



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108588529 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201810331982.0

(22)申请日 2018.04.13

(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 熊定邦 曹怀杰 谭占秋 李志强
张荻

(74)专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司 31236

代理人 庄文莉

(51) Int. Cl.

C22C 26/00(2006.01)

C22C 1/05(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 3/14(2006.01)

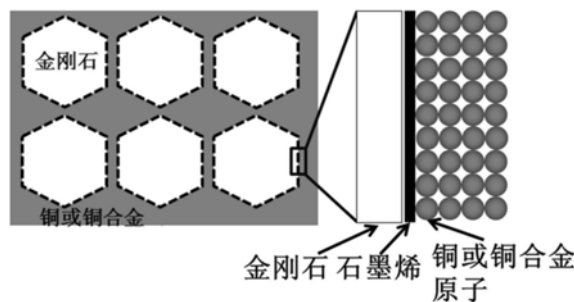
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其制备方法。所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料包括金刚石、石墨烯修饰的金属粉体。所述的制备方法包括：将金属粉体进行退火还原，去除表面的氧化物；对退火还原的金属粉体包覆固体碳源或气体碳源，在氢气气氛保护下高温原位生长得到石墨烯包覆的金属粉体；将石墨烯包覆修饰的金属粉体与金刚石混合，通过热压烧结，制备石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料。本发明有效地改善了金属基体与金刚石颗粒的界面润湿性，降低界面热阻，高导热石墨烯的引入，提高复合材料的热导率，可用作高功率密度器件的热管理材料。



1. 一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,包括金刚石、石墨烯修饰的金属粉体;

石墨烯修饰前的金属粉体与金刚石的体积比为40-70:30-60。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,所述石墨烯修饰的金属粉体的结构为石墨烯包覆于金属粉体的表面。

3. 根据权利要求2所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,所述的金属粉体包括纯铜、黄铜、铜镍合金、铜锌合金中的至少一种。

4. 根据权利要求2所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,所述的金属粉体的等效粒径为1~200 μm 。

5. 根据权利要求2所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,所述的石墨烯包括单层或多层石墨烯;

所述的石墨烯厚度为0.342~30nm;

所述的石墨烯片层的片径为0.1~30 μm 。

6. 根据权利要求1所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,其特征在于,所述的金刚石颗粒的等效粒径为20~200 μm 。

7. 一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法,其特征在于,所述的制备方法包括以下步骤:

石墨烯修饰的金属粉体的制备步骤;

混合步骤:将石墨烯修饰的金属粉体与金刚石混合,形成混合物;

热压烧结步骤:对混合物进行热压烧结,得到石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料。

8. 根据权利要求7所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法,其特征在于,所述的石墨烯修饰的金属粉体的制备步骤包括以下步骤:

退火步骤:对金属粉体进行退火处理,得到还原后的金属粉体;

包覆步骤:对还原后的金属粉体包覆固体碳源或气体碳源,在氢气气氛保护下,高温原位生长得到石墨烯修饰的金属粉体。

9. 根据权利要求8所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法,其特征在于,在所述退火步骤中,采用在400~600 $^{\circ}\text{C}$ 退火温度下处理1~3h;

在所述包覆步骤中,所述的固体碳源包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯中的至少一种;气体碳源包括甲烷、乙烯、乙炔中的至少一种;高温原位生长的温度为850~900 $^{\circ}\text{C}$ 、时间为0.5-1h。

10. 根据权利要求7所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法,其特征在于,在热压烧结步骤中,所述的热压烧结方法选自真空压力烧结、保护气氛热压烧结、等离子体热压烧结、微波热压烧结;

所述的热压烧结的压力为40~60MPa,烧结温度为800~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属基复合材料领域,具体的,涉及一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其制备方法,尤其涉及一种原位生长石墨烯对金属基体进行表面修饰,再利用粉末冶金技术制备高导热金属基复合材料。

