



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110369690 A

(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201910764907.8

(22)申请日 2019.08.19

(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 张海鸿 于方丽 唐健江

马莹 王栓强 李天麒

(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 安彦彦

(51) Int. Cl.

B22D 19/00(2006.01)

B22D 18/02(2006.01)

B32B 15/04(2006.01)

C09K 5/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料及其制备方法

(57)摘要

一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料及其制备方法,将预处理的Ti箔和石墨膜交叉层叠放置于石墨模具后进行等离子活化烧结,得到石墨膜-钛层状块体复合材料,然后进行穿孔处理,使穿层方向形成贯穿直孔;随后采用挤压铸造工艺使熔融的铝液填充进石墨膜-钛层状块体复合材料的贯穿直孔中,得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。本发明有效提高石墨膜-钛层状块体复合材料的抗弯强度,使其具有优异的力学性能;同时由于金属钛骨架对石墨膜垂直膜平面方向热膨胀系数的有效约束,还能有效降低石墨膜-钛层状块体复合材料穿层方向的热膨胀系数,从而使该复合材料的强度及穿层方向的热膨胀系数满足新型热管理材料的性能需求。

1. 一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

第一步,将预处理的Ti箔和预处理后的石墨膜交叉层叠放置后进行等离子活化烧结,冷却后,得到石墨膜-钛层状块体复合材料;

第二步,对石墨膜-钛层状块体复合材料进行穿孔处理,使穿层方向形成贯穿直孔;

第三步,采用挤压铸造工艺使熔融的铝液填充进石墨膜-钛层状块体复合材料的贯穿直孔中,冷却后得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第一步中,Ti箔预处理的具体过程为:将Ti箔浸入到硝酸、氢氟酸与水的混合溶液中超声振荡后烘干,得到预处理的Ti箔。

3. 根据权利要求2所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,Ti箔的Ti含量不低于99.99%,厚度为10~30微米;混合溶液中氢氟酸、水、硝酸的体积比为1:2:5。

4. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第一步中,石墨膜预处理的具体过程为:将石墨膜放入酒精中超声振荡后烘干,得到预处理的石墨膜。

5. 根据权利要求4所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,石墨膜的度为40~100微米。

6. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第一步中,等离子活化烧结的工艺为:烧结温度为1350~1550℃,烧结压力为20~40MPa,保温时间为1~5min。

7. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第二步中,穿孔处理是采用钻头打孔或激光打孔的打孔方式。

8. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第二步中,贯穿直孔的形状为圆形,直径为0.05~0.5mm;穿孔率为10~30%;贯穿直孔的排布方式为正方形排布、长方形排布或面心排布。

9. 根据权利要求1所述的一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,其特征在于,第三步的具体过程如下:

(1) 将铝基质加热到熔点以上50~100℃,形成熔融的铝液;其中,铝基质为纯铝或铝合金,形状为粉状、箔片状、板状或块体;

(2) 将第二步得到的具有穿孔结构的石墨膜-钛层状块体复合材料放入模具中,并预热至100~300℃;

(3) 将熔融的铝液倒入模具中,然后施加50~100MPa的压力并保压30~60s,卸压冷却后,得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

10. 一种根据权利要求1所述方法制备得到的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

## 一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合材料及其制备技术领域,尤其涉及一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,电子元件、集成电路和大功率半导体等电子器/部件中的芯片集成度越来越高,尺寸越来越小,功率密度越来越大,这必将造成芯片发热量剧增。如果这些热量不能被及时散除,将会导致芯片工作温度不断升高。而温度过高不仅严重制约着芯片的工作效率和使用寿命,甚至会导致电子器件/部件失效。为有效解决芯片散热的问题,研究与芯片材料热膨胀系数相匹配、具有高热导率的新型热管理材料就显得尤为重要。

