



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM

● 单位代码: 10359  
● 学 号: 201111061623

● 密 级: \_\_\_\_\_  
● 分类号: TB333

合肥工业大学

Hefei University of Technology

硕士学位论文

MASTER'S DISSERTATION

论文题目: 热管理用金刚石/Al 复合材料的  
制备工艺与性能研究

学位类别: 学历硕士

专业名称: 材料物理与化学

作者姓名: 杨伟锋

导师姓名: 蒋 阳 教授

完成时间: 2014 年 4 月

合 肥 工 业 大 学

学历硕士学位论文

热管理用金刚石/Al 复合材料的制备工艺  
与性能研究

作者姓名：\_\_\_\_\_ 杨伟锋 \_\_\_\_\_

指导教师：\_\_\_\_\_ 蒋阳 教授 \_\_\_\_\_

学科专业：\_\_\_\_\_ 材料物理与化学 \_\_\_\_\_

研究方向：\_\_\_\_\_ 粉末冶金过程理论与技术 \_\_\_\_\_

2014 年 4 月

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

**Research on Preparation Process and Properties of  
Diamond/Al Composites for Thermal Management**

By

Yang Weifeng

Supervisor

Professor Jiang Yang

Hefei University of Technology

Hefei, Anhui, P.R.China

April, 2014

# 合肥工业大学

本论文经答辩委员会全体委员审查，确认符合合肥工业大学学历硕士学位论文质量要求。

## 答辩委员会签名(工作单位、职称、姓名)

主席： 中国科学技术大学 教授 博导

委员： 合肥工业大学 教授 博导

 合肥工业大学 教授 硕导

导师： 合肥工业大学 教授 博导

## 学位论文独创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师指导下进行独立研究工作所取得的成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的内容外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。对本文成果做出贡献的个人和集体，本人已在论文中作了明确的说明，并表示谢意。

学位论文中表达的观点纯属作者本人观点，与合肥工业大学无关。

学位论文作者签名：杨伟锋 签名日期：2014年4月20日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：除保密期内的涉密学位论文外，学校有权保存并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子光盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权合肥工业大学可以将本学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库，允许采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：杨伟锋

签名日期：2014年4月20日

指导教师签名：

签名日期：2014年4月20日

论文作者毕业去向

工作单位：

联系电话：

E-mail：



# 致 谢

时光荏苒，岁月如梭，两年半的硕士研究生学习生活即将结束。回首这段珍贵而美好的岁月，有辛苦也有欢乐，有付出更有收获，此时此刻不禁感慨万千。

首先，感谢我的导师蒋阳教授。蒋老师在论文选题、实验过程和论文撰写等环节倾注了大量心血，论文顺利完成得益于导师给予的悉心指导和辛勤付出。不仅如此，蒋老师渊博的学识、严谨的治学态度、不懈的学术追求、忘我的工作精神和宽广远大的胸怀一直激励着我在科学研究道路上不断前行。导师在科研、生活中教导与关心将使我受益匪浅，终身难忘。

衷心感谢仲洪海、张忠平、陈雷、于永强、张玉刚、张彦、舒霞和夏永红老师在实验及分析测试过程中的帮助与指导。尤其感谢仲老师在学习研究上的督促和生活上的关心。

当然还要感谢和我一起奋斗过的实验室兄弟姐妹，蓝新正、米龙飞、孙大鹏、赵艳猛、李光强、童国庆、江丹露、申文浩、余亚岚、常亚靖、姚旭东、王辉、李国鹏、袁楠、王胜达等等，正是有你们的陪伴和帮助，让我的学习、生活充满了欢乐与感动。

感谢上面未提及但却一直关心、帮助我的老师、长辈、同学和朋友们。要特别感谢我的父母对我生活上的关心与鼓励，感恩于他们的养育之情！

最后，感谢中电集团 38 所“轻质梯度铝硅合金电子封装材料研究与开发”项目基金的支持。

作者：杨伟锋

2014 年 4 月 18 日

## 摘要

第三代宽禁带半导体技术的发展，对热管理材料的性能提出更高要求。金刚石/Al 复合材料具有高导热、低密度、各向同性和可调的线膨胀系数等优异性能，可以满足新一代半导体材料与器件的热管理需求，具有广阔的应用前景。由于金刚石/Al 复合材料难以加工成复杂部件，限制了其应用范围。因而，探索其近净成形工艺具有重要意义，可以有效促进其在电子封装领域的应用。本文研究了金刚石颗粒化学镀铜工艺的优化，金刚石/Al 复合材料热压-液相烧结法和挤压浸渗法制备工艺与热物理性能，取得主要成果如下：

1. 采用硼氢化钾体系通过化学镀方式在金刚石颗粒表面均匀镀覆晶粒细小（约 35nm）且较薄（约 210nm）的铜层；pH 的升高能显著增强镀液稳定性，过高 pH 会降低沉积速率且限制镀层增厚；亚铁氰化钾可以整平铜层和细化晶粒；甲醇能抑制副反应，提高沉积速率，两者联用能够保证镀液稳定和镀层均匀平整。

2. 应用热压-液相烧结法结合金刚石颗粒镀铜工艺制备金刚石/铝基复合材料，所制复合材料相对密度大于 95%，体积分数为 50-63%，热导率达 413W/m K，线膨胀系数为  $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ；金刚石颗粒镀铜可以提高复合材料的致密度和热导率，降低其热膨胀系数；以纯铝与 AlMg5 为基体制备的复合材料因界面存在氧化物层，界面结合力弱，其热导率低于基体热导率且线膨胀系数较大；以 AlSi12 合金为基体制备的复合材料界面结合力强，其热导率高且线膨胀系数较小；AlSi12 基体在金刚石 {100} 面上发生选择性粘附，共晶硅相以金刚石 {100} 面上的过渡层为异质形核衬底进行生长；液相烧结温度和烧结时间对金刚石/AlSi12 复合材料的热导率影响较大；随着烧结时间的延长和温度的升高，复合材料中  $\text{Al}_4\text{C}_3$  含量增加。

3. 以正硅酸乙酯水解液为粘结剂，先通过注浆成形制备金刚石预制件，后采用挤压浸渗法制备金刚石/Al 复合材料，所制备复合材料的相对密度高于 98%，体积分数达 70-75%，热导率达 256W/m K，热膨胀系数仅为  $5.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，其性能基本满足热管理材料要求。粘结剂含量、煅烧温度和氧化钠含量是影响金刚石预制件强度的重要因素。延长浸渗时间可增加金刚石/Al 界面结合强度；金刚石/Al 界面在 780℃ 条件下浸渗形成厚约 300nm 的过渡层，其由 C、Al、O 等元素组成。

4. 利用 Kerner 模型和 Turner 模型对金刚石/铝复合材料的热膨胀系数的理论值进行计算和比较，采用 Hasselman-Johnson 模型和微分有效介质（DEM）模型分别计算金刚石/Al 复合材料的界面热导和预测理论热导率。结果表明：热压-液相烧结制备的复合材料热膨胀系数与 Kerner 模型预测值符合较好；热压-液相烧

结法制备的金刚石/AlSi12 的界面热导约为 Kapitza 界面热导的 1/5; 挤压浸渗制备的金刚石/Al 复合材料热导率达到 DEM 理论预测值的 2/5, 尚需进一步提升。

**关键词:** 金刚石/Al 复合材料; 热压烧结; 挤压浸渗; 热物理性能; 热管理

## Abstract

With the development of the third generation of wide bandgap semiconductor technology, thermal management materials with higher performance are in demand. Diamond/aluminum composites are able to meet the needs of thermal management of the new generation semiconductor materials and devices. So that they have broad application prospects, which have excellent properties, such as high thermal conductivity, low density, isotropic and adjustable linear expansion coefficient. However diamond/Al composites are hard to be machined into complex-shaped parts. So it is necessary to explore the near-net shape forming technology for these composites to accelerate their applications in electronic packaging field. This dissertation studies the optimization of electroless copper plating process of diamond particles, hot pressing-liquid phase sintering method and squeeze infiltration method to fabricate diamond/Al composites as well as their thermo-physical properties. Results are as follows:

Firstly, a thin (210nm or so) copper coating layer with fine grain size (35nm or so) can be obtained on surface of diamond particles using a potassium borohydride-based system. Raising pH value can significantly enhance the stability of the plating bath. However, when the pH value gets exaggeratively high, the deposition rate drops, and it is bad for the thickening of coating. Potassium ferrocyanide has effect of leveling and grain refinement on copper coating, while methyl alcohol can inhibit the side reaction and raise the deposition rate. The stability of plating bath and coating quality can be assured with combination of the two.

Secondly, the hot pressing-liquid phase sintering process is applied for preparing diamond/Al composites by using copper plating diamond particles. The relative density of as-prepared composites is larger than 95%; the diamond volume fraction is from 50% to 63%; the thermal conductivity (TC) reaches as high as 413W/m K, while the coefficient of thermal expansion(CTE) is only  $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Copper coating on diamond surface can promote the density and the thermal conductivity of composites, but lower the coefficient of thermal expansion. Composites with pure aluminum and AlMg5 alloy matrix both have weak interface bonding strength due to the presence of an oxide layer on the interface, then their TC is lower than that of the substrate and CTE is relatively large. Composites with AlSi12 alloy matrix have strong interfacial bonding

strength and high thermal conductivity due to AlSi12 matrix selective adhesion on diamond {100} faces. The eutectic crystalline silicon phase is prone to precipitate on diamond {100} faces whose transition layer can be used as heterogeneous nucleation substrate; the liquid phase sintering temperature and time impacts the thermal conductivity of diamond/AlSi12 composites significantly;  $Al_4C_3$  content in the composites grows with extending the sintering time and temperature.

Thirdly, diamond preform is prepared by slip casting with TEOS hydrolysis binder firstly. Then the diamond/Al composites are fabricated by squeeze infiltration. The obtained composites exhibit relative density larger than 98%, volume fraction from 70% to 75% , TC as high as 256W/m K, and CTE as low as  $5.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ , which basically meet the requirements of thermal management. By increasing the content of binder, the sodium oxide and the calcinations temperature is able to raise the strength of diamond preform. Interfacial bonding strength of the diamond/Al may be enhanced by extending the impregnation time. The transition layer which consists of C, Al and O elements locally forms on diamond/Al interface during impregnation process. Its thickness is about 300nm.

Fourthly, the theoretical CTE of diamond/Al composites is caculated through Kerner model and Turner model, which is compared with the experimental data. The interface thermal conductivity (ITC) and TC of the composites is analyzed with Hasselman-Johnson model and differential effective medium (DEM) model, respectively. The results showed that: the CTE of the composites obtained by hot pressing-liquid phase sintering process agrees well with the value caculated by Kerner model. And the ITC of diamond/AlSi12 composites has approximately reached one-fifth of Kapitza ITC. The TC of diamond/Al composites obtained by squeeze infiltration has reached two-fifth of DEM theoretically predictive value. Optimizing process will be necessary to elevate the TC of the composites in the future work.

**Keywords:** Diamond/aluminum composites; hot pressing sintering; squeeze infiltration; thermal-physical properties; thermal management

# 目 录

<b>第一章 绪 论</b> .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 热管理材料概述 .....	1
1.2.1 热管理材料的定义 .....	1
1.2.2 热管理材料面临的挑战 .....	2
1.2.3 热管理材料的基本作用及性能要求 .....	2
1.3 热管理用高导热复合材料 .....	3
1.3.1 高导热复合材料的定义 .....	3
1.3.2 高导热复合材料的热物理性能 .....	4
1.3.3 高导热复合材料的分类 .....	5
1.4 金刚石颗粒化学镀铜简述 .....	7
1.4.1 化学镀铜的常用体系 .....	7
1.4.2 化学镀铜的原理 .....	7
1.5 金刚石/Al 复合材料的研究现状 .....	8
1.5.1 金刚石/Al 复合材料的国内外研究与应用进展 .....	8
1.5.2 金刚石/Al 复合材料制备存在的常见问题及解决方案 .....	9
1.6 金刚石/Al 复合材料的主要制备方法 .....	10
1.6.1 一步成型法 .....	10
1.6.2 两步成型法 .....	12
1.7 本文研究的目的、内容和方法 .....	16
<b>第二章 实验过程及方法</b> .....	18
2.1 实验研究方案设计 .....	18
2.2 实验原料及设备 .....	19
2.2.1 实验原料 .....	19
2.2.2 实验设备 .....	20
2.3 材料制备工艺 .....	21
2.3.1 金刚石颗粒化学镀铜工艺 .....	21
2.3.2 热压-液相烧结工艺 .....	22
2.3.3 挤压浸渗工艺 .....	23
2.4 材料性能测试与分析 .....	24
2.4.1 密度、相对密度和体积分数的测定 .....	24

2.4.2 沉积速率和镀层厚度.....	25
2.4.3 微观组织与形貌观察.....	25
2.4.4 物相及元素分析.....	25
2.4.5 热导率的测定.....	25
2.4.6 线膨胀系数的测试.....	25
<b>第三章 金刚石颗粒化学镀铜工艺优化研究.....</b>	<b>26</b>
3.1 不同粗化方式对金刚石颗粒表面形貌的影响.....	26
3.2 影响金刚石颗粒化学镀铜的因素.....	27
3.2.1 pH 值对反应体系稳定性及沉积速率的影响.....	27
3.2.2 亚铁氰化钾对反应体系稳定性及镀层形貌的影响.....	28
3.2.3 甲醇与亚铁氰化钾联用对镀层质量及形貌的影响.....	28
3.2.4 镀覆时间对镀层厚度和形貌的影响.....	30
3.3 镀铜金刚石颗粒表面形貌及成分分析.....	30
3.3.1 镀铜金刚石颗粒的成分分析.....	30
3.3.2 镀铜金刚石颗粒的表面形貌分析.....	31
3.4 本章小结.....	32
<b>第四章 金刚石/A1 复合材料热压-液相烧结工艺与性能研究.....</b>	<b>33</b>
4.1 热压-液相烧结工艺路线的确定.....	33
4.2 合金元素 Mg 对复合材料的物理性能和微观组织及界面的影响.....	35
4.3 合金元素 Si 对复合材料物理性能和微观组织的影响.....	39
4.3.1 Si 含量对复合材料物理性能的影响.....	39
4.3.2 液相烧结时间对复合材料物理性能的影响.....	40
4.3.3 液相烧结温度对复合材料物理性能的影响.....	41
4.3.4 合金元素 Si 对复合材料微观组织和界面的影响.....	42
4.4 镀层元素 Cu 对金刚石/A1 复合材料物理性能和微观组织的影响.....	45
4.4.1 铜镀层对复合材料物理性能的影响.....	45
4.4.2 铜镀层对复合材料微观组织及界面的影响.....	46
4.4.3 铜镀层对复合材料热膨胀系数的影响.....	48
4.5 金刚石/A1 复合材料热膨胀系数的理论计算模型.....	48
4.6 本章小结.....	50
<b>第五章 金刚石/A1 复合材料的挤压浸渗工艺与性能研究.....</b>	<b>52</b>
5.1 金刚石预制件制备工艺研究.....	52
5.1.1 粘结剂选择的依据.....	52
5.1.2 两种粘结剂对生坯成形性、尺寸精度及强度的影响.....	52

