



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108101568 A

(43)申请公布日 2018.06.01

(21)申请号 201711220582.4

(22)申请日 2017.11.29

(71)申请人 航天材料及工艺研究所

地址 100076 北京市丰台区南大红门路1号

申请人 中国运载火箭技术研究院

(72)发明人 冯志海 樊楨 余立琼 李炜

李兴超

(74)专利代理机构 中国航天科技专利中心

11009

代理人 范晓毅

(51)Int.Cl.

C04B 35/83(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种高导热碳/碳复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高导热碳/碳复合材料及其制备方法,属于碳材料制造技术领域。所述制备方法,包括:对室温热导率大于500W/mK的碳纤维布与中间相沥青毡进行交替铺层,得到层叠结构;对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理,得到高导热碳/碳复合材料。该方法具有工艺过程简单,耗时少,能耗低等优点,可大大提高高导热碳/碳复合材料的制备速率和效率。制备的高导热碳/碳复合材料内部结构均匀,具有优异的导热和力学性能,在航空航天、核反应堆、电子工业等领域的热控制与热管理方面具有广阔的应用前景。

1. 一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、对室温热导率大于500W/mK的碳纤维布与中间相沥青毡进行交替铺层,得到层叠结构;

步骤2、对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理,得到高导热碳/碳复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤1中所述的碳纤维布为单向布、平纹布、斜纹布或缎纹布。

3. 根据权利要求1所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤1所述的中间相沥青毡,制备方法包括:

将中间相沥青在温度为300~350℃下压延至厚度为0.1~1mm的薄层,冷却后得到中间相沥青毡。

4. 根据权利要求3所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤1中通过过水方式进行冷却。

5. 根据权利要求1所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2通过热压机一次性实现对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理。

6. 根据权利要求5所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2中所述的热压成型包括:先升温至250~350℃,保温至少30min,然后加压至1~2MPa;随后每隔5~15min,加压1~2MPa,直至加压至5~10MPa,随后保持压力,以0.2~1℃/min的速率继续升温,直至将所述叠层结构压至目标厚度;此时,保持所述热压机压头位置不动,继续升温至700~1000℃,并保温至少1h。

7. 根据权利要求6所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2中所述的高温处理包括:继续升温,并逐渐加压,直至温度达到2000~2300℃,压力达到10~30MPa,保温至少30min。

8. 根据权利要求7所述的一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2中所述的高压石墨化处理工艺为:保持压力不变,以10~50℃/h的速率升温至2300~2500℃,保温1~2h后,继续升温、加压,升温至2800~3000℃,加压至30~50MPa,并保温保压30min以上,自由降温,完成高压石墨化处理。

9. 由权利要求1-8任一项所述的方法制备的高导热碳/碳复合材料。

一种高导热碳/碳复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高导热碳/碳复合材料及其快速制备方法,属于碳材料制造技术领域。

背景技术

[0002] 随着科学技术的迅猛发展,热耗散和热管理成为许多领域发展的关键技术。航天飞行器的许多电子部件需要在40~60℃的环境温度下正常工作,随着电子科技的发展,飞行器电子设备日趋小型化、轻质化、结构更为紧凑,运行过程中会产生和积累大量的热量,对作为热控重要组成部分的散热材料也提出了越来越高的要求。卫星等空间飞行器的大面积薄板结构、导弹鼻锥体、固体火箭发动机喷管等航天领域工作温度较严峻的部位及核聚变堆用面对等离子体材料等,需材料具有质量轻、热导率高、耐热冲击和膨胀系数低等优异的综合性能;邻近空间高超声速飞行器的驻点温度高、热应力突出,需要轻质、耐高温、高导热材料发挥热疏导功能,从而简化防热设计,增加飞行器可靠性;相控阵雷达核心部件T/R组件所用封装材料不仅要求与芯片材料的热膨胀系数(CTE)匹配,以避免芯片的热应力损坏,同时要求材料具有高导热性能,以便疏导和耗散运行时产生的热量,与半导体材料匹配良好的新型高导热封装材料越来越成为当前的研究热点;随着大型计算机、笔记本电脑的CPU及许多民用电装置性能的不提升,内部电子元器件日趋小型化、轻量化和紧凑化,对于散热材料的要求同样越来越高。传统的金属(铝、铜)散热材料由于其本身密度较大、热膨胀系数较高、微量杂质导致热导率大幅下降等缺陷,很难满足发展需求。高导热碳/碳复合材料以其优异的低密度、高导热性、低膨胀系数和独有的高温高强度(可应用于高达3000℃无氧或低氧环境中,材料强度从室温到2000℃随温度升高而升高)等性能成为目前最佳的高导热候选材料,有望代替传统材料,在新型热管理材料研发中占据主导地位。