背景技术

[0002] 随着电子元器件的微型化,热失效问题引起了广泛关注,为适应电子技术的发展需求,在热管理材料中,高导热金属基复合材料取得较大进展。金刚石具有高的本征热导率(2000W/mK)和低的热膨胀系数,所以金刚石颗粒增强金属基复合材料成为未来热管理材料中的理想选择。然而,基体和金刚石之间的润湿性较差,低温下很难实现两者的有效结合。同时较差的润湿性引起两者复合界面之间存在大的界面热阻,降低复合材料热导率,因此单纯金刚石增强的金属基复合材料热导率远低于理论值。由于存在上述问题,金刚石增强的金属基复合材料在热管理材料应用中受到限制。因此,改善金属基体与金刚石之间的界面结合,降低金刚石与金属基体之间的界面热阻,是制备高导热金属基复合材料的关键。对金属基体或金刚石颗粒进行表面修饰,是解决该问题的主要思路。

[0003] 对现有技术的文献检索发现,在金刚石颗粒表面镀钨层、在金属基体中添加锆、铬、在金属、金刚石的界面形成碳化物层是改善金刚石和金属复合材料界面的主要手段。文献1“High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application”(在热管理应用中高导热钨涂层修饰的金刚石/铜复合材料)(Applied Thermal Engineering 48(2012)72-80)通过在金刚石颗粒表面浸渗法制备100-500nm厚的钨层改善金刚石/铜复合材料的界面结合,复合材料热导率能达到600-700W/mK;文献2“On the thermal conductivity of Cu-Zr/diamond composites”(铜-锆/金刚石复合材料热导率)(Materials and Design 45(2013)36-42)通过在铜基体中添加1.2wt%的锆,复合材料热导率提高到615W/mK,锆的加入,在复合界面形成碳化锆,降低界面热阻,提高复合材料热导率;文献3“Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications”(通过粉末冶金制备的在散热中应用的金刚石/铜复合材料的界面表征)(Scripta Materialia 58(2008)263-266)添加铬进入到复合材料中,在界面处形成氧化铬层降低界面热阻,其复合材料热导率达到640W/mK。然而,文献4“表面镀钨层对金刚石/铜复合材料热导率的影响”(稀有金属材料与工程,45(2016)2692-2696)中实验证明复合材料热导率随金刚石镀钨层厚度的增加先增加后降低,在金刚石表面镀覆钨或形成碳化物层虽然能够提高复合材料热导率,但其仍与理论值相差较大,其主要原因在于:(1)与金刚石和金属基体相比,界面层的热导率太低(钨178W/mK,碳化物的热导率比金属基体铜合金低);(2)金刚石上的镀层或形成的碳化物镀层太厚,引起较大的界面热阻,导致复合材料热导率与理论热导率相差较大;(3)界面层厚度和均匀性难以精确调控,所以改性效果不理想。

[0004] 因此,本领域迫切需要一种高热导率、高稳定性的改善金刚石和金属复合材料界面的方法。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的缺陷,本发明的目的是提供一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其制备方法。

[0006] 根据本发明提供的一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,包括金刚石、石墨烯修饰的金属粉体;石墨烯修饰前的金属粉体与金刚石的体积比为40-70:30-60。

[0007] 优选地,所述石墨烯修饰的金属粉体的结构为石墨烯包覆于金属粉体的表面。

[0008] 优选地,所述的金属粉体包括纯铜、黄铜、铜镍合金、铜锌合金中的至少一种。

[0009] 优选地,所述的金属粉体的等效粒径为1~200 μm 。

[0010] 优选地,所述的石墨烯包括单层或多层石墨烯;所述的石墨烯厚度为0.342~30nm;所述的石墨烯片层的片径为0.1~30 μm 。在这个范围内,石墨烯能够起到修饰界面,提高金刚石/铜复合材料的热导率的作用,可以达到最佳的热导率。

[0011] 优选地,所述的金刚石颗粒的等效粒径为20~200 μm 。

[0012] 根据本发明提供的一种石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法,所述的制备方法包括以下步骤:

[0013] 石墨烯修饰的金属粉体的制备步骤;

[0014] 混合步骤:将石墨烯修饰的金属粉体与金刚石混合,形成混合物;

[0015] 热压烧结步骤:对混合物进行热压烧结,得到石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料。

[0016] 优选地,所述的石墨烯修饰的金属粉体的制备步骤包括以下步骤:

[0017] 退火步骤:对金属粉体进行退火处理,得到还原后的金属粉体;

[0018] 包覆步骤:对还原后的金属粉体包覆固体碳源或气体碳源,在氢气气氛保护下,高温原位生长得到石墨烯修饰的金属粉体。

[0019] 优选地,所述退火步骤中,采用在400~600 $^{\circ}\text{C}$ 退火温度下处理1~3h;