5.1.3 粘结剂含量及粒度级配对预制生坯强度和金刚石体积分数的影响	53
5.1.4 煅烧温度、氢氧化钠溶液浓度对金刚石预制件性能的影响	54
5.1.5 煅烧气氛对金刚石预制件性能的影响	55
5.2 挤压浸渗工艺过程及工艺参数的选择	56
5.2.1 临界浸渗压力的影响因素	56
5.2.2 浸渗深度的影响因素	57
5.2.3 基体合金的选择和浸渗压力、浸渗温度的确定	57
5.3 挤压浸渗法制备的金刚石/A1 复合材料的热物理性能	58
5.4 金刚石预制件及挤压浸渗制备的金刚石/A1 复合材料的成分及微观形貌表征	59
5.4.1 金刚石预制件的微观形貌和相组成	59
5.4.2 挤压浸渗法制备的金刚石/A1 复合材料的微观组织和成分	60
5.5 金刚石/A1 复合材料热物理性能的预测模型及理论值分析	63
5.5.1 金刚石/A1 复合材料热导率的理论计算模型	63
5.5.2 金刚石/A1i12 复合材料的界面热导分析	65
5.5.3 金刚石/A1 复合材料的理论热导率计算	66
5.6 本章小结	67
全文结论	68
参考文献	70
攻读硕士学位期间的学术活动及成果情况	77

## 插图清单

图 1.1	金刚石/铝基复合材料在热管理领域的应用实例 .....	6
图 1.2	挤压铸造装置示意图 .....	12
图 1.3	一种气压浸渗装置（上填充型） .....	15
图 1.4	挤压浸渗装置示意图 .....	16
图 2.1	热压-液相烧结法制备金刚石/Al 复合材料的流程 .....	18
图 2.2	挤压浸渗法制备金刚石/Al 复合材料的流程 .....	19
图 2.3	化学镀装置示意图 .....	22
图 2.4	热压-液相烧结工艺曲线 .....	23
图 2.5	挤压浸渗工艺曲线 .....	24
图 3.1	不同方式粗化后金刚石颗粒（100）晶面形貌 .....	27
图 3.2	不同亚铁氰化钾浓度下镀铜金刚石颗粒表面形貌 .....	29
图 3.3	镀覆时间对金刚石颗粒增重率及镀层厚度的影响 .....	30
图 3.4	金刚石-铜复合粉体的 XRD 图 .....	31
图 3.5	镀铜前后金刚石颗粒的表面形貌 .....	31
图 3.6	镀铜金刚石颗粒的 EDS 谱图 .....	32
图 4.1	Mg 含量对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响 .....	36
图 4.2	金刚石/Al 复合材料和金刚石/AlMg <sub>2</sub> 复合材料断口形貌（背散射电子信号） .....	37
图 4.3	金刚石/Al 复合材料 XRD 图 .....	37
图 4.4	金刚石/Al 复合材料（左）和金刚石/AlMg <sub>2</sub> 复合材料（右）界面微观形貌及 EDS 元素分布图 .....	38
图 4.5	Si 含量对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数及热导率的影响 .....	40
图 4.6	液相烧结时间对金刚石/AlSi <sub>12</sub> 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响 .....	40
图 4.7	不同液相烧结时间条件下金刚石/AlSi <sub>12</sub> 复合材料 XRD 图（ $2\theta=30-37^\circ$ ） .....	41
图 4.8	液相烧结温度对金刚石/AlSi <sub>12</sub> 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响 .....	42
图 4.9	金刚石/AlSi <sub>12</sub> 复合材料断口形貌 .....	43

图 4.10	金刚石/AlSi12 复合材料界面微观形貌及 EDS 元素分布图.....	44
图 4.11	金刚石/AlSi12 复合材料经 30% $\text{HNO}_3$ 腐蚀 12h 后的断口形貌.....	45
图 4.12	镀铜对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响	46
图 4.13	未镀铜金刚石增强铝基复合材料断口形貌 (a) 及界面 EDS 元素分布 图(b).....	47
图 4.14	热压-液相烧结制备金刚石/AlSi12 复合材料的 XRD 图.....	47
图 4.15	颗粒表面镀铜对金刚石/铝基复合材料热膨胀系数的影响.....	48
图 4.16	金刚石/AlSi12 复合材料 CTE 实验值与模型预测值的比较.....	50
图 5.1	不同煅烧气氛下金刚石颗粒的表面形貌.....	56
图 5.2	挤压浸渗过程示意图, 金刚石预制件及复合材料的实物图和体视显微图.....	58
图 5.3	煅烧前金刚石预制生坯和 850 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 30min 的金刚石预制件微观形 貌.....	59
图 5.4	金刚石预制件煅烧前后 XRD 图.....	60
图 5.5	不同浸渗时间下金刚石/Al 复合材料的断口形貌及微观组织.....	61
图 5.6	挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的 XRD 图.....	61
图 5.7	化学腐蚀前后金刚石/Al 复合材料中颗粒表面形貌.....	62
图 5.8	金刚石/Al 复合材料腐蚀后金刚石颗粒表面元素成分的 EDS 谱图..	62
图 5.9	不同液相烧结温度下金刚石/AlSi12 复合材料的界面热导.....	66
图 5.10	挤压浸渗制备金刚石/Al 复合材料的模型计算热导率与实验值比较	67

# 表格清单

表 1.1	常用热管理材料的性能指标及应用 .....	3
表 1.2	高导热增强体及热管理用复合材料的性能指标 .....	4
表 1.3	热管理用金刚石复合材料产品性能指标 .....	8
表 2.1	实验所用主要原料 .....	19
表 2.2	实验设备和分析测试仪器 .....	20
表 3.1	不同 pH 值对镀液稳定性及沉积速率的影响 .....	27
表 3.2	不同亚铁氰化钾浓度对镀液稳定性的影响(pH=12.8) .....	28
表 3.3	不同甲醇浓度下化学镀液状态及颗粒外观质量 .....	29
表 4.1	不同热压工艺下金刚石/Al 复合材料的相对密度和体积分数 .....	34
表 4.2	热压-液相烧结实验工艺及基体成分列表 .....	35
表 4.3	计算金刚石/AlSi12 线膨胀系数的理论值所用材料的性能参数 .....	49
表 5.1	正硅酸乙酯水解液与硅溶胶的使用性能 .....	53
表 5.2	粘结剂含量、粒度级配对金刚石预制生坯强度和体积分数的影响 ..	54
表 5.3	煅烧温度、粘结剂含量、氧化钠含量和粒度级配对金刚石预制件强度 的影响 .....	55
表 5.4	挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的性能 .....	59
表 5.5	计算界面热导和理论热导率所需的材料性能参数 .....	66



# 第一章 绪 论

## 1.1 引言

以碳化硅，氮化镓，氧化锌和金刚石为代表的第三代宽带隙半导体材料与器件，是发展大功率、高频高温、抗强辐射、蓝光激光器和紫外探测器等技术的核心。随着宽禁带半导体科技的发展，半导体芯片的晶体管密度、时钟频率将不断提高而特征尺寸不断减小。这些都将导致电子设备单位体积热量耗散持续增长。如果不能有效地散热，将导致电子设备过热，温度升高，进而导致电子元器件的机械失效、腐蚀失效和电气失效。在可以预见的将来，散热技术将成为高端电子设备制造的限制因素<sup>[1][2]</sup>。

热设计是指利用恰当的传热技术，或再辅以一些机械和电气方面的调整来有效地冷却电子设备<sup>[3]</sup>。热管理通过有效的热设计包括电路元器件的设计、热沉材料的选用、冷却技术和热交换器的选择，可以降低高频率、高功率、高密度电子设备的温升，以保证元器件的寿命和工作稳定。其中热管理材料的选用是关键，高导热、低膨胀材料可协调不断增加的功率密度与环境的温差，从而达到高效散热并降低基板与芯片材料热膨胀系数不匹配性的目的。

金刚石的热导率高（600-2000W/m K）、膨胀系数低、密度低，是理想的封装材料。比如 CVD 金刚石薄膜是极其优异的热沉材料，但其制备成本高、工艺要求高、加工难度大。随着人工金刚石颗粒的制备成本降低，人们将其作为导热增强体与热导率较高的基体材料（如铝、铜、银、硅、碳化硅）复合，通过近净成型的方式得到复合材料。此类材料不但具备高热导率、低线膨胀、低密度、各向同性等优点，同时还有线膨胀系数可调、可加工性提高、工艺成本下降等优势。铝具有高导热(热导率约 237W/m K)、高导电、低密度等优点。相比于铜、银、硅及碳化硅等基体相，铝及其合金的熔点较低，铸造性能良好且原料成本低，因而金刚石/Al 复合材料在热管理领域应用前景非常广阔。金刚石/Al 复合材料属于第三代热管理材料，相比于第二代热管理材料—Al/SiC 复合材料来说，其在热物理性能上具有更大的优势，包括更高的热导率和更接近于半导体材料的热膨胀系数，可以满足新一代宽禁带半导体材料的热管理需求<sup>[3]</sup>。

## 1.2 热管理材料概述

### 1.2.1 热管理材料的定义

热管理材料是指从热管理角度研究电子封装用的材料，通过改变成分增大系统功率输出的材料<sup>[3]</sup>。

### 1.2.2 热管理材料面临的挑战

材料技术的进步推动着信息技术的发展。目前, 半导体电子器件材料的研究正由传统晶体硅材料转向宽禁带半导体材料。宽禁带半导体材料是自第一代元素半导体材料(Si)和第二代化合物半导体材料(GaAs、GaP、InP等)之后发展起来的第三代半导体材料, 主要包括 SiC、c-BN、GaN、AlN、ZnSe, 以及金刚石薄膜等<sup>[4]</sup>。其中 SiC 具有高导热、高电子饱和速度和大的临界击穿强度, 是电力电子(或功率半导体)领域硅材料的优先替代材料; GaN 材料具有极化效应, 大的禁带宽度( $\geq 3.4\text{eV}$ )、高的电子饱和速度( $2.2 \times 10^7\text{cm/s}$ )和大的临界击穿强度( $\geq 3\text{MV/cm}$ ), 是军用微波信号放大系统的核心。正是基于宽禁带半导体在高温、高频、大功率、光电子及抗辐射等方面存在巨大的应用潜力, 世界各国正在推动以 SiC 和 GaN 为代表的第三代宽禁带半导体材料技术的发展。

宽禁带半导体技术的出现, 推动着半导体器件朝着高功率、高密度、高频率的方向发展, 并由此带来热耗散的问题。以大功率微波及毫米波器件的应用为例, 4H-SiC 半导体器件的最大功率密度为  $17.37\text{W/mm}$ , 而原有的硅材料和砷化镓半导体的最大功率密度分别为  $0.45\text{W/mm}$ ,  $0.78\text{W/mm}$ , 相比原先材料分别增加了 37.6 倍和 21.2 倍<sup>[4]</sup>。功率的提高必将带来散热的难题。这个问题可以通过科学合理的热设计来加以解决, 包括选用热导率更高且线膨胀系数匹配的热沉材料、冷却技术和热交换器, 优化电路元器件的设计等。其核心是开发热物理性能更加优异的热管理材料, 即具有高导热(一般认为热导率高于  $300\text{W/m K}$ ), 且与 Si、SiC、GaN 等半导体材料的热膨胀系数(理想值为  $4-7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )相匹配的材料<sup>[5]</sup>。

### 1.2.3 热管理材料的基本作用及性能要求

电子封装为半导体器件提供三个主要作用: 一是为半导体提供机械支撑和环境保护; 二是实现从半导体到电路卡的电源与信号互连; 三是提供一种耗散半导体所产生的热量的途径, 即热管理。

作为理想的热管理材料, 首先要满足热物理性能的要求, 即高导热、低膨胀、耐热冲击等特性, 同时还应当具有如下性能: 一是具有一定的强度和刚度, 能够对芯片起到保护和支承作用; 二是具有良好的力学性能及电学性能; 三是气密性要好, 以满足气密封装要求; 四是封装工艺性能要好, 可靠性高, 成本低, 能满足市场化大规模生产; 五是在特定应用场合, 比如航空航天设备和移动通信终端, 需要材料的密度越低越好, 或者要求具有射频屏蔽和电磁屏蔽的特性。常用热管理材料及用途如表 1.1 所示。

对表中常用封装材料的物理性能进行比较, 可以发现: Invar 合金、Kovar 合金的加工性能良好, 热膨胀系数较低, 但导热性能较差; 铜和铝及其合金虽然导热性能良好, 但热膨胀系数高, 温升容易产生热应力。通过在 Cu 中引入低膨胀

的 Mo 和 W 制备 Cu-Mo 和 Cu-W 复合材料，其热导率高，线膨胀系数与半导体器件匹配且高温性能良好，因而广泛应用于电力电子半导体行业。但其也有缺点，包括成本高，密度大，加工性能和焊接性差，阻碍其在航空电子设备中的进一步应用。AlN、Al-SiC 和 Al-Si 材料具有轻质、高导热、低膨胀的特性，可以满足电子封装材料现有需求，但其热性能不能满足更高功率的电子器件的散热要求。因此，新型的高导热复合材料成为当前研究热点。

表 1.1 常用热管理材料的性能指标及应用<sup>[6]</sup>

Table 1.1 Property data and applications of thermal management materials

材料	热膨胀系数 ( $10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	热导率(W/m K)	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	用途
Si	4.1	150	2.3	芯片
BeO	6.8	240	2.9	基板
96%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.4	20-35	3.8	基板
50%(LTCC)	4.5-8.0	2.4-3.0	2.9-3.1	基板
AlN	4.5	180	3.3	基板
Al	25.0	247	2.7	壳体
Cu	17.0	393	8.9	底座
Au(Si)	19.7	27	-	粘接材料
Mo	5.1	140	10.2	封装底座
W	4.45	168	19.3	封装底座
Kovar	5.3	17	8.3	引线框架
Invar	1.6	10	8.05	引线框架
Invar/Sivar	6.5	153	8.8	引线框架
Cu-75W	8.8	190	14.6	封装底座或热沉
Cu-80Mo	7.4	>150	9.95	封装底座或热沉
Al-65SiC	6.9	158	3.0	封装底座或热沉
Si-50Al	11.0	140	2.5	封装外壳

### 1.3 热管理用高导热复合材料

#### 1.3.1 高导热复合材料的定义

高导热块体材料，除 CVD 金刚石和高定向热解石墨外，其余大多为复合材料。参考 Carl Zweben<sup>[7]</sup>对高导热材料的分类，这里将高导热复合材料定义为由高导热碳材质增强体与高导热基体组成且热导率高于 300W/m K 的复合材料。具体来说，它是以具有高热导率的碳纳米管(CNTs)、金刚石、碳纤维 (C<sub>f</sub>)、高定向热解石墨(HOPG)为增强相，以 Al、Cu、Ag、Si、C 等高导热材料为基体的一类新型复合材料。

### 1.3.2 高导热复合材料的热物理性能

国外热管理用高导热复合材料发展较早，研究也较为成熟。最早是适应军用设备、航空工业的发展，需要高热导、低膨胀、低密度的材料。现在由于制备成本的降低逐渐应用到电子、光电等民用领域。一般应用于高导热复合材料的增强体选择石墨、碳纤维、金刚石或纳米碳等，都由碳原子组成。这是由于碳质材料在高温仍然能够稳定，且热膨胀系数小，热导率高。

表 1.2 高导热增强体及热管理用复合材料的性能指标<sup>[8]</sup>

Table 1.2 Properties of high thermal conductivity reinforcement and thermal management composites

材料	热膨胀系数 ( $10^{-6}K^{-1}$ )	热导率(W/m K)	密度 ( $g\ cm^{-3}$ )
Diamond	1.0-1.5	900-2320	3.52
石墨	-1.4(L), (T)	200-600	2.23
石墨烯	-	4840-5300 <sup>[9]</sup>	2.23
碳纤维(Cf)	4-5(L), -1(T)	100-500	1.81
气相沉积碳纤维 (VGCF)	-1.0	1200-1950	1.8-2.0
碳纳米管 (CNTs)	-1.0	6600	2.0
SiC/VGCF(80%SiC)	-	310	2.9
C-VGCF(30%C)	-	910	1.8-2
Cu/C <sub>f</sub> (28%C <sub>f</sub> )	6.5	290 (L)	7.2
Cu/VGCNF(50%Cu)	5.5	840	5.45
Cu/CNTs(50%Cu)	-	1024	5.45
Al/VGCF(63%Al)	5.0	642	2.44

