



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942297 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201910198213.2

(22)申请日 2019.03.15

(71)申请人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市咸宁西路28号

(72)发明人 史忠旗 张晓钰 谢文琦 张哲健

魏智磊 葛邦治 夏鸿雁

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任

公司 61200

代理人 徐文权

(51) Int. Cl.

C04B 35/528(2006.01)

C04B 35/80(2006.01)

C04B 35/628(2006.01)

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/64(2006.01)

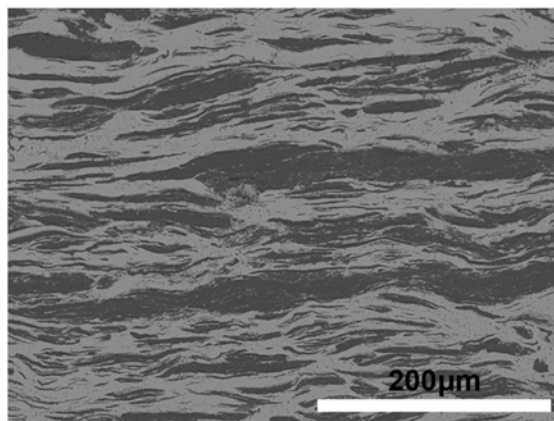
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料及制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料及制备方法,在其表面生长一层均匀的碳化硅纳米线作为增强相,均匀分布在石墨片层间,形成碳化硅纳米线增强定向排列的石墨片层的各向异性结构;工艺上先以硅粉和片状石墨为原料通过熔盐法制备出碳化硅纳米线包覆片状石墨的粉体,然后预压成型后于1600~2000℃进行放电等离子体烧结,烧结过程中施加的轴向压力,使包覆碳化硅纳米线的石墨片层定向排布,烧结后形成的均匀三维陶瓷骨架,可显著提高石墨基体的强度,并约束石墨的热膨胀,从而形成致密、高强、沿片层方向高热导率、垂直片层方向低热膨胀的各向异性复合材料,其优异的综合性能,将在电子器件、发热部件的传热、散热等方面具有广泛的应用前景。



1. 一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料,其特征在于,该复合材料以片层石墨为原料,以熔盐反应发生成的碳化硅纳米线作为增强相,采用热压烧结法使所述增强相均匀分布在片层石墨间,形成各向异性结构的复合材料;其中:

以质量百分比计,片层石墨占20%~90%,碳化硅纳米线占10%~80%。

2. 根据权利要求1所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料,其特征在于,该碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的相对密度为90.25%~98.59%;显气孔率为1.68%~8.64%;垂直于石墨片层方向的强度达32.58~89.26MPa;在温度300K下,沿片层方向的热导率达95~216W/(m·K),垂直于片层方向热导率为36~54W/(m·K),热膨胀系数为(5~8) $\times 10^{-6}$ /K。

3. 一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 按硅粉:片状石墨=1:50~2:1的摩尔比,取硅粉和片状石墨混合制得原料粉,按氯化钠:氟化钠=1:3~6:1的摩尔比,取氯化钠和氟化钠混合制得反应介质;按原料粉:反应介质=1:(4~12)的质量比,将原料粉和反应介质充分混合均匀,制得混合粉末;

2) 在真空或保护气氛下,将混合粉末以5~15°C/min的升温速率自室温起升到600°C,保温30min;再以5~10°C/min的升温速率升到1000~1500°C,保温0.5~9h,经热水冲洗多次,烘干后得到粉体;

3) 将制得的粉体装入石墨模具中,先预压成型;

4) 将装有预压成型试样的石墨模具置于放电等离子烧结装置中,对预压成型试样施加不低于30MPa的轴向压力,并在真空或通有保护气氛条件下,利用脉冲电流对预压成型试样进行至少60s激发活化,然后通过增加电流由室温升温至1600~2000°C进行烧结,保温后冷却,制得具有均匀碳化硅纳米线增强高取向石墨基复合材料。

4. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所用硅粉的粒径范围为2~10 μ m,纯度大于99.0%。

5. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,所用片状石墨的宽度为200~1000 μ m,宽厚比为(10~20):1,纯度大于99.0%。

6. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中,混合采用机械搅拌,搅拌时间为20~40min。

7. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,热水温度为80~100°C,冲洗不少于50次。

8. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中预压成型的压力为30~90MPa,保压1~10min。

9. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)所述烧结对两个阶段,第一阶段由室温以300°C/min的升温速率升温至1200°C,第二阶段从1200°C以150°C/min的升温速率升温至最终烧结温度。

10. 根据权利要求3所述的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)所述的保温时间至少为3min。

一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料及制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于热管理材料制备技术领域,具体涉及一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料及制备方法。

背景技术

[0002] 随着现代科技的快速发展,高效导热和散热逐渐成为热管理领域的关键问题。在通信电子以及半导体工业中,大型计算机、笔记本电脑等设备中微电子、光电子芯片器件的集成度大幅度提高、功率密度越来越大,单位容积内积聚产生更多热量,如果热管理不充分,温度过高,将降低元/部件工作效率,加剧老化。同时器件与基板材料之间的热应力增加会造成热机械损坏和开裂问题,导致元件报废失效,影响其正常使用。航空航天工业中,尽可能的降低飞行器的质量,提高器件的热导率,确保各部件工作稳定性与使用寿命,降低飞行成本。因此电子、航空航天等领域对作为热控重要组成部分的热管理材料提出了越来越高的要求。

[0003] 石墨是碳的一种同素异形体,属于六方晶系,片层内每个碳原子与另外三个碳原子以共价键连接,呈蜂巢式的多个六边形排列,片层间以范德华力连接,使其表现出很多性能的各向异性。同时,石墨还具有轻质(密度 $\sim 2.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、良好的耐高温、耐热冲击、抗腐蚀性性能。尤其是石墨沿片层方向高的热导率($\sim 2000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),使其成为近来最具有发展前景的热管理材料之一。但是由于石墨片层间结合力很弱,其在垂直片层方向的热膨胀系数很高($28\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$),势必造成高取向石墨材料在该方向的热膨胀系数大大增加,导致器件所在平面的低热膨胀性能需求无法实现。同时石墨较低的强度也限制了其在电子器件热管理材料领域的发展。

发明内容

[0004] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料及制备方法,该方法操作简单,通过该方法能够有效提高陶瓷骨架的均匀性,提升石墨基材料的综合性能。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0006] 本发明公开了一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料,该复合材料以片层石墨为原料,以熔盐反应发生成的碳化硅纳米线作为增强相,采用热压烧结法使所述增强相均匀分布在片层石墨间,形成各向异性结构的复合材料;其中:以质量百分比计,片层石墨占20%~90%,碳化硅纳米线占10%~80%。

[0007] 优选地,该碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的相对密度为90.25%~98.59%;显气孔率为1.68%~8.64%;垂直于石墨片层方向的强度达32.58~89.26MPa;在温度300K下,沿片层方向的热导率达95~216W/(m·K),垂直于片层方向热导率为36~54W/(m·K),热膨胀系数为(5~8) $\times 10^{-6}/\text{K}$ 。

[0008] 本发明公开了一种碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,包括以下

步骤:

[0009] 1) 按硅粉:片状石墨=1:50~2:1的摩尔比,取硅粉和片状石墨混合制得原料粉,按氯化钠:氟化钠=1:3~6:1的摩尔比,取氯化钠和氟化钠混合制得反应介质;按原料粉:反应介质=1:(4~12)的质量比,将原料粉和反应介质充分混合均匀,制得混合粉末;

