



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110421918 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910721889.5 *B32B 37/06*(2006.01)

(22)申请日 2019.08.06 *B32B 37/10*(2006.01)

(71)申请人 西安航空学院 *B32B 38/00*(2006.01)

地址 710077 陕西省西安市西二环259号 *B32B 38/16*(2006.01)

(72)发明人 张阔 于方丽 张海鸿 唐健江
王栓强

(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.

B32B 9/00(2006.01)

B32B 9/04(2006.01)

B32B 15/04(2006.01)

B32B 33/00(2006.01)

B32B 37/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种热管理用石墨膜-Ti层状块体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石墨膜-Ti层状块体复合材料及其制备方法,该复合材料按体积百分数计,由12.5~80.6%的Ti金属相和19.4~87.5%的石墨相组成块体,其中石墨膜和金属Ti在复合材料中逐层交替分布,呈现完美取向排列,且界面结合良好;其制备方法由石墨膜表面预处理、Ti箔表面预处理、石墨膜和Ti箔的裁剪、逐层堆叠及预压成型、热压烧结五个步骤完成。采用本发明方法制备的石墨膜-Ti层状块体复合材料,不仅平行层状方向具有高的热导率,而且垂直层状方向能获得与需散热的电子元/器件相匹配的热膨胀系数,同时具有较高的强度及轻质化等优点,是一种非常有潜在应用前景的新型热管理材料。

1. 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其特征在于,包括逐层交替分布的石墨膜与Ti层,其中,Ti层的体积百分数为12.5~80.6%,石墨膜的体积百分数为19.4~87.5%。

2. 根据权利要求1所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其特征在于,石墨膜的厚度为12~70微米。

3. 根据权利要求1所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其特征在于,石墨膜的热导率为 $900\sim 1900\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其特征在于,Ti为箔状,其厚度为10~50微米。

5. 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,其特征在于,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜裁剪成直径相同的圆片,得到Ti箔圆片和石墨膜圆片;将Ti箔圆片和石墨膜圆片以逐层交替分布的形式放置,然后在模具中预压成型;随后进行热压烧结,得到石墨膜-Ti层状块体复合材料;其中,Ti层的体积百分数为12.5~80.6%,石墨膜的体积百分数为19.4~87.5%。

6. 根据权利要求5所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,其特征在于,将石墨膜进行预处理的具体过程为:将石墨膜放入丙酮中超声振荡,以除去其表面的有机污染物,冲洗,烘干,得到预处理的石墨膜。

7. 根据权利要求5所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,其特征在于,石墨膜的厚度为12~70微米,热导率为 $900\sim 1900\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

8. 根据权利要求5所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,其特征在于,将Ti箔进行预处理的具体过程为:将Ti箔浸入到硝酸溶液中并超声振荡,除去Ti箔表面的氧化层,冲洗,烘干,得到预处理的Ti箔;其中,硝酸溶液的体积浓度为25~40%。

9. 根据权利要求5所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状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10~50微米;热压烧结是在石墨模具中进行的,石墨模具内表面涂覆有BN涂层。

10. 根据权利要求5所述的一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,其特征在于,热压烧结的条件为:烧结温度为 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$,烧结压力为 $20\sim 40\text{MPa}$,保温时间为 $2\sim 6\text{h}$ 。

一种热管理用石墨膜-Ti层状块体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制备,特别涉及一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子工业中的电子元/器件不断向高集成化、小型化及轻量化方向迈进,这势必造成其发热量剧增。因此,对解决电子元/器件散热问题的新型热管理材料的性能提出了更高的要求,即:(1) 优异的热物理性能。即在需散热的电子元/器件(Si、GaAs等)所在平面方向具有尽可能高的热导率,而在垂直该平面方向具有与之相匹配的热膨胀系数($CTE = (4\sim 9) \times 10^{-6}/K$);(2) 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,通常要求其抗弯强度高于30MPa;(3) 轻质化。

[0003] 高结晶度石墨膜具有轻质(密度 $\sim 2.26g \cdot cm^{-3}$)、取向度高、厚度可控、平面尺寸大、沿层方向热导率高($\sim 1900W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)、成本低、可加工性好等优点,其作为一种新型的二维热管理材料,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,尽管高结晶度石墨膜能满足热管理材料“轻质、高热导率”的性能特点,但由于其强度非常低且垂直膜平面方向的热膨胀系数非常高,因此使其在热管理领域的应用受到限制。为了进一步扩大其应用,研究者通常将其与高导热金属(如Al、Cu等)复合化来制备块体复合材料。