备注：L 和 T 分别表示平行和垂直于纤维（或石墨（0001）晶面）的方向。

表 1.2 所示为热管理用高导热增强体及其复合材料的主要性能。由表可知，石墨的热导率一般在 200-600W/m K。碳纤维可以分为长纤维、短纤维、粉末碳纤维及气相生长碳纤维等，其热导率一般在 500-1100W/m K，气相生成碳纤维 (VGCF) 热导率甚至高达 1600W/m K 以上。纳米碳增强体包括碳纳米纤维(CNF)、碳纳米管、石墨烯纳米片、纳米金刚石等，具有很高的导热性能，以单壁碳纳米管 (SWCNTs) 为例，其理论热导率达到 6600W/m K；人工合成金刚石粉的热导率在 600W/m K 以上。

### 1.3.3 高导热复合材料的分类

不同增强体将直接影响高导热复合材料的制备工艺、主要性能和应用范围。因此这里按高导热增强体的不同，将高导热复合材料分为以下四类<sup>[10] [11]</sup>：

#### 1.3.3.1 石墨增强复合材料

石墨结构中碳原子呈密排六方结构 (HCP)，高纯石墨在平行于最密排面方向 (a 轴) 上具有很好的热导率，约 200-600W/m K。而在垂直于最密排面方向 (c 轴) 上因只依靠范德华力结合，影响了晶格热振动和声子的传导，热导率仅为 10W/m K，两个方向的热导率相差 40-50 倍，是具有各向异性的增强材料。同时，石墨种类包括天然石墨和人工石墨，形态包括粉状、片状、球状及多孔烧结体。石墨增强复合材料主要有三种：一是石墨直接热压成片；二是石墨与高分子材料热压复合制备；三是多孔石墨烧结体与合金熔渗复合。熔渗法采用多孔石墨烧结体与低熔点金属如 Al、Te、Bi、Pb、Sn 等制备高导热复合材料。多孔石墨结构可以通过石墨的热压烧结来获得，也可通过木材的碳化和石墨化来获得。另外，可以利用铝包覆石墨颗粒通过热压、轧辊等成形方法制备导热材料。

#### 1.3.3.2 碳纤维增强复合材料

碳纤维，又名石墨纤维，主要应用于高强结构件，又由于其高热导特性可以应用于热管理领域。碳纤维种类较多，其中中间相沥青基碳纤维 (MPCF)、气相生长碳纤维具有高导热特性。高导热碳纤维可以与环氧树脂、碳或铝等复合制备高导热材料，其热导率最高可达 910W/m K (见表 1.3)。相比于硼纤维，碳纤维更耐高温，密度更低，更便宜，更适合量产。目前制备的热管理用铝/碳纤维复合材料的平面热导率已高于 300W/m K。与石墨一样，碳纤维的导热性能具有各项异性，所制备连续碳纤维复合材料的热物理性能具有各向异性。以日本岛根研究所开发的连续碳纤维/铝复合材料为例，平行于碳纤维方向的热导率达 700W/m K，热膨胀系数为  $-2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，而垂直于碳纤维的方向热导率却只为 20-50W/m K，热膨胀系数高达  $20 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

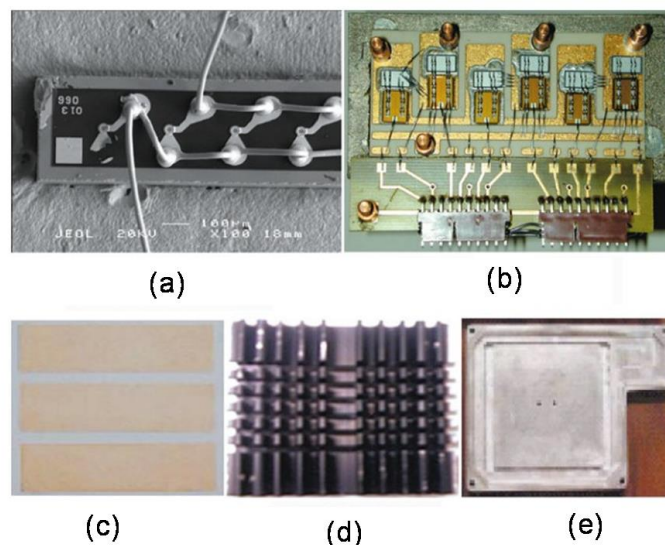
#### 1.3.3.3 纳米碳增强复合材料

纳米碳增强体不但力学性能优异，还具有高热导率和低膨胀系数。正因如此，

纳米碳材料给高导热金属基复合材料发展带来新的机遇。比如石墨烯和碳纳米管的热导率可以达到 3000-6600W/m K，远高于天然金刚石，而热膨胀系数仅有 $-1\sim 2.5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ，可以作为高导热复合材料的增强体。但是存在以下三方面问题：(1) 由于纳米碳材料易团聚，存在均匀分散的问题；(2) 纳米材料的比表面高，不利于热导率的提高，需要有效控制界面结合和降低界面热阻；(3) 除纳米金刚石外，其余碳材料存在热性能各项异性，碳纳米增强相在基体中的均匀无序分散也会影响导热效率的发挥。纳米碳增强材料复合界面的控制有多种方法，常用表面金属化法，如在增强体表面电（化学）镀 Cu、Ni；反应涂层法，如在碳纳米管表面反应生成 SiC 涂层<sup>[12]</sup>；原位生成法，如在金属粉末中原位生成碳纳米管。针对碳纳米相与基体金属的不相容性和分散无序性，需要符合构型的设计来解决。李志强等提出“片状粉末冶金”的技术路线，可以改善纳米碳与金属的相容性，且可以使增强相有序化以提高增强效率<sup>[13]</sup>。

#### 1.3.3.4 金刚石增强复合材料

在宏观块体材料中，金刚石的热导率最高而热膨胀系数较低。石墨、碳纤维在晶体结构上均为  $sp^2$  杂化，其性能具有各向异性；而金刚石的晶体结构为  $sp^3$  杂化，其热物理性能具有各相同性。同时金刚石具有绝缘性，是理想的散热基板材料<sup>[14]</sup>。CVD 金刚石薄膜已经成功应用于微波器件、大功率激光器、列阵器件和



(a) 砷化镓激光二极管安装在金刚石/Al 散热器上；(b) IGBT 电路板安装在 Al/金刚石散热片上；(c) Ni/Au 金属化 Al/金刚石基板；(d) Al/金刚石散热片；(e) 金刚石/Al 插入型散热片

图 1.1 金刚石/铝基复合材料在热管理领域的应用实例<sup>[8]</sup>

(a) GaAs laser diode on diamond/Al heat spread; (b) IGBT boards on diamond/Al heat spread; (c) Ni/Au metalized diamond/Al substrate; diamond/Al heat sink; diamond/Al insert in heat sink case

Fig 1.1 Application examples of diamond/aluminum composites for thermal management

大功率集成电路等电子和光电领域。但 CVD 金刚石存在缺点，因热膨胀系数低，难与金属润湿、焊接，在与其它器件的组装与互连的过程中存在困难；其可加工性差、成本较高，限制其应用范围。为克服 CVD 金刚石的缺点，将金刚石颗粒与高导热的物质如 Al、Cu、Ag、Mg、SiC、Si 等复合，所得复合材料具有良好的热物理性能。热导率和热膨胀系数可通过金刚石在复合材料中的体积分数来调节，以满足不同条件和不同场合需求。图 1.1 为金刚石/Al 复合材料在热管理领域的应用实例。

#### 1.4 金刚石颗粒化学镀铜简述

对于给定增强体和基体材料，界面是决定复合材料性能关键因素。在复合材料制备过程中，一方面在需要增强相和基体的自动结合、增强润湿时，需要提高两者的化学亲和力；另一方面在减少界面反应时，又需要降低其化学亲和力。在增强体表面覆膜可以避免一些不必要的化学反应，又能改善高温熔体对增强体的润湿性。增强体表面覆膜的方式有气相沉积、溶胶-凝胶、电化学沉积、化学镀等方法。化学镀具有易于操作、成本低、镀层均匀致密等优点。

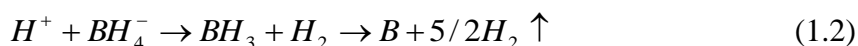
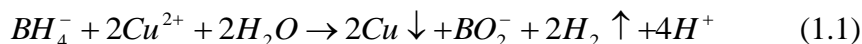
化学镀铜是指在外加电流的条件下，利用处于溶液中的金属铜盐和还原剂在具有催化活性的基体表面上进行自催化氧化还原反应的原理，在基体表面形成具有一定厚度金属铜层的一种表面处理技术<sup>[15]</sup>。

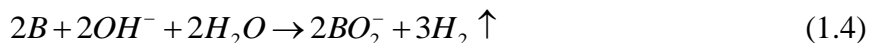
##### 1.4.1 化学镀铜的常用体系

化学镀铜常用的还原体系有甲醛、次磷酸钠、硼氢化钾和二甲基胺硼烷(DMAB)等。甲醛是目前化学镀铜中普遍采用的还原剂，其工艺较为成熟。但是甲醛具有挥发特性，污染性强，易被人体吸入，是典型致癌和致畸物质。因此更多的科研力量投入到环保型还原剂的研发。目前甲醛体系的替代物主要分为三类：羰糖类还原剂、含硼化合物（如硼氢化钾）、无机盐（如次磷酸盐）。目前，关于次磷酸盐体系的化学镀铜研究较多，但是由于机理复杂，距离工业化应用还有一定距离。而含硼化合物由于原料价格较高，目前研究较少。从环境保护和创新性角度出发，本文选择硼氢化钾体系研究金刚石化学镀铜工艺。

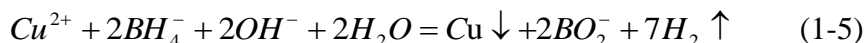
##### 1.4.2 化学镀铜的原理

由于化学镀过程中真正的化学机理极其复杂，至今未完全研究透彻。这里从离子的氧化还原角度简要阐述硼氢化钾体系的化学镀铜原理。化学镀溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{BH}_4^-$  的反应历程如下<sup>[16]</sup>：





总反应式:



在此化学镀铜体系中，硼氢化钾为还原剂，铜的配位离子为氧化剂。在化学镀反应过程中，镀液中的主反应是  $Cu^{2+}$  被还原成铜原子并沉积到金刚石颗粒表面， $BH_4^-$  则被氧化成  $BO_2^-$ 。在金刚石颗粒表面经过预处理之后表面吸附有 Pd 原子，铜原子优先沉积于金刚石表面的 Pd 原子周围，沉积下来的铜原子又成为催化中心，实现了反应的连续，开始起镀。

## 1.5 金刚石/Al 复合材料的研究现状

### 1.5.1 金刚石/Al 复合材料的国内外研究与应用进展

国外关于热管理用金刚石复合材料的应用研究较为成熟，包括金刚石/Cu、金刚石/Ag、金刚石/Al、金刚石/Si、以及金刚石/SiC 在内的各类热管理材料。这些材料不仅可以作为电子封装的散热片和封装外壳，还可以替代氮化铝作为新一代散热基板材料。其中金刚石/Cu 被命名为 Dymalloy，最早由美国 Lawrence Livermore 国家实验室与 Sun MacroSystem 公司开发作为多芯片模块的基板使用。

表 1.3 热管理用金刚石复合材料产品性能指标<sup>[11, 17]</sup>

Table 1.3 The properties of products of diamond reinforced composites for thermal management

生产单位	金刚石及基体	热导率(W/m · K)	热膨胀系数 ( $10^{-6}K^{-1}$ )	密度 ( $g\ cm^{-3}$ )
MER	Diamond+SiC/Al	560-600	5.5	3-4
	Diamond/Si	525		
Polese	Diamond/Ag	540-800	4.5-7.5	5.0-5.8
	Diamond/Al	350-500	7-9	3-4
Plansee	Diamond/Cu	400-700	5-7	~7
	Diamond/Ag	500-650	5-6	~6
Sumitomo Electric	Diamond/Cu	550-600	4-6	4.6-6.2
DENKA	Diamond/Al	450-600	5.5-9	-
台湾工研院材化所	Diamond/Al	550-600	6-7	-
北京有色金属研究总院	Diamond/Cu	650	5-7	-

目前，生产热管理用金刚石复合材料的单位主要有：美国的 Nano Materials

International 公司、MER 公司，奥地利的 Plansee 公司，日本的 DENKA 公司、Sumitomo Electric 公司，以及台湾的工研院材化所、台钻科技等。这些单位研发生产的金刚石颗粒增强复合材料可以满足当前诸如绝缘栅双极晶体管(IGBT)功率模块、大功率发光二极管(LED)、射频倒装晶片及微波等器件的封装需求<sup>[10]</sup>。中国内地在这方面的研究起步较晚，但是从近几年发表论文、专利数量来说，研究已取得一定成果，但仅限于实验室研究阶段，特别是其近净成形技术工艺尚在探索，只有北京有色金属研究总院能够小批量生产金刚石/Cu 热沉材料。表 1.4 为热管理用金刚石复合材料的生产单位及产品性能。

### 1.5.2 金刚石/Al 复合材料制备存在的常见问题及解决方案

高导热金刚石复合材料与金属基复合材料一样都需要解决共性的问题，包括改善界面润湿、界面结合，界面反应控制和致密化等。由于需要获得高导热特性，所以还要考虑金刚石的导热特性、基体成分、界面热阻等问题。高体积分数的金刚石复合材料极其难加工，普通的机加工和电火花加工都难以进行，可以采用精密水刀切割或数控激光切割来加工，但加工成本较高，精度较低。为降低加工成本，优先选用近净成形工艺。要解决上述问题，可以通过以下途径来实现。

#### 1.5.2.1 金刚石颗粒表面改性

由于金刚石具有较高的界面能，与金属液存在较大的润湿角，如在 1500℃ 的高温下金刚石与铝液的润湿角仍然为 150°<sup>[18]</sup>。由于界面不润湿(>90°)将增加金属液浸渗的难度，并在凝固时产生脱附现象，导致界面结合不佳，孔隙率偏高等问题。解决界面润湿问题的一个有效途径是采用涂层工艺。在涂层工艺中，一般采用颗粒表面金属化的途径，如真空微蒸发镀 Cr<sup>[19]</sup>、碳热还原法镀覆 Ti<sup>[20]</sup>、溶胶-凝胶法镀覆 W<sup>[21]</sup>等。这些镀覆元素属于碳化物形成元素，其强化导热的机理在于碳化物元素与金刚石表面的 C 形成碳化物过渡层，改善界面润湿性，增强了界面结合，降低了界面热阻。或者涂覆非金属物质如 Si<sup>[22]</sup>、SiC<sup>[23]</sup>，实践证明其能够有效提高复合材料的热导率。这可能有助于减小增强体与基体的声子不匹配性，从而降低界面热阻。关于涂层元素对于界面热导的影响，Tan 等采用等效热阻网络法结合声子不匹配模型(AMM)分析了不同涂层成分和厚度对界面热阻的影响<sup>[24]</sup>。根据该模型，降低界面热阻要严格控制涂层的厚度。另一种界面改性的方式研究较少，即可以通过化学腐蚀、热腐蚀或等离子刻蚀等改变金刚石颗粒表面状态，以提高界面导热。Weber 等<sup>[25]</sup>采用化学腐蚀法粗化金刚石颗粒，并利用气压浸渗法制备复合材料。相比于采用未处理颗粒制备的复合材料，采用经过化学腐蚀的金刚石颗粒所制备材料，其热导率提高约 20%。

