

Получение высокотеплопроводных алюминий-графитовых композитных материалов методом пропитки пористых заготовок чешуйчатого графита расплавом алюминиевого сплава под давлением

С. Н. Потапов, Д. В. Козлов

Рассмотрен процесс получения высокотеплопроводных алюминий-графитовых композитных материалов методом пропитки пористых заготовок чешуйчатого графита расплавом алюминиевого сплава под давлением. Показано, что скорость проведения процесса, состав алюминиевого сплава обеспечивают формирование плотной, бездефектной и беспористой термоинтерфейсной границы между графитом и алюминиевым сплавом, отмечается отсутствие кристаллических включений третьих фаз, таких как SiC, Al₄C₃. Приведен пример оценки итоговой теплопроводности образца композитного материала с учетом влияния ориентации графитовых частиц и термоинтерфейсной теплопроводности матрица-наполнитель.

Ключевые слова: высокотеплопроводный алюминий-графитовый композит, степень ориентации частиц, вибростимуллированное упорядочивание, теплопроводность.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-68-74

Введение

Прогресс в миниатюризации и повышении мощности цифровых и силовых электронных и оптоэлектронных устройств приводит к обострению проблем терморегулирования и предъявляет новые требования к материалам. В последнее время внимание разработчиков все больше привлекают композитные материалы, использующие высокотеплопроводные формы графита в качестве наполнителей. Молотый природный кристаллический графит благодаря доступности, относительно низкой цене, высоким параметрам по теплопроводности является прекрасным кандидатом, на основе которого могут быть получены раз-

личные типы высокотеплопроводных композитных материалов, в том числе с использованием в качестве матрицы алюминиевых сплавов.

Композиты, где используется в качестве наполнителя молотый кристаллический графит, имеют резко анизотропные свойства теплопроводности, обусловленные свойствами графита и большим аспектным отношением размеров частиц: теплопроводность в направлениях преимущественной ориентации чешуйчатых графитовых частиц плоскостями K_{x-y} в десятки раз больше теплопроводности в перпендикулярном направлении K_z .

Для разработки и получения металлматричных композитных материалов на основе графита используются различные технологические методы и аппараты: пропитка пористых графитовых преформ жидкими расплавами с помощью пресса [1], с помощью давления газа [2–4], с помощью горячего спекания в вакууме [5, 6], искровым плазменным спеканием (spark plasma sintering (SPS) [7]) и другие. В этих работах исследуется влияние большого количества технологических параметров на свойства получаемых материалов,

Потапов Сергей Николаевич¹, технический директор.
E-mail: s.potapov@heat-lab.com

Козлов Дмитрий Владимирович², нач. лаб. материаловедения.

¹ ООО «ХитЛаб».

Россия, 432072, г. Ульяновск, Инженерный 44-й проезд, 9.

² Ульяновский государственный университет.

Россия, 432970, г. Ульяновск, улица Льва Толстого, 42.

Статья поступила в редакцию 31 мая 2021 г.

© Потапов С. Н., Козлов Д. В., 2021

важнейшими из которых являются теплопроводность и коэффициент термического расширения (КТР). Для применения подобных материалов в области термоменеджмента определяющее значение имеет величина теплопроводности K_{x-y} , которая может достигать величин более 700 Вт/мК при содержании чешуйчатого кристаллического графита в композите выше 70 об. %. [1]. Такие материалы, при условии низкой себестоимости производства, могут составить конкуренцию всем известным присутствующим на рынке типам высокотеплопроводных композитных материалов, включая содержащие искусственные алмазы или поликристаллические алмазные пленки. Однако на практике величины теплопроводности подобных материалов при высоком уровне наполнения графитом в диапазоне от 60 до 80 об. % у разных исследовательских групп колеблются в диапазоне от около 400 до 735 Вт/мК, т. е. отличаются практически в два раза даже для лабораторных экспериментальных образцов небольшого размера [1–5, 7, 8].

