·材料与化工·

文章编号：1003－1251(2024)02－0058－06

石墨膜/铝复合材料制备工艺与性能研究

杜晓明，迟清波，王 妍，刘凤国

（沈阳理工大学 材料科学与工程学院，沈阳 110159）

摘 要：将石墨膜和铝箔以铺层的形式交替排布，采用真空热压烧结技术制备石墨膜/铝复合材料，研究真空热压烧结参数对复合材料微观组织和性能的影响。结果表明：石墨膜在复合材料中分布均匀，符合预期构型设计；真空热压烧结参数对复合材料微观组织影响显著，优化后的制备工艺参数为640 ℃/50 MPa/100 min，该条件下制备的复合材料界面结合良好，致密度高，没有检测到Al_4C_3相；随着石墨膜体积分数的增加，复合材料面内热导率呈现先增加后下降的趋势，石墨膜体积分数为30%时，复合材料面内热导率最大，为219.71 W/(m·K)。

关 键 词：石墨膜；铝复合材料；真空热压烧结；热导率

中图分类号：TB331 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003－1251.2024.02.009

Study on the Preparation Process and Properties of Graphite Film/Aluminum Composites

DU Xiaoming，CHI Qingbo，WANG Yan，LIU Fengguo

（Shenyang Ligong University，Shenyang 110159，China）

Abstract：The graphite film and aluminum foil are alternately arranged in layers，and the graphite film/aluminum composite material is prepared using vacuum hot pressing sintering technology. The influence of vacuum hot pressing sintering parameters on the microstructure and properties of the composite material is studied. The results show that the graphite film is evenly distributed in the composite material，which conforms to the expected configuration design；the vacuum hot pressing sintering parameters have a significant impact on the microstructure of the composite material，the optimized preparation process parameters are 640 ℃/50 MPa/100 min，the composite material prepared under this condition has good interfacial bonding，high density，and no Al_4C_3 phase is detected；as the volume fraction of graphite film increases，the in-plane thermal conductivity of the composite material shows a trend of first increasing and then decreasing，and when the volume fraction of graphite film is 30%，the in-plane thermal conductivity of the composite material is the highest，at 219.71 W/(m·K).

Key words：graphite film；aluminum composite material；vacuum hot pressing sintering；thermal conductivity

铝基复合材料具有强度高、密度低、可塑性和导热性好等优点，在金属基复合材料中占据主导地位，广泛应用于航空航天、轨道交通和电子通讯等领域[1－2]。碳材料具有良好的热物理性能，其

收稿日期：2023－05－17

基金项目：辽宁省应用基础研究计划项目(2023JH2/101300233)；辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(JYTZD2023004)

作者简介：杜晓明(1976—)，男，教授，博士，研究方向为铝基复合材料。

作为增强相可以提高铝基复合材料的性能,但低体积分数的增强相对复合材料的性能提升有限,不能充分发挥增强相的性能,而高体积分数的增强相在基体中的均匀性和取向性难以控制,容易产生团聚现象[3-5]。

石墨膜是一种新型高导热二维碳材料,层与层之间通过范德华力相互耦合,独特的片层状结构使面内热导率明显高于垂直方向热导率,最高达到 1 950 W/(m·K)[6]。但石墨膜力学性能较差,在实际应用过程中不能起到支撑载荷的作用,很难直接用于散热材料。针对此问题,黄宇[7]将石墨膜作为增强相引入到铝基复合材料中,为高导热石墨/铝复合材料提供新的构型设计与方法。此外,为了获得高性能石墨膜/铝复合材料,张福尹[8]研究了基体中 Si 含量对复合材料微观组织和性能的影响,结果表明,随着基体合金中 Si 的质量分数增加,复合材料热导率降低,而层间剪切强度得到提高。常靖[9]对石墨膜进行碳纳米管(CNTs)和碳化硅纳米线(SiCnws)表面改性,采用压力浸渗技术制备出石墨膜/铝、碳纳米管 – 石墨膜/铝和碳化硅纳米线 – 石墨膜/铝三种高导热铝基复合材料,结果表明,石墨膜表面 CNTs 和 SiCnws 的原位引入能有效解决石墨膜与金属铝界面相容性差的问题,使得 *X*、*Y* 方向热导率分别提高了 33% 和 7%,*Z* 方向热导率分别提高了 225% 和 75%,层间剪切强度也得到明显提高。佟兴宇[10]对比了放电等离子烧结与流延成型 + 压力浸渗制备方法对复合材料显微组织和热性能的影响,结果表明,流延成型 + 压力浸渗工艺参数可调控范围更好,层状结构完整,石墨膜体积分数为 20% 时,导热性能与理论值接近。