[0004] 相比于高导热金属(如Al、Cu等),金属Ti具有高比强度(其比强度位于金属之首)、较低的密度($\sim 4.51g \cdot cm^{-3}$)、低热膨胀系数等优异性能。例如,Al和Cu的热膨胀系数分别为 $23.0 \times 10^{-6}/K$ 和 $17.5 \times 10^{-6}/K$,而Ti的热膨胀系数仅为 $8.2 \times 10^{-6}/K$ 。因此,相比于石墨膜-高导热金属(如Al、Cu等)层状块体复合材料,在相同的石墨膜体积分数下,将石墨膜与Ti金属通过适当工艺制备出的石墨膜-Ti层状块体复合材料不仅能获得更高的比强度,而且能更有效对垂直层状方向的热膨胀系数进行调控。也就是说,在相同的强度和热膨胀系数情况下,石墨膜-Ti层状块体复合材料比石墨膜-高导热金属(如Al、Cu等)层状块体复合材料有更低的金属含量,也即更高的石墨膜体积分数。考虑到高结晶度石墨膜沿层方向的热导率($\sim 1900W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)远远高于金属($\leq 400W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$),因此高的石墨膜体积分数将非常有利于石墨膜-金属层状块体复合材料导热性能的明显改善。在石墨膜-金属层状块体复合材料强度和热膨胀系数相同的情况下,虽然Ti的热导率($\sim 15W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)低于高导热金属的热导率(Al和Cu的热导率分别为 $\sim 217W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 和 $\sim 400W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$),但由于石墨膜-Ti层状块体复合材料比石墨膜-高导热金属有更高的石墨膜体积分数,这将导致石墨膜-Ti层状块体复合材料可能获得比石墨膜-高导热金属更高的导热性能,从而使其有望满足热管理材料“轻质、高强、与电子元/器件匹配的热膨胀系数、高热导率”的性能需求。因此石墨膜-Ti层状块体复合材料是一种非常有潜在应用前景的新型热管理材料。然而截至目前,国内外很少有关于热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的公开报道。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,该材料垂直层状方向与电子元/器件热膨胀系数相匹配、平行层状方向具有高热导率。

[0006] 为达到以上目的,本发明是采取如下技术方案予以实现的:

[0007] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,包括逐层交替分布的石墨膜与Ti层,其中,Ti层的体积百分数为12.5~80.6%,石墨膜的体积百分数为19.4~87.5%。

[0008] 本发明进一步的改进在于,石墨膜的厚度为12~70微米。

[0009] 本发明进一步的改进在于,石墨膜的热导率为 $900\sim 1900\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0010] 本发明进一步的改进在于,Ti层的厚度为10~50微米。

[0011] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜裁剪成直径相同的圆片,得到Ti箔圆片和石墨膜圆片;将Ti箔圆片和石墨膜圆片以逐层交替分布的形式放置,然后在模具中预压成型;随后进行热压烧结,得到石墨膜-Ti层状块体复合材料;其中,Ti层的体积百分数为12.5~80.6%,石墨膜的体积百分数为19.4~87.5%。

[0012] 本发明进一步的改进在于,将石墨膜进行预处理的具体过程为:将石墨膜放入丙酮中超声振荡,以除去其表面的有机污染物,冲洗,烘干,得到预处理的石墨膜。

[0013] 本发明进一步的改进在于,石墨膜的厚度为12~70微米,热导率为 $900\sim 1900\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0014] 本发明进一步的改进在于,将Ti箔进行预处理的具体过程为:将Ti箔浸入到硝酸溶液中并超声振荡,除去Ti箔表面的氧化层,冲洗,烘干,得到预处理的Ti箔;其中,硝酸溶液的体积浓度为25~40%。

[0015] 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10~50微米;热压烧结是在石墨模具中进行的,石墨模具内表面涂覆有BN涂层。

[0016] 本发明进一步的改进在于,热压烧结的条件为:烧结温度为 $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$,烧结压力为20~40MPa,保温时间为2~6h。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果:

[0018] 1. 本发明制备出的石墨膜-Ti层状块体复合材料,相比于石墨膜-高导热金属(如Al、Cu等)层状块体复合材料,在相同的强度及热膨胀系数情况下,能够在垂直电子元/器件所在平面方向获得更高的导热性能,从而能将电子元/器件产生的热量高效散除,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。

