



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109824382 A

(43)申请公布日 2019.05.31

(21)申请号 201910275350.1

(22)申请日 2019.04.08

(71)申请人 西安航空学院

地址 710077 陕西省西安市西二环259号

(72)发明人 张阔 马莹 王栓强 唐健江

(74)专利代理机构 西安众和至成知识产权代理
事务所(普通合伙) 61249

代理人 张震国

(51)Int.Cl.

C04B 41/87(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种热管理用SiC/石墨膜层状复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种热管理用SiC/石墨膜层状复合材料及其制备方法,该复合材料按体积分数计,由10~50%的SiC增强相和50~90%的石墨膜基质相组成,石墨膜和SiC在复合材料中逐层交替分布,并呈现完美取向排列;其制备方法由石墨膜表面包覆SiC陶瓷层、表面包覆SiC陶瓷层石墨膜的逐层堆叠及预压成型、预成型试样的真空热压烧结及烧结后样品的后续处理四个步骤完成。该制备方法有效解决了传统SiC/石墨复合材料烧结致密化困难及SiC与石墨之间的界面结合强度低等问题。采用本发明方法制备的SiC/石墨膜层状复合材料,不仅平行层状方向具有很高的热导率,而且垂直层状方向能获得与封装基板相匹配的热膨胀系数,同时具有低的密度及高的强度,是一种非常有应用前景的新型热管理材料。

1. 一种热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,其特征在于:按体积分数计,由10~50%的SiC陶瓷相和50~90%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。

2. 一种如权利要求1所述的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

第一步,通过熔盐法在石墨膜表面涂覆SiC陶瓷层,得到表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜;

第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;

第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为1800~2000℃、烧结压力为30~50MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;

第四步,去除真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

3. 如权利要求2所述的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于,所述第一步熔盐法涂覆SiC陶瓷层包括以下步骤:

1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为1:10~1:2,取Si粉;

2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;

3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;

4) 将石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;

5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜。

4. 如权利要求3所述的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于:所述石墨膜的厚度为12~70微米。

5. 如权利要求3所述的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于:所述Si粉的粒径为5微米。

6. 如权利要求3所述的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于:所述石墨坩埚为内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚。

一种热管理用SiC/石墨膜层状复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及功能材料及其制备方法,特别涉及一种热管理用SiC/石墨膜层状复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子元/器件向高集成化、小型化及轻量化方向迈进,用于热管理的各向异性石墨材料的研究取得了巨大进展。目前研究较多的主要是高取向石墨材料,其所用原料通常为石墨纤维、鳞片石墨等。如文献“Laminate squeeze casting of carbon fiber reinforced aluminum matrix composites”(Materials and Design.67 (2015) 154-158)、文献“In-plane thermal enhancement behaviors of Al matrix composites with oriented graphite flake alignment”(Composites:Part B 70 (2015) 256-262)等。已有研究表明,石墨在材料中的取向程度以及界面热阻是影响高取向石墨材料导热性能的重要因素。石墨取向程度越高,界面热阻越小,材料的热导率就越高。然而,由于石墨纤维、鳞片石墨等原料在高取向石墨材料中不能呈现完美取向且存在界面热阻,因此不能充分发挥这些石墨原料的导热性能优势,从而使得制备出的高取向石墨材料导热性能低于理论预期。

[0003] 高结晶度石墨膜具有取向度高、石墨化度高、厚度可控、平面尺寸大、沿层方向热导率高($\sim 1800\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、成本低等优点,其作为一种新型的二维高导热材料,自问世起就受到国内外研究者的关注,并已在计算机、手机等高产热量但又急需散热的电子设备中广泛应用。然而,高结晶度石墨膜的强度非常低,为了进一步扩大该石墨原料在热管理领域中的应用,通常需制备成石墨膜块体材料或将其与金属、陶瓷等复合化制备石墨膜复合材料。