#### 1.5.2.2 基体合金化

在复合材料的制备过程中，还可选择基体合金化的方式来增强润湿性和界面

结合。基体合金化相比于颗粒涂层改性具有优势：一是可以降低工艺难度和成本，其一般通过真空熔炼来进行；二是基体合金化有助于形成合适厚度的界面反应层，实现基体合金与金刚石晶格的共格和半共格状态，即冶金结合。而镀层元素一般熔点较高，在采用扩散法和浸渗法制备材料的工艺中，涂层元素与金刚石表面间有可能没有产生化学结合，或者镀层过厚，导致界面热阻增加，影响热量的有效传递。Wu 等<sup>[26]</sup>采用挤压浸渗法制备金刚石/Al 复合材料，研究了铜元素的含量对于复合材料性能的影响，结果显示低含量铜元素的加入有效提高复合材料的热导率和降低其热膨胀系数。C. Xue 等<sup>[27]</sup>采用在基体合金中添加微量 Ti 元素和颗粒表面镀 Ti 两种方法改善了金刚石/Al 的热导率，结果表明颗粒表面镀层的厚度和基体合金中 Ti 含量应严格控制，否则影响金刚石热导率的发挥。这是因为在金刚石界面处形成的过厚碳化物层会成为热障。在金刚石/Cu 复合材料的制备中，添加少量碳化物元素如 B、Cr、Ti、Zr 等，作为基体的合金元素有效增强界面润湿性和结合力，显著提高复合材料的热导率<sup>[28-31]</sup>。

#### 1.5.2.3 制备方法优选

材料的制备方法，主要包括粉末冶金法、铸造法及粉末冶金与铸造相融合的方法（如浸渗法）。材料制备方法，可以从所制材料性能、工艺复杂程度、工艺成本等方面进行优选。对于选定的方法，虽然可以通过调整工艺来达到最优的性能参数，但是仍然存在自身的局限性。对于金刚石/Al 来说，自身存在难加工性，应当选择近净成形工艺。现有的研究表明，采用常规热压法制备的金刚石/铝复合材料热导率较高，但是仅限于低体积分数金刚石复合材料，故热膨胀性能和热导率的可调范围有限，且复合材料表面光洁度差且不能做到全致密<sup>[32]</sup>。液相烧结法可以制备致密材料，但材料的尺寸精度和均匀性不能保证。挤压铸造法是一种优选的方法，但是制备过程中金刚石与铝液接触时间短，界面润湿性不佳，界面热阻过大<sup>[33]</sup>。工艺实践表明，预制件的浸渗法应当是一种优选的制备方法。

### 1.6 金刚石/Al 复合材料的主要制备方法

金刚石颗粒增强复合材料具有高导热、低膨胀的性能优势，具有广阔的应用前景。许多金属基复合材料的制备方法相继应用于金刚石/Al (Cu、Ag) 复合材料的制备，特别是沿用和发展了第二代热管理材料中 Al/SiC 的制备方法。总结国内外公开的专利技术，制备铝（铜）基金刚石复合材料的方法分为以下两类：

#### 1.6.1 一步成型法

“一步法”指铝基体和金刚石颗粒经过一步成型制备复合材料的方法，包括常规热压、等离子烧结（SPS）、高温高压（HPHT）和挤压铸造等。

##### 1.6.1.1 常规热压法

热压法是制备复合材料常用的一种方法，其主要工艺过程有：混料→冷压→热压。混料，即铝粉与金刚石粉混合。混料方式有干混和湿混。冷压，混合均匀的粉末放于模具中施加一定压力后成形，脱模得到冷压坯；热压烧结，将冷压坯置于石墨模具中加热至一定温度（低于固相线温度）后加压，制备得到致密度较高的复合材料<sup>[34]</sup>。热压法的优势在于制备温度低，可以控制界面反应，但烧结时间长、能耗高，且难以制备形状复杂的热沉部件。由于铝合金粉易氧化且不易被还原的特性，铝基粉末冶金烧结制品中难免含有一定量的氧化物杂质。如果氧化物富集于界面处，将增大界面热阻。一般热管理用金刚石复合材料中金刚石的体积分数高于 40%，而常规热压法制备的复合材料致密度不高，无法满足气密性要求。这些都限制了热压法在金刚石/Al 复合材料中的应用<sup>[35]</sup>。

#### 1.6.1.2 等离子烧结法

等离子体烧结法是指将混合均匀的粉末装入石墨材质的模具中，通过上、下两个模冲进行加压，同时利用通电电极产生脉冲电流形成等离子体使粉末快速升温并致密化。其与热压法过程相似，所不同的是，SPS 采用放电等离子体使得粉末自身发热和表面活化，因而可以快速烧结致密化。Mizuuchi 等采用固-液共存的 SPS 法制备出热导率达 552 W/m K 的金刚石/Al (Si) 复合材料，同时制备出高导热金刚石/Cu、金刚石/Ag 复合材料<sup>[36-39]</sup>。由于制备周期短，工艺简单，SPS 制备的金刚石增强材料具有一定的前景。其缺点与热压法相似，只适合制备形状简单的材料，而且设备成本较高，且在制备高体积分数金刚石/Al 复合材料时存在难致密化问题。

#### 1.6.1.3 高温高压法

高温高压法在合成金刚石颗粒中较为常用，是指采用两面顶或六面顶设备通过高温和高压工艺合成材料的一种方法。Hui Chen 等采用六面顶的方法在高温（1373K）和高压（5GPa）下制备金刚石/铜复合材料，所得材料的热导率达 688 W/m K。而 Ekimov 等采用两面顶的方法，在高温（1300-2100K）和高压（2-8GPa）条件下合成出金刚石的体积分数都高于 80%的复合材料，其中金刚石/Cu 复合材料热导率高达 900W/m K，而金刚石/Al 却只有 450W/m K。这可能与铝在空气中的化学性质不稳定有关，易生成氧化物。高温高压法具有制备超高导热金刚石/金属基复合材料的潜力，源于其在制备过程中能形成金刚石骨架，有效增强导热<sup>[40,41]</sup>。但是 HPHT 法对设备要求高，能耗大，且只能制备小型块体材料，尺寸精度低，需要后期进行特种加工。

#### 1.6.1.4 挤压铸造法

挤压铸造又称液态模锻，是铸造和锻造相结合的工艺，是指采用一定方式将液态或半液态的金属或合金注入模具中，然后闭模施加较高的机械压力，在压力

下凝固而获得制品（毛坯）的工艺方法<sup>[42]</sup>。这里所说的挤压铸造，是指熔融的金属液体与经松装或压实的增强体颗粒，通过渗流或搅拌的方式进行混合，再经挤压铸造而制成复合材料的工艺方法。与压力浸渗工艺不同的是，挤压铸造不需要制备预制坯，直接可以成形。Beffort 等<sup>[43]</sup>首次采用挤压铸造的方式制备了金刚石/Al 复合材料，但是热导率只有  $130\text{W/m K}$ 。这可能是由于挤压铸造过程中金刚石与铝液的作用时间短，未形成有效过渡层，增加了界面热阻。而采用气压浸渗的方式制备材料的热导率相对较高，这是因为气压浸渗的液固接触时间较长，形成了有效的界面反应层<sup>[33]</sup>。这可以通过 Pickard 等<sup>[44]</sup>的研究成果进一步得到证实：采用化学气相反应（CVR）的方式在金刚石颗粒表面生成 SiC 涂层，结合挤压铸造工艺制备出高导热金刚石/Al 复合材料。下图是 Pickard 等采用挤压铸造法制备金刚石颗粒增强铝基复合材料的示意图：

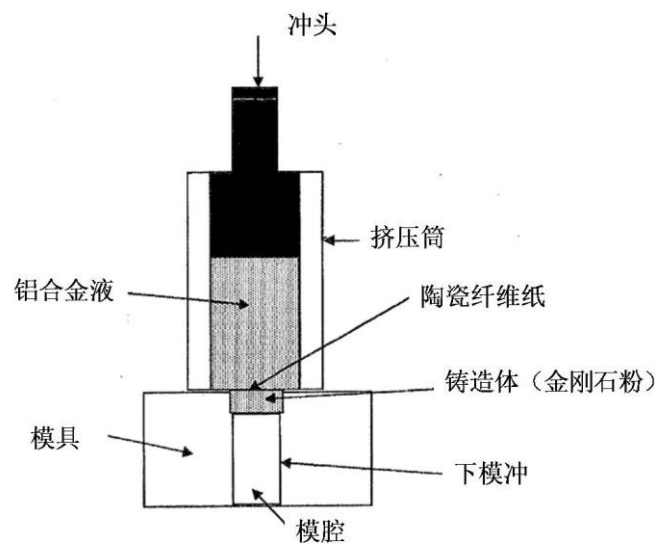


图 1.2 挤压铸造装置示意图<sup>[44]</sup>

Fig 1.2 Schematic of squeeze casting assembly

首先采用表面涂覆 SiC 的金刚石粉末直接放入一个模具钢材质的模腔中，并摇动振实，体积分数为 50-55%。粉末上部覆盖一层高氧化铝含量陶瓷纤维纸充当过滤器，用于去除熔体杂质。金属铝液在 Ar 气保护下加热至  $850^{\circ}\text{C}$  下备用。模具被分别加热到  $650^{\circ}\text{C}$  条件下，略低于铝的熔点。被加热的金属模具中从加热炉中取出，转移到挤压铸造机上。将 Al 熔体倒入保持在  $200^{\circ}\text{C}$  的挤压筒中，通过使用冲头下压，在 2 秒内浸润完成。在加压状态下凝固，通过下模冲顶出脱模，然后冷却到  $300^{\circ}\text{C}$ 。该方法生产制备材料性能好，过程简单，适合形状简单材料的批量生产。

### 1.6.2 两步成型法

“两步法”是指多孔预制件浸渗工艺，即第一步，制备多孔预制件；第二步，在压力辅助或无压条件下浸渗液态金属，包括无压浸渗和挤压浸渗、气压浸渗等。

### 1.6.2.1 预制件制备方法

预制件的制备技术在两步成型法中具有关键作用，其性能的好坏将决定复合材料的尺寸精度和最终性能。对预制件的要求主要有三点：（1）预制件具有一定的强度，在渗流过程中能维持形状尺寸基本不变；（2）预制件具有一定的孔隙率，既要保证铝液顺利渗入，又要满足复合材料预先设计的体积分数要求；（3）粘结剂成分和含量的控制，粘结剂最好在煅烧或熔渗过程中可以除去，或者残留的含量较少，以降低对界面结合和基体性能的不利影响。目前，应用于金刚石预制件的制备方法主要有四种：模压成形法、注射成形法、凝胶注模法和注浆成形法。

#### （1）模压成形

模压成形，即干粉模压成形，是陶瓷成形的常用方法。其主要过程为：造粒→混料→压制→煅烧。由于陶瓷颗粒的硬度高，需要添加粘结剂（如PVA）进行造粒，在煅烧过程中粘结剂或造孔剂被脱除而得到多孔预制件。模压法生产工艺简单、效率高，制备的预制件生坯密度高、制品性能好。但其成型尺寸精度较差，不能直接成型复杂形状的部件，只能制备形状较简单的管壳或板状构件。且模压法由于压制压力高，将可能导致金刚石颗粒脆性断裂，影响最终导热性能。金刚石的硬度高，在模压过程中容易划伤模具，需要涂覆适当的润滑剂。由于金刚石本身不具备烧结特性，在成形过程中需要添加高温粘结剂。模压法制备预制件中，常用的高温粘结剂有有机硅树脂、聚碳硅烷和磷酸铝三种体系<sup>[45]</sup>。高温粘结剂的性能，将影响坯体成形性，对于预制件性能和复合材料最终性能有显著影响。

#### （2）注射成形

注射成形是 80 年代发展起来的一种新型的近净尺寸成型技术，可成形复杂形状制品。注射成型是将流动有机载体与陶瓷颗粒混炼后得到具有一定流变学特性的熔体浆料，而后通过压力注射到模具中凝固成形，坯体中有机物经高温排胶后得到预制件。该工艺制备预制件具有尺寸精度高、机加工量少，自动化程度高，适合产业化等优点，应用广泛。任淑彬等<sup>[46, 47]</sup>采用粉末注射成形技术制备 SiC 预制件和金刚石预制件，结合压力浸渗的方式实现了颗粒增强复合材料的近净成形。和模压成形一样，该法若要应用于金刚石/Al 复合材料的制备，需要引入镀层或添加一定的高温粘结剂形成烧结强度。

#### （3）凝胶注模

该方法首先制备低粘度、高固相体积分数的浆料，再将浆料中有机单体聚合使浆料原位凝固，从而获得高强度、高密度、均匀性好的坯体；此坯体经过干燥、排胶和烧结等工序，可以制备出复杂形状的近净尺寸部件<sup>[48]</sup>。该法最初由美国橡

树岭实验室于 20 世纪 90 年代研究开发。发展至今，其常用的凝胶体系包括非水基胶凝体系（如甲基丙烯酰胺体系）和水基胶凝体系（如丙烯酰胺体系）。由于非水基胶凝体系对环境有一定影响，所以非水基凝胶体系正逐步被水基胶凝体系所取代。凝胶注模法不仅适用范围广，可用非水溶剂制备水敏性的氮化铝、氮化钛、铝、铁、钛等部件，而且生坯强度高，塑性较好，可机加工成为精密部件。由于金刚石的特性，在低温煅烧过程中颗粒之间不能烧结，而有机单体经过排胶后基本除去，所以需要引入一定量的高温粘结剂。崔岩等<sup>[49]</sup>在浆料成分中添加高温磷酸铝粘结剂，通过凝胶注模的方式制备预制件，其性能能够满足铝合金浸渗的要求。

#### (4) 注浆成形

注浆成形是指利用多孔模型的吸水性，将浆料注入其中而成形的方法。注浆成形具有悠久的历史，成形方法适应性强，可以制备形状复杂，不规则的薄壁、厚胎、体积较大制品，但尺寸精度低。为提高预制件的尺寸精度，可以在预制件成形后未煅烧前进行机械加工。注浆成形制备的预制件，颗粒之间形成紧密堆积，因而金刚石体积分数高，颗粒分布均匀，是制备高体积分数金刚石预制件的有效方法。Hiroturu 等<sup>[17]</sup>提出一种注浆成形法制备金刚石多孔预制件的方法。该方法采用水性纳米硅溶胶与金刚石颗粒混合制备浆料，而后进行压力注浆成形，经煅烧后制备出 Diamond-SiO<sub>2</sub> 多孔预制件，预制件经过机加工后可以制得 2mm 厚的薄片，用于后续熔渗。

#### 1.6.2.2 预制件浸渗方法

##### (1) 无压熔渗

无压熔渗工艺是制备高体积分数的颗粒增强复合材料的有效方法，该工艺由 Lanxide 公司在 1986 年采用直接金属氧化法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 复合材料的工艺基础上提出的。所以无压浸渗工艺又称 Lanxide 法，是指在一定的条件下，金属熔体在一定的驱动力（反应润湿、毛细管力等）作用下，自发渗入具有复杂外形的预制件中凝固后形成复合材料的方法。浸渗过程中没有外加压力参与，仅依靠反应诱发润湿来实现合金液浸渗的复合成型工艺。在无压熔渗制备 Al/SiC 复合材料时，铝合金一般选用 Al-Mg-Si 合金，Mg 作为助渗剂，Si 可以抑制界面反应<sup>[50]</sup>。与压力熔渗相比，Lanxide 法制备材料的生产成本低，且可以制备形状复杂产品。William.B.Johnson 等<sup>[51]</sup>最早采用无压熔渗法制备出了金刚石/Al 复合材料，其热导率为 225-259W/m K,热膨胀系数在  $4.5-6.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  之间。该方法通过化学气相沉积(CVI)在金刚石表面涂覆 SiC，有效控制了 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 的生成量。如果采用高品级金刚石和控制好工艺参数，可以获得更高热导率的复合材料。