[0020] 包覆步骤中,所述的固体碳源包括聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯中的至少一种;气体碳源包括甲烷、乙烯、乙炔中的至少一种;

[0021] 高温原位生长的温度为850~900 $^{\circ}\text{C}$ 、时间为0.5-1h。

[0022] 优选地,在热压烧结步骤中,所述的热压烧结方法选自真空压力烧结、保护气氛热压烧结、等离子体热压烧结、微波热压烧结;

[0023] 所述的热压烧结的压力为40~60MPa,烧结温度为800~1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0024] 优选地,所述包覆步骤具体采用以下方法a:取退火还原后的金属粉体与PMMA混合后,离心,取下层粉末烘干,得包覆后的金属粉体;然后将包覆后的金属粉体在保护气体条件下,在850~900 $^{\circ}\text{C}$ 下高温原位生长1h,之后迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的金属粉体;或

[0025] 所述包覆步骤具体采用以下方法b:取退火还原后的金属粉体置于坩埚中,在保护气体条件下,同时通入甲烷(CH_4)气体包覆金属粉体,得包覆后的金属粉体;然后在氢气保护气氛下1.5h内升温至900 $^{\circ}\text{C}$,保温30min,之后迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰

的金属粉体。

[0026] 更优选地,方法a中,所述30g退火还原后的金属粉体与PMMA的苯甲醚溶液混合,在所述的PMMA的苯甲醚溶液中,PMMA和苯甲醚的质量比为0.625-2.5:250;所述混合采用机械搅拌,混合时间为4小时;所述离心转速为4000转/分钟,离心时间为7分钟;所述烘干温度为80℃;所述保护气体为H₂和Ar;

[0027] 方法b中,所述保护气体为H₂。

[0028] 与现有技术相比,本发明具有如下的有益效果:

[0029] (1) 在金属基体上原位生长石墨烯后,在与金刚石进行混合压制烧结形成的复合材料中,金属基体与金刚石之间通过石墨烯过渡层结合,从而能提高和改善金属基体与金刚石之间的界面结合和润湿性,有效降低金属基体与金刚石的界面热阻,使复合材料具有较高的热导率;

[0030] (2) 原位生长得到的石墨烯的厚度和尺寸可控,能够有效调控界面厚度和界面热阻,提高复合材料热导率;

[0031] (3) 石墨烯具有高的本征热导率,作为界面层,其热导率比金属基体和其他修饰界面的碳化物过渡层高,因而石墨烯的引入也能够作为增强相,提高复合材料的热导率。

附图说明

[0032] 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:

[0033] 图1为石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法的工艺流程图;

[0034] 图2为石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的界面示意图。

具体实施方式

[0035] 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。

[0036] 本发明以下实施例中提供一种原位生长石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料及其粉末冶金制备方法,该方法采用聚甲基丙烯酸甲酯(固体碳源)或甲烷(气体碳源)包覆金属粉体后高温下原位生长,得到石墨烯修饰的金属粉体,由石墨烯修饰的金属粉体与金刚石颗粒复合获得高导热的石墨烯修饰的金属基复合材料。由于石墨烯与金刚石的浸润性好,本征热导率高,作为金属基体和金刚石颗粒之间的高导热的界面层,能够有效降低界面热阻,提高界面热导。所以制备的复合材料热导率高,可用作大功率半导体元器件的热管理材料。

[0037] 以下实施例中,采用的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的平均分子量是30000,是耐热光学用的固体颗粒,甲烷是高纯气体。原位生长的石墨烯、金刚石颗粒增强体及金属基体的详细参数如表1所示。热压烧结选自真空压力烧结、保护气氛热压烧结、等离子体热压烧结、微波热压烧结等现有技术,在800~1000℃温度下同时加载40~60MPa轴向压力进行,制备样品尺寸Φ12.6×3mm。材料的热导率由公式 $\lambda = \alpha \times \rho \times c$ 计算得出,其中 α 为材料的热膨胀系数, ρ 为材料的密度, c 为材料的热容。

热扩散系数,由德国耐驰公司LFA447设备通过激光闪射法测得; ρ 为材料的密度,由阿基米德排水法测得; c 为复合材料的比热容。实施例和对比例中给出的热导率均为在室温下的测试结果。在这里,金刚石增强体颗粒的体积含量是指金刚石增强体颗粒的体积占金刚石、金属基体总体积的百分数。表1给出的是各实施例、对比例中的工艺参数和最终材料性能。