[0003] 从实际需求出发,新型热管理材料的应用特点是:(1)电子器/部件中芯片所在的平面方向有与之匹配的热膨胀系数,从而避免在升温和冷却过程中由于两者之间热膨胀系数相差过大而导致的热应力损坏。(2)垂直该平面方向具有尽可能高的热导率,从而可将芯片产生的热量及时传递给热沉而散除,保证芯片在理想的温度条件下稳定工作。(3)良好的力学性能,为保证散热材料在安装、移动及工作运行中不会轻易变形损坏,通常要求其有较高的抗弯强度。(4)轻质化,对于军事、航空航天等特殊领域需要减轻器件重量以降低成本,这要求热管理材料有尽可能低的密度。

[0004] 高结晶度石墨膜具有轻质、取向度高、平面尺寸大、面内方向热导率高、成本低、可加工性好等优点,是一种新型的二维热管理材料,然而,该石墨膜也存在一些不足:(1)该石墨膜虽有一定柔性,但易断、易碎;(2)目前各种石墨膜的厚度有限,一般在几十至几百微米左右;(3)石墨膜在垂直膜平面方向有非常高的热膨胀系数,无法与芯片材料的热膨胀系数相匹配。这些不足使石墨膜在热管理领域中的应用受到限制。为了扩大其应用范围,研究者通常将其与金属材料复合化来制备石墨膜层状块体复合材料。

[0005] 高热导率是新型热管理材料所追求的首要目标。在石墨膜层状块体复合材料中,由于石墨膜面内方向的热导率远高于金属材料,为了获得沿层方向高的热导率,就需要该复合材料中的石墨膜有尽可能高的体积分数。然而石墨膜自身的强度非常低,且厚度方向的热膨胀系数非常大,因此高体积分数的石墨膜不仅会导致该复合材料有非常差的力学性能,而且会使该复合材料穿层方向(厚度方向)有较高的热膨胀系数,从而不能满足新型热管理材料“与芯片相匹配的热膨胀系数及高强度”的性能要求。因此,如何改善高石墨含量的石墨膜层状块体复合材料的强度与热膨胀性能是研究者需要解决的问题。同时,很多热管理领域不仅需要材料沿层方向具有高导热性能,而且穿层方向也应具有较高的热导率。由于石墨膜厚度方向的热导率和金属材料的热导率都较低,从而使该复合材料穿层方向的导热性能非常低。因此,如何改善高石墨含量的石墨膜层状块体复合材料穿层方向的导热性能是另一个亟待解决的问题。

## 发明内容

[0006] 本发明为解决目前高石墨含量的石墨膜层状块体复合材料力学性能差、穿层方向热膨胀系数高以及穿层方向热导率低的问题,目的是提供了一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料及其制备方法。

[0007] 为达到以上目的,本发明是采取如下技术方案予以实现的:

[0008] 一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,包括下述步骤:

[0009] 第一步,将预处理的Ti箔和预处理后的石墨膜交叉层叠放置后进行等离子活化烧结,冷却后,得到石墨膜-钛层状块体复合材料;

[0010] 第二步,对石墨膜-钛层状块体复合材料进行穿孔处理,使穿层方向形成贯穿直孔;

[0011] 第三步,采用挤压铸造工艺使熔融的铝液填充进石墨膜-钛层状块体复合材料的贯穿直孔中,冷却后得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

[0012] 本发明进一步的改进在于,第一步中,Ti箔预处理的具体过程为:将Ti箔浸入到硝酸、氢氟酸与水的混合溶液中超声振荡后烘干,得到预处理的Ti箔。

[0013] 本发明进一步的改进在于,Ti箔的Ti含量不低于99.99%,厚度为10~30微米;混合溶液中氢氟酸、水、硝酸的体积比为1:2:5。

[0014] 本发明进一步的改进在于,第一步中,石墨膜预处理的具体过程为:将石墨膜放入酒精中超声振荡后烘干,得到预处理的石墨膜。

[0015] 本发明进一步的改进在于,石墨膜的度为40~100微米。

[0016] 本发明进一步的改进在于,第一步中,等离子活化烧结的工艺为:烧结温度为1350~1550℃,烧结压力为20~40MPa,保温时间为1~5min。

[0017] 本发明进一步的改进在于,第二步中,穿孔处理是采用钻头打孔或激光打孔的打孔方式。

[0018] 本发明进一步的改进在于,第二步中,贯穿直孔的形状为圆形,直径为0.05~0.5mm;穿孔率为10~30%;贯穿直孔的排布方式为正方形排布、长方形排布或面心排布。