[0003] 目前,高导热碳/碳复合材料的制备方法主要有化学气相沉积或渗透法、前驱体浸渍裂解法以及热压成型法等,前两者的制备工艺均较为复杂,流程多、设备多,耗时长。以最为传统的前驱体浸渍/裂解法为例,其流程包括浸渍-碳化-高温处理的反复循环以及最终的超高温石墨化处理,整个工艺周期长达5~8个月,涉及的设备包括浸渍罐、碳化炉、高温处理炉、超高温石墨化炉、甚至热等静压机。而当前的热压成型法制备碳/碳复合材料还主要以低温热压成型为主,仅能实现复合材料的成型,后续还需进一步致密化处理、高温处理以及超高温石墨化处理,工艺流程同样较为繁琐。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了提出一种高导热碳/碳复合材料及其制备方法,该方法制备的高导热碳/碳复合材料内部结构均匀,具有优异的导热和力学性能,且工艺过程简单,耗时短。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0006] 一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、对室温热导率大于500W/mK的碳纤维布与中间相沥青毡进行交替铺层,得到层叠结构;

[0008] 步骤2、对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理,得到高导热碳/碳复合材料。

[0009] 在一可选实施例中,步骤1中所述的碳纤维布为单向布、平纹布、斜纹布或缎纹布。

[0010] 在一可选实施例中,步骤1所述的中间相沥青毡,制备方法包括:

[0011] 将中间相沥青在温度为300~350℃下压延至厚度为0.1~1mm的薄层,冷却后得到中间相沥青毡。

[0012] 在一可选实施例中,步骤1中通过过水方式进行冷却。

[0013] 在一可选实施例中,步骤2通过热压机一次性实现对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理。

[0014] 在一可选实施例中,步骤2中所述的热压成型包括:先升温至250~350℃,保温至少30min,然后加压至1~2MPa;随后每隔5~15min,加压1~2MPa,直至加压至5~10MPa,随后保持压力,以0.2~1℃/min的速率继续升温,直至将所述叠层结构压至目标厚度;此时,保持所述热压机压头位置不动,继续升温至700~1000℃,并保温至少1h。

[0015] 在一可选实施例中,步骤2中所述的高温处理包括:继续升温,并逐渐加压,直至温度达到2000~2300℃,压力达到10~30MPa,保温至少30min。

[0016] 在一可选实施例中,步骤2中所述的高压石墨化处理工艺为:保持压力不变,以10~50℃/h的速率升温至2300~2500℃,保温1~2h后,继续升温、加压,升温至2800~3000℃,加压至30~50MPa,并保温保压30min以上,自由降温,完成高压石墨化处理。

[0017] 上述的方法制备的高导热碳/碳复合材料。

[0018] 本发明中的技术方案具有以下有益效果:

[0019] (1)、本发明实施例提供的高导热碳/碳复合材料的制备方法,通过将中间相沥青以薄毡形式与碳纤维布增强体进行交替铺层得到叠层结构,极大低减少了在碳纤维铺层之间引入中间相沥青的时间,工艺简单易操作,所需设备少、耗时少、能耗低,可大大提高高导热碳/碳复合材料的制备速率和效率;

[0020] (2)、中间相沥青的引入量可控,使制得的复合材料内部各层间基体均匀分布,材料性能均一、稳定,在航天航空、核反应堆、电子工业等领域的热控制与热管理方面具有广阔的应用前景;

[0021] (3)、利用高温压延制备中间相沥青薄毡可促进中间相沥青的流动取向,实现对碳布层间基体碳含量的精确控制,提高了高导热碳/碳复合材料内部结构均匀性,从而提高了材料的导热和力学性能。

具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本专利作进一步说明,但本发明的内容不仅仅只局限于下面的实施例:

[0023] 本发明实施例提供了一种高导热碳/碳复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 步骤1、对室温热导率大于500W/mK的碳纤维布与中间相沥青毡进行交替铺层,得到层叠结构;

[0025] 步骤2、对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理,得到高导热碳/碳复合材料。

[0026] 本发明实施例提供的高导热碳/碳复合材料的制备方法,通过将中间相沥青以薄毡形式与碳纤维布增强体进行交替铺层得到叠层结构,极大低减少了在碳纤维铺层之间引入中间相沥青的时间,工艺简单易操作,所需设备少、耗时少、能耗低,可大大提高高导热碳/碳复合材料的制备速率和效率;中间相沥青的引入量可控,使制得的复合材料内部各层间基体均匀分布,材料性能均一、稳定,在航天航空、核反应堆、电子工业等领域的热控制与热管理方面具有广阔的应用前景。步骤1中所述的碳纤维布优选单向布、平纹布、斜纹布或缎纹布;

[0027] 在一优选实施例中,所述的中间相沥青毡,制备方法包括:

[0028] 将中间相沥青在温度为300~350℃下压延至厚度为0.1~1mm的薄层,冷却后得到中间相沥青毡。具体地,本发明实施例通过高温压延机对中间相沥青进行压延;在该条件下进行压延可以促进中间相沥青的流动取向,提高基体的取向一致性,从而能够进一步提高材料的导热性能。该方法利用高温压延制备中间相沥青薄毡可促进中间相沥青的流动取向,实现对碳布层间基体碳含量的精确控制,提高了高导热碳/碳复合材料内部结构均匀性,从而提高了材料的导热和力学性能。

[0029] 步骤1中通过过水方式进行冷却,可使中间相沥青毡快速冷却,以避免中间相沥青在高温下的氧化,从而降低中间相沥青与碳布之间的粘结强度。

[0030] 在一优选实施例中,步骤2通过热压机一次性实现对所述层叠结构铺层进行热压成型、高温处理及高压石墨化处理。具体地,本发明实施例通过在超高温热压机中逐步升温、加压的方式,实现一次性热压成型、高温处理及高压石墨化处理;避免了传统制备工艺中反复进行致密化处理导致的工艺复杂、耗费时间长、能耗过高等问题,极大地缩短了材料制备时间。

[0031] 在一可选实施例中,步骤2中所述的热压成型包括:先升温至250~350℃,保温至少30min,然后加压至1~2MPa;随后每隔5~15min,加压1~2MPa,直至加压至5~10MPa,随后保持压力,以0.2-1℃/min的速率继续升温,直至将所述叠层结构压至目标厚度;此时,保持所述热压机压头位置不动,继续升温至700~1000℃,并保温至少1h;上述工艺参数在保证快速热压成型的同时,避免了由于升温、加压速率过高导致的沥青快速焦化、过度挤出等问题。

[0032] 步骤2中所述的高温处理包括:继续升温,并逐渐加压,直至温度达到2000-2300℃,压力达到10~30MPa,保温至少30min;2000℃是碳材料开始石墨化转变的温度,2000~2300℃对应石墨化的初始阶段,此时加压保温可促进材料内部微晶向石墨结构转变,但由于材料内部结构变化剧烈导致承压能力不足,此时加压压力过高反而会损伤材料性能,而保温时间不足材料石墨化转变不充分同样会降低材料导热性能。

[0033] 步骤2中所述的高压石墨化处理工艺为:保持压力不变,以10~50℃/h的速率升温至2300-2500℃,保温1~2h后,继续升温、加压,升温至2800-3000℃,加压至30~50MPa,并保温保压30min以上自由降温,完成高压石墨化处理。2300~2500℃是碳材料内部微晶在石墨化过程中由以石墨微晶生长为主转变为以石墨结构重排取向为主的温度,对应石墨化的转变阶段,通过先升温至2300-2500℃进行保温,可使碳材料内部石墨微晶更好的向大尺寸

石墨结构转变,有利于提高材料的导热性能;进一步升温至2800-3000℃,加压至30~50MPa,可促使材料内部大尺寸石墨结构更好的沿垂直压应力的方向取向,同时还具有一定的应力石墨化作用,有利于形成高度取向的大尺寸石墨结构,从而进一步提高材料的导热性能。