本文将石墨膜与铝箔通过铺层的形式进行真空热压烧结,制备出石墨膜/铝复合材料,对其组织和性能进行研究。首先,通过优化真空热压烧结工艺参数,研究真空热压烧结后复合材料界面微观形貌,分析烧结温度、热压压力和保温时间对石墨膜/铝复合材料微观组织的影响。然后,在较佳的工艺条件下制备出不同体积分数的石墨膜/铝复合材料,分析石墨膜体积分数对复合材料导热性能的影响。

1　实验部分

1.1　实验材料

纯铝箔(纯度为 99.9%,琪睿金属材料有限公司)作为复合材料基体,厚度分别为 300、100、50 和 30 μm;石墨膜(纯度为 99.9%,昆山玉山镇电子材料厂)作为增强相,厚度约为 50 μm。为去除铝箔表面氧化膜和石墨膜表面无定形碳,使用的试剂有氢氧化钠(天津市大茂化学试剂厂)、浓硝酸、丙酮(国药集团化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司)。

图 1(a)为石墨膜表面和截面形貌,可见石墨膜宏观上光滑平整,但微观上能观察到条纹和褶皱;图 1(b)为石墨膜的 X 射线衍射图(XRD),只检测到石墨的衍射峰,且衍射峰强度很高,说明所选用的石墨膜具有较高的纯度和结晶度。

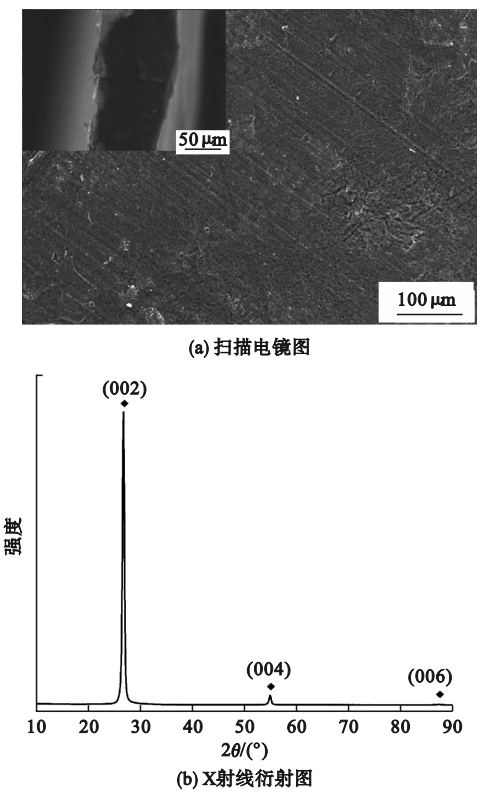


图 1　石墨膜的表征

Fig. 1　Characterizations of graphite film

1.2　复合材料制备

复合材料制备在真空钼丝热压烧结炉(ZR-6-8Y 型,上海晨华科技股份有限公司)中进行。首先将预处理的石墨膜与铝箔逐层交替排布于 ϕ50 mm 的热压模具中,为便于脱模,在热压模具与实验材料之间铺一层石墨纸;然后以 6 ℃/min 的升温速率进行梯度升温,达到烧结温度时施加热压压力,保温保压一段时间后,随炉冷却,得到石墨膜/铝复合材料。

1.3　性能测试与表征

使用光学显微镜(200MAT 型,卡尔蔡司光学

有限公司)和扫描电子显微镜(S-3400 型,日本日立)观察复合材料微观形貌。利用阿基米德排水法测量石墨膜/铝复合材料的密度并计算致密度。使用 X 射线衍射仪(Rigaku Ultima IV 型,日本理学)对石墨膜和复合材料进行成分检测,快速扫描角度为 10° ~90°,扫描速度为 10(°)/min;慢速扫描角度为 30° ~37°,扫描速度为 2(°)/min。慢速扫描的目的是检测复合材料是否存在界面产物。使用激光导热仪(LFA427 型,德国耐驰)对室温下复合材料面内热导率进行测试,试样直径为 23 mm,厚度为 2 mm。