[0004] SiC具有低密度、高强度、高热导率、低热膨胀系数等优异性能,而且与石墨有良好的化学相容性,因此非常适合作为石墨材料的增强相。将高结晶度石墨膜与SiC陶瓷复合化,并通过适当工艺制备出SiC/石墨膜层状复合材料,不仅能使石墨膜与SiC呈现完美取向排列,从而可充分发挥各组成相的高导热性能优势,进而使该复合材料平行层状方向获得非常高的热导率,而且可通过SiC体积分数的调节,实现该复合材料垂直层状方向热膨胀系数的调控,使其具有与需散热的电子元/器件相匹配的热膨胀系数,另外该材料也具有低的密度和高的强度,这些性能非常符合热管理材料“轻质、高强、导热优势方向与热膨胀匹配方向相垂直”的应用特点,从而使得SiC/石墨膜层状复合材料是一种非常有商业前景的热管理材料。然而截至目前,国内外对石墨膜层状复合材料的研究主要集中在高导热金属(如Al、Cu等)增强石墨膜层状复合材料方面,如文献“Fabrication and thermal conductivity of copper coated graphite film/aluminum composites for effective thermal management”(J.Alloys Compd.711 (2017) 22-30)、文献“Layer by layer graphite film reinforced aluminum composites with an enhanced performance of thermal conduction in the thermal management applications”(J.Alloys Compd.742

(2018) 601-609) 等,尚未有关于SiC陶瓷增强石墨膜层状复合材料的公开文献报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种垂直层状方向与电子元/器件热膨胀系数相匹配、平行层状方向具有超高热导率的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料及其制备方法。

[0006] 为达到以上目的,本发明的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由10~50%的SiC陶瓷相和50~90%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。

[0007] 本发明热管理用SiC/石墨膜层状复合材料的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

[0008] 第一步,通过熔盐法在石墨膜表面涂覆SiC陶瓷层,得到表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜;

[0009] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;

[0010] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为1800~2000℃、烧结压力为30~50MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;

[0011] 第四步,去除真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

[0012] 所述第一步熔盐法涂覆SiC陶瓷层包括以下步骤:

[0013] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为1:10~1:2,取Si粉;

[0014] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;

[0015] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;

[0016] 4) 将石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;

[0017] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜。

[0018] 所述石墨膜的厚度为12~70微米。

[0019] 所述Si粉的粒径为5微米。

[0020] 所述石墨坩埚为内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0022] 1) 本发明制备的SiC/石墨膜层状复合材料,相比于高导热金属(如Al、Cu等)增强石墨膜层状复合材料,不仅具有更高的强度和更低的密度,而且能够在与电子元/器件所在的平面方向获得与之匹配的热膨胀系数,同时在垂直该平面方向具有更高的热导率,从而既有利于减小热管理材料与电子元/器件之间的热应力,又能将电子元/器件产生的热量及时散除,保证电子元/器件正常的工作效率和使用寿命,因此更能满足热管理材料的综合性能要求。

[0023] 2) 相比于直接在石墨基质中引入SiC来制备SiC/石墨复合材料,本发明采用熔盐

法在石墨膜表面原位形成均匀连续的SiC,这不仅能将石墨膜与SiC的烧结转化为SiC与SiC之间的烧结,从而有利于复合材料的烧结及致密度的提高;而且也显著提高了SiC与石墨直接热压烧结后的界面结合强度,从而使该复合材料的综合性能得到明显改善。同时,通过控制熔盐反应工艺中的Si粉与石墨膜摩尔比,可在石墨膜表面涂覆薄且连续的SiC,这非常有利于制备高石墨膜含量,即平行层状方向高导热性能的SiC增强石墨膜层状复合材料。

[0024] 3) 本发明通过叠层-真空热压烧结工艺制备SiC/石墨膜层状复合材料,不仅制备工艺简单、成本低,而且能使石墨膜和SiC在复合材料中逐层交替分布,并呈现完美取向排列,从而可充分发挥该复合材料平行层状方向的高导热性能优势。

具体实施方式

[0025] 实施例1:

[0026] 第一步,表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜制备:

[0027] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为1:2,取粒径为5微米的Si粉;

[0028] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;

[0029] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;

[0030] 4) 取厚度为12微米的石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;

[0031] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜(采用蒸馏水煮掉盐,相邻层包覆SiC陶瓷层的石墨膜会脱离形成单层包覆SiC陶瓷层的石墨膜);

[0032] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;