[0010] 2) 在真空或保护气氛下,将混合粉末以5~15°C/min的升温速率自室温起升到600°C,保温30min;再以5~10°C/min的升温速率升到1000~1500°C,保温0.5~9h,经热水冲洗多次,烘干后得到粉体;

[0011] 3) 将制得的粉体装入石墨模具中,先预压成型;

[0012] 4) 将装有预压成型试样的石墨模具置于放电等离子烧结装置中,对预压成型试样施加不低于30MPa的轴向压力,并在真空或通有保护气氛条件下,利用脉冲电流对预压成型试样进行至少60s激发活化,然后通过增加电流由室温升温至1600~2000°C进行烧结,保温后冷却,制得具有均匀碳化硅纳米线增强高取向石墨基复合材料。

[0013] 优选地,步骤1)中,所用硅粉的粒径范围为2~10 μm ,纯度大于99.0%。

[0014] 优选地,步骤1)中,所用片状石墨的宽度为200~1000 μm ,宽厚比为(10~20):1,纯度大于99.0%。

[0015] 优选地,步骤1)中,混合采用机械搅拌,搅拌时间为20~40min。

[0016] 优选地,步骤2)中,热水温度为80~100°C,冲洗不少于50次。

[0017] 优选地,步骤3)中预压成型的压力为30~90MPa,保压1~10min。

[0018] 优选地,步骤4)所述烧结分两个阶段,第一阶段由室温以300°C/min的升温速率升温至1200°C,第二阶段从1200°C以150°C/min的升温速率升温至最终烧结温度。

[0019] 优选地,步骤4)所述的保温时间至少为3min。

[0020] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0021] 本发明公开的碳化硅纳米线增强高取向石墨复合材料的制备方法,以片状石墨作模板,在其表面生长一层均匀的碳化硅纳米线作为增强相,均匀分布在石墨片层间,形成碳化硅纳米线增强定向排列的石墨片层的各向异性结构;工艺上先以硅粉和片状石墨为原料通过熔盐法制备出碳化硅纳米线包覆片状石墨的粉体,然后预压成型后于1600~2000°C进行放电等离子体烧结,烧结过程中施加的轴向压力,使包覆碳化硅纳米线的石墨片层定向排布,烧结后形成的均匀三维陶瓷骨架。本发明采用熔盐法在石墨表面包覆的碳化硅均匀连续,碳化硅与石墨的界面结合良好,烧结过程中施加一定的轴向压力,可使包覆碳化硅纳米线的石墨颗粒片均匀定向排布,经过放电等离子烧结制备出碳化硅纳米线增强的各向异性石墨复合材料。该方法操作简单,适于推广,放电等离子烧结法具有升温速度快、烧结周期短、致密化速率高等优点。

[0022] 经本发明上述方法能够制得致密、高强、沿片层方向高热导率、垂直片层方向低热膨胀的各向异性复合材料,其具备优异的综合性能,因而将在电子器件、发热部件的传热、散热等方面具有广泛的应用前景。

附图说明

[0023] 图1是本发明采用放电等离子烧结炉的结构示意图。

[0024] 图2是本发明制备的碳化硅包覆片状石墨粉(实施例1)的显微形貌照片,其中,(a)

低倍显微形貌照片；(b) 高倍显微形貌照片；

[0025] 图3是本发明制备的碳化硅纳米线增强高取向石墨(实施例1)的显微形貌照片。

具体实施方式

[0026] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0027] 需要说明的是,本发明的说明书和权利要求书中的术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形,意图在于覆盖不排他的包含,例如,包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元,而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0028] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述:

[0029] 本发明碳化硅纳米线增强高取向石墨基复合材料及制备工艺是通过放电等离子烧结炉中完成的。将制备好的碳化钨包覆片状石墨的粉体装入石墨模具中,预先在两端压头和模具内壁垫制一层厚度为0.2mm的石墨纸,将石墨模具放在上下石墨垫块的中心位置,启动压力加载系统给两端石墨垫块施加30~60MPa的轴向压力,传递给模具使其中试样受到挤压。关闭炉腔,通过真空系统对整个炉腔抽真空,形成气压小于5Pa的真空室。烧结在真空或氩气保护条件下进行。烧结时,通过电源系统首先利用脉冲电流对试样进行60s的激发活化,电流激发结束后通过增加电流来实现温度的升高,进行烧结。因活化阶段产生锯齿状脉冲电流于粉体微粒上形成微区放电等离子体,使得颗粒间产生瞬间高温促使原子扩散产生颈缩,并消除三角晶界处的微气孔,实现快速致密化,随后通电加热于粉体,利用热扩散以及电界扩散效应完成烧结过程。保温过程结束后,冷却系统可以让烧结炉和试样的温度快速降至室温。利用这一过程可实现材料的快速烧结。

[0030] 实施例1

[0031] 称取摩尔比为1:1的硅粉和片状石墨作为原料,4:1的氯化钠和氟化钠为介质,其中原料和介质质量比为1:7,将原料和介质在玛瑙研钵中机械搅拌30min混合均匀。将混合的粉末放入氧化铝坩埚中,将氧化铝坩埚放入真空炉中,抽真空至 1×10^{-3} Pa,以10°C/min的升温速率升到600°C,保温30min;关闭真空系统,充氩气保护气体至微负压,再以10°C/min的升温速率升到1100°C后,以5°C/min的升温速率升到1300°C,保温1h,经80~100°C的热水冲洗30~50次,烘干后得到碳化硅纳米线包覆片状石墨粉体,该粉体是表面被碳化硅纳米线包覆的石墨粉,碳化硅纳米线是硅粉和石墨反应后生成的。取制得的粉体,装入石墨模具中,模具的上下压头和内壁均预先垫一层石墨纸,进行预压制成型为试样,随后将石墨模具放入图1所示的放电等离子烧结炉中。炉腔内抽真空,形成腔内气压小于5Pa的真空室。通过加载系统给石墨模具施加50MPa的轴向压力。烧结过程初始时,利用脉冲电流对试样激发60s,接着增加电流快速升温至1200°C,然后以150°C/min的升温速率升温至1800°C,保温5min,随后随炉冷却至室温,得到碳化硅纳米线增强高取向石墨基复合材料。

[0032] 利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)对该实施例制备的碳化硅纳米线包覆片状石

墨粉体进行表征,其显微结构可参考图2。片状石墨表面包覆了一层直线度高,致密均匀的碳化硅纳米线。碳化硅纳米线的形成提高了烧结活性和促进了样品致密化。采用阿基米德排水法测得的密度达到 $3.05\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到96.5%,显气孔率为2.6%。通过放电等离子烧结,在压力的作用下,包覆碳化硅纳米线的片状石墨粉定向排列,碳化硅均匀分布于片层石墨间,形成三维网络状陶瓷骨架(图3)。弯曲强度测试结果表明,该复合材料垂直于石墨片层方向的强度达89.26MPa。同时,该复合材料的导热结果显示,在温度300K下,其沿片层方向的热导率达 $131\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直于片层方向为 $54\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有明显各向异性。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例工艺同实施例1,不同的只是一些工艺参数有改变:硅粉和石墨粉的摩尔比为1:1,放电等离子烧结温度为 1600°C 。

[0035] 对本实施例烧结试样进行与实施例1相同的性能测试,结果如下:密度达到 $2.76\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到90.25%,显气孔率为8.64%。显微结构与图2类似,形成三维网络状陶瓷骨架与图3类似;垂直于石墨片层方向的强度达59.57MPa。在温度300K下,其沿片层方向的热导率达 $95\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直于片层方向为 $39\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0036] 实施例3