[0038] 值得注意的是,在这里,体积含量通过以下方式控制:金刚石质量除以金刚石密度得到的金刚石的体积,金属粉体的质量除以金属的密度得到金属粉体的体积,体积分数分别由金刚石、金属粉体各自的体积占总体积的比例计算得到。原位生长的石墨烯的质量很小,在计算体积分数时可以忽略。

[0039] 表1 各实施例中的工艺参数和材料热传导性能

[0040]

实 施 例	石墨烯		金刚石增强体颗粒		金属基体	致密 度(%)	热导率 (W/mK)
	厚度 (nm)	片径(μm)	尺寸(μm)	体积含量(%)			
1	5	0.5	50	30	99.9%Cu	99.3	650
2	3	15	100	50	99.9%Cu	99.2	740
3	2	5	100	45	Cu-25%Ni	98.8	460
4	1	3	200	60	Cu-20%Zn	99.1	550
5	2	2	100	50	99.9%Cu	99.3	710
6	3	5	120	40	Cu-25%Ni	99.0	448
7	2	4	150	40	Cu-20%Zn	99.4	520
8	0.342	0.1	20	40	99.9%Cu	99.1	685
9	30	30	20	50	99.9%Cu	99.0	670
对 比 例 1	---		50	30	99.9%Cu	97.4	425
对 比 例 2	表面镀厚为 200nm 钨膜		100	50	99.9%Cu	99.5	582

[0041]

对 比 例 3	3	15	100	50	99.9%Cu	98.1	480
------------------	---	----	-----	----	---------	------	-----

[0042] 如图1所示,本发明所述的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的制备方法具体包括如下步骤:

[0043] (1) 首先将金属粉基体进行退火还原,去除表面的氧化物;

[0044] (2) 将退火还原的金属粉包覆固体碳源或气体碳源,在氢气气氛保护下高温原位生长得到石墨烯包覆的金属粉;

[0045] (3) 将石墨烯包覆修饰的金属粉基体与金刚石混合,通过热压烧结,制备石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料。

[0046] 本发明通过如下实施例做详细说明:

[0047] 实施例1

[0048] 粒径为70 μm 纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}\text{C}$ 退火2h,取30g退火还原后的纯铜粉加入到PMMA (1.25g)-250mL苯甲醚(250mL)溶液中,机械搅拌混合4小时后,在4000转/分钟的转速条件下离心7分钟,取下层粉末,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,将包覆后的铜粉置于坩埚中,放在管式炉中通入 H_2 (200sccm) 与Ar (300sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至900 $^{\circ}\text{C}$,保温1h,之后在氢氩混合气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜粉;将粒度为50 μm ,30%体积分数的金刚石颗粒(0.395g)与石墨烯修饰的铜粉(2.346g)混合。热压烧结,在900 $^{\circ}\text{C}$ 烧结1小时,压力为50Mpa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.3%,热导率为650W/mK。

[0049] 所述的石墨烯修饰界面的高导热金刚石增强铜复合材料的结构示意图如图2所示,图2中的圆球是指金属基体的原子;复合材料中原位生长的石墨烯除了在金属基体与金刚石界面处有分布,在金属基体中也有分布。

[0050] 实施例2

[0051] 粒径为70 μm 纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}\text{C}$ 退火2h,取30g退火还原后的纯铜粉加入到PMMA (2.5g)-250mL苯甲醚(250mL)溶液中,机械搅拌混合4小时后,在4000转/分钟的转速条件下离心7分钟,取下层粉末,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,将包覆后的铜粉置于坩埚中,放在管式炉中通入 H_2 (100sccm) 与Ar (400sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至900 $^{\circ}\text{C}$,保温1h,之后在氢氩混合气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜粉;将粒度100 μm ,50%体积分数的金刚石颗粒(0.658g)与石墨烯修饰的铜粉(1.676g)混合,热压烧结,在920 $^{\circ}\text{C}$ 烧结1小时,压力60MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.2%,热导率为740W/mK。