Целью данной работы являлось исследование возможности получения качественных высокотеплопроводных алюминий-графитовых композитов способом пропитки графитовых пористых преформ расплавом алюминиевого сплава под давлением пресса. Данный способ не требует использования дорогостоящего технологического оборудования, является доступным, простым, экономически эффективным, не требующим высокой квалификации обслуживающего персонала и использования дорогостоящей оснастки. Производство композитных материалов типа AlSiC данным способом уже освоено группой предприятий ООО «ХитЛаб» и «НПП Металл-Композит» (г. Ульяновск), и расширение данного способа производства на получение других типов композитных материалов является логичным продолжением работы.

Материалы и оборудование

В качестве исходных материалов использовались порошок чешуйчатого кристаллического графита марки ГСМ2, порошок кремния, порошок алюминия марки ПА, алюминиевый сплав АК12оч. Ниже приведены параметры и характеристики используемых исходных веществ.

Таблица

Основные характеристики используемых исходных материалов

Наименование	Химический состав	Размер частиц, мкм, средний Q50%
Графит *ГСМ-2	По ГОСТ 17022-81	диаметр 300, толщина 15
Порошок марки ПА	По ГОСТ 6058-73	20
Порошок Si	Соответствует марке КР0 по ГОСТ 2169-69	20

* Степень кристалличности – 92,8 %, определялась с использованием рентгеноструктурного анализа, который проводился на приборе Bruker D2 Phaser и рассчитывалась из полученных дифрактограмм в программе Diffrac EVA.

Для изготовления пористых графитовых преформ порошки графита ГСМ-2 и кремния или алюминия в пропорциях 83 вес.% / 17 вес.% перемешивалась на смесителе лабораторном Gefest Mixer-0,5 в течение 1–10 ч с использованием шариков из оксида циркония Ø5 мм, с последующим просеиванием через сито с размером ячейки 2×2 мм. Далее смесь порошков прессовалась в жаростойкой металлической форме для пропитки с использованием гидравлического пресса послойно с максимальным давлением 25 МПа: для вибропрессования использовалась виброплатформа с регулируемой частотой и амплитудой.

Металлическая жаропрочная форма для пропитки вместе с пористой графитовой преформой нагревалась в муфельной печи МИМП-УЭ со скоростью 10 °С/мин до температуры 600 °С, с последующей выдержкой при этой температуре в течение 60 мин. Нагрев алюминиевого сплава АК12оч проводился в плавильной печи до температуры 900 °С. Пропитка расплавом пористой графитовой преформы проводилась на цифровом прессе ИП-2500 М-авто при давлении до 100 МПа по программе, согласно разработанному графику нагружения. Выдержка полученного композитного блока под давлением, остывание до заданной температуры и направленная кристаллизация проводились на том же прессе, за счет использования водоохлаждаемого основания пресса.

Полученный композитный блок резался на пластины, шлифовался и полировался с ис-

пользованием комплекса отрезных, шлифовально-полировальных машин марки «Полилаб». Плотность композитного материала определялась методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов Ohaus PX224. Теплоемкость, температуропроводность композитных материалов определялась с помощью прибора Linseis XFA500. Исследование состава и структуры проводилось методами просвечивающей и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ и ВРПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2100 Plus фирмы JEOL. Для определения элементного состава исследуемых образцов использовался анализ методом EDX (порусски, ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия). Предварительно выполнялась обработка образцов с помощью FIB (ФИП – сфокусированный ионный пучок) и изготовлены поперечные сечения (кросс-секции) в произвольных участках образцов для дальнейшего анализа с помощью СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) и EDX. В областях интереса проводилось EDX-картирование (т. е. получены карты распределения химических элементов).

Результаты и обсуждение

Композитные материалы, полученные при одних и тех же фиксированных технологических параметрах, демонстрировали большой разброс значений измеряемого параметра теплопроводности $K_{x-y}^{\text{комп}}$ (см. рис. 1). В качестве возможного объяснения были выдвинуты предположения о возможном влиянии степени ориентации чешуйчатых графитовых частиц, которая задается направлением прессования. Распространённым способом улучшения степени упорядочивания частиц при компактировании является использование вибропрессования. Применение данного подхода для получения графитовых преформ в данном случае также позволило сузить диапазон вариации теплопроводности и существенно увеличить их абсолютные значения. На рис. 1 ниже приведены результаты измерения теплопроводности образцов композитных блоков полученных при одинаковых, указанных выше, технологических условиях без и с использованием вибропрессования.

