



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104264000 A

(43) 申请公布日 2015.01.07

(21) 申请号 201410446798.2

(22) 申请日 2014.09.03

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 谭占秋 李志强 范根莲 张荻

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司

公司 31236

代理人 徐红银 郭国中

(51) Int. Cl.

C22C 21/00(2006.01)

C22C 1/05(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

B82Y 30/00(2011.01)

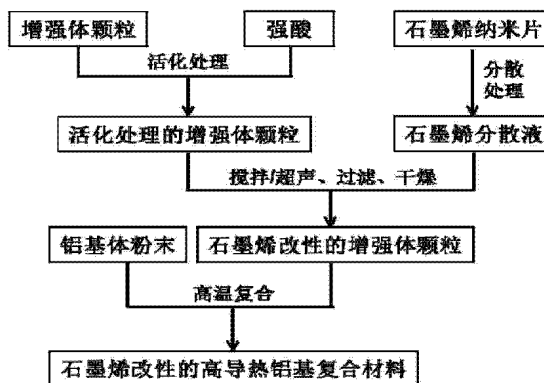
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

石墨烯改性的高导热铝基复合材料及其粉末冶金制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料及其粉末冶金制备方法,所述材料包括增强体颗粒与铝基体,增强体颗粒与铝基体的复合界面上含有高导热石墨烯纳米片。所述方法包括:(1)将增强体颗粒用强酸溶液浸泡,然后用去离子水清洗至中性、烘干,去除表面杂质,得到活化处理的增强体颗粒;(2)将活化处理的增强体颗粒加入到石墨烯分散液中,通过机械搅拌或超声分散,在其表面包覆石墨烯纳米片,制备石墨烯改性的增强体颗粒;(3)将石墨烯改性的增强体颗粒与铝基体粉末混合,通过压坯和烧结,制备石墨烯改性的高导热铝基复合材料。本发明制备的复合材料化学稳定性好,热导率高,可用作大功率半导体元器件的热管理材料。



1. 一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述复合材料包括增强体颗粒与铝基体,所述增强体颗粒与铝基体的复合界面上含有高导热石墨烯纳米片。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述的增强体颗粒为碳化硅、金刚石、片状石墨颗粒的高导热材料。

3. 根据权利要求 2 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述增强体颗粒的等效粒径为 20-600 μm 。

4. 根据权利要求 1 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述增强体颗粒在整个所述复合材料中的体积含量为 20-65%。

5. 根据权利要求 4 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述增强体颗粒的体积含量为 40-60%。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述石墨烯纳米片为单层或多层石墨烯。

7. 根据权利要求 6 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述石墨烯纳米片的厚度为 0.3-20nm。

8. 根据权利要求 6 所述的石墨烯改性的高导热铝基复合材料,其特征在于所述石墨烯纳米片的片径为 0.3-20 μm 。

9. 一种权利要求 1-8 任一项所述石墨烯改性的高导热铝基复合材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将增强体颗粒用强酸溶液浸泡,然后用去离子水清洗至中性、烘干,去除表面杂质,得到活化处理的增强体颗粒;

(2) 将活化处理的增强体颗粒加入到石墨烯分散液中,通过机械搅拌或超声分散,在增强体颗粒表面包覆石墨烯纳米片,制备石墨烯改性的增强体颗粒;

(3) 将石墨烯改性的增强体颗粒与铝基体粉末混合,通过压坯和烧结,制备石墨烯改性的高导热铝基复合材料。

10. 根据权利要求 9 所述的一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料的粉末冶金制备方法,其特征在于,所述的铝基体为纯铝或其合金,初始所述铝基体粉末的等效粒径为 20-600 μm 。

石墨烯改性的高导热铝基复合材料及其粉末冶金制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属基复合材料技术领域,具体地,涉及一种采用石墨烯对增强体颗粒进行表面改性,进而再采用粉末冶金技术制备高导热铝基复合材料的方法。