[0052] 实施例3

[0053] 粒径为5 μm Cu-25%Ni的合金粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}\text{C}$ 退火2h,取30g退火还原后的铜镍合金粉加入到PMMA (2.5g)-250mL苯甲醚(250mL)溶液中,机械搅拌混合4小时后,在4000转/分钟的转速条件下离心7分钟,取下层粉末,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干,将包覆后的铜镍

合金粉置于坩锅中,放在管式炉中通入 H_2 (50sccm) 与Ar (450sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至 $850^{\circ}C$,保温1h,之后在氢氩混合气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜镍合金粉;将粒度 $100\mu m$,45%体积分数的金刚石颗粒(0.593g)与石墨烯修饰的铜镍合金粉(1.843g)混合,热压烧结,在 $900^{\circ}C$ 烧结1小时,压力40MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜镍复合材料,其致密度为98.8%,热导率为460W/mK。

[0054] 实施例4

[0055] 粒径为 $50\mu m$ Cu-20%Zn的合金粉在氢氩混合气的环境下 $450^{\circ}C$ 退火2h,取30g退火还原后的铜锌合金粉加入到PMMA (0.625g)-250mL苯甲醚(250mL)溶液中,机械搅拌混合4小时后,在4000转/分钟的转速条件下离心7分钟,取下层粉末,在 $80^{\circ}C$ 下烘干,将包覆后的铜锌合金粉置于坩锅中,放在管式炉中通入 H_2 (200sccm) 与Ar (300sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至 $900^{\circ}C$,保温1h,之后在氢氩混合气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜锌合金粉;将粒度 $200\mu m$,60%体积分数的金刚石颗粒(0.79g)与石墨烯修饰的铜锌合金粉(1.288g)混合,热压烧结,在 $860^{\circ}C$ 烧结1小时,压力45MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热金刚石增强铜锌复合材料,其致密度为99.1%,热导率为550W/mK。

[0056] 实施例5

[0057] 粒径为 $50\mu m$ 纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下 $450^{\circ}C$ 退火2h,取30g退火还原后的纯铜粉置于坩锅中,放入管式炉中,通入甲烷(CH_4) 气体(200sccm) 包覆铜粉,同时管式炉中通入 H_2 (300sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至 $900^{\circ}C$,保温30min,之后在氢气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜粉;将粒度 $100\mu m$,50%体积分数的金刚石颗粒(0.658g)与石墨烯修饰的铜粉(1.676g)混合,热压烧结,在 $920^{\circ}C$ 烧结1小时,压力60MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.3%,热导率为710W/mK。

[0058] 实施例6

[0059] 粒径为 $20\mu m$ Cu-25%Ni的合金粉在氢氩混合气的环境下 $450^{\circ}C$ 退火2h,取30g退火还原后的铜镍合金粉加入置于坩锅中,通入甲烷(CH_4) 气体(200sccm) 包覆铜粉,同时管式炉中通入 H_2 (300sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至 $900^{\circ}C$,保温45min,之后在氢气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜镍合金粉;将粒度 $120\mu m$,40%体积分数的金刚石颗粒(0.527g)与石墨烯修饰的铜镍合金粉(2.011g)混合,热压烧结,在 $900^{\circ}C$ 烧结1小时,压力50MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜镍复合材料,其致密度为99.0%,热导率为448W/mK。

[0060] 实施例7

[0061] 粒径为 $50\mu m$ Cu-20%Zn的合金粉在氢氩混合气的环境下 $450^{\circ}C$ 退火2h,取30g退火还原后的铜锌合金粉加入置于坩锅中,通入甲烷(CH_4) 气体(200sccm) 包覆铜粉,同时管式炉中通入 H_2 (300sccm) 保护气体。炉内温度在1.5h内升温至 $900^{\circ}C$,保温30min,之后在氢气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜锌合金粉;将粒度 $150\mu m$,40%体积分数的金刚石颗粒(0.527g)与石墨烯修饰的铜锌合金粉(1.929g)混合,热压烧结,在 $900^{\circ}C$ 烧结1小时,压力60MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜镍

复合材料,其致密度为99.4%,热导率为520W/mK。

[0062] 实施例8

[0063] 粒径为1 μ m纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下400 $^{\circ}$ C退火3h,取30g退火还原后的纯铜粉置于坩锅中,放入管式炉中,通入甲烷(CH₄)气体(200sccm)包覆铜粉,同时管式炉中通入H₂(300sccm)保护气体。炉内温度在1.5h内升温至900 $^{\circ}$ C,保温30min,之后在氢气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜粉;将粒度20 μ m,40%体积分数的金刚石颗粒(0.527g)与石墨烯修饰的铜粉(2.011g)混合,热压烧结,在800 $^{\circ}$ C烧结1小时,压力60MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.1%,热导率为685W/mK。