2 结果与讨论

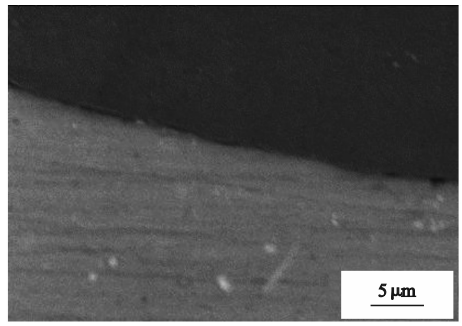
2.1 烧结温度的影响

烧结温度是真空热压烧结的关键工艺参数之一。为了探究烧结温度对复合材料微观组织和性能的影响,在热压压力(50 MPa)和保温时间(100 min)一定时,通过改变烧结温度制备出不同的复合材料,采用扫描电子显微镜对复合材料的微观组织形貌进行测试,结果如图 2 所示。

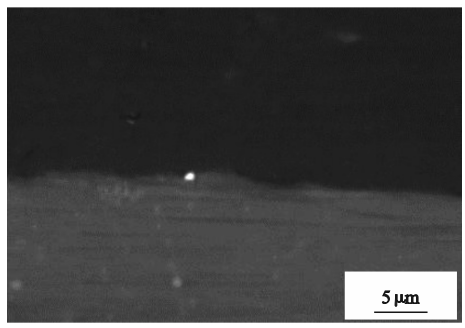
由图 2(a)可见,当烧结温度为 620 ℃时,界面处出现局部脱粘现象,说明在该温度下制备的复合材料界面结合强度较低;当烧结温度升高至 640 ℃时,界面处没有观察到明显缝隙,界面结合强度较好,如图 2(b)所示;当烧结温度升高至 655 ℃时,复合材料界面继续保持良好结合,如图 2(c)所示。表明烧结温度对石墨膜/铝复合材料界面微观组织影响明显,复合材料在 640 ~655 ℃范围内结合良好。

石墨膜与铝在较高的烧结温度下会在界面处发生化学反应,形成 Al_4C_3 化合物,Al_4C_3 是脆性相且容易水解,其存在会导致界面结合强度降低。为进一步分析烧结温度对复合材料界面的影响,确定是否有界面产物生成,对不同烧结温度下制备的复合材料进行 XRD 物相分析,如图 3 所示。

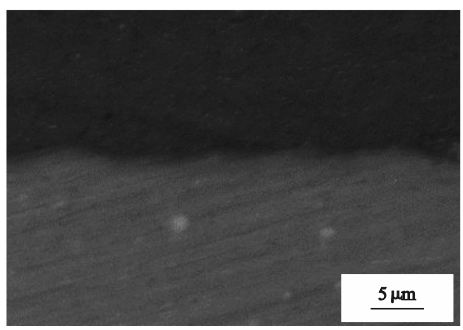
图 3(a)中只观察到铝和石墨的衍射峰,没有检测到 Al_4C_3,这可能是因为 Al_4C_3 相的含量很少,在较大的扫描速率下很难被检测到。对石墨膜/铝复合材料在 Al_4C_3 特征峰的区间 30° ~37° 进行低速扫描,如图 3(b)所示,同样没有检测到界面产物 Al_4C_3 的衍射峰,说明在 620 ~655 ℃温度范围内进行真空热压烧结,界面没有 Al_4C_3 生成或者生成的 Al_4C_3 很少,超出了 XRD 的检测范围。