Теплопроводность $K_{x-y}^{\text{комп}}$ образцов композитных материалов, полученных без использования вибропрессования, изменяется в диапазоне от 400 до 550 Вт/мК, а полученных с использованием вибропрессования соответственно в диапазоне 570–625 Вт/мК. Это довольно существенное улучшение, позволяющее значительно продвинуться в сторону поддержания стандартов качества производственного процесса и обеспечить воспроизводимость результатов в пределах +/- 5 % по важнейшему параметру.

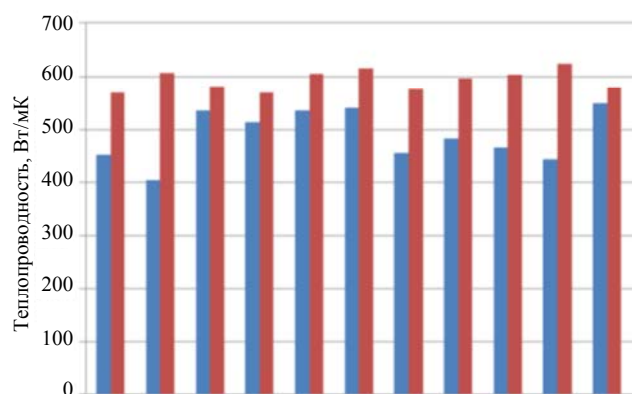


Рис. 1. Теплопроводность алюминий-графитовых композитных материалов, полученных с использованием (красный цвет) и без использования процесса послойного вибропрессования графитовых преформ.

Для исследования степени влияния технологических и структурных (степени упорядочивания графитовых частиц) факторов на параметры теплопроводности получаемых композитных материалов было проведено исследование состава и микроструктуры выбранного образца с теплопроводностью $K_{x-y}^{\text{комп/изм}} = 581$ Вт/мК, полученного с использованием вибропрессования. Основное внимание было уделено исследованию пограничного слоя между матричным алюминиевым сплавом и частицами графита. EDX-анализ исследуемых образцов показал наличие в пограничном слое следующих элементов: С, О, Al, Si. На фотографии ВРПЭМ (рис. 2) видно, что приграничный слой имеет толщину ~10 нм. Фурье-преобразование от данной области иллюстрирует широкое диффузное гало, которое соответствует аморфной фазе. Контраст гало распределен равномерно, не видно явно выраженных усилений контраста, следовательно, в данном слое нет кристаллических фаз. Область, содержащая углерод, представ-

лена волнистыми слоями, ввиду этого рассчитанные межплоскостные расстояния для этих слоев колеблются в интервале 3,65–3,70 Å. Данное значение близко к межплоскостным значениям графита $d_{111} = 3,35 \text{ \AA}$ (C, graphite:

P63/mmc, PDF2 00-056-0159), но с ощутимым расхождением. Можно предположить, что данное несоответствие наблюдается в силу деформации графита в процессе получения образца.