[0064] 实施例9

[0065] 粒径为200 μ m纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下600 $^{\circ}$ C退火1h,取30g退火还原后的纯铜粉加入到PMMA(2.5g)-250mL苯甲醚(250mL)溶液中,机械搅拌混合4小时后,在4000转/分钟的转速条件下离心7分钟,取下层粉末,在80 $^{\circ}$ C下烘干,将包覆后的铜粉置于坩锅中,放在管式炉中通入H₂(100sccm)与Ar(400sccm)保护气体。炉内温度在1.5h内升温至900 $^{\circ}$ C,保温45min,之后在氢氩混合气气氛下迅速冷却至室温,获得原位生长石墨烯修饰的铜粉;将粒度20 μ m,50%体积分数的金刚石颗粒(0.658g)与石墨烯修饰的铜粉(1.676g)混合,热压烧结,在1000 $^{\circ}$ C烧结1小时,压力55MPa,制备得到原位生长的石墨烯修饰界面的高导热的金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.0%,热导率为670W/mK。

[0066] 对比例1

[0067] 粒径为70 μ m纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}$ C退火2h,将退火还原后的铜粉(2.346g)与将粒度50 μ m,30%体积分数的金刚石(0.395g)混合,热压烧结,在900 $^{\circ}$ C烧结1小时,压力50MPa,制备得到金刚石增强铜复合材料,其致密度为97.4%,热导率为425W/mK。

[0068] 对比例2

[0069] 粒径为70 μ m纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}$ C退火2h;在粒度100 μ m的金刚石表面采用真空蒸发沉积技术在1050 $^{\circ}$ C蒸镀20分钟,获得镀膜厚度为200nm的表面镀钨金刚石;将50%体积分数的表面镀钨金刚石(0.693g)与退火还原后的铜粉(1.676g)混合,热压烧结,在920 $^{\circ}$ C烧结1小时,压力60MPa,制备得到表面镀钨金刚石增强铜复合材料,其致密度为99.5%,热导率为582W/mK。

[0070] 对比例1和2与实施例相比较,由于对比例1和2没有对界面进行修饰处理,同时无法有效控制界面,在相同材料组分和制备工艺条件下,对比例中材料的界面热阻高、复合材料热导率低,一般比实施例中制备的高导热铜基复合材料热导率低10-30%。

[0071] 对比例3

[0072] 粒径为70 μ m纯度99.9%的纯铜粉在氢氩混合气的环境下450 $^{\circ}$ C退火2h,将退火还原后的铜粉(1.676g)与50mg的厚度3nm片径15 μ m的石墨烯混合后,得到铜-石墨烯混合粉,将粒度100 μ m,50%体积分数的金刚石(0.658g)与铜-石墨烯混合粉混合,热压烧结,在920 $^{\circ}$ C烧结1小时,压力60MPa,制备得到金刚石增强铜复合材料,其致密度为98.1%,热导率为480W/mK。

[0073] 铜或铜合金基体能催化石墨烯生长,在金刚石上直接生长石墨烯不可行。在对比

例3中,通过外加法在纯铜粉中加入石墨烯,外加法加入的石墨烯易团聚,分散性差,与金属基体结合差,难以达到较好效果,制备得到的金刚石增强铜复合材料的热导率比原位生长石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料的热导率低。

[0074] 综上,本发明通过在金属基体上原位生长高导热石墨烯对基体进行修饰,制备出原位生长的石墨烯修饰界面的高导热金属基复合材料,所述复合材料的金属基体和金刚石颗粒的复合界面上分布有高导热的石墨烯。石墨烯具有高的化学稳定性,与金刚石颗粒的浸润性好,作为界面层能避免金刚石颗粒与金属基体直接接触,改善界面结合,降低界面热阻,同时具有高的本征热导率,使其不会在复合材料中引入额外的热阻,同时也能提高复合材料的热导率。由于原位生长制备的石墨烯的片状结构容易在金属粉表面铺展,其均匀性和厚度易于控制,因而本技术方案能获得热导率更高、稳定性更好的高导热金刚石增强金属基复合材料,便于其在热管理领域中的推广应用。