##### (2) 气压浸渗

气压浸渗 (Gas Pressure Infiltration, GIP) 是指通过惰性高压气体推动金属液浸渗到预制件中制备复合材料的方法。该方法制备的复合材料具有成本低和近净成形的优势。相比于挤压铸造, 气压浸渗的压力一般为 1-10MPa, 具体浸渗方式分为真空辅助气压浸渗和直接气压浸渗两种方式。下图为一种气压浸渗炉的装置结构图。如图 1.3 所示, 首先在气氛保护状态下, 采用感应加热方式将金属块加热至一定温度熔融, 同时预制件预热至一定温度; 然后将指形石墨向上提起, 金属液受重力作用流入压力浸渗室; 密闭腔室后, 将氩气充入压力浸渗室, 气压推动金属液渗入预制件中; 按一定冷却速率凝固后得到复合材料。Ruch 等<sup>[52]</sup>采用气压浸渗的方式制备金刚石/Al 复合材料, 其热导率达到 670W/m K。Monje 等<sup>[53]</sup>采用优化的气压浸渗工艺, 同样制备出了热导率高于 680W/m K, 这是迄今为止关于金刚石/Al 复合材料的热导率报道的最高值。由此可见, 气压浸渗工艺特别适合制备金刚石/Al 复合材料, 其原因在于气压浸渗易于降低浸渗温度和控制界面反应时间。

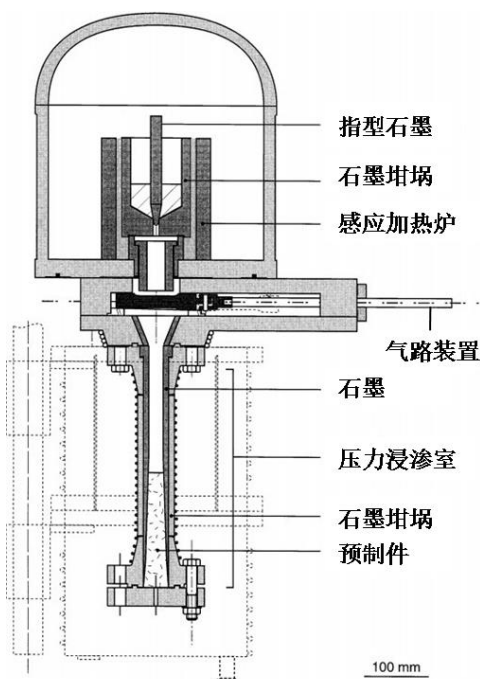


图 1.3 一种气压浸渗装置 (上填充型) <sup>[54]</sup>

Fig 1.3 A kind of pressure infiltration device (filling from top to bottom)

### (3) 挤压浸渗

挤压浸渗法是通过机械压力推动金属液浸渗进入预制件的近净成形方法。与挤压铸造不同的是, 挤压浸渗需要制备预制件, 而后在机械压力下推动金属液浸渗进入增强体间隙。所以挤压浸渗可以制备高体分金刚石复合材料, 体积分数可以达到 70-75%。图 1.4 为一种挤压浸渗装置的示意图, 其一般工艺过程为: 先将预制坯放入模具一起预热至一定温度, 然后将熔炼好的金属 Al 液倒入型腔中, 冲

头下压维持一定压力使金属液渗入预制坯中。挤压浸渗的压力一般高于气压浸渗，所以其预制件的强度要求较高。和气压浸渗相比，挤压浸渗对设备的要求低，安全性更高，但是需要采用特殊工艺对模具进行密封。挤压浸渗工艺中预制件和铸型模具的预热温度通常在 400-700℃之间，对模具的材料和结构设计具有较高的要求。

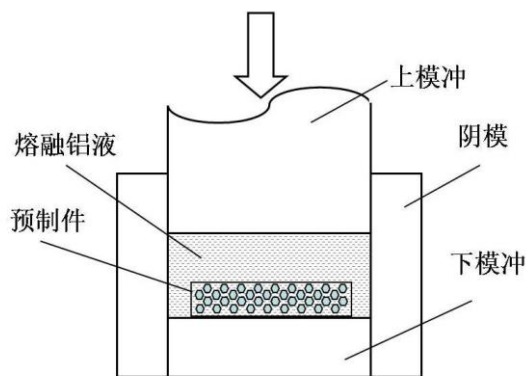


图 1.4 挤压浸渗装置示意图

Fig 1.4 Schematic of squeeze infiltration assembly

## 1.7 本文研究的目的、内容和方法

高体积分数金刚石/Al 复合材料作为新一代热管理材料，具有高热导率、低膨胀性、低密度等优点。其热导率和线膨胀系数可通过调节增强体体积分数、颗粒表面改性、基体合金化和制备工艺等进行控制和调节。

金刚石/Al 复合材料制备方法较多，其中热压法具有工艺简单、近净成形、成形温度低、界面可控等技术优势，并通过热压后的液相烧结提高坯体致密度，适于制备中低体积分数金刚石/Al 复合材料；而压力浸渗法具有工艺简单、浸渗时间短、近净成形等技术优势，适于制备复杂形状、高致密度、高体积分数的金刚石/Al 复合材料。

本文首先对金刚石表面化学镀铜工艺进行优化研究，采用热压-液相烧结、挤压浸渗两种方法制备金刚石/Al 复合材料，并研究界面改性、基体合金化和工艺参数对材料热物理性能的影响，为材料进入实际应用提供技术基础。本文主要研究以下几方面内容：

(1) 采用化学镀的方式在金刚石颗粒表面镀覆铜层，以期提高界面润湿性和结合力。研究并优化了硼氢化钾体系化学镀铜工艺：具体为选用合适的颗粒表面预处理方式，调节镀液 pH 值、镀覆时间及稳定剂添加量，研究铜镀层均匀、厚度可控的工艺路线。

(2) 应用热压-液相烧结法制备金刚石/Al 复合材料，对工艺参数进行了优化。

基于热导率和界面润湿性的考虑，分别选用纯 Al 和 AlMg5、AlSi12 三种合金作为基体。研究合金元素、工艺参数对致密度、热导率、热膨胀系数及微观界面结合的影响。

(3) 应用真空条件下挤压浸渗法制备高体积分数金刚石/Al 复合材料，对工艺进行初步探索。研究金刚石多孔预制件的制备工艺对预制件强度、金刚石体积分数、金刚石烧损量的影响；同时研究确定临界熔渗压力，并探讨熔渗时间、金刚石粒度对金刚石/Al 复合材料的热物理性能的影响。

(4) 利用 Turner 模型和 Kerner 模型对复合材料的线膨胀系数进行计算。利用 Hasselman-Johnson 模型 (H-J 模型) 对金刚石/Al 复合材料的界面热导进行分析，采用微分有效介质模型 (DEM 模型) 对复合材料的热导率进行计算。

## 第二章 实验过程及方法

本文优化了金刚石颗粒化学镀铜工艺, 并采用热压-液相烧结和真空挤压浸渗两种方法制备金刚石/Al 复合材料, 研究内容包括: (1) 金刚石颗粒表面化学镀铜的镀覆工艺, 包括预处理方式、pH 值、添加剂、镀覆时间等工艺参数的优化; (2) 金刚石/Al 复合材料的热压-液相烧结制备工艺, 包括热压温度、液相烧结温度、液相烧结时间、颗粒表面预处理等; (3) 金刚石预制件真空挤压浸渗的制备工艺, 包括预制件制备工艺的优化和临界熔渗压力、浸渗温度、时间的确定等。本章主要介绍所用实验原料、实验设备及测试仪器、制备工艺和材料结构性能表征方法。

### 2.1 实验研究方案设计

为实现实验的预期目标, 设计了两套研究方案, 包括热压-液相烧结法和挤压浸渗法, 分别如图 2.1、图 2.2 所示。

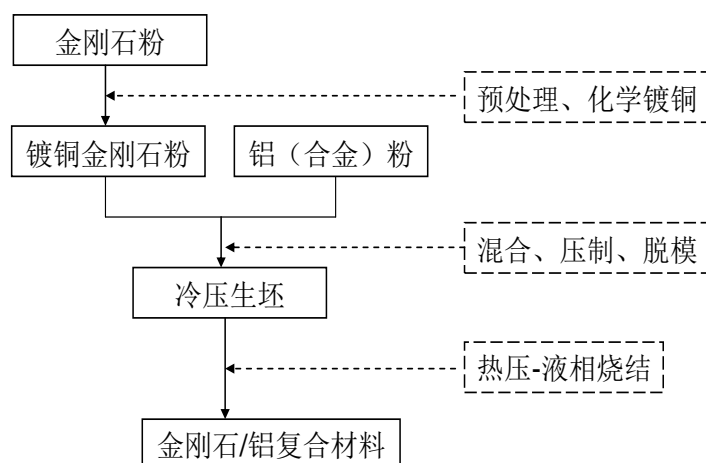


图 2.1 热压-液相烧结法制备金刚石/Al 复合材料的流程

Fig 2.1 The process chart of preparation of diamond/Al composites by hot pressing-liquid phase sintering method

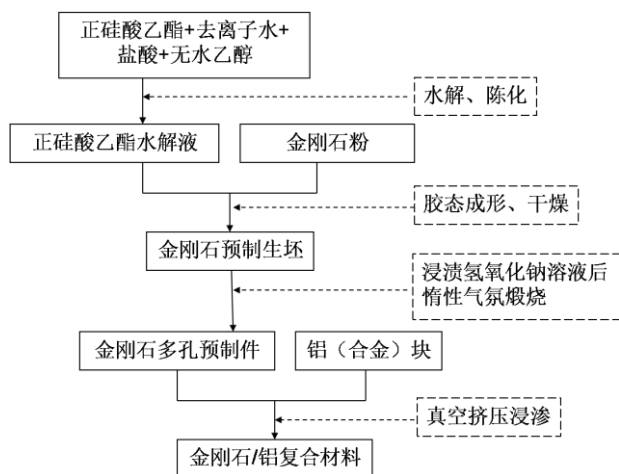


图 2.2 挤压浸渗法制备金刚石/Al 复合材料的流程

Fig 2.2 The process chart of fabrication of diamond/Al composites by squeeze infiltration

## 2.2 实验原料及设备

### 2.2.1 实验原料

实验所用主要原料及药品如表 2.1 所示。

表 2.1 实验所用主要原料

Table 2.1 The main raw materials in the experiment

材料	规格	来源
金刚石粉	HWD 80/100 目	河南黄河旋风有限公司
	HFD-D 140/70 目	
	HHM-B (8-20 $\mu$ m)	
高纯硅溶胶	JN-30	市售
铝合金	6181	市售
高纯球形铝粉	200 目, 99.97%	河南远洋铝业有限公司
AlSi12 合金粉	200 目	市售
AlMg5 合金粉	200 目	市售
氢氧化钠	化学纯	市售
酒石酸钾钠	化学纯	市售
乙二胺四乙酸	化学纯	市售

表 2.1 实验所用主要原料 (续)

Table 2.1 The main raw materials in the experiment (continued)

材料	规格	来源
甲醇	化学纯	市售
五水硫酸铜	化学纯	市售
硼氢化钾	化学纯	市售
正硅酸乙酯	化学纯, SiO <sub>2</sub> 含量为 28.8%	市售
无水乙醇	化学纯	市售
重铬酸钾	化学纯	市售
浓硫酸	化学纯	市售
浓盐酸	化学纯	市售
氯化亚锡	化学纯	市售
氯化钡	化学纯	市售
聚乙二醇 1000	化学纯	市售
亚铁氰化钾	化学纯	市售
锡酸钠	化学纯	市售
苯并三氮唑	化学纯	市售

### 2.2.2 实验设备

实验所用设备及分析测试仪器列于下表。

表 2.2 实验设备和分析测试仪器

Table 2.2 Equipment and analytical instrument in the experiment

设备名称	型号	生产厂家
50t 双柱液压机	液 04-50	合肥锻压机床厂
真空感应热压 (浸渗) 炉	-	实验室自制
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9076A	上海精宏实验设备有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科技有限公司
精密 pH 计	pHS-3C	上海雷磁仪器公司
箱式电阻炉	SX2-5012	天津市中环实验电炉有限公司

表 2.2 实验设备和分析测试仪器 (续)

Table 2.2 Equipment and analytical instrument in the experiment (continued)

设备名称	型号	生产厂家
真空管式炉	GSL-1300X	合肥科晶材料技术有限公司
X 射线衍射仪	D/max 2550 VB	荷兰帕纳科公司
场发射扫描电子显微镜	SU8020	日本日立公司
体视显微镜	SteREO Discovery.V20	德国蔡司公司
数码照相显微镜	DM-330	上海蔡康光学有限公司
热机械分析仪	TMA402F3	德国耐驰公司
激光导热仪	LFA457	德国耐驰公司
差热示差扫描量热仪	Q2000	TA 公司
分析天平	FA1004B	上海越平科学仪器有限公司
数显恒温水浴锅	HH-4	常州国华有限公司

## 2.3 材料制备工艺

### 2.3.1 金刚石颗粒化学镀铜工艺

#### 2.3.1.1 金刚石颗粒预处理

原料选用 HFD-D 型金刚石颗粒 (140/70 目)。由于选用的金刚石颗粒晶形规则, 表面平整且对金属沉积没有催化中心, 所以需要进行预处理, 其具体工艺如下:

(1) 除油、粗化: 将金刚石颗粒浸入重铬酸钾的浓硫酸溶液(浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4.3mol/L, 重铬酸钾 0.4mol/L)中, 在  $70^\circ\text{C}$  条件下超声粗化 30min, 用去离子水冲洗, 直至中性;

(2) 敏化、活化: 将粗化过的金刚石放到预先配制的胶体钯溶液中, 在  $35^\circ\text{C}$  条件下不断搅拌 5min, 用去离子水清洗四次;

(3) 解胶还原: 采用 5g/L 的 NaOH 溶液, 搅拌 1min。

经过以上三步处理, 即在金刚石表面形成钯颗粒活性层, 保证后续化学镀的进行。

#### 2.3.1.2 金刚石颗粒化学镀铜

化学镀铜溶液包含 A 液、B 液和 C 液。A 液为 9g/L 的  $\text{KBH}_4$  溶液, 其  $\text{pH} = 12.5\sim 13.1$ 。B 液组成为: 7g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 19g/L 乙二胺四乙酸 (EDTA), 15g/L 酒石酸钾钠, 0.5g/L 聚乙二醇-1000 (PEG-1000),  $\text{pH} = 12.5\sim 13.1$ 。C 液为 150g/L

的 NaOH 溶液。图 2.3 为化学镀铜的装置示意图，镀槽容积为 250mL。

B 液中应加入适量亚铁氰化钾和甲醇作为稳定剂，并加入预处理过的金刚石颗粒(装载量 20g/L)，用 C 液调节 A 液和 B 液至指定 pH 后，按图 2.3 将 A、B、C 液加入相应容器中，在 45℃ 下进行化学镀铜。在施镀过程中，用 C 液使镀液 pH 恒定。化学镀铜后，将金刚石颗粒置于 0.5g/L 苯并三氮唑中钝化 2min，经去离子水冲洗后在 55℃ 下真空干燥 1h，最后置于真空管式炉中，在 320℃ 下用氢气还原 30min 即可。