背景技术

[0002] 近年来,为适应电子技术的发展需求,用作热管理材料的高导热、低膨胀金属基复合材料的研究取得了巨大进展。颗粒增强铝基复合材料由于具有铝基体和增强体颗粒轻质、高热导、低膨胀的综合优点,成为未来电子封装材料的理想选择。但是,目前选用的增强体颗粒主要为碳族或含碳类高导热材料,如:碳化硅、金刚石、片状石墨颗粒等,这些颗粒与铝基体相容性差,因而低温制备的材料复合界面无法形成有效结合,材料综合性能差、无法应用;而在高温下处理时,颗粒又易与铝发生界面反应,生成棒状或片状 Al_4C_3 相。一方面,由于 Al_4C_3 热导率低,该产物相的生成会显著降低复合材料的热导率;另一方面, Al_4C_3 化学稳定性差,遇酸、碱、水甚至醇类时极易发生化学反应而分解,导致铝基复合材料化学稳定性降低;此外, Al_4C_3 脆性大,其一旦在界面处形成连续膜,极易引起复合界面开裂而导致材料失效。由于存在上述问题,高导热铝基复合材料在热管理领域的推广应用受到了严重限制。因此,既能实现颗粒与铝基体良好的界面结合,同时又能抑制 Al_4C_3 相的生成,是制备高导热颗粒增强铝基复合材料的关键。对颗粒进行表面处理,如:表面镀覆,是解决该问题的主要研究思路。

[0003] 对现有技术的文献检索发现,在颗粒表面镀覆 W(或其碳化物)、Ti(或其碳化物)是改善复合界面结合、抑制 Al_4C_3 相生成的主要技术手段。文献 1 “Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites with a tungsten interface nanolayer”(通过 W 纳米镀膜提高金刚石/铝复合材料的导热性能)(Materials and Design 47(2013)160-166)通过在金刚石表面镀覆厚为 100-400nm 的 W 纳米镀层改善金刚石/铝复合界面结合、抑制 Al_4C_3 相生成,其制备的金刚石体积含量为 40% 的复合材料热导率可由 496W/mK 提高到 599W/mK;文献 2 “Thermal conductivity and microstructure of Al/diamond composites with Ti-coated diamond particles consolidated by spark plasma sintering”(等离子体烧结镀 Ti 金刚石/铝复合材料的热导率与显微结构)(Journal of Composite Materials 46(2012)1127-1136)通过在金刚石颗粒表面镀覆厚度为 0.5 μ m 的 Ti 金属层,改善金刚石与铝的界面结合,使金刚石体积含量为 40% 的复合材料热导率由 325W/mK 提高到 433W/mK。然而,文献 3 “A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites”(表面金属化金刚石/铝复合材料的界面热导预测模型)(Materials and Design 55(2014)257-262)与文献 4 “镀层厚度对镀钛金刚石/铝复合材料热导率的影响”(中国有色金属学报,23(2013)802-808)已分别从理论和试验两方面证实:复合材料热导率随界面镀层厚度增加而急剧下降,金刚石等颗粒表面镀覆 W、Ti 等较未镀覆颗粒虽能提高复合材料的界面结合和热导率,但其仍与理论值相差较大,其存在的主要问题在于:

(1) 与颗粒增强体、铝基体相比,界面层的热导率太低(如 W、Ti 分别为 178W/mK 和 21.9W/mK);(2) 镀层厚度太大(一般高于 100nm),因镀层引入而增加的复合材料界面热阻较大,导致复合材料热导率与理论值相距很大;(3) 颗粒表面镀层的厚度和均匀性较难控制,界面改性效果不理想。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料及其粉末冶金制备方法,能获得热导率更高、化学稳定性更好、不含界面反应相的高导热颗粒增强铝基复合材料,便于其在热管理领域的推广应用。

[0005] 为实现以上目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 本发明提供一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料,所述复合材料包括增强体颗粒与铝基体,所述增强体颗粒与铝基体的复合界面上含有高导热石墨烯纳米片。