[0019] 本发明进一步的改进在于,第三步的具体过程如下:

[0020] (1) 将铝基质加热到熔点以上50~100℃,形成熔融的铝液;其中,铝基质为纯铝或铝合金,形状为粉状、箔片状、板状或块体;

[0021] (2) 将第二步得到的具有穿孔结构的石墨膜-钛层状块体复合材料放入模具中,并预热至100~300℃;

[0022] (3) 将熔融的铝液倒入模具中,然后施加50~100MPa的压力并保压30~60s,卸压冷却后,得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

[0023] 一种根据上述方法制备得到的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。

[0024] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果:

[0025] 1. 本发明通过穿孔处理及后续的挤压铸造工艺使铝填充进石墨膜-钛层状块体复合材料穿层方向的贯穿直孔中。一方面,由于铝基质的热导率远高于石墨膜-钛层状块体复合材料穿层方向的热导率,因此贯穿直孔中的铝沿穿层方向形成高导热垂直通道,从而使该复合材料穿层方向的导热性能得到改善;另一方面,贯穿直孔中填满的铝与金属钛结合后,形成类似“铆钉”的结构,这可将穿层方向上的各层钛紧密连接在一起,从而在该复合材

料中形成三维连通的金属钛骨架。这不仅能有效提高石墨膜-钛层状块体复合材料的抗弯强度,使其具有优异的力学性能;而且由于金属钛骨架对石墨膜垂直膜平面方向热膨胀系数的有效约束,还能有效降低石墨膜-钛层状块体复合材料穿层方向的热膨胀系数,从而使该复合材料的强度及穿层方向的热膨胀系数满足新型热管理材料的性能需求。

[0026] 2. 本发明首先制备石墨膜-钛层状块体复合材料,然后对其进行穿孔处理。一方面,由于石墨膜和金属钛都易加工,因此能够对石墨膜-钛层状块体复合材料进行穿孔处理。另一方面,通过控制穿孔工艺参数,可使穿孔尺寸(即圆孔直径)、穿孔率和穿孔的排布方式等在较宽范围内变化,从而可对Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的热物理性能与力学性能进行设计与调控,满足不同热管理领域的应用需求。

[0027] 3. 本发明制备出的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料,由于铝、钛、石墨膜都具有较低的密度,因此将三者复合后的材料也具有较低的密度,从而能满足新型热管理材料的轻质化要求。

## 附图说明

[0028] 图1为本发明实施例Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法的实现流程图示意图。

## 具体实施方式

[0029] 以下通过附图及具体的实施例对本发明的技术方案作进一步详细说明,以下实施例不构成对本发明的限定。

[0030] 参见图1,一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 第一步,将石墨膜放入酒精中超声振荡1h,取出后用去离子水冲洗干净,然后放入烘箱中,在100℃下烘干2h,得到预处理的石墨膜;

[0032] 其中,所述石墨膜为人工合成的高结晶度石墨膜,其厚度为40~100微米。

[0033] 第二步,将Ti箔浸入到硝酸、氢氟酸与水的混合溶液中超声振荡2min,取出后用酒精冲洗干净,然后放入真空烘箱中,在120℃下烘干1h,得到预处理的Ti箔;

[0034] 其中,所述Ti箔的Ti含量不低于99.99%,其厚度为10~30微米。所述混合溶液中氢氟酸、水、硝酸的体积比为1:2:5。

[0035] 第三步,将预处理后的Ti箔和预处理后的石墨膜交叉层叠放置于石墨模具中;

[0036] 第四步,将石墨模具放入等离子活化烧结炉的炉腔中,抽真空后进行等离子活化烧结,随炉冷却后得到石墨膜-钛层状块体复合材料;

[0037] 其中,所述等离子活化烧结的工艺条件为:烧结温度为1350~1550℃,烧结压力为20~40MPa,保温时间为1~5min。

[0038] 第五步,对石墨膜-钛层状块体复合材料进行穿孔处理,使其穿层方向形成贯穿直孔,得到具有穿孔结构的石墨膜-钛层状块体复合材料;

