于介损 $\tan\delta = \sigma / \omega\varepsilon$ (其中： σ 为材料的电导率)，所以当 $\omega \rightarrow 0$ 时， $\tan\delta \rightarrow \infty$ ，而且当 ω 升高，则 $\tan\delta$ 减小。出现电导的原因主要是源于勃姆石凝胶经 500℃ 处理得到的连续相组织 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的亲水性，比较容易吸附空气中的水分，即使在 200~400℃ 的测试温度，仍然会残留不易去除的羟基，从而导致涂层中自由电荷浓度上升，电导加大；在较高频率区域，随着频率上升，在某一处出现松弛极化的损耗峰，然而由于在涂层中电导损耗比较显著，因而该峰变得平坦^[174]。从图 3.10 (a) (b) 中还可以看出随着温度的升高损耗峰向高频方向移动。接着利用分析软件 (由本所方前锋研究员提供) 对图 3.10 的介电谱中的峰值进行模拟，并根据弛豫时间与温度的关系^[176]：

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_d}{kT}\right) \quad (3.10)$$