[0037] 本实施例工艺同实施例1,不同的只是一些工艺参数有改变:硅粉和石墨粉的摩尔比为1:3,放电等离子烧结温度为 1850°C 。

[0038] 对本实施例烧结试样进行与实施例1相同的性能测试,结果如下:密度达到 $2.44\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到94.57%,显气孔率为2.69%。显微结构与图2类似,形成三维网络状陶瓷骨架与图3类似;垂直于石墨片层方向的强度达72.95MPa。在温度300K下,其沿片层方向的热导率达 $169\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直于片层方向为 $42\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0039] 实施例4

[0040] 本实施例工艺同实施例1,不同的只是一些工艺参数有改变:硅粉和石墨粉的摩尔比为1:2,放电等离子烧结温度为 1900°C 。

[0041] 对本实施例烧结试样进行与实施例1相同的性能测试,结果如下:密度达到 $2.81\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到98.59%,显气孔率为1.02%。显微结构与图2类似,形成三维网络状陶瓷骨架与图3类似;垂直于石墨片层方向的强度达86.26MPa。在温度300K下,其沿片层方向的热导率达 $195\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直于片层方向为 $52\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0042] 实施例5

[0043] 本实施例工艺同实施例1,不同的只是一些工艺参数有改变:硅粉和石墨粉的摩尔比为1:20,放电等离子烧结温度为 1900°C 。

[0044] 对本实施例烧结试样进行与实施例1相同的性能测试,结果如下:密度达到 $2.29\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度达到97.39%,显气孔率为1.68%。显微结构与图2类似,形成三维网络状陶瓷骨架与图3类似;垂直于石墨片层方向的强度达32.58MPa。在温度300K下,其沿片层方向的热导率达 $216\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,垂直于片层方向为 $36\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

[0045] 综上所述,由于碳化硅具有优异的机械性能,良好的耐腐蚀、耐高温、抗氧化性和导热性能,以及低的热膨胀系数。尤其是碳化硅纳米结构(晶须、纳米棒、纳米管等)具有一些独特的机械、电子和光学性能,以及优良的烧结活性。本发明选择将碳化硅纳米线与石墨相均匀复合,能够将碳化硅陶瓷及其纳米线的优势引入到石墨基体中,弥补石墨强度低、烧

结困难、垂直于片层石墨热膨胀系数高等缺点,使石墨基复合材料在热管理领域具有广阔的应用前景。

[0046] 因此,本发明选择以片状石墨作模板,在其表面生长一层均匀的碳化硅纳米线作为增强相,均匀分布在石墨片层间,形成碳化硅纳米线增强定向排列的石墨片层的各向异性结构。具体地,首先生成碳化硅纳米线包覆片状石墨粉体,然后通过放电等离子烧结制备均匀碳化硅骨架增强高取向石墨基复合材料。其中熔盐法制备碳化硅纳米线简单易操作的优点,放电等离子烧结是一种新型的方法,具有升温速度快、烧结周期短、致密化速率高等优点。本发明得到的碳化硅纳米线增强石墨基复合材料可广泛应用于电子、航空航天、国防等领域的热管理材料中,具有广阔的应用前景。