[0019] 2. 本发明无需对石墨膜或Ti进行表面改性处理,可直接通过Ti与石墨膜之间发生化学反应形成TiC界面层的方式,将石墨膜与金属Ti紧密结合在一起,从而使制备出的石墨膜-Ti层状块体复合材料界面结合强度优异,且致密度高。

[0020] 3. 本发明通过表面预处理-裁剪-叠层-热压烧结工艺制备石墨膜-Ti层状块体复合材料,不仅制备工艺简单、成本低,易于实现产业化生产,而且制备出的复合材料具有热物理性能可控、强度高、轻质化等优点,非常符合新型热管理材料的实际应用特点。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例1的原料截面形貌照片。其中:(a)为厚度为12微米石墨膜的截

面扫描照片；(b)为厚度为50微米Ti箔的截面扫描照片。

[0022] 图2是本发明实施例1的复合材料截面扫描照片。

具体实施方式

[0023] 以下通过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。

[0024] 本发明提供一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,包括逐层交替分布的石墨膜与Ti层,其中,Ti层的体积百分数为12.5~80.6%,石墨膜的体积百分数为19.4~87.5%。

[0025] 上述热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料的制备方法包括以下步骤:

[0026] 第一步,将石墨膜放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

[0027] 其中,所述石墨膜为人工合成的高结晶度石墨膜,其厚度为12~70微米,热导率为 $900\sim 1900\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0028] 第二步,将Ti箔浸入到硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。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;

[0029] 其中,所述Ti箔为Ti含量不低于99.99%的高纯Ti箔,其厚度为10~50微米。所述硝酸溶液的体积浓度为25~40%。

[0030] 第三步,将预处理后的Ti箔和石墨膜裁剪成直径相同的圆片;

[0031] 其中,所述Ti箔和石墨膜采用极片取样器裁剪成圆片。

[0032] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替的形式堆叠后装入石墨模具内,并在一定的压力条件下预压成型;

[0033] 其中,所述石墨模具内表面涂覆有BN涂层。所述预压成型的压力为10~30MPa。

[0034] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温度为1400~1600℃、烧结压力为20~40MPa、保温时间为2~6h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得石墨膜-Ti层状块体复合材料。

[0035] 实施例1

[0036] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其中Ti金属相体积百分数为80.6%,制备方法包括如下步骤:

[0037] 第一步,将厚度为12微米的石墨膜(参见图1中(a))放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

[0038] 第二步,将厚度为50微米的Ti箔(参见图1中(b))浸入到体积浓度为40%的硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。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;

[0039] 第三步,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜用极片取样器裁剪成直径相同的圆片;

[0040] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔

圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替装入石墨模具内,并在10MPa的压力条件下预压成型;

[0041] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温度为1600℃、烧结压力为40MPa、保温时间为6h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得金属相体积百分数为80.6%的石墨膜-Ti层状块体复合材料。

[0042] 该复合材料的截面扫描照片如图2所示。从图2可以看出,石墨膜和金属Ti在复合材料中逐层交替分布,呈现完美取向排列,且界面结合良好。另外,性能测试结果表明:该复合材料的密度为 $4.05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,致密度为98%,其沿层方向的热导率为 $330\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0043] 实施例2

[0044] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其中Ti金属相体积百分数为44.4%,制备方法包括如下步骤:

[0045] 第一步,将厚度为25微米的石墨膜放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

[0046] 第二步,将厚度为20微米的Ti箔浸入到体积浓度为30%的硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。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;

[0047] 第三步,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜用极片取样器裁剪成直径相同的圆片;

[0048] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替装入石墨模具内,并在20MPa的压力条件下预压成型;

[0049] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温度为1500℃、烧结压力为30MPa、保温时间为4h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得金属相体积百分数为44.4%的石墨膜-Ti层状块体复合材料。

[0050] 性能测试结果表明:该复合材料的密度为 $3.15\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,致密度为97%,其沿层方向的热导率为 $670\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0051] 实施例3

[0052] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其中Ti金属相体积百分数为12.5%,制备方法包括如下步骤:

[0053] 第一步,将厚度为70微米的石墨膜放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

[0054] 第二步,将厚度为10微米的Ti箔浸入到体积浓度为25%的硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。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;

[0055] 第三步,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜用极片取样器裁剪成直径相同的圆片;

[0056] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔

圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替装入石墨模具内,并在30MPa的压力条件下预压成型;