[0075] 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。在不冲突的情况下,本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相互组合。

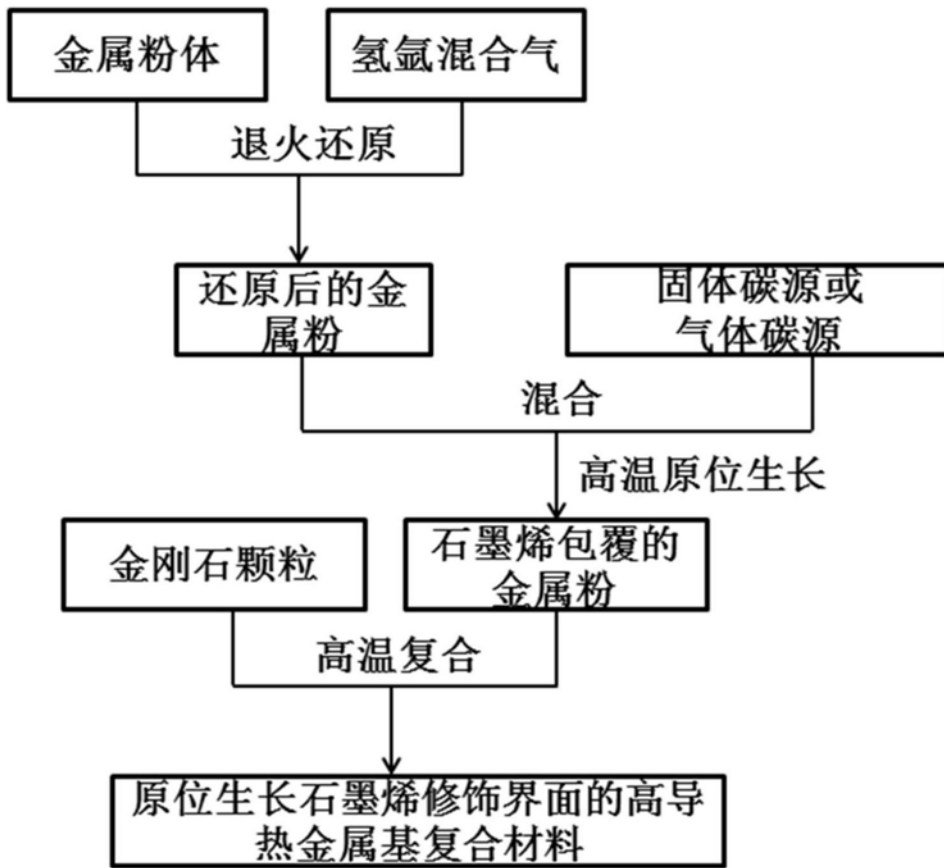


图1

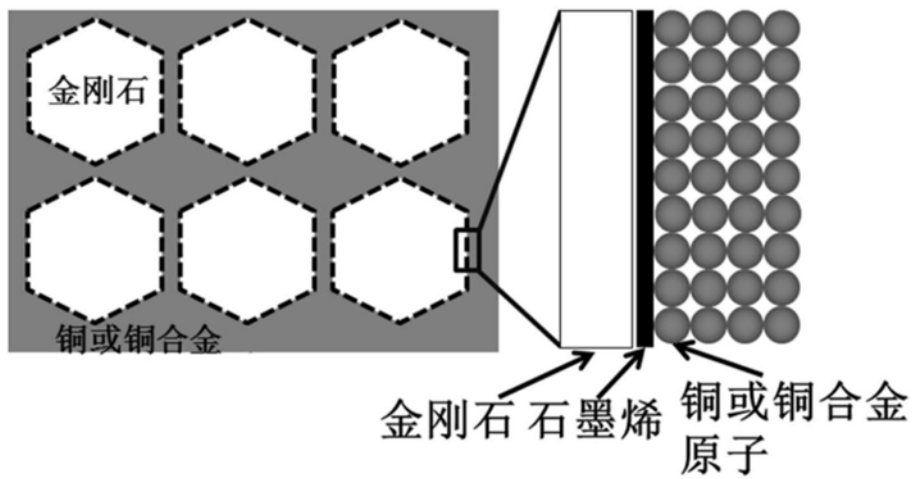


图2