(a) 620 ℃



(b) 640 ℃



(c) 655 ℃

图 2 烧结温度对复合材料微观形貌的影响

Fig. 2 Effect of sintering temperature on the microstructures of the composites

为进一步确定烧结温度,对 620 ~655 ℃制备的石墨膜/铝复合材料进行致密度测试,研究烧结温度对复合材料致密度的影响,如图 4 所示。

由图 4 可见,烧结温度从 620 ℃增加到 655 ℃时,复合材料致密度先增加后降低,640 ℃时致密度最大,其值为 99.4%。金鹏等[11]在研究热压烧结温度对 SiC 颗粒增强铝基复合材料微观组织和性能的影响时,也出现了致密度先增加后降低现象。这可能是由于 655 ℃接近纯铝熔点,铝的变形能力增强,在热压压力的作用下,少量的铝进入模具间隙形成“飞边”,导致复合材料中铝的含量降低,使复合材料理论密度偏小,从而导致复合材料致密度降低。为使复合材料具有较好的界面结合强度和较高的致密度,选择 640 ℃作为石墨膜/铝复合材料真空热压烧结的热压温度。

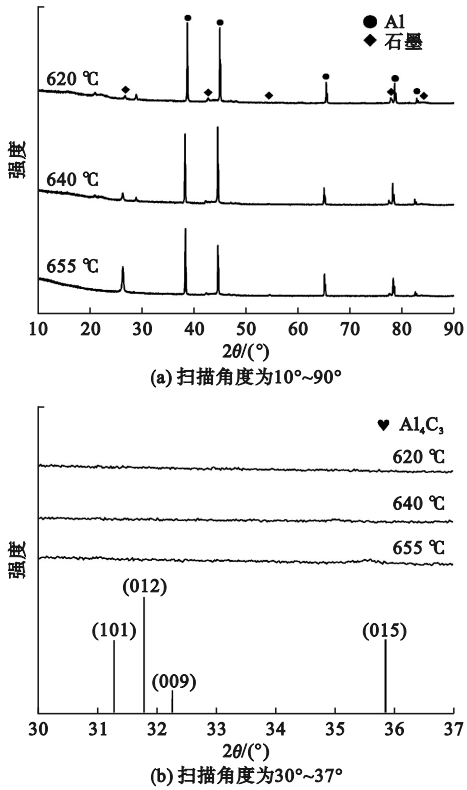


图 3　不同烧结温度下复合材料 XRD 物相分析结果

Fig. 3　XRD patterns of the composites at different sintering temperatures

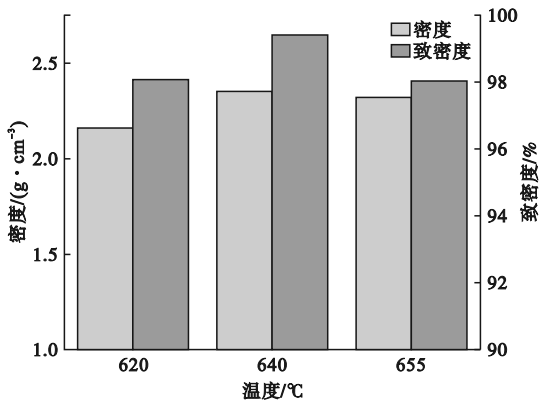


图 4　烧结温度对复合材料致密度的影响

Fig. 4　Effect of sintering temperature on the densification of the composites

2.2　热压压力的影响

提高热压压力不仅有利于复合材料致密化,而且有控制增强相取向的作用,通常热压压力为 30 ~ 60 MPa。当热压压力为 55 MPa 时,石墨膜内部出现局部脆性断裂和重排现象[12-13],使石墨膜的取向性和增强效果降低。此外,热压压力过高导致铝溢出严重,使复合材料性能趋于不稳定。本实验研究 30 ~ 50 MPa 的热压压力对复合材料的影响。

图 5 为 640 ℃时在不同热压压力下保温 100 min制备的石墨膜/铝复合材料界面微观形貌。由图 5 可见,随着热压压力的增高,复合材料界面从局部脱粘向良好结合转变,界面缺陷得到改善。