[0047] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

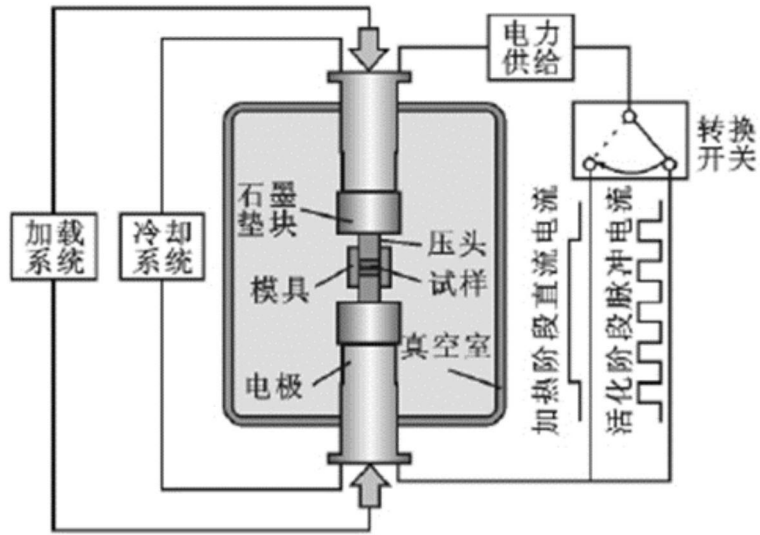
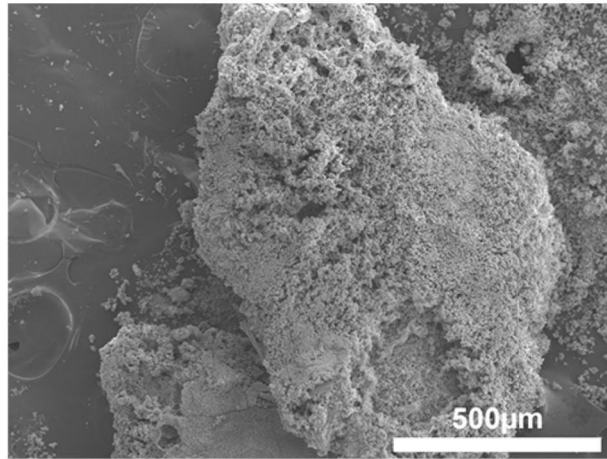
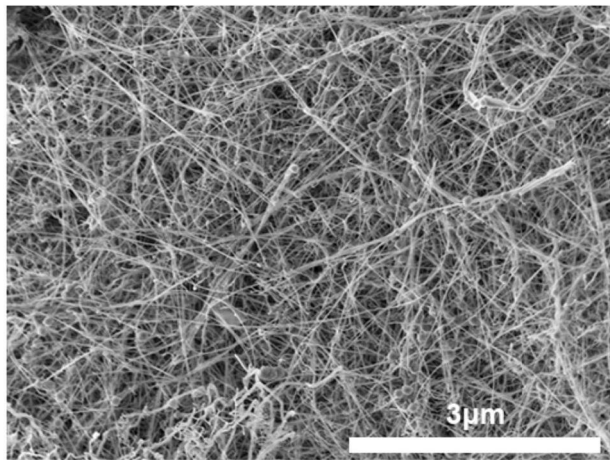


图1



(a)



(b)

图2

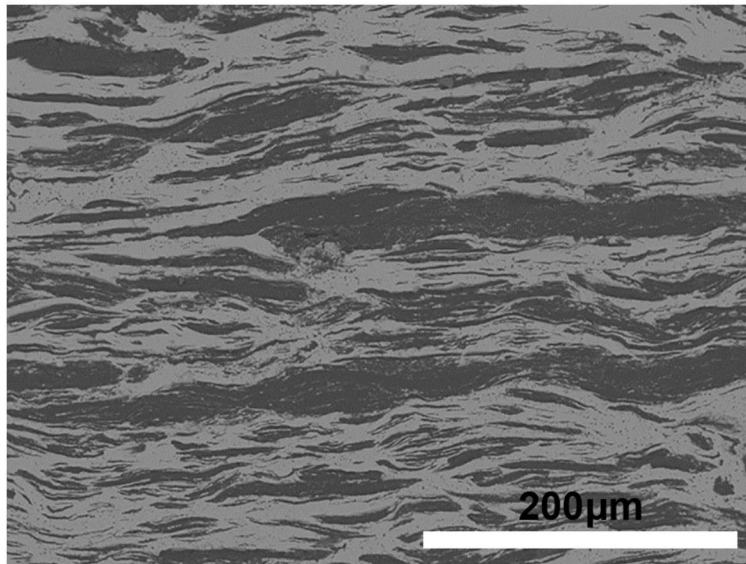


图3