[0057] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温度为1400℃、烧结压力为20MPa、保温时间为2h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得金属相体积百分数为12.5%的石墨膜-Ti层状块体复合材料。

[0058] 性能测试结果表明:该复合材料的密度为 $2.79\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,致密度为96%,其沿层方向的热导率为 $710\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

[0059] 实施例4

[0060] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其中Ti金属相体积百分数为30%,制备方法包括如下步骤:

[0061] 第一步,将厚度为70微米的石墨膜放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

[0062] 第二步,将厚度为30微米的Ti箔浸入到体积浓度为35%的硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。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;

[0063] 第三步,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜用极片取样器裁剪成直径相同的圆片;

[0064] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替装入石墨模具内,并在15MPa的压力条件下预压成型;

[0065] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温度为1450℃、烧结压力为35MPa、保温时间为4h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得金属相体积百分数为30%的石墨膜-Ti层状块体复合材料。

[0066] 实施例5

[0067] 一种热管理用石墨膜-Ti层状块体复合材料,其中Ti金属相体积百分数为61.5%,制备方法包括如下步骤:

[0068] 第一步,将厚度为25微米的石墨膜放入丙酮中超声振荡3h,以除去其表面的有机污染物。取出后用去离子水冲洗干净,然后放入电热鼓风干燥箱中烘干,得到预处理的石墨膜;

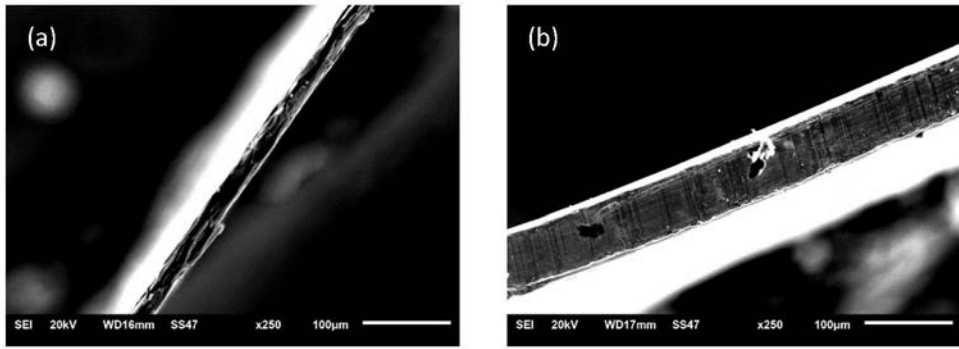
[0069] 第二步,将厚度为40微米的Ti箔浸入到体积浓度为30%的硝酸溶液中并超声振荡1h,除去Ti箔表面的氧化层。取出后用酒精冲洗干净,然后放入真空烘箱中,在120℃下烘干1h,得到预处理的Ti箔;

[0070] 第三步,将预处理的Ti箔和预处理的石墨膜用极片取样器裁剪成直径相同的圆片;

[0071] 第四步,将裁剪好的Ti箔圆片和石墨膜圆片按照“Ti箔圆片—石墨膜圆片—Ti箔圆片—石墨膜圆片……”的顺序逐层交替装入石墨模具内,并在20MPa的压力条件下预压成型;

[0072] 第五步,将石墨模具放入真空热压炉中,首先抽真空至0.01Pa以下,然后在烧结温

度为1550℃、烧结压力为25MPa、保温时间为3h的条件下进行烧结,随炉冷却后获得金属相体积百分数为61.5%的石墨膜-Ti层状块体复合材料。



(a)

(b)

图1

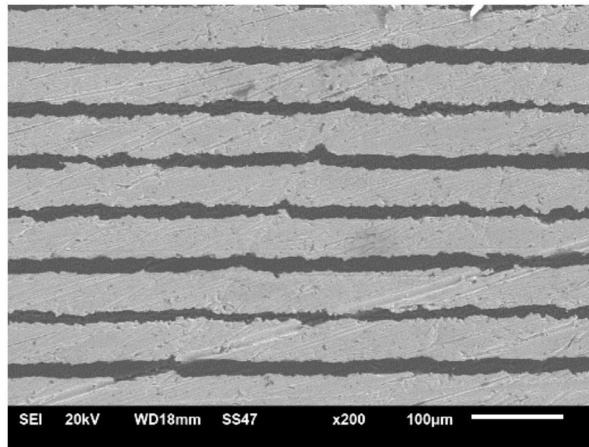


图2