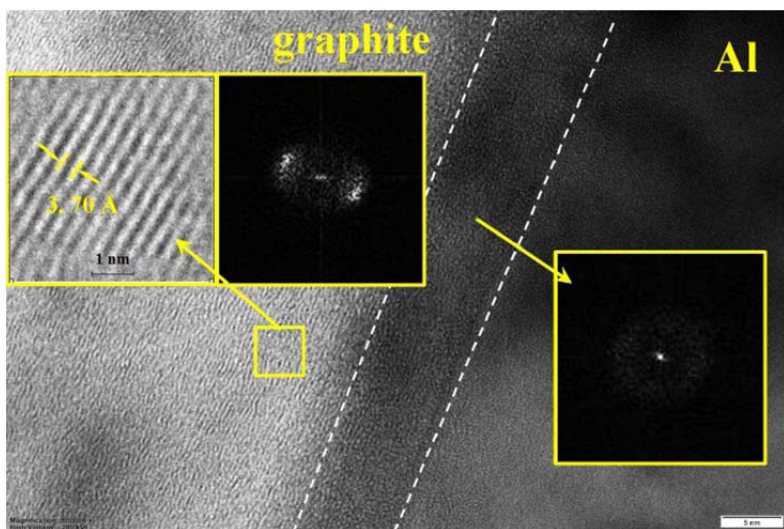
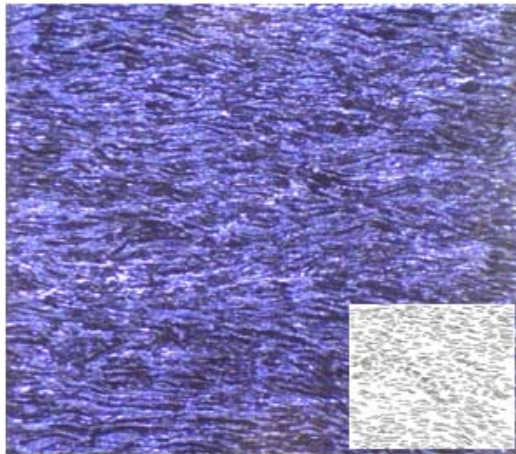


Рис. 2. ВРПЭМ-снимок границы между частицей алюминия и матрицей из углерода. Вставки – картины Фурье-преобразования от областей, соответствующих области углерода (слева) и приграничной области (справа).

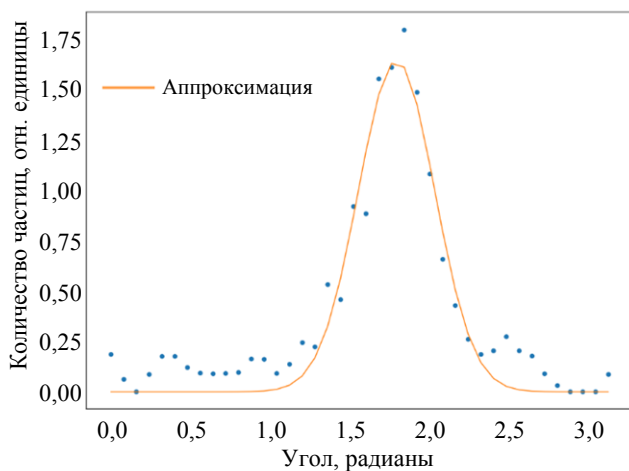
Из полученных данных следует, что на границе графита и алюминиевого сплава образуется очень тонкий беспористый термоинтерфейсный слой, толщина которого составляет от 5 до 15 нм. Нет признаков образования других кристаллических фаз химических соединений, таких как Al_3C_4 , SiC, но обнаруживается взаимная диффузия атомов углерода, кислорода, кремния и алюминия через границу раздела между графитом и алюминием. Это свидетельствует в пользу гипотезы об очень тонком слое сильного химического взаимодействия по термоинтерфейсной границе, так что количество прореагировавшего вещества за короткое время взаимодействия при высокой температуре является недостаточным для образования кристаллических фаз продуктов реакции, не искаженных воздействием кристаллических решеток соседних фаз.

Результаты проведенного исследования говорят о том, что принятые технологические условия являются достаточно оптимальными и обеспечивающими формирование качественного термоинтерфейсного слоя между частицами графитового порошка и матричным алюминиевым сплавом.

Для проведения анализа степени упорядочивания/ориентирования графитовых частиц из блока полученного композитного материала параллельно направлению прессования вырезалась пластина, поверхность которой шлифовалась и полировалась так, чтобы можно было хорошо рассмотреть положение графитовых частиц. В центральной части пластины была выделена область $30 \times 30 \text{ мм}$, которая была разделена на 36 квадратов $5 \times 5 \text{ мм}$. Рассматривались выборки только тех частиц, толщина сечений которых не превышала 25 мкм. Как правило, форма сечений частиц представляла собой короткие, иногда слегка изогнутые отрезки. Для облегчения последующей машинной обработки изображений, направления сечений частиц подчеркивались вручную, убирался фон (см. рис. 3). Далее на изображении с помощью метода алгоритма Хафа выполнялся поиск прямых линий. Классификация линий выполнялась средствами языка Python с использованием преобразования Хафа, реализованного в пакете scikit-learn.