[0007] 优选的,所述的增强体颗粒为碳化硅、金刚石、片状石墨颗粒的高导热材料。

[0008] 优选的,所述增强体颗粒的等效粒径为 20-600 μm 。

[0009] 优选的,所述增强体颗粒在整个所述复合材料中的体积含量为 20-65%。进一步优选的,所述增强体颗粒的体积含量为 40-60%。

[0010] 优选的,所述石墨烯纳米片为单层或多层石墨烯。

[0011] 优选的,所述石墨烯纳米片的厚度为 0.3-20nm。

[0012] 优选的,所述石墨烯纳米片的片径为 0.3-20 μm 。

[0013] 优选的,所述的铝基体为纯铝或其合金。

[0014] 本发明提供一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料的粉末冶金制备方法,所述方法采用石墨烯纳米片对高导热颗粒进行表面改性包覆,获得石墨烯改性颗粒,由石墨烯改性颗粒与铝基体复合获得高导热石墨烯改性颗粒增强铝基复合材料;

[0015] 所述方法包括如下步骤:

[0016] (1) 将增强体颗粒用强酸溶液浸泡,然后用去离子水清洗至中性、烘干,去除表面杂质,得到活化处理的增强体颗粒;

[0017] (2) 将活化处理的增强体颗粒加入到石墨烯分散液中,通过机械搅拌或超声分散,在增强体颗粒表面包覆石墨烯纳米片,制备石墨烯改性的增强体颗粒;

[0018] (3) 将石墨烯改性的增强体颗粒与铝基体粉末混合,通过压坯和烧结,制备石墨烯改性的高导热铝基复合材料。

[0019] 优选的,所述的铝基体为纯铝或其合金,初始所述铝基体粉末的等效粒径为 20-600 μm 。

[0020] 本发明的原理:

[0021] 高导热材料的增强体颗粒经过强酸腐蚀活化处理后,颗粒表面杂质被去除并生成一定数量的活性质点;而采用机械搅拌或超声分散,在水或乙醇介质中添加适量的表面改性剂后,石墨烯纳米片可由团聚态转变为均匀分散的亚稳态,石墨烯纳米片与分散介质形成亚稳态分散液;亚稳态分散液中的石墨烯纳米片具有较高的失稳趋势,与活化处理后的增强体颗粒混合后,辅以机械搅拌或超声振荡,亚稳态遭到破坏,而添加的表面改性剂可抑制石墨烯纳米片相互之间的团聚,促使石墨烯纳米片失稳、附着在活化处理后的增强体颗

粒表面,并被颗粒表面的活性点吸附钉扎,石墨烯纳米片被牢固地吸附在强酸活化颗粒表面,即制备出石墨烯改性的增强体颗粒。石墨烯纳米片特殊的片状结构与纳米尺寸,辅以表面改性剂对其之间重新团聚的抑制作用,使石墨烯纳米片易于在颗粒表面分散均匀、厚度均一;通过调整所用的石墨烯纳米片的厚度以及表面改性剂种类、石墨烯改性颗粒的处理次数等,可灵活调控颗粒表面包覆石墨烯纳米片的厚度。采用压坯和烧结方法,将石墨烯改性颗粒与纯铝或铝合金复合,即可制备出高导热石墨烯改性的高导热颗粒增强铝基复合材料。由于石墨烯在高温下具有极高的化学稳定性,在常规制备技术条件下很难与金属铝发生化学反应,在金刚石表面引入一层石墨烯纳米片,可避免高导热颗粒与铝的直接接触,从而避免其与铝基体的界面反应;同时由于石墨烯具有极高的热导率(3000-5200W/mK),因此与未引入石墨烯或采用传统金属镀膜的颗粒增强铝基复合材料相比,石墨烯的引入可显著降低复合界面热阻,提高复合材料热导率。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0023] (1) 石墨烯改性的增强体颗粒既可避免其与铝的反应,又能降低复合界面热阻,使复合材料具有较高的热导率;

[0024] (2) 石墨烯特殊的片状结构与纳米尺寸,使其易于在颗粒表面均匀分散和吸附,石墨烯的厚度和均匀性容易调控。

附图说明

[0025] 通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述,本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显:

[0026] 图1为本发明实施例的制备工艺流程图。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0028] 本发明以下提供一种石墨烯改性的高导热铝基复合材料及其粉末冶金制备方法,该方法采用石墨烯纳米片对高导热颗粒进行表面改性包覆,获得石墨烯改性颗粒,由石墨烯改性颗粒与铝基体复合获得高导热石墨烯改性的铝基复合材料。由于石墨烯化学稳定性高、厚度小、热导率高,能有效防止高导热增强体颗粒(如碳化硅、金刚石、片状石墨颗粒等)与铝基体发生化学反应,避免生成 Al_4C_3 等有害界面反应产物,保证增强体颗粒与铝基体之间具有高界面热导。所以,制备的复合材料化学稳定性好,热导率高,可用作大功率半导体元器件的热管理材料。