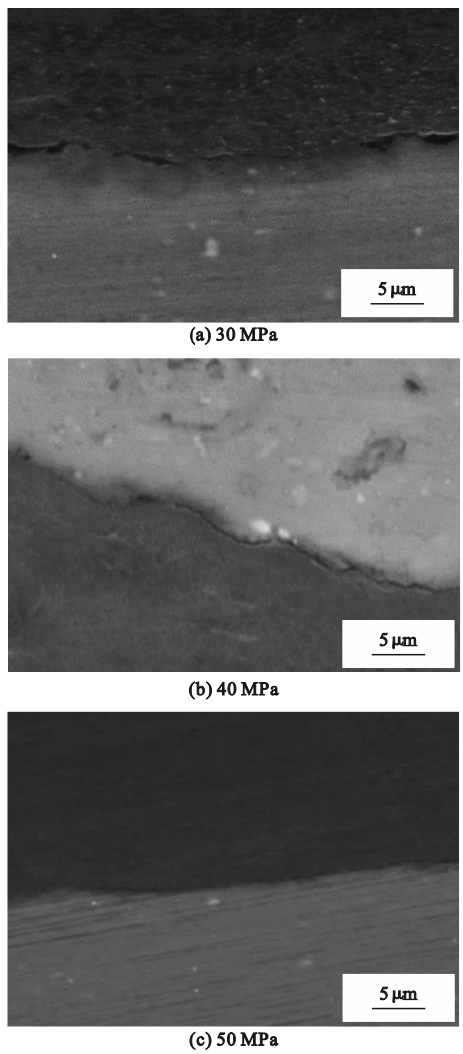


图 5　不同热压压力下复合材料微观形貌

Fig. 5　Micromorphology of the composites under different hot pressing pressures

图 6 为不同热压压力下复合材料的致密度对比图。随着热压压力从 30 MPa 增加到 50 MPa,复合材料致密度从 98.7% 增加到 99.4%。这说明热压压力的增高有利于使复合材料致密化。这一结果与图 5 所示的界面微观形貌相一致。为获得高性能石墨膜/铝复合材料,选择 50 MPa 作为石墨膜/铝复合材料真空热压烧结的热压压力。

2.3　保温时间的影响

保温时间不同,复合材料界面结合和界面反应程度也会变化。通常在没有界面产物生成的情

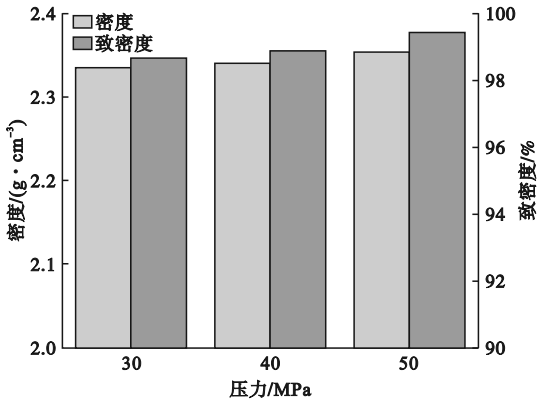


图 6 热压压力对复合材料致密度的影响

Fig. 6 The effect of hot pressing pressure on the densification of the composites

况下,延长保温时间会增加界面扩散距离,从而促进良好界面成键,提高界面结合强度[14]。

图 7 为烧结温度为 640 ℃和热压压力为 50 MPa时,不同保温时间下制备的石墨膜/铝复合材料 XRD 图。

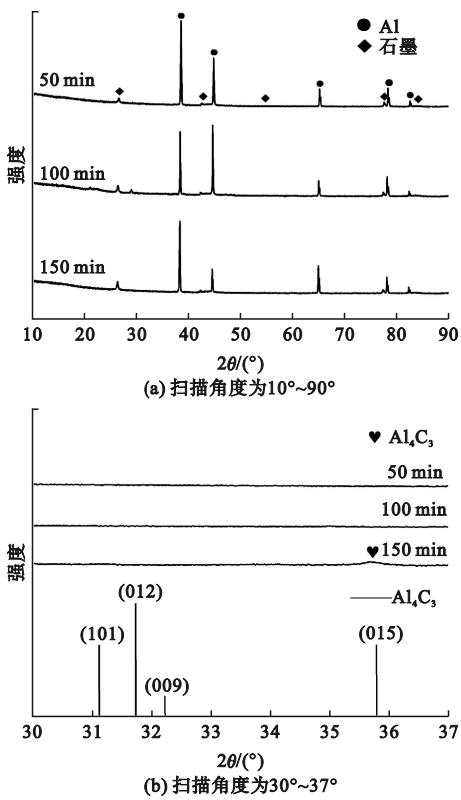


图 7 不同保温时间下复合材料 XRD

Fig. 7 XRD patterns of the composites under different insulation times

图 7(a)中只检测到铝和石墨的衍射峰,没有检测到 Al_4C_3 的峰。对复合材料在 Al_4C_3 特征峰的衍射角区间 30°~37°进行低速扫描,如图 7(b)所示,在保温时间为 50~100 min 时没有检测到 Al_4C_3 特征峰,保温时间增加到 150 min,检测到 Al_4C_3 的(015)特征峰,说明保温时间为 150 min 时,有界面产物 Al_4C_3 生成。