а



б

Рис. 3. Машинная обработка изображений: а) – изображение участка шлифа композита размером 5×5 мм со вставкой – схемой ориентации частиц; б) – функция распределения частиц графита по направлению, аппроксимированная гауссианой.

Полученные после указанных преобразований данные по угловому распределению частиц графита аппроксимировались гауссианами:

$$f(\alpha) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(\alpha - \alpha_0)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (1)$$

Из 36 изображений для 24 из них при аппроксимации гауссианой дисперсия составила $\Sigma^2 \leq 0,012$, остальные распределения были отброшены. Для рассматриваемого образца композитного блока средний угол нормали к поверхности частиц относительно направления измерения составил $\alpha = 97^\circ$, а средняя ширина распределения $\sigma = 20^\circ$. Ис-

пользуя функцию углового распределения и анизотропные свойства теплопроводности графита, можно вычислить среднюю теплопроводность массива частиц графита в направлении измерений:

$$\langle |K_{xy}^{\text{граф}}| \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} K_{\parallel} f(\varphi) d\varphi - \int_{-\pi}^{\pi} (K_{\parallel} - K_{\perp}) \sin^2 \varphi f(\varphi) d\varphi \quad (2)$$

$$K_{xy}^{\text{граф}} \approx K_{\parallel} \left(1 - \sin^2 \varphi_0 - \sqrt{2\pi} \cos 2\varphi_0 \sigma^3\right) \quad (3)$$

где K_{\parallel} – тангенциальная компонента теплопроводности графита; K_{\perp} – поперечная компонента теплопроводности графита; $\varphi_0 = \alpha - \pi/2 = 0,13$, а $\sigma = 0,35$ радиан.

При выводе формулы (3) использовались следующие соотношения, имеющие место для данного материала: $K_{\perp}/K_{\parallel} \ll 1$, $\varphi_0 \ll 1$ и $\sigma \ll 1$. Для значения K_{\parallel} в данном случае, поскольку графитовые частицы находятся в металлической матрице, будет правильнее взять эффективное значение теплопроводности, полученное с учетом теплового сопротивления термоинтерфейсного слоя, возникающего на границе графита и матричного металла [1]:

$$K_{\parallel}^{\text{eff}} = K_{\parallel} / (1 + 2K_{\parallel} / hD). \quad (4)$$

При $K_{\parallel} = 1000$ Вт/мК, D – среднем диаметре используемых частиц графита = 300 мкм, и интерфейсной теплопроводимости $h = 4,5 \times 10^7$ Вт/(м² К), характерной для частиц графита в матрице из алюминиевого сплава, имеем $K_{\parallel}^{\text{eff}} = 871$ Вт/мК. Тогда для теплопроводности массива графитовых частиц в соответствии с формулой (3) получим $K_{xy}^{\text{граф}} = 733$ Вт/мК. Принимая объемную долю графита, равной 75% и пренебрегая пористостью, можно вычислить теплопроводность композита по правилу смесей. Используя коэффициент теплопроводности применяемого алюминиевого сплава 175 Вт/(м К), получим для данного образца композита $K_{xy}^{\text{комп/расч}} = 594$ Вт/(м К), что довольно близко к измеренному значению $K_{xy}^{\text{комп/изм}} = 581$ Вт/(м К).

Заключение

Результаты расчета и измерения находятся в хорошем соответствии и показывают, что теплопроводность композитных материалов по данной технологии в первую очередь определяется основными технологическими параметрами, долей наполнения и размером частиц графита, а также степенью их ориентации.

В настоящее время в компании ООО «ХитЛаб» существует возможность получения композитных блоков высокотеплопроводного алюминий-графитового композита диаметром 150 мм и толщиной 40 мм. Данный материал хорошо подвергается механической обработке, есть возможность изготовления пластин и фигурных заготовок. Дальнейшая работа будет направлена на улучшение параметров теплопроводности и увеличение размеров получаемых композитных блоков.

Авторы выражают благодарность Решетняку В. В., АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», Москва, г. Троицк, за консультации и содействие в теоретических оценках.