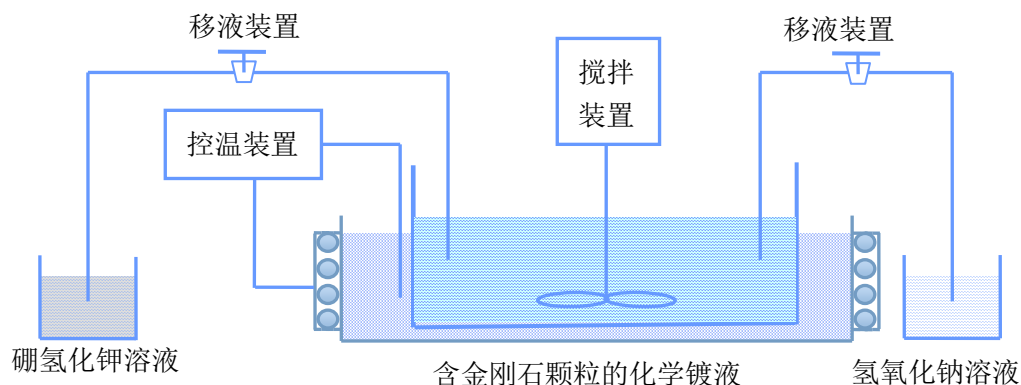


图 2.3 化学镀装置示意图

Fig 2.3 Schematic illustration of electroless plating assembly

### 2.3.2 热压-液相烧结工艺

#### 2.3.2.1 混料

按照体积比为 45: 55 称取 HFD-D 型镀铜或原始金刚石粉（140/170 目）与纯铝粉（或铝合金粉），然后置于混料机上混料 0.5h。其中所用镀铜金刚石粉的增重率为 3.5%。

#### 2.3.2.2 模压成型

将混合均匀的松散颗粒装入  $\phi 12.5$  的钢制模具中，模具整体放于粉末压片机上进行单向模压成形，压制压力为 400MPa，脱模后得到金刚石/Al 复合生坯。

#### 2.3.2.3 热压-液相烧结

将金刚石/Al 复合生坯放入  $\phi 12.6$  的石墨模具中，置于真空热压炉中，抽至真空度为 1Pa 后充填纯氩，如此反复三次。按照图 2.4 所示温度与压力工艺曲线进行热压和液相烧结：首先按照一定速率（约 24℃/min）升温至  $T_1$ ，然后进入热压阶段，在  $T_1$ 、 $P_1(70\text{MPa})$  下保温保压时间为  $t_1$  min；然后按 16℃/min 升温至  $T_2$  进入液相烧结阶段，保温时间为  $t_2$  min；再按 16℃/min 降温至  $T_1$  进入复压阶段，工艺与热压阶段相同；最后关闭感应加热装置，随炉冷却。

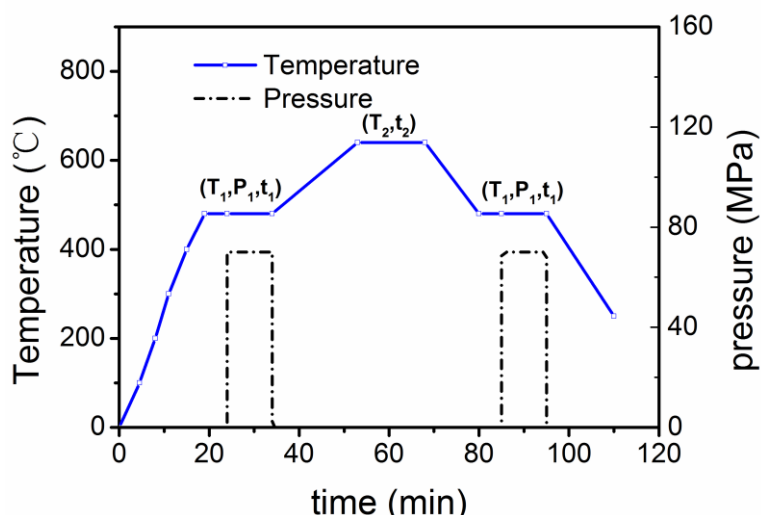


图 2.4 热压-液相烧结工艺曲线

Fig 2.4 Process curve of hot-liquid phase sintering method

### 2.3.3 挤压浸渗工艺

#### 2.3.3.1 水解液的配制

其中正硅酸乙酯的水解液的配制工艺:在 40-50℃条件下,将正硅酸乙酯( $\text{SiO}_2$ 含量 28.8%)缓慢注入无水乙醇、去离子水和浓盐酸(36.7%)组成的混合溶液中,在搅拌状态下水解 1 小时,然后静置陈化 12 小时。其中正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水、浓盐酸的体积比为 26.9 : 42.5 : 3.2 : 0.26。

#### 2.3.3.2 注浆成形

根据颗粒级配理论和粉体的振实密度数据,可以按照设定的金刚石体积分数计算金刚石粗粉、细粉配比。本文固定粉料中的粗颗粒与细颗粒质量比为 7:3。按固定配比准确称量相应粗颗粒和细颗粒金刚石分别为 3.5g 和 1.5g,装入容器中混合均匀。将上述陈化的正硅酸乙酯水解液经无水乙醇稀释后,加入混合粉料中搅拌均匀,得到具有一定流动性的浆料。将浆料转移至涂有脱模剂的 30×30mm 的方形塑料模具中注浆成形,先静置于无风空气中常温干燥 2 小时,后置于氨气干燥箱中常温干燥 0.5 小时。最后脱模得到具有一定强度的金刚石预制生坯。

#### 2.3.3.3 预制件煅烧

将预制生坯置于真空管式炉中,在氩气保护下,按 5℃/min 的速率升温至 650-850℃之间煅烧 30min,然后以相同速率降至室温。

#### 2.3.3.4 真空挤压浸渗

煅烧得到的预制件及合金块装入石墨模具后置于真空压力熔渗炉中。在真空状态下,将模具和预制件预热至 780℃,通过较低的机械压力将铝及其合金液浸渗进入多孔预制件的孔隙,保温保压一定时间后冷却凝固,脱模后得到复合材料。挤压浸渗的具体工艺如图 2.5 所示。

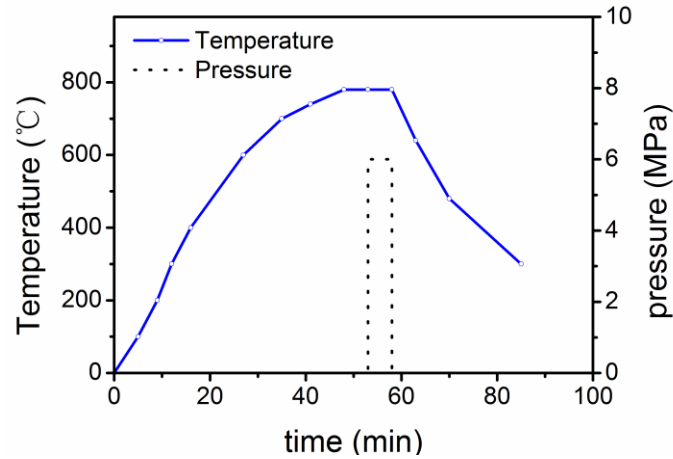


图 2.5 挤压浸渗工艺曲线

Fig 2.5 Process curve of squeeze infiltration method

## 2.4 材料性能测试与分析

### 2.4.1 密度、相对密度和体积分数的测定

采用阿基米德排水法测试复合材料的实际密度。考虑样品存在开孔，在排水称量之前，在试样表面浸涂很薄一层石蜡，计算公式为：

$$\rho = \frac{m_1}{V} = \frac{m_1 \rho_t}{m_2 - m_3} \quad (2.1)$$

式  $\rho$  为复合材料的密度， $\rho_t$  为排开液体在  $t^\circ\text{C}$  时的密度（本实验所用液体为无水乙醇）， $V$  为样品排开液体的体积， $m_1$  为涂石蜡前的样品在空气中的重量， $m_2$  为涂石蜡后样品在空气中的重量， $m_3$  为涂石蜡后样品在液体中的重量。

假定烧结（或熔渗）前后金刚石质量不变，为  $m_d$ ，可以计算金刚石在复合材料中的体积分数  $V_d$ ：

$$V_d = \frac{m_d}{\rho_d V} = \frac{m_d \rho_t}{(m_2 - m_3) \rho_d} \quad (2.2)$$

根据复合材料密度的加和公式，通过  $V_d$  得到复合材料的理论密度  $\rho_{th}$ ：

$$\rho_{th} = \rho_d V_d + \rho_{Al} V_{Al} \quad (2.3)$$

$\rho_{Al}$  和  $\rho_d$  分别为铝（合金）和金刚石的密度， $V_{Al}$  为铝（合金）体积分数。复合材料的相对密度  $\rho_r$ ，又称致密度，即为实际密度与理论密度之比：

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{th}} \quad (2.4)$$

### 2.4.2 沉积速率和镀层厚度

沉积速率用金刚石起镀 3min 后的增重率来表示。假定金刚石颗粒均为体半径为  $r$  的球体，则镀层厚度按下式计算：

$$\omega = \frac{m_a - m_b}{m_b} \quad (2.5)$$

$$h = \frac{\omega r \rho_d}{3\rho_{Cu}} \quad (2.6)$$

$\omega$  为金刚石粉体的增重率， $m_b$ 、 $m_a$  分别为镀前和化学镀后金刚石粉体的质量， $\rho_{Cu}$  为铜的理论密度<sup>[23]</sup>。

### 2.4.3 微观组织与形貌观察

用体视显微镜、数码照相显微镜和场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察不同工艺条件下镀铜金刚石颗粒形貌、金刚石预制品及金刚石/Al 复合材料断口形貌及微观组织。

### 2.4.4 物相及元素分析

用 X 射线衍射仪分析复合材料及复合粉体的物相组成，用场发射扫描电镜附带能谱仪 (EDS) 分析复合材料界面元素分布和复合粉体成分。

### 2.4.5 热导率的测定

在常温下，采用激光导热仪测试复合材料的热扩散系数  $\alpha$ ，试样尺寸为  $\phi 12.6 \times (2\sim 3)\text{mm}$ 。采用差热示差扫描量热仪测量复合材料的定压比热容  $C_p$ ，测试条件为常温常压。由  $\alpha$ 、 $C_p$  和试样在常温下的密度  $\rho$  可计算热导率  $\lambda$ ，具体公式如下：

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (2.7)$$

### 2.4.6 线膨胀系数的测试

采用热机械分析仪测量材料的热膨胀系数，试样尺寸为  $25\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$ ，升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，测试温度范围为  $303\text{--}473\text{K}$ （即  $30\text{--}200^\circ\text{C}$ ），用平均线膨胀系数  $\alpha_m$  表示温度在  $T_1$  和  $T_2$  之间变化  $1\text{K}$  的平均线性热膨胀，其表达式为：

$$\alpha_m = \frac{L_2 - L_1}{(T_2 - T_1)} \cdot \frac{1}{L_1} \quad (2.8)$$

$L_1$  为试样在  $T_1$  温度下的长度； $L_2$  为试样在  $T_2$  温度下的长度； $T_1$  为低温  $303\text{K}$ ； $T_2$  为高温  $473\text{K}$ 。

### 第三章 金刚石颗粒化学镀铜工艺优化研究

金刚石与金属间具有相对较高的界面能，两者润湿性较差<sup>[55]</sup>，进而导致“金刚石-金属”界面结合不良、孔隙率偏高、界面热阻过大等问题。改善界面的润湿性方法有颗粒表面金属化、基体合金化和改变制备工艺等。在金刚石金属基复合材料的制备中，一般采用颗粒表面金属化的途径，如真空微蒸发镀 Cr、碳热还原法镀覆 Ti、溶胶-凝胶法镀覆 W 等，实现了界面润湿性和结合力的改善，有效降低界面热阻。但真空微蒸发镀对设备要求相对较高；碳热还原法处理温度高，可能导致金刚石颗粒石墨化；溶胶-凝胶法所得涂层不均匀，且易产生开裂。

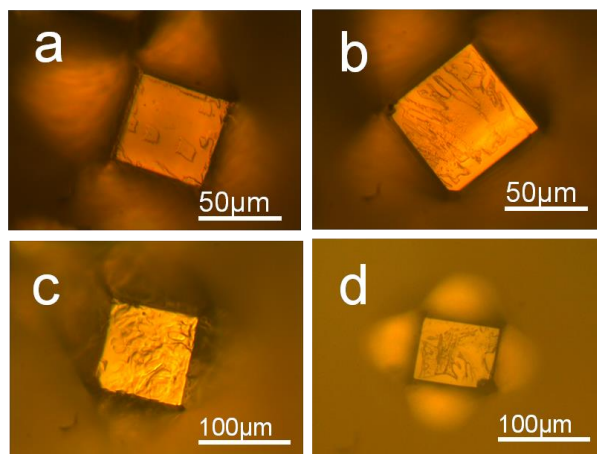
本章采用化学镀铜的方式对金刚石颗粒表面进行改性。化学镀具有易于操作、成本低、镀层均匀致密等优点，其常用的还原体系有甲醛、硼氢化钾、次磷酸钠、二甲基胺硼烷（DMAB）等。硼氢化钾体系相比于传统的甲醛体系更为环保<sup>[56]</sup>。这里选用硼氢化钾作为还原剂，通过较为简单的工艺流程，在金刚石表面镀覆铜膜，探讨 pH 值、添加剂及镀覆时间等因素对镀层厚度、质量及形貌的影响。

#### 3.1 不同粗化方式对金刚石颗粒表面形貌的影响

对金刚石粗化有三个目的：一是在颗粒表面生成一些微观凹面，以提高金刚石表面吸附 Pd 的能力，提高胶体钯的催化效率。二是使颗粒表面原有的微观凹槽或者位错连通形成台阶。这些台阶有利于 Pd 的吸附，同时可提高化学镀金属沉积层的生长和结合力的提高。三是在复合材料中可以增强金刚石/Al 的界面热导（TBC）。有实验证明，经过适当化学粗化和等离子刻蚀有助于增强金刚石/Al 界面热导<sup>[57, 58]</sup>。

由于金刚石的本身性质，具有耐酸、耐碱特性，一般采用强氧化性酸（如煮沸的硝酸）进行粗化。金刚石中 C 原子在高温或等离子枪的作用下可以被氧气氧化，也可采用高温焙烧或等离子清洗的方式粗化。这里选用煮沸的硝酸、重铬酸钾的浓硫酸溶液两种化学法进行粗化，如图 3.1 所示。

通过对比图 3.1a，图 3.1b 和图 3.1c 分别为，金刚石颗粒在 10% 硝酸中煮沸 25min，35min 和 60min 后的金刚石{100}面形貌图；图 3.1d 为在 70℃ 条件下，采用重铬酸钾的硫酸溶液( $H_2SO_4$  4.3mol/L，重铬酸钾 0.4mol/L)进行超声粗化 60min 后的金刚石{100}面的形貌图。经对比可以发现：当采用煮沸硝酸粗化金刚石时，随着粗化时间的延长，金刚石表面的凹面或位错逐渐连通，形成微小台阶，超过一定时间后在某些晶面形成凹坑而破坏金刚石晶形完整。而采用重铬酸钾粗化时在相同时间内在表面上也会产生台阶，但台阶深度相对较浅。实验过程中，还发现金刚石颗粒经过粗化后与水的润湿性明显提高。