图 8 为保温时间在 50~150 min 时制备的石墨膜/铝复合材料致密度对比图。随着保温时间从 50 min 增加到 100 min,复合材料致密度从 98.6% 增加到 99.4%,当保温时间继续增加到 150 min,复合材料致密度没有明显变化。主要原因是,随着保温时间的增加,复合材料界面缺陷得到改善,使得复合材料致密化。当达到最佳保温时间以后,保温时间对复合材料致密度的影响很小。因此,选择 100 min 作为石墨膜/铝复合材料真空热压烧结的保温时间。

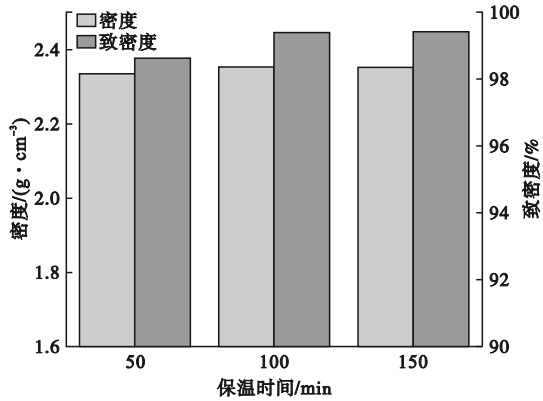


图 8 保温时间对复合材料致密度的影响

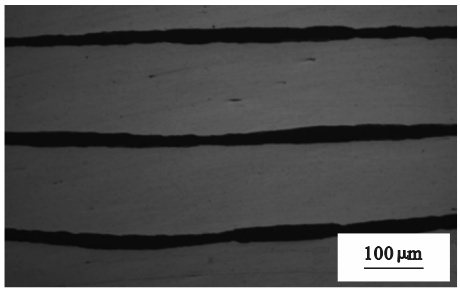
Fig. 8 The effect of insulation time on the densification of the composites

2.4 体积分数的影响

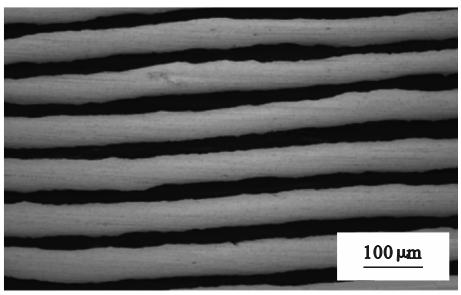
图 9 为不同体积分数的石墨膜/铝复合材料金相图片,可见,复合材料均具有预期设计的构型结构,石墨膜和铝箔沿复合材料面内方向交替排布。石墨膜和铝箔界面结合良好,没有发现界面脱粘现象。

图 10 为不同体积分数的石墨膜/铝复合材料密度与致密度对比图。随着石墨膜体积分数的增加,复合材料密度逐渐下降,而致密度先增加后下降,其原因可能是由于石墨膜体积分数的增加,使得复合材料界面增多,石墨膜与铝润湿性较差导致复合材料界面存在局部缺陷,致密度降低。当石墨膜体积分数为 30% 时,致密度最大。

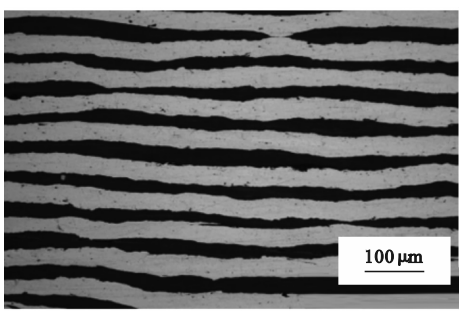
热导率是石墨膜/铝复合材料的关键性能评价指标,石墨膜体积分数是影响复合材料热导率的重要因素。不同体积分数石墨膜/铝复合材料面内热导率如图 11 所示。由图 11 可知,随着复合材料中石墨膜体积分数的增加,复合材料的面内热导率呈先增加后下降趋势。当石墨膜体积分