[0039] 其中,所述贯穿直孔是通过钻头打孔或激光打孔的方式得到;所述贯穿直孔的形状为圆形,直径为0.05~0.5mm,穿孔率为10~30%;所述贯穿直孔的排布方式为正方形排布、长方形排布或面心排布。

- [0040] 第六步,将铝基质加热到熔点以上50~100℃,形成熔融的铝液;
- [0041] 其中,所述铝基质为纯铝或铝合金,其形状为粉状、箔片状、板状或块体等。
- [0042] 第七步,将具有穿孔结构的石墨膜-钛层状块体复合材料放入模具中,并预热至100~300℃;
- [0043] 第八步,将熔融的铝液倒入模具中,然后施加50~100MPa的压力并保压30~60s,卸压冷却后,得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。
- [0044] 下面为具体实施例。
- [0045] 实施例1
- [0046] 一种Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的制备方法,如图1所示,包括以下步骤:
- [0047] 第一步,将人工合成的高结晶度100μm厚的石墨膜放入酒精中超声振荡1h,取出后用去离子水冲洗干净,然后放入烘箱中,在100℃下烘干2h,得到预处理的石墨膜;
- [0048] 第二步,将Ti含量不低于99.99%、厚度为20μm的Ti箔浸入到氢氟酸、水、硝酸体积比为1:2:5的混合溶液中超声振荡2min,取出后用酒精冲洗干净,然后放入真空烘箱中,在120℃下烘干1h,得到预处理的Ti箔;
- [0049] 第三步,将预处理后的Ti箔和预处理后的石墨膜交叉层叠放置于石墨模具中;
- [0050] 第四步,将石墨模具放入等离子活化烧结炉的炉腔中,抽真空后,进行等离子活化烧结,随炉冷却后得到石墨膜-钛层状块体复合材料;其中,等离子活化烧结的条件为:烧结温度为1350℃,烧结压力为40MPa,保温时间为1min。
- [0051] 第五步,通过钻头打孔或激光打孔的方式对第四步得到的石墨膜-钛层状块体复合材料进行穿孔处理,使其穿层方向形成贯穿直孔;其中,穿孔处理的具体参数为:穿孔直径为0.5mm,穿孔率为30%,穿孔排布方式为正方形。
- [0052] 第六步,将纯铝或铝合金基质加热到熔点以上50℃的温度;
- [0053] 第七步,将具有穿孔结构的石墨膜-钛层状块体复合材料放入模具中,并预热至100℃;
- [0054] 第八步,将熔化的铝液倒入模具中,然后在100MPa压力下,保压30s,进行挤压铸造,卸压冷却后,得到Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料。
- [0055] 实施例2、实施例3均采用实施例1的制备方法,制备的条件,详见表1和表2。
- [0056] 对比例1
- [0057] 第一步,将人工合成的高结晶度40μm厚的石墨膜放入酒精中超声振荡1h,取出后用去离子水冲洗干净,然后放入烘箱中,在100℃下烘干2h,得到预处理的石墨膜;
- [0058] 第二步,将Ti含量不低于99.99%、厚度为10μm的Ti箔浸入到氢氟酸、水、硝酸体积比为1:2:5的混合溶液中超声振荡2min,取出后用酒精冲洗干净,然后放入真空烘箱中,在120℃下烘干1h,得到预处理的Ti箔;
- [0059] 第三步,将预处理后的Ti箔和预处理后的石墨膜交叉层叠放置于石墨模具中;
- [0060] 第四步,将石墨模具放入等离子活化烧结炉的炉腔中,抽真空后,进行等离子活化烧结,随炉冷却后得到石墨膜-钛层状块体复合材料;其中,等离子活化烧结的条件为:烧结温度为1550℃,烧结压力为20MPa,保温时间为5min。
- [0061] 表3为上述各实施例与对比例1得到的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的

性能测试结果,从表3中可以看出,本发明制备出的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料有较低的密度,满足热管理材料轻质化的要求。另外,相比于石墨膜-Ti层状块体复合材料(对比例1),经穿孔处理及挤压铸造渗铝得到的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料(实施例1-3),其穿层方向的热导率、弯曲强度等性能均得到明显提高;同时由于Ti骨架对石墨膜的约束作用,其穿层方向的热膨胀系数得到有效抑制。