[0029] 以下实施例中,采用的所述的石墨烯分散液的浓度为5.0mg/ml,石墨烯、增强体颗粒及铝基体的详细参数如表1所示。压坯可采用模压、等静压等现有技术,在50-400MPa压力下压制,烧结可采用真空烧结、真空压力烧结、保护气氛烧结、气氛压力烧结、等离子体烧结、微波烧结等现有技术在450-650℃温度下或同时加载30-300MPa轴向压力进行,制备的样品尺寸为 $\Phi 12.7 \times 3.0$ mm,用于热导率测试。材料的室温热导率(TC)由公式 $\lambda =$

$\alpha \times \rho \times c$ 计算得出,其中: α 为室温热扩散系数,采用德国耐驰公司 LFA447 设备通过激光闪射法测得; ρ 为材料的密度,采用阿基米德排水法测得; c 为复合材料的比热容。实施例中给出的热导率均为室温测试结果。表 1 给出的是各实施例中的工艺参数和最终材料性能。

[0030] 表 1 各实施例中的工艺参数和材料导热性能

[0031]

编号	石墨烯		增强体颗粒			金属基体	致密度 (%)	热导率 (W/mK)
	厚度(nm)	片径(μm)	种类	尺寸 (μm)	体积含量 (%)			
1	0.3	0.3	金刚石	20	20	99.9%Al	99.2	335
2	20	20	金刚石	600	65	99.9%Al	98.9	846
3	2	5	碳化硅	300	45	Al-7%Si	98.6	237
4	10	10	石墨颗粒	200	50	Al-7%Si	99.0	530
比较 1	--		金刚石	20	20	99.9%Al	99.2	283
比较 2	表面镀厚为 0.3 μm Ti 膜		金刚石	600	65	99.9%Al	98.8	598

[0032] 如图 1 所示,本实施例所述方法具体包括如下步骤:

[0033] (1) 将增强体颗粒用强酸溶液浸泡,然后用去离子水清洗至中性、烘干,去除表面杂质,得到活化处理的增强体颗粒;

[0034] (2) 将活化处理的增强体颗粒加入到石墨烯分散液中,通过机械搅拌或超声分散,在增强体颗粒表面包覆石墨烯纳米片,制备石墨烯改性的增强体颗粒;

[0035] (3) 将石墨烯改性的增强体颗粒与铝基体粉末混合,通过压坯和烧结,制备石墨烯改性的高导热铝基复合材料。

[0036] 本发明通过如下实施例做详细说明:

[0037] 实施例 1

[0038] 将粒度为 20 μm 的金刚石用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后,置入石墨烯分散液中搅拌 2.0 小时,滤出后用水充分冲洗,获得石墨烯改性金刚石颗粒;将 20% 体积分数的石墨烯改性金刚石颗粒与纯度为 99.9% 的纯铝粉末混合,压坯,630 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 小时制备的石墨烯改性金刚石增强铝基复合材料致密度为 99.2%,热导率为 335W/mK。

[0039] 实施例 2

[0040] 将粒度为 600 μm 的金刚石用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后,置入石墨烯分散液中搅拌 2.0 小时,滤出后用水充分冲洗,获得石墨烯改性金刚石颗粒;将 65% 体积分数的石墨烯改性金刚石颗粒与纯度为 99.9% 的纯铝混合,压坯,645 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 小时制备的石墨烯改性金刚石增强铝基复合材料致密度为 98.9%,热导率为 846W/mK。

[0041] 实施例 3

[0042] 将粒度为 300 μm 的碳化硅用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后,置入石墨烯分散液中搅拌 2.0 小时,滤出后用水充分冲洗,获得石墨烯改性碳化硅颗粒;将 45% 体积分数的石墨烯改性碳化硅颗粒与 Al-7% Si 铝合金粉末混合,压坯,615 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 小时制备的