*Работа выполнена при содействии
Фонда Поддержки инноваций
(соглашение 9ГТС1/48799 от 01.08.2019).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Cong Zhou, Gang Ji, et al. // Materials and Design. 2014. Vol. 63. P. 719.
2. Заявка на патент US2010/0143690.
3. By Haitao Fu, Ying Huang, Haiwei Wu, Yiwen Yang, Meng Zong. // Advanced Engineering Materials. 2016. DOI: 10.1002/adem.201600101.
4. Xiaopeng Han, Ying Huang, Suhua Zhou, Xu Sun, Xuanyi Peng, Xuefang Chen. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8363-7>.
5. Xue C., Bai H., Tao P. F., Wang J. W., Jiang N., Wang S. L. // Materials and Design. 2016. Vol. 108. P. 250. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.122>.
6. Yu Huang, Qiubao Ouyang, Qiang Guo, Xingwu Guo, Guoding Zhang, Di Zhang. // Materials and Design. 2016. Vol. 90. P. 508.
7. Rubinkovskii N. A., Shornikov D. P., Tenishev A. V., Zaluzhnyi A. G., Zholnin A. G. // Glass and Ceramics. 2019. Vol. 76. № 1–2. (Russian Original, Nos. 1 – 2, January – February, 2019), DOI 10.1007/s10717-019-00126-1.
8. Zhang H. X., Dai J. J., Sun C. X., Li S. Y., Zhang H. L., Yu H. J., Chen C. Z. // Journal of Electronic Materials. 2019. doi.org/10.1007/s11664-019-07546-3.

PACS: 65.40.–b

Production of high thermal conducting aluminum-graphite composite materials by the press-squeeze method utilizing porous graphite preforms and aluminum alloys

S. N. Potapov¹ and D. V. Kozlov²

¹HeatLab, Ltd.

9 Engineering 44th passage, Ulyanovsk, 432072, Russia

E-mail: s.potapov@heat-lab.com

²Ulyanovsk State University

42 Leo Tostoy st., Ulyanovsk, 432017, Russia

Received May 31, 2021

Consideration is given to the technological process of producing high thermal conducting aluminum-graphite composite materials by press-squeeze method utilizing porous graphite preforms and aluminum alloys. It is shown that the rate of press-squeeze process, aluminum alloy composition provide dense, defect-free and non-porous thermal interface between graphite and matrix alloy, it is noted the absence of crystal inclusions of third phases, such as SiC, Al₄C₃.

An example of evaluation of thermal conductivity of the sample of composite material is given with consideration of graphite particles orientation and matrix-filler thermal interface heat conductivity.

Keywords: high thermal conducting aluminum-graphite composite, particles orientation degree, vibration-stimulated ordering, heat conduction.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-68-74

REFERENCES

1. Cong Zhou, Gang Ji, et al., *Materials and Design* **63**, 719 (2014).
2. Patent application, US2010/0143690.
3. By Haitao Fu, Ying Huang, Haiwei Wu, Yiwen Yang, and Meng Zong, *Advanced Engineering Materials* (2016). DOI: 10.1002/adem.201600101.
4. Xiaopeng Han, Ying Huang, Suhua Zhou, Xu Sun, Xuanyi Peng, and Xuefang Chen, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8363-7>.
5. C. Xue, H. Bai, P. F. Tao, J. W. Wang, N. Jiang, and S. L. Wang, *Materials and Design* **108**, 250 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.122>.
6. Yu Huang, Qiubao Ouyang, Qiang Guo, Xingwu Guo, Guoding Zhang, and Di Zhang, *Materials and Design* **90**, 508 (2016).
7. N. A. Rubinkovskii, D. P. Shornikov, A. V. Tenishev, A. G. Zaluzhnyi, and A. G. Zholnin, *Glass and Ceramics* **76** (1–2), (2019) (Russian Original, Nos. 1–2, January–February, 2019), DOI 10.1007/s10717-019-00126-1.
8. H. X. Zhang, J. J. Dai, C. X. Sun, S. Y. LI, H. L. Zhang, H. J. Yu, and C. Z. Chen, *Journal of Electronic Materials* (2019). doi.org/10.1007/s11664-019-07546-3.