[0062] 表1制备石墨膜-钛层状块体复合材料时的原料及等离子活化烧结工艺参数

[0063]

实施例	石墨膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	钛箔厚度 ( $\mu\text{m}$ )	烧结温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧结压力 (MPa)	保温时间 (min)	样品号
实施例 1	100	20	1350	40	1	A
实施例 2	70	30	1450	30	3	B
实施例 3	40	10	1550	20	5	C
对比例 1	40	10	1550	20	5	D

[0064] 表2穿孔参数及挤压铸造工艺参数

[0065]

实施例	样品号	穿孔直径(mm)	穿孔率(%)	穿孔排布方式	铝基质加热温度( $^{\circ}\text{C}$ )	模具预热温度( $^{\circ}\text{C}$ )	压力(MPa)	保压时间(s)
实施例 1	A	0.5	30	正方形	熔点以上 50	100	100	30
实施例 2	B	0.2	20	长方形	熔点以上 75	200	75	45
实施例 3	C	0.05	10	面心	熔点以上 100	300	50	60
对比例 1	D	—	—	—	—	—	—	—

[0066] 表3 Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的性能

[0067]

实施例	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	沿层方向热导率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	穿层方向热导率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ )	穿层方向热膨胀系数 ( $10^{-6}/\text{K}$ )	弯曲强度 (MPa)
实施例 1	2.57	470	52	6.7	32
实施例 2	2.84	520	43	7.2	28
实施例 3	2.65	812	34	7.1	23
对比例 1	2.66	870	13	8.9	16

[0068] 从表3可以看出,本发明制备的Al与Ti混杂增强的石墨膜块体复合材料的密度为 $2.57\sim 2.84\text{g}/\text{cm}^3$ ,沿层方向热导率为 $470\sim 812\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,穿层方向热导率为 $34\sim 52\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,穿层方向热膨胀系数为 $6.7\sim 7.210^{-6}/\text{K}$ ,弯曲强度为 $23\sim 32\text{MPa}$ 。

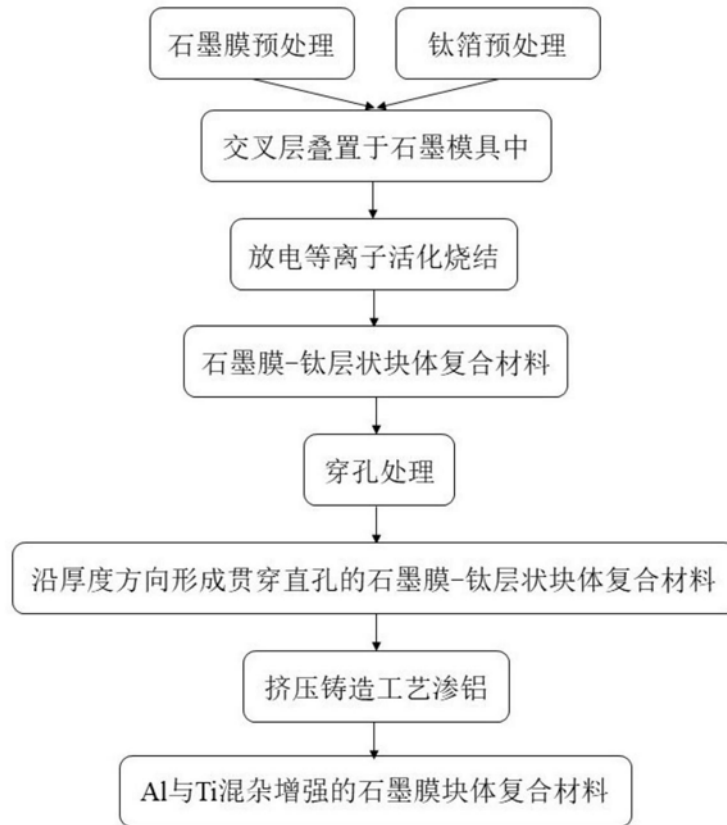


图1