(a) 10% HNO<sub>3</sub>, 25min; (b) 10% HNO<sub>3</sub>, 35min; (c) 10% HNO<sub>3</sub>, 60min; (d) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 60min

图 3.1 不同方式粗化后金刚石颗粒{100}面形貌

(a) 10% HNO<sub>3</sub>, 25min; (b) 10% HNO<sub>3</sub>, 35min; (c) 10% HNO<sub>3</sub>, 60min; (d) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 60min

Fig 3.1 The morphology of {100} diamond faces of particles roughened by different methods

### 3.2 影响金刚石颗粒化学镀铜的因素

#### 3.2.1 pH 值对反应体系稳定性及沉积速率的影响

硼氢化钾相对于甲醛具有更强的还原性，pH 对整个反应体系的稳定起着关键作用。本反应体系中，当 pH≥12.5 时，镀液能保持基本稳定。表 3.1 为不同 pH 值对镀液稳定性和沉积速率的影响。

表 3.1 不同 pH 值对镀液稳定性及沉积速率的影响

Table 3.1 Influence of different pH values on the stability of the bath and deposition rate

pH	t(起镀)/s	t(分解)/min	增重率/%
12.5	3	7	1.5
12.7	16	9	2.3
12.9	98	16	2.2
13.1	144	>30	1.9

由表 3.1 可知，当 pH≥12.5 时，随 pH 升高，起镀时间和分解时间均延长，表明镀液稳定性明显增强；同时，随着 pH 升高，颗粒的增重率减小，表明沉积速率降低，但降低幅度并不明显。这可能与体系本身的沉积速率较大有关。观察镀覆 10 min 所得样品的表面形貌发现，pH =12.5 时，镀层较薄且存在漏镀现象；pH = 13.1 时，镀层过厚且局部脱落；pH=12.7 和 12.9 时，镀覆完整，无明显漏镀，并且颗粒表面光亮，表明铜膜较为平整，晶粒细小。因此较适宜的 pH 为 12.7-12.9。

### 3.2.2 亚铁氰化钾对反应体系稳定性及镀层形貌的影响

化学镀铜工艺实验表明，以硼氢化钾为还原剂的体系中，当未添加亚铁氰化钾及其它添加剂时，镀液的稳定性较低；当加入亚铁氰化钾后，镀液的稳定性显著提高。表 3 所示为 pH=12.8，添加不同剂量的亚铁氰化钾时，溶液的稳定性判定结果。对照表 1 可以发现，亚铁氰化钾的添加可以显著提高镀液的稳定性，但亚铁氰化钾的含量不能过高，否则也会降低镀液的稳定性。

表 3.2 不同亚铁氰化钾浓度对镀液稳定性的影响(pH=12.8)

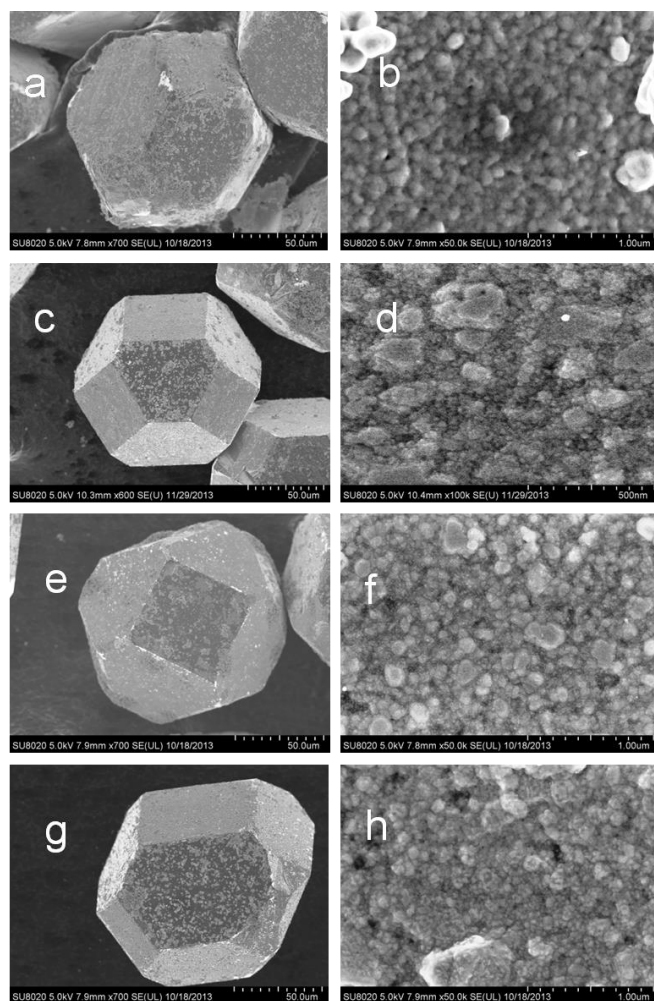
Table 3.2 Effect of different potassium ferrocyanide concentration on the stability of the bath(pH=12.8)

c(亚铁氰化钾)/ mg · L <sup>-1</sup>	t(起镀)/s	t(分解)/min
40	28	18
90	35	21
140	33	25
190	40s	23

图 3.2 为亚铁氰化钾含量不同时金刚石颗粒镀覆 5min 后的表面形貌对比。图 3.2a 中镀层表面存在较多凸起，且金刚石棱角边缘存在铜镀层脱落的现象；而图 3.2c，图 3.2e 和图 3.2g 中镀层表面较为平整，包覆完全。两者对比说明，随着亚铁氰化钾含量的增加，金刚石颗粒表面镀层平整度和结合力得到提高；由图 3.2b，图 3.2d，图 3.2f 和图 3.2h 对比发现，随着亚铁氰化钾含量的递增，表面镀层的平均晶粒尺寸变小。综合来说，亚铁氰化钾具有整平和细化晶粒的作用。通过体视显微镜观察以上样品发现，当亚铁氰化钾浓度为 90mg/L 时，镀层形貌质量较好。

### 3.2.3 甲醇与亚铁氰化钾联用对镀层质量及形貌的影响

表 3.3 为在 pH=12.8 和亚铁氰化钾浓度为 90mg/L 条件下，加入不同浓度的甲醇进行化学镀的反应现象及未经还原的镀层质量状况。未添加甲醇时，颗粒表面镀层呈棕褐色，这是因为化学镀过程中发生了副反应，生成的 Cu<sub>2</sub>O 与 Cu 共沉积在镀层中<sup>[56, 59]</sup>；添加不同浓度的甲醇后，发现容器壁表面生成光亮的铜镜，所镀金刚石颗粒表面呈淡粉色，表明甲醇的加入有效地抑制了副反应的发生，且有效提高了铜原子的沉积速率。观察其表面形貌发现，采用甲醇浓度为 0.8 mol/L 的镀液得到的镀层完整光亮，表明此时甲醇与亚铁氰化钾联合作用，效果较好。



(a)和(b)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=40\text{mg/L}$  ; (c)和(d)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=90\text{mg/L}$  ; (e)和(f)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=140\text{mg/L}$  ; (g)和(h)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=190\text{mg/L}$

图 3.2 不同亚铁氰化钾浓度下镀铜金刚石颗粒表面形貌

(a) and (b)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=40\text{mg/L}$  ; (c) and (d)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=90\text{mg/L}$  ; (e) and (f)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=140\text{mg/L}$  ; (g) and (h)  $c(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=190\text{mg/L}$

Fig 3.2 Morphology of copper coatings of diamond particles at different concentration of potassium ferrocyanide

表 3.3 不同甲醇浓度下化学镀液状态及颗粒外观质量

Table 3.3 The bath status and particles appearance quality at different methanol concentration

甲醇浓度/ $\text{ml} \cdot \text{L}^{-1}$	容器壁是否析出铜	颗粒外观
0	否	棕褐色, 完整
0.08	是	淡粉色, 漏镀
0.8	是	淡粉色, 完整
8	是	淡粉色, 卷边

### 3.2.4 镀覆时间对镀层厚度和形貌的影响

由于金刚石颗粒较小，镀层厚度不易检测，所以本文选用增重率的改变来反映镀层平均厚度的变化。图 3.3 为 pH=12.8，亚铁氰化钾和甲醇的浓度分别为 90 mg/L 和 0.8ml/L 时，镀铜金刚石颗粒的增重率和镀层厚度随时间的变化曲线。由图可知，金刚石颗粒表面镀层在最初的 3min 内生长速度较快，随着时间延长，镀速减缓。起镀 10min 以后金刚石颗粒镀覆缓慢，镀层厚度和增重率逐渐趋于稳定。

假定金刚石为体半径 50 微米的球体，镀覆 10min 时增重 3.2%， $\rho_{Cu}=8.9g/cm^3$ ， $\rho_d$  取  $3.52g/cm^3$ ，由公式(2.6)计算得到镀层平均厚度约为 210nm。通过体视显微镜观察发现，起镀 3min 后的金刚石颗粒表面镀覆基本完整。随着时间增加，表面产生凸起颗粒数量逐渐增加，这主要是因为搅拌引入的空气氧化表面铜原子，造成表面活性原子减少，导致镀速下降。

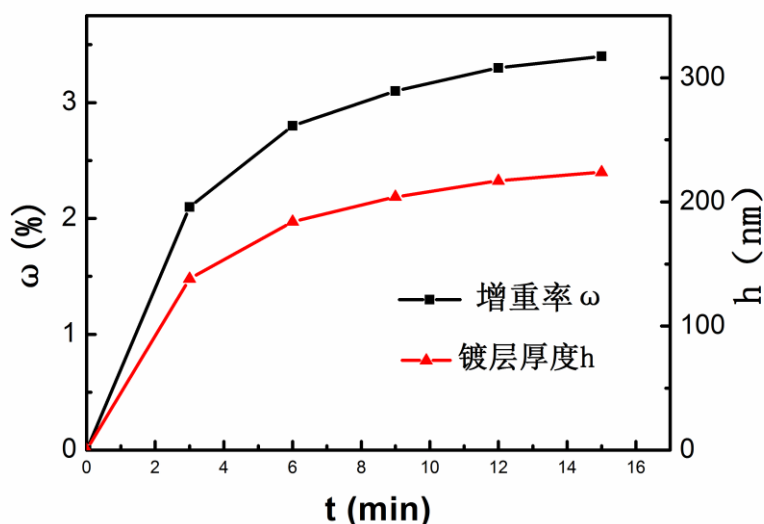


图 3.3 镀覆时间对金刚石颗粒增重率及镀层厚度的影响

Fig 3.3 Influence of different plating time on mass gain rate and coating thickness of diamond particles

## 3.3 镀铜金刚石颗粒表面形貌及成分分析

### 3.3.1 镀铜金刚石颗粒的成分分析

图 3.4 为采用优化工艺制备的镀铜金刚石颗粒的 X 射线衍射图。由图分析可知，所制备的镀铜金刚石颗粒只包含铜与金刚石两相，未发现其它杂相的存在，表明获得了较高纯度的铜镀层。与标准卡片对比，铜的主峰出现了明显的宽化现象，这主要是晶粒细化所引起的。测量铜相主峰半高宽为 0.299，扣除仪器致宽 0.0408，根据谢勒公式可以估得晶粒平均尺寸约为 35nm。

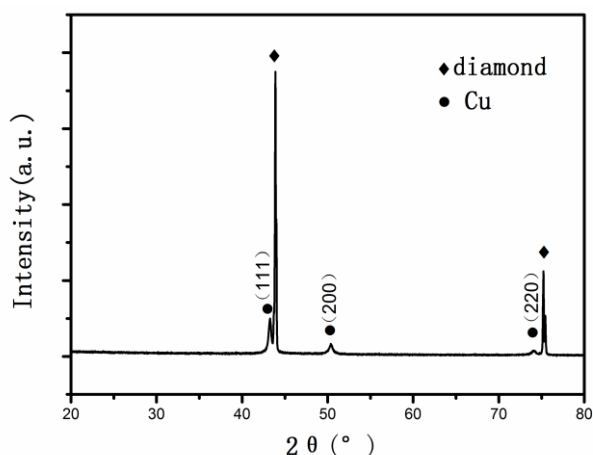
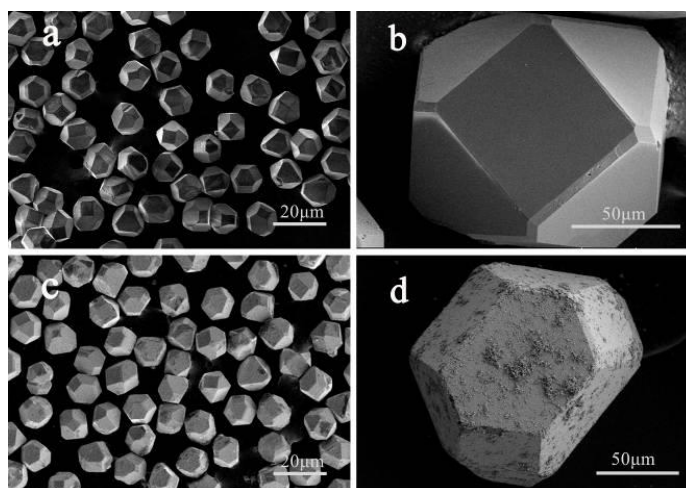


图 3.4 金刚石-铜复合粉体的 XRD 图

Fig 3.4 XRD pattern of diamond-copper composite powders

### 3.3.2 镀铜金刚石颗粒的表面形貌分析

图 3.5a, 3.5b 和图 3.5c, 3.5d 分别为未镀金刚石颗粒和优化工艺条件下镀铜金刚石颗粒的 FE-SEM 照片。从图 3.5a 和 3.5b 中可以发现, 所选金刚石颗粒晶形完整, 表面光洁, 多为六八面体聚形; 从图 3.5c 和图 3.5d 可看出, 金刚石表面的镀铜层包覆完整, 保持既有的规则形状且表面基本平整, 少量的絮状凸起可归因于部分活性铜原子的过度生长。图 3.6 为颗粒表面镀层的局部放大图及 EDS 谱图。经统计分析, 表面大部分晶粒尺寸介于 30-50nm, 这与根据 X 射线衍射图谱所估算的晶粒尺寸基本相符; 凸起部分铜晶粒尺寸为 200~300nm, 且晶粒间发生粘结长大。这主要是因为纳米晶的活性较高且铜晶粒表层存在氧化物, 在氢气气氛和还原温度高于 300℃ 的条件下, 部分表面晶粒发生烧结长大<sup>[56]</sup>。



(a)和(b)镀铜前; (c)和(d)镀铜后

图 3.5 镀铜前后金刚石颗粒的表面形貌

(a) and (b) before plating copper ; (c) and (d) after plating copper

Fig 3.5 The morphology of the diamond particles before and after electroless plating

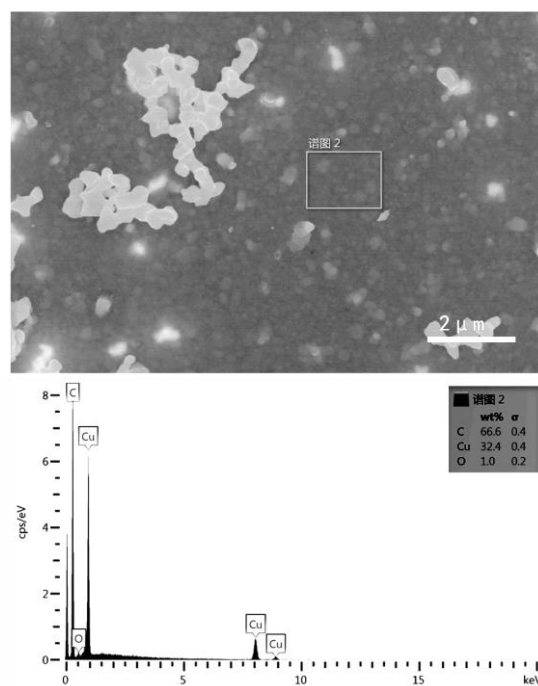


图 3.6 镀铜金刚石颗粒的 EDS 谱图

Fig 3.6 EDS spectrum of diamond particles after plating copper

### 3.4 本章小结

(1) 通过采用硝酸煮沸和重铬酸钾的浓硫酸溶液的超声清洗两种工艺对金刚石颗粒表面进行粗化。结果表明，煮沸硝酸粗化操作工艺复杂，且易造成过度粗化。而重铬酸钾的浓硫酸溶液粗化工艺简单且效果理想。