[0034] 通过上述工艺进行一次性热压成型、高温处理及高压石墨化处理,避免了反复高温处理对材料的力学性能的损伤,并极大的节省了材料致密化处理时间。

[0035] 本发明实施例还提供了一种由上述方法实施例制备的高导热碳/碳复合材料。

[0036] 以下为本发明的几个具体实施例:

[0037] 本发明实施例所用原料均为市售产品。

[0038] 实施例1

[0039] 1) 选用美国Cyttec公司生产的ThermalGraph fabric EWC-600X八枚缎(高导热碳纤维布)作为增强体,纤维规格为2K,室温热导率为550~650W/m·K,碳布经纬密为8*8;

[0040] 2) 选用软化点约285℃的萘系中间相沥青作为基体碳前驱体,利用高温压延机制备中间相沥青薄毡,压延机辊轮温度控制在320℃上下,薄毡厚度控制在0.5mm,压延完成后,将薄毡过水进行快速冷却处理;

[0041] 3) 裁剪高导热碳纤维布及中间相沥青薄毡进行交替铺层,随后放入超高温热压机,合模后开始升温,热压工艺为:在1h内从RT(室温)升至300℃,保温30min后,加压至1MPa,并在此后每隔10min,加压1MPa,直至加压至5MPa;随后保持5MPa压力,以1℃/3min的速率继续升温至350℃,将材料压至纤维体积含量达到60%;此时,保持压头位置不动,继续以100℃/h的速率升温至950℃,并保温1h,实现高导热碳/碳复合材料的热压成型;随后以100℃/h的速率升温至2250℃,并逐渐加压至20MPa,保温1h后,完成高导热碳/碳复合材料的高温处理;最后,保持压力为20MPa,以20℃/h的速率升温至2350℃并保温1h,随后继续以50℃/h的速率升温至2850℃,并加压至30MPa,保温、保压1h后,自由降温,完成高压石墨化处理。

[0042] 通过上述步骤制备高导热碳/碳复合材料,工艺周期可控制在一周以内;制得的高导热碳/碳复合材料的最终密度达到2.05g/cm³,XY向室温热导率达到545W/m·K,拉伸强度达到254MPa,压缩强度达到275MPa,层间剪切强度达到12MPa,弯曲强度达到175MPa。

[0043] 实施例2

[0044] 1) 选用日本石墨纤维公司(NGF)生产的XN90碳纤维编织的平纹布作为增强体,纤维规格为2K,室温热导率为500W/m·K,经纬密为2*2;

[0045] 2) 选用软化点约285℃的萘系中间相沥青作为基体碳前驱体,利用高温压延机制备中间相沥青薄毡,压延机辊轮温度控制在320℃上下,薄毡厚度控制在~0.1mm,压延完成后,将薄毡过水进行快速冷却处理;

[0046] 3) 裁剪高导热碳纤维布及中间相沥青薄毡进行交替铺层,随后放入超高温热压机,合模后开始升温,热压工艺为:在1h内从RT(室温)升至300℃,保温1h后,加压至2MPa,并在此后每隔10min,加压2MPa,直至加压至10MPa;随后保持10MPa压力,以1℃/5min的速率继续升温350℃,将材料压至纤维体积含量达到60%;此时,保持压头位置不动,继续以100℃/h的速率升温至950℃,并保温2h,实现高导热碳/碳复合材料的热压成型;随后以100℃/h的速率升温至2250℃,并逐渐加压至30MPa,保温1h后,完成高导热碳/碳复合材料的高温处

理;最后,保持压力为30MPa,以20℃/h的速率升温至2350℃并保温1h,随后继续以50℃/h的速率升温至2800℃,并加压至50MPa,保温、保压1h后,自由降温,完成高压石墨化处理。

[0047] 通过上述步骤制备高导热碳/碳复合材料,工艺周期可控制在一周以内;制得的高导热碳/碳复合材料的最终密度达到 $2.08\text{g}/\text{cm}^3$,XY向室温热导率达到 $410\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$,拉伸强度达到252MPa,压缩强度达到281MPa,层间剪切强度达到12MPa,弯曲强度达到178MPa。

[0048] 本发明未详细说明的部分属本领域技术人员公知的常识。