



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104647830 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 27

(21) 申请号 201510052133. 8

(22) 申请日 2015. 01. 30

(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 欧阳求保 黄宇 欧阳杰武 张荻

(74) 专利代理机构 上海汉声知识产权代理有限公司

公司 31236

代理人 徐红银 郭国中

(51) Int. Cl.

B32B 15/04(2006. 01)

B32B 9/00(2006. 01)

B32B 37/10(2006. 01)

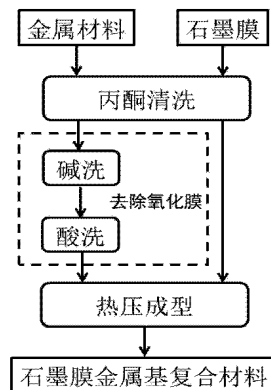
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54) 发明名称

一种高导热石墨膜金属块体复合材料及其制备方法

## (57) 摘要

本发明提供了一种高导热石墨膜金属块体复合材料及其制备方法,所述复合材料是由石墨膜与金属材料基体组成的石墨膜金属块体复合材料。复合材料制备方法为简单的热压成型,对设备要求低,操作简单,得到的复合材料的热导率可达940W/mK,集金属材料和石墨材料的优点于一身,是很有前景的新型热管理材料。



1. 一种高导热石墨膜金属块体复合材料,其特征在于,所述复合材料是由石墨膜与金属材料基体组成的石墨膜金属块体复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的高导热石墨膜金属块体复合材料,其特征在于,所述的石墨膜为人工合成石墨膜,其厚度为 17-150  $\mu\text{m}$ ,面内热导率为 350-1900W/mK。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高导热石墨膜金属块体复合材料,其特征在于,所述复合材料中石墨膜的体积分数为 17.4-70%。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的高导热石墨膜金属块体复合材料,其特征在于,所述金属材料是铝及其合金,其形态是箔、板或粉。

5. 一种权利要求 1-4 任一项所述高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述方法包含下述步骤:

(1) 将石墨膜用丙酮清洗数次以去除石墨膜表面的油污或脏污,然后将其干燥待用;

(2) 将基体金属材料先用氢氧化钠和碳酸钠混合液碱洗以去除基体金属材料表面的氧化膜,然后硝酸酸洗以去除碱洗残留产物,最后用酒精将残留酸冲洗干净后干燥待用;

(3) 将上述石墨膜和基体金属材料充填到模具中,在  $2 \times 10^{-2}\text{Pa}$  以上的真空环境下热压制成复合材料。

6. 根据权利要求 5 所述的一种高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述氢氧化钠和碳酸钠混合液:氢氧化钠和碳酸钠的浓度均为 10-40g/L。

7. 根据权利要求 5 所述的一种高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述硝酸的体积分数为 20-40%。

8. 根据权利要求 5-7 任一项所述的一种高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述热压的温度为 500-670 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 5-7 任一项所述的一种高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述热压的压力为 0-100MPa。

10. 根据权利要求 5-7 任一项所述的一种高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法,其特征在于,所述热压的保压时间为 0.5-3 小时。

## 一种高导热石墨膜金属块体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,特别涉及一种高导热石墨膜金属块体复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着电子工业技术的不断发展,电子元器件的设计与生产不断向小型化、集成化、轻量化、高效化的方向发展,导致其工作过程热密度不断增大,这就对所使用的热管理材料的导热性提出了更高的要求。

[0003] 现有的热管理材料主要有:W/Cu 合金、Mo/Cu 合金、SiC/Al 复合材料、金刚石 /Al 复合材料和石墨片 /Al 复合材料等。W/Cu、Mo/Cu 和 SiC/Al 复合材料虽然具有良好的导热和热膨胀性能,但其密度高且导热性能已经不能满足高速发展的电子工业的要求。金刚石 /Al 复合材料的热导率能达到 500-600W/mK,但此时金刚石的体积分数一般达到 60%左右,由于金刚石硬度高价格贵,这使得该种材料难以加工且成本高。石墨片 /Al 复合材料加工性能较好,且当体积分数达到 80-90%时,面内热导率能达到 600-783W/mK。但是,由于体积分数过高,使得材料制备变得十分困难且材料的力学性能较低。因此,热管理用金属基复合材料急需更合适的增强体材料。而人工合成石墨膜面内热导率可高达 1200-1900W/mK,并且已经实现商业化并成功应用于手机和电脑的散热。毫无疑问,若将该种高导热石墨膜与金属材料制成复合材料,这将是一种很有前途的高导热热管理材料。

[0004] 对现有技术文献检索发现,鲜有专利或者论文有关于石墨膜金属块体复合材料的报道。申请号为 201410114471.5 的专利“一种高导热石墨膜-铜复合材料的制备方法”制备出人工石墨膜并在其上利用化学镀和电镀镀上一层 10  $\mu\text{m}$  的铜,其制备的仍然是膜状材料并不是能够广泛用于热管理的块体复合材料,并且该专利没有给出材料面内的热导率。申请号为 201410260880.6 的专利“一种石墨膜 / 金属复合散热片及其制备方法”公开了一种由高导热石墨膜、导热胶黏层以及金属层组成的复合散热膜,但该种材料厚度仍然是微米级,而且由于由丙烯酸乙酯等合成的导热胶黏层耐热温度低,导致其应用范围较窄。

### 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高导热石墨膜金属块体复合材料及其制备方法,首次将高导热石墨膜用于制备块体金属基复合材料,制备得到的复合材料面内热导率高达 940W/mK,且热导率可以通过调节体积分数来变化,集金属材料 and 石墨材料的优点于一身,是一种很有前景的新型热管理材料,该种复合材料制备工艺简单,对设备要求低,热导率高,适用温度范围广。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0007] 根据本发明的一个方面,提供一种高导热石墨膜金属块体复合材料,所述复合材料由石墨膜与金属材料基体组成的石墨膜金属块体复合材料。

[0008] 优选地,所述的石墨膜为人工合成石墨膜,其厚度为 17-150  $\mu\text{m}$ ,面内热导率为

350-1900W/mK。

[0009] 优选地,所述金属材料是铝及其合金,其形态是箔、板或粉。

[0010] 优选地,所述块体复合材料中,石墨膜的体积分数为 17.4-70%。

[0011] 根据本发明的另一方面,提供一种上述石墨膜金属块体复合材料的制备方法,该方法首先将石墨膜和金属材料用丙酮清洗干净,然后用碱洗和酸洗的方法去除金属材料表面的氧化层以改善金属基体与石墨膜之间的界面结合,最后将石墨膜和金属填充于磨具中热压成型金属基复合材料。

[0012] 本发明所述方法包括以下步骤:

[0013] (1) 将石墨膜用丙酮清洗数次以去除石墨膜表面的油污或脏污,然后将其干燥待用;

[0014] (2) 将基体金属材料先用氢氧化钠和碳酸钠混合液碱洗以去除基体金属材料表面的氧化膜,然后硝酸酸洗以去除碱洗残留产物,最后用酒精将残留酸冲洗干净后干燥待用;

[0015] (3) 将上述石墨膜和基体金属材料充填到模具中,在  $2 \times 10^{-2}$ Pa 以上的真空环境下热压制成复合材料。

[0016] 优选地,所述碱洗溶液氢氧化钠和碳酸钠的浓度均为 10-40mol/L。

[0017] 优选地,所述酸洗溶液硝酸的体积分数为 20-40%。

[0018] 优选地,所述复合材料制备的热压温度为 500-670℃。

[0019] 优选地,所述复合材料制备的热压压力为 0-100MPa。

[0020] 优选地,所述复合材料制备的热压保压时间为 0.5-3 小时。

[0021] 本发明采用上述对碱洗和酸洗溶液的优选措施,可以有效的去除基体金属表面氧化膜;对复合材料制备的工艺参数如制备温度、压力和保压时间的优选措施,可以使复合材料中金属基体和石墨膜之间可以充分扩散进而实现良好的界面结合。

[0022] 本发明适用于所有石墨膜材料,其基体可以是铝及其合金,也可以推广到其它金属材料。

[0023] 在本发明的方法中,首次将高导热石墨膜用于制备块体金属基复合材料,与现有技术相比,本发明有如下有益效果:(1) 制备的块体金属基复合材料具有较高的热导率,并且集金属材料和石墨材料的优点于一身,是一种很有竞争力的新型热管理材料。(2) 制备工艺采用简单的热压工艺,对设备要求低,成本较低,适合于宏量制备。(3) 所制备得到的高导热金属基复合材料形状尺寸能够方便的调节,厚度以及材料的热导率也可以调控,能够承受高温,适用范围广,应用空间大。

#### 附图说明

[0024] 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:

[0025] 图 1 为本发明一实施例高导热石墨膜金属块体复合材料的制备方法流程图;

[0026] 图 2 为本发明一实施例高导热石墨膜金属块体复合材料的扫描电镜图;

[0027] 图 3 为本发明一实施例高导热石墨膜金属块体复合材料的 XRD 物相分析图。

## 具体实施方式

[0028] 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。

[0029] 以下实施例中所述的石墨膜为人工合成高导热石墨膜,金属材料为纯铝,形态主要是箔状,并遵照图 1 所示工艺流程图实施。复合材料微观组织及界面由扫描电镜 (SEM) 表征,复合材料相组成由 X 射线衍射分析 (XRD) 确定,复合材料的热导率由 NEZSCH LFA 447 测定。

### [0030] 实施例 1

[0031] 将厚度为约 29.5  $\mu\text{m}$  的石墨膜 (热导率约为 1200W/(K·m)) 用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 13  $\mu\text{m}$  的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 10g/L 的氢氧化钠和碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 20% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0032] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和两层铝箔交替填充,于 660 $^{\circ}\text{C}$  在 1MPa 的压力下保压 0.5 小时得到复合材料。

[0033] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 53.2%,界面结合良好,热导率高达 662.7W/(K·m)。

### [0034] 实施例 2

[0035] 将厚度为约 17  $\mu\text{m}$  的石墨膜 (热导率约为 1900W/(K·m)) 用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 13  $\mu\text{m}$  的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 20g/L 的氢氧化钠和碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 30% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0036] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和一层铝箔交替填充,于 600 $^{\circ}\text{C}$  在 50MPa 的压力下保压 1.5 小时得到复合材料。

[0037] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 56.7%,界面结合良好,热导率高达 810.8W/(K·m)。

### [0038] 实施例 3

[0039] 将厚度为约 29.5  $\mu\text{m}$  的石墨膜 (热导率约为 1200W/(K·m)) 用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 13  $\mu\text{m}$  的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 30g/L 的氢氧化钠和碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 40% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0040] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和一层铝箔交替填充,于 640 $^{\circ}\text{C}$  在 10MPa 的压力下保压 2 小时得到复合材料。

[0041] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 70%,界面结合良好,热导率高达 940W/(K·m)。

### [0042] 实施例 4

[0043] 将厚度为约 29.5  $\mu\text{m}$  的石墨膜 (热导率约为 1200W/(K·m)) 用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 140  $\mu\text{m}$  的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 40g/L 的氢氧化钠和

碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 30% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0044] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和一层铝箔交替填充,于 500℃ 在 100MPa 的压力下保压 3 小时得到复合材料。

[0045] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 17.4%,界面结合良好,热导率高达 344.4W/(K·m)。

[0046] 实施例 5

[0047] 将厚度为约 150 μm 的石墨膜(热导率约为 350W/(K·m))用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 100 μm 的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 40g/L 的氢氧化钠和碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 40% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0048] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和一层铝箔交替填充,于 660℃ 在 5MPa 的压力下保压 2 小时得到复合材料。

[0049] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 60%,界面结合良好,热导率为 300W/(K·m)。

[0050] 实施例 6

[0051] 将厚度为约 29.5 μm 的石墨膜(热导率约为 1200W/(K·m))用丙酮溶液清洗干净后干燥待用。取厚度为 13 μm 的铝箔用丙酮清洗干净后,用浓度均为 10g/L 的氢氧化钠和碳酸钠混合溶液清洗,然后用酒精将残留碱溶液清洗干净,接着浸于体积分数为 20% 的硝酸溶液中,最后用酒精清洗干净后烘干待用。

[0052] 将上述石墨膜和铝箔填充于磨具中,一层石墨膜和四层铝箔交替填充,于 670℃ 在 0MPa 的压力下维持 1 小时得到复合材料。

[0053] 所制备的复合材料石墨膜的体积分数为 36.2%,界面结合良好,热导率高达 495.3W/(K·m)。

[0054] 图 2 所示为实施例 1 所制备的复合材料微观组织及界面扫描电镜照片,从图中可以看出,复合材料中铝和石墨膜界面结合良好。图 3 所示为实施例 1 所制备的复合材料的 X 射线衍射物相分析图,一方面石墨膜的衍射峰强度高且十分尖锐,说明石墨膜结晶度很好,另一方面,未找到界面反应物的衍射峰,说明基本没有有害反应物  $Al_4C_3$  的生成。本发明中其他实施例制备的复合材料情形也类似。因此,本发明能够制备出高导热的石墨膜金属块体复合材料,且复合材料有着结合良好且无反应的良好界面。

[0055] 以上为本发明的部分优选实施例,应当理解的是,本发明还有其他的实施方式,比如改变上述实施例中的材料配比以及参数取值等,这对本领域的技术人员来说是很容易实现的。

[0056] 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。

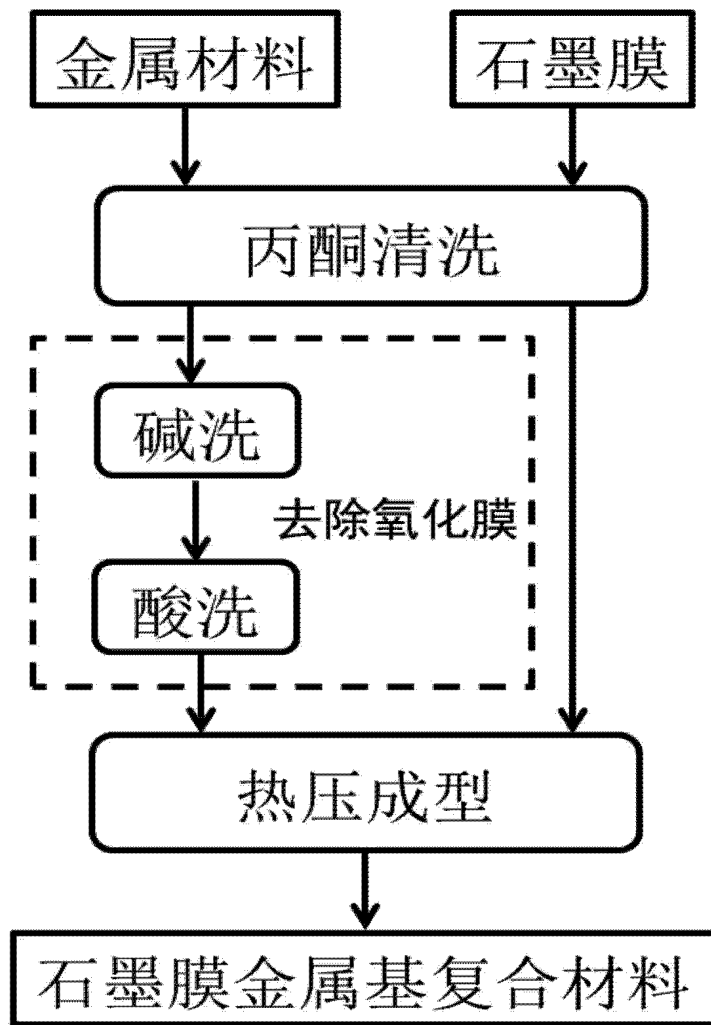


图 1

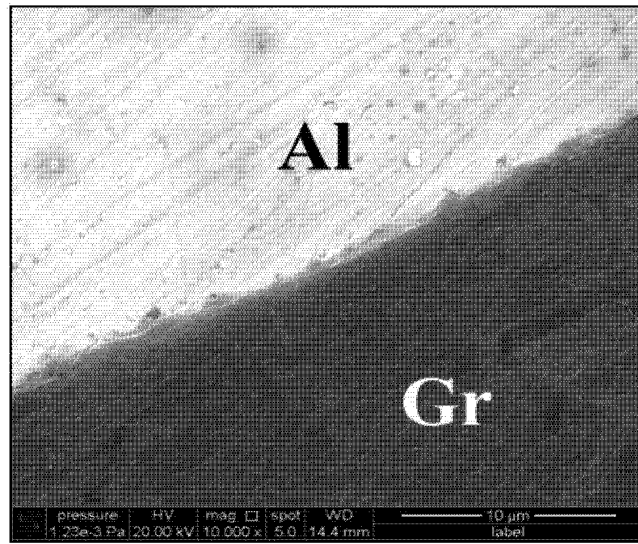


图 2

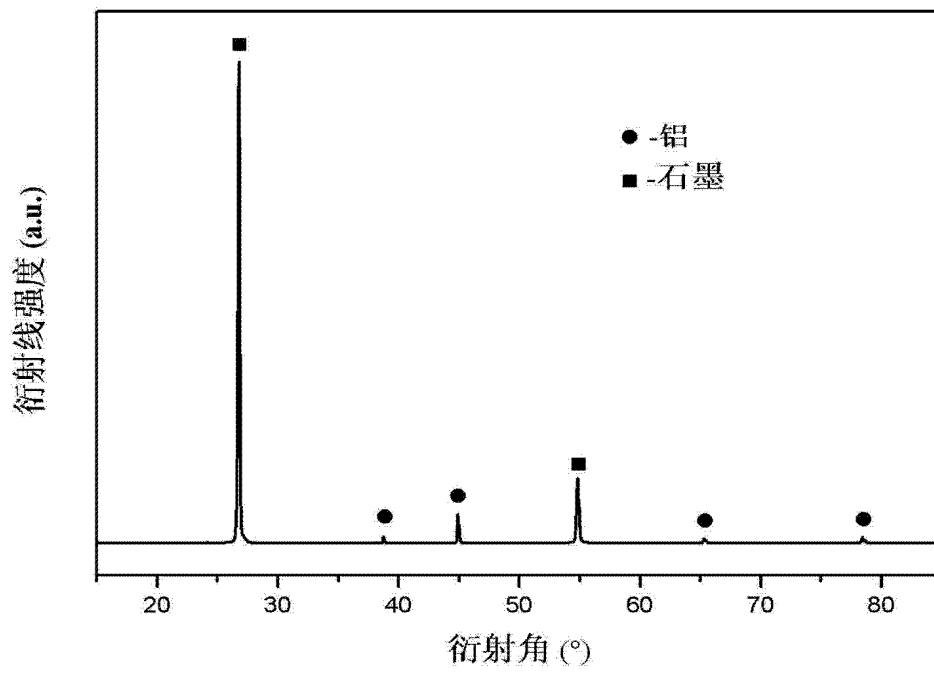


图 3