(2) 以硼氢化钾为还原剂，在  $\text{pH} = 12.8$ ，亚铁氰化钾和甲醇分别为  $90\text{mg/L}$ 、 $0.8\text{ml/L}$ ，镀覆时间为  $10\text{min}$  的工艺条件下，成功在金刚石颗粒表面镀覆平整致密的铜膜（晶粒平均尺寸约  $35\text{nm}$ ，镀层厚度约  $210\text{nm}$ ），工艺过程洁净环保。

(3)  $\text{pH}$  值对硼氢化钾体系镀液的稳定性影响较大，需要精确控制才能施镀。当  $\text{pH} \geq 12.5$  时，镀液能够保持基本稳定，但  $\text{pH}$  值过高不利于镀层质量的提高和厚度的增加。

(4) 亚铁氰化钾和甲醇的联合作用能提高化学镀液的稳定性。适量亚铁氰化钾还具有整平和细化晶粒的作用；甲醇可抑制副反应，提高沉积速率。

## 第四章 金刚石/Al 复合材料热压-液相烧结工艺与性能研究

热压烧结法是把粉末装在模腔内，在真空条件下同时进行粉末压制和热压烧结的工艺，热压温度可比正常烧结温度低，快速烧结成均匀致密的制品。此法最初应用于钨和碳化钨热压致密件的制备，现已广泛应用于金属材料、陶瓷基和金属基复合材料的制备。热压法可以通过直接热压，或先冷压成形后热压烧结的方式进行。考虑铝（合金）粉末易氧化，本实验采用后者进行制备。

本章采用热压和液相烧结相结合的工艺，目的是在制备过程中让金刚石/Al 产生一定界面反应，增强界面润湿性，提高复合材料的致密度和结合力，以降低界面热阻。首先确定热压-液相烧结的基本工艺，然后系统研究了烧结工艺、基体合金元素及铜镀层对金刚石/Al 复合材料热物理性能和微观界面的影响，并采用 Tuner 和 Kerner 模型对金刚石/AlSi12 复合材料的线膨胀系数进行理论预测。

### 4.1 热压-液相烧结工艺路线的确定

第一阶段为热压烧结，热压温度和时间对材料的微观结构和性能具有重要影响。关于热压温度及时间对热压过程的影响，可以根据 Murray 塑性流动理论热压方程式来阐释<sup>[34]</sup>：

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P>0} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{P=0} + \frac{3P}{4\eta(1-P)} \quad (4.1)$$

式中  $\rho$  为相对密度； $P$  为热压压力； $t$  为热压时间； $\eta$  为材料的黏度。热压方程式表明：同等压力条件下，热压的致密化速度比常规冷压的致密化速度快；材料黏度系数越小（即热压温度越高）；热压压力越大，材料的致密化速度越快。同样，时间的延长也会增加材料的致密度，也可能会产生过度的界面反应，影响复合材料的性能。

第二步为液相烧结阶段，液相烧结的温度和时间是重要的工艺参数。在此阶段中，存在 3 个主要过程：（1）液相形成与流动。铝合金粉熔融为铝液并流动，金刚石颗粒发生重排；（2）溶解与析出。在液相状态下，铝合金的合金元素或碳化物（如  $Al_4C_3$ ）会在金刚石颗粒表面发生溶解或析出<sup>[60]</sup>；（3）界面反应。由于铝液与金刚石的相互作用，在金刚石表面形成无定形碳层或碳化物层<sup>[60]</sup>。这些过程将有助于改善界面润湿性，提高复合材料致密度和界面结合力。

第三步为复压阶段，复压工艺能够提升烧结坯的致密度。为方便对比实验，复压工艺与第一次热压工艺相同。热压-液相烧结具体工艺见 2.3.2 节。

为确定合适的温度、时间工艺，采用 AlMg5 合金粉（含镁 5%，余量为 Al）

与金刚石粉作为原料，通过改变热压温度、液相烧结温度进行对照实验，得到结果如下：

表 4.1 不同热压工艺下金刚石/Al 复合材料的相对密度和体积分数

Table 4.1 The relative density and volume fraction of diamond/Al composites under different hot pressing process conditions

试样	热压温度 /°C	液相烧结温度 /°C	相对密度 /%	金刚石体 积分数/%	基体合金	是否镀铜
A1	420	620	94.30	47.9		否
A2	450	620	94.90	50.0		否
A3	480	620	95.80	49.4		否
A4	450	600	94.40	51.0	AlMg5 (固相线	否
A5	530	650	80.90	58.9	578°C, 液相 线 630°C)	否
B1	450	600	96.40	56.0		是
B2	450	620	97.20	54.1		是
B3	450	640	96.20	57.0		是

对比试样 A1, A2, A3 的相对密度，可以发现随着热压温度的升高，金刚石/Al 复合材料的致密度有所提高。这是因为温度升高，铝合金粉末的塑性增强，粘性系数  $\eta$  减小，致密化速度提高，在相同时间内致密化程度也提高。这很好地符合了 Murray 塑性流动理论热压方程式所反应的规律。当然，材料致密化程度还与液相烧结过程有关。

对比试样 A5, B1, B2, B3 的相对密度数据可以发现，在液相线温度以下，液相烧结温度的提高，材料的致密度升高；在液相线温度以上，材料的致密度反而降低。这是由于在液相线下，产生的部分液相有助于颗粒的重排和复合材料的致密；在液相线以上，温度过高会导致溢出铝增多，所溢出的铝不能补偿铝液凝固时产生的收缩，导致相对密度下降。通过对比也可发现，同时升高热压温度和液相烧结温度，复合材料相对密度将急剧下降。所以为提高复合材料的致密度，需要控制好热压温度和液相烧结温度。

根据上述分析和结论，本文拟确定热压-液相烧结的基本工艺参数如下：热压温度  $T_1$  为合金固相线下 100°C，液相烧结温度  $T_2$  为高于铝合金液相线 20-100°C，时间工艺参数  $t_1, t_2$  都为 15min。在此工艺基础上，改变温度、时间和基体合金等参数制备试样 1-13 号。

表 4.2 热压-液相烧结实验工艺及基体成分列表

Table 4.2 The list of hot pressing-liquid phase sintering process and matrix composition

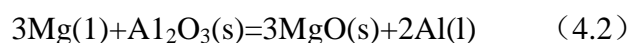
样品	热压温度 /°C	液相烧结温度 /°C	液相烧结时间 /min	基体合金	是否镀铜
1	560	680	15	Al	是
2	480	640	15	AlMg2	是
3	480	640	15	AlMg5	是
4	480	640	15	AlSi3	是
5	480	640	15	AlSi6	是
6	480	640	15	AlSi12	是
7	480	640	30	AlSi12	是
8	480	640	45	AlSi12	是
9	480	640	15	AlSi12	否
10	480	600	15	AlSi12	是
11	480	680	15	AlSi12	是
12	560	680	15	Al	否
13	480	640	15	AlMg5	否

备注：1. 金刚石规格为 HFD-D 140/170，镀铜金刚石颗粒增重率为 3.5%；

2. AlMg2、AlSi3 和 AlSi6 分别由 AlMg5 粉、AlSi12 粉与 Al 粉按比例混合得到。

#### 4.2 合金元素 Mg 对复合材料的物理性能和微观组织及界面的影响

基体合金元素 Mg 属于非碳化物形成元素，能降低铝的熔点，其主要作用在于能有效降低铝液的表面张力，改善铝与增强颗粒的润湿性。Mg 还能通过反应除去铝液表面的氧化膜，Mg 的添加使铝氧化膜减薄。这既有利于铝液的流动，也能使其在液相烧结过程中容易铺展在金刚石表面。



Mg 含量对复合材料的相对密度和金刚石体积分数的影响如图 4.1 所示。采用的热压-液相烧结制备工艺对应为表 4.2 中的 1, 2, 3 号样。1 号样的液相烧结温度为 680°C，其余为 640°C。由图可知，金刚石/Al 复合材料的相对密度因镁元素

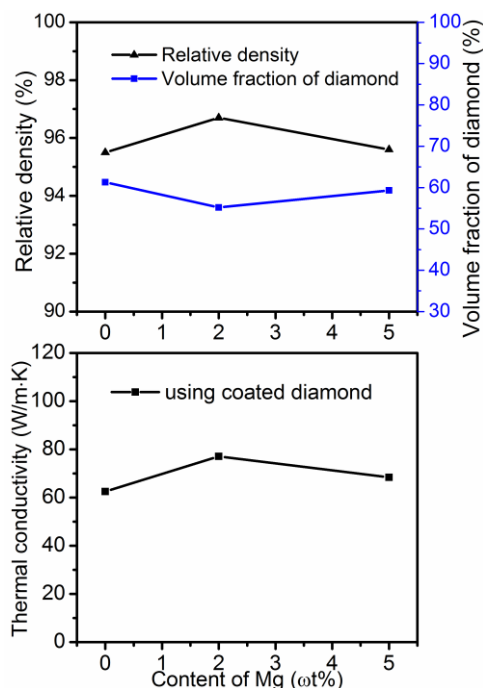


图 4.1 Mg 含量对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响

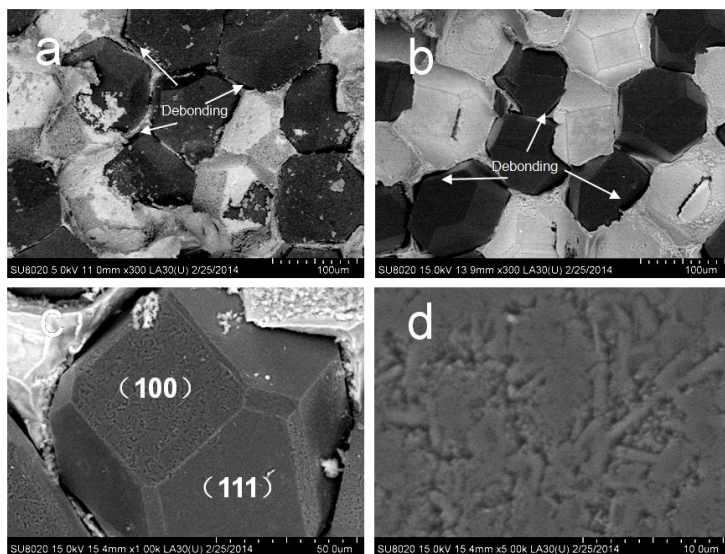
Fig 4.1 The effect of Mg content on the relative density, volume fraction and thermal conductivity of diamond/Al composites

的添加先提高后降低；随着 Mg 含量的增加，金刚石的体积分数降低。这主要是由于在表 4.2 工艺条件下，Al、AlMg2 和 AlMg5 三者分别为液态、半固态和液态。选用纯铝基体在高于液相线 20℃ 条件下，液相流动较好，金刚石颗粒发生重排，由于铝液的热胀，使其不断向边界移动，进入模具的间隙，从而导致铝含量低于配比，金刚石体积分数提高；而 AlMg2 基体呈半固态状态，保证致密化的前提下，又控制了铝液液相流动，因而具有较高的相对密度；AlMg5 与 Al 基体相似，呈液相状态，导致铝合金因膨胀而溢出，金刚石体积分数提高。

图 4.1 同时反映了 Mg 含量的变化对复合材料的热导率的影响。从图中可以发现，随着镁含量的升高，复合材料的热导率先升高后降低，且远低于基体合金材料的热导率（其中 AlMg5 的热导率最低，约为  $117\text{W/m K}^{[61]}$ ）。这一方面是由于粉末冶金制品中孔隙的存在，热导率比铸造态的材料低，另一方面表明基体与金刚石之间界面热阻较大，Mg 的添加并没有显著改善金刚石/Al 复合材料的界面热导。

图 4.2 所示金刚石/Al（1 号样）和金刚石/AlMg2（2 号样）复合材料的断口形貌的背散射电子信号（BSE）图像，从中可以发现，图 4.2a 金刚石颗粒表面只粘着极少量铝基体，界面处大量脱粘，表明界面结合力不强。图 4.2b 中，AlMg2 基体合金相比于纯铝基体更为致密，但金刚石颗粒表面更为光滑，基本没有 Al 的粘附，即界面没有产生冶金结合。金刚石/AlMg2 复合材料的致密度较高，但因

界面结合不良直接造成界面热阻较大，热导率依然较低。图 4.2c 和图 4.2d 为金刚石颗粒不同晶面的形貌，表明金刚石{100}面比{111}面稳定性弱，{100}面微观的沟槽是由于在化学镀过程中粗化或者铝液侵蚀产生的。



(a), (c) 和 (d) 纯铝+镀铜金刚石; (b)AlMg<sub>2</sub>+镀铜金刚石

图 4.2 金刚石/Al 复合材料和金刚石/AlMg<sub>2</sub> 复合材料断口形貌 (背散射电子信号)  
(a), (c) and (d) Al+coated diamond; (b)AlMg<sub>2</sub>+coated diamond

Fig 4.2 Fracture morphology of diamond/Al composites and diamond/AlMg<sub>2</sub> composites (backscattered electron signal, BSE)

对金刚石/Al(Mg)复合材料的物相进行分析，得到图 4.3。由图可以发现，金刚石/铝基复合材料因液相反应生成碳化铝。纯铝的衍射峰相对较强，这是因为纯铝基体制备温度高于 AlMg<sub>2</sub> 的制备温度，有利于碳化物生成。采用元素面扫描分析上述两个样品的金刚石/Al 的界面，得到如图 4.4 所示结果 (图中从上至下元素

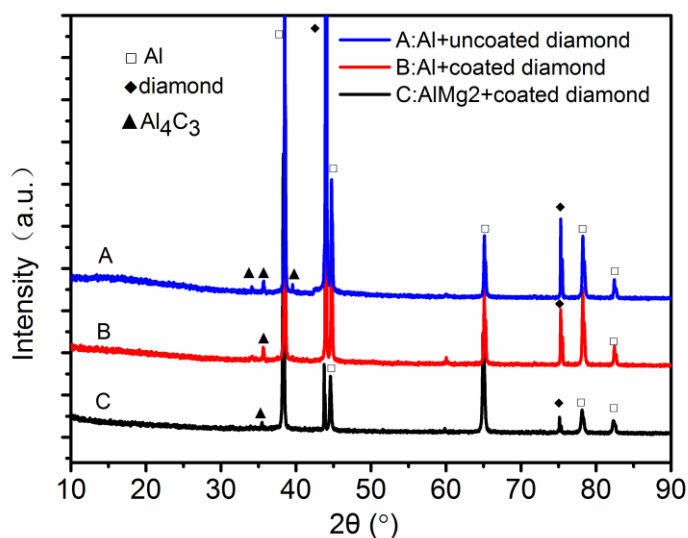


图 4.3 金刚石/Al 复合材料 XRD 图谱

Fig 4.3 X-ray diffraction patterns of diamond/Al composites