石墨烯改性碳化硅颗粒增强铝基复合材料致密度为 98.6%，热导率为 237W/mK。

[0043] 实施例 4

[0044] 将粒度为 200 μm 的石墨颗粒用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后，置入石墨烯分散液中搅拌 2.0 小时，滤出后用水充分冲洗，获得石墨烯改性石墨颗粒；将 50% 体积分数的石墨烯改性石墨颗粒与 Al-7% Si 铝合金粉末混合，压坯，630℃ 烧结 2 小时制备的石墨烯改性石墨颗粒增强铝基复合材料致密度为 99.0%，热导率为 530W/mK。

[0045] 比较实施例 1

[0046] 将粒度为 20 μm 的金刚石用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后，将 20% 体积分数的金刚石颗粒与纯度为 99.9% 的纯铝粉末混合，压坯，630℃ 烧结 2 小时制备的石墨烯改性金刚石颗粒增强铝基复合材料致密度为 99.2%，热导率为 283W/mK。

[0047] 比较实施例 2

[0048] 将粒度为 600 μm 的金刚石用强酸浸泡、用纯净水清洗至中性、烘干后，采用真空蒸发沉积在 750℃ 蒸镀 40 分钟，获得镀膜厚度为 0.3 μm 的表面镀 Ti 金刚石；将 65% 体积分数的表面镀 Ti 金刚石与纯度为 99.9% 的纯铝混合，压坯，645℃ 烧结 2 小时制备的金刚石 / 铝复合材料致密度为 98.8%，热导率为 598W/mK。

[0049] 比较实施例与本发明相比较，由于没有进行有效的界面控制或界面改性处理，在相同材料组分和制备工艺条件下，比较实施例中材料的界面热阻高、热导率较低，一般比本发明制备的高导热铝基复合材料热导率低 15-30%。

[0050] 综上，本发明通过在颗粒表面包覆高导热石墨烯制备石墨烯改性颗粒，进而制备石墨烯改性的高导热铝基复合材料，所述铝基复合材料中的增强体颗粒与铝基体的复合界面上含有高导热石墨烯纳米片。石墨烯不但具有高的化学稳定性，在常规制备技术条件下很难与铝基体发生化学反应，同时具有比导热增强体颗粒更高的热导率 (3000-5200W/mK)，并且其单层厚度仅为 0.34nm，即使数层叠在一起厚度也仅为几纳米。与传统的颗粒表面金属镀膜 (厚度为 100nm 以上) 相比，稳定的化学性质使石墨烯纳米片能保护导热增强体颗粒不与铝基体发生化学反应，高导热使其不会在复合材料中引入额外的界面热阻，同时石墨烯片状结构使其在颗粒表面易于铺展、包覆，石墨烯纳米片的厚度和均匀性易于控制。因而，本技术方案能获得热导率更高、化学稳定性更好、不含界面反应相的高导热颗粒增强铝基复合材料，便于其在热管理领域的推广应用。

[0051] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改，这并不影响本发明的实质内容。

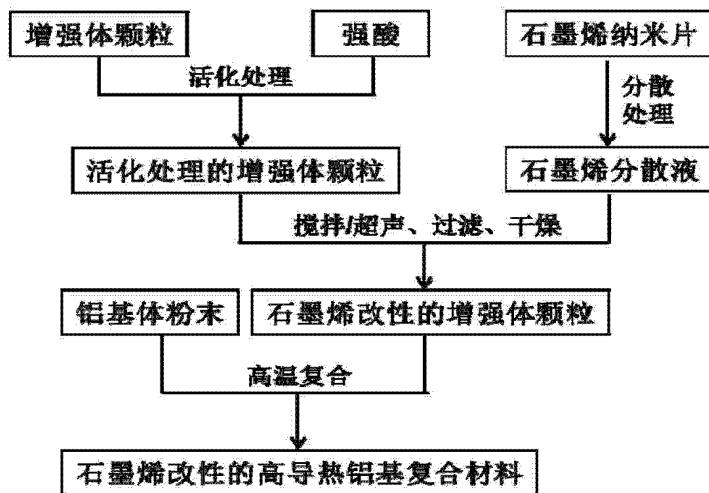


图 1