[0033] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为2000℃、烧结压力为40MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;

[0034] 第四步,打磨或切割掉真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

[0035] 按以上方法制备的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由50%的SiC陶瓷相和50%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。

[0036] 实施例2:

[0037] 第一步,表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜制备:

[0038] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为2:5,取粒径为5微米的Si粉;

[0039] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;

[0040] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;

[0041] 4) 取厚度为50微米的石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;

[0042] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜(采用蒸馏水煮掉盐,相邻层包覆SiC陶瓷层的石墨膜会脱离形成单层包覆SiC陶瓷层的石墨膜);

[0043] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;

[0044] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为1800℃、烧结压力为50MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;

[0045] 第四步,打磨或切割掉真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

[0046] 按以上方法制备的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由40%的SiC陶瓷相和60%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。

[0047] 实施例3:

[0048] 第一步,表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜制备:

[0049] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为3:10,取粒径为5微米的Si粉;

[0050] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;

[0051] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;

[0052] 4) 取厚度为40微米的石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;

[0053] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜(采用蒸馏水煮掉盐,相邻层包覆SiC陶瓷层的石墨膜会脱离形成单层包覆SiC陶瓷层的石墨膜);

[0054] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;

[0055] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为1900℃、烧结压力为30MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;

[0056] 第四步,打磨或切割掉真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

[0057] 按以上方法制备的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由30%的SiC陶瓷相和70%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。

[0058] 实施例4:

[0059] 第一步,表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜制备:

- [0060] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为1:5,取粒径为5微米的Si粉;
- [0061] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;
- [0062] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;
- [0063] 4) 取厚度为25微米的石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;
- [0064] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜(采用蒸馏水煮掉盐,相邻层包覆SiC陶瓷层的石墨膜会脱离形成单层包覆SiC陶瓷层的石墨膜);
- [0065] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;
- [0066] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为2000℃、烧结压力为30MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;
- [0067] 第四步,打磨或切割掉真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。
- [0068] 按以上方法制备的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由20%的SiC陶瓷相和80%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。
- [0069] 实施例5:
- [0070] 第一步,表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜制备:
- [0071] 1) 按Si粉与石墨膜摩尔比为1:10,取粒径为5微米的Si粉;
- [0072] 2) 按NaCl与NaF摩尔比为1:1取NaCl和NaF,倒入研钵中研磨并混合均匀,得混合盐粉;
- [0073] 3) 按Si粉与混合盐粉的质量比为1:5,将Si粉和混合盐粉倒入研钵中研磨并混合均匀,得涂层粉;
- [0074] 4) 取厚度为70微米的石墨膜和涂层粉按照“涂层粉—石墨膜—涂层粉……”的顺序逐层交替装入内表面包覆SiC陶瓷层的石墨坩埚内,盖上坩埚盖后置于热处理炉中;
- [0075] 5) 将热处理炉抽真空后通入氩气,在流动氩气保护的条件下,自室温升温到1200℃并保温4小时,随炉冷却至室温,用蒸馏水煮掉盐并烘干后得到包覆SiC陶瓷层的石墨膜(采用蒸馏水煮掉盐,相邻层包覆SiC陶瓷层的石墨膜会脱离形成单层包覆SiC陶瓷层的石墨膜);
- [0076] 第二步,将表面包覆SiC陶瓷层的石墨膜采用逐层堆叠的方式置于石墨模具内,并在压力为20MPa下预压成型,得预成型试样;
- [0077] 第三步,将预成型试样在真空度低于1Pa、烧结温度为1800℃、烧结压力为40MPa、保温2h进行真空热压烧结,随炉冷却后得到块体材料;
- [0078] 第四步,打磨或切割掉真空热压烧结所得块体材料侧面包覆的SiC陶瓷层得到热管理用SiC/石墨膜层状复合材料。

[0079] 按以上方法制备的热管理用SiC/石墨膜层状复合材料,按体积分数计,由10%的SiC陶瓷相和90%的石墨相组成的块体结构,其中SiC陶瓷层均匀包覆在石墨膜的表面,石墨膜和SiC陶瓷层在复合材料中逐层交替分布并呈现完美取向排列。