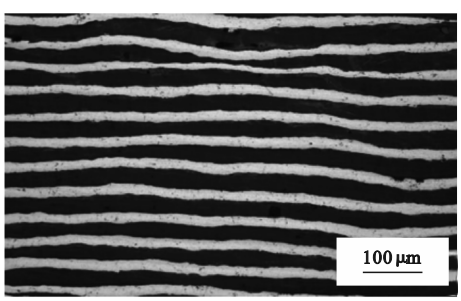
(a) 14.75%



(b) 30%



(c) 44.26%



(d) 59.02%

图 9　不同体积分数石墨膜/铝复合材料金相图片

Fig. 9　Metallographic images of graphite film/aluminum composites with different volume fractions

数为 30% 时复合材料的面内热导率达到最大值,为219. 71 W/(m·K),相较于纯铝基体的热导率(217. 7 W/(m·K))略有提升。造成复合材料面内热导率降低主要有两方面原因:一是石墨膜虽然具有较高的面内热导率,但其体积分数的增加使得复合材料界面增多,而且石墨膜与铝的界面结合能力和润湿性都较差,导致界面热阻增加,阻碍了电子的热运动,使得面内热导率较低;二是复合材料在测试过程中容易被氧化,氧化铝的存在也会对电子的热运动产生严重的阻碍,降低材料的导热性能。

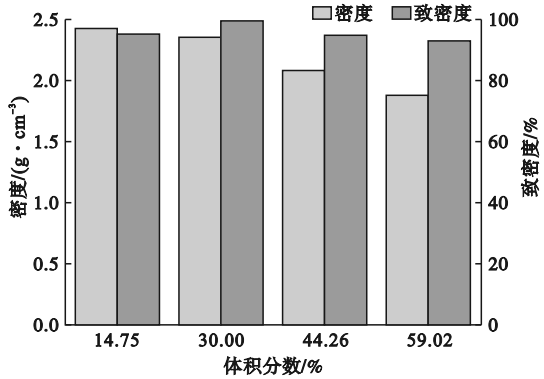


图 10　体积分数对复合材料致密度的影响

Fig. 10　The effect of volume fraction on the density of the composites

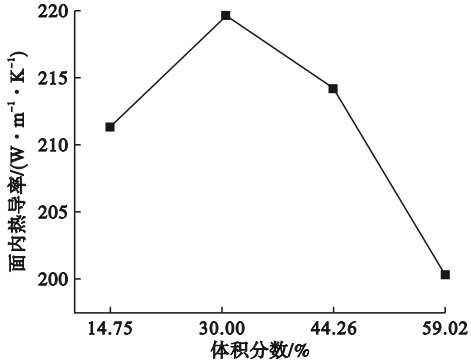


图 11　不同体积分数石墨膜/铝复合材料面内热导率

Fig. 11　In-plane thermal conductivity of graphite film/aluminum composites with different volume fractions

3　结论

采用真空热压烧结技术制备了石墨膜/铝复合材料,并对复合材料的制备工艺和性能进行研究,得到以下结论。

1)石墨膜与铝箔沿复合材料面内方向交替排布,构型符合预期设计方案。

2)研究烧结温度、热压压力和保温时间对石墨膜/铝复合材料性能的影响,得出较佳的工艺条件,即烧结温度为 640 ℃,热压压力为 50 MPa,保温时间为 100 min。

3)石墨膜体积分数为 30% 时,面内热导率最大,为 219. 71 W/(m·K)。

参考文献(References):

[1]　陈贞睿,刘超,谢炎崇,等. 高导热金属基复合材料的制备与研究进展[J]. 粉末冶金技术,2022,40(1):40 - 52.
CHEN Z R,LIU C,XIE Y C,et al. Preparation and research process of high thermal conductivity metal matrix composites [J]. Powder Metallurgy Technology,2022,40(1):40 - 52. (in Chinese)

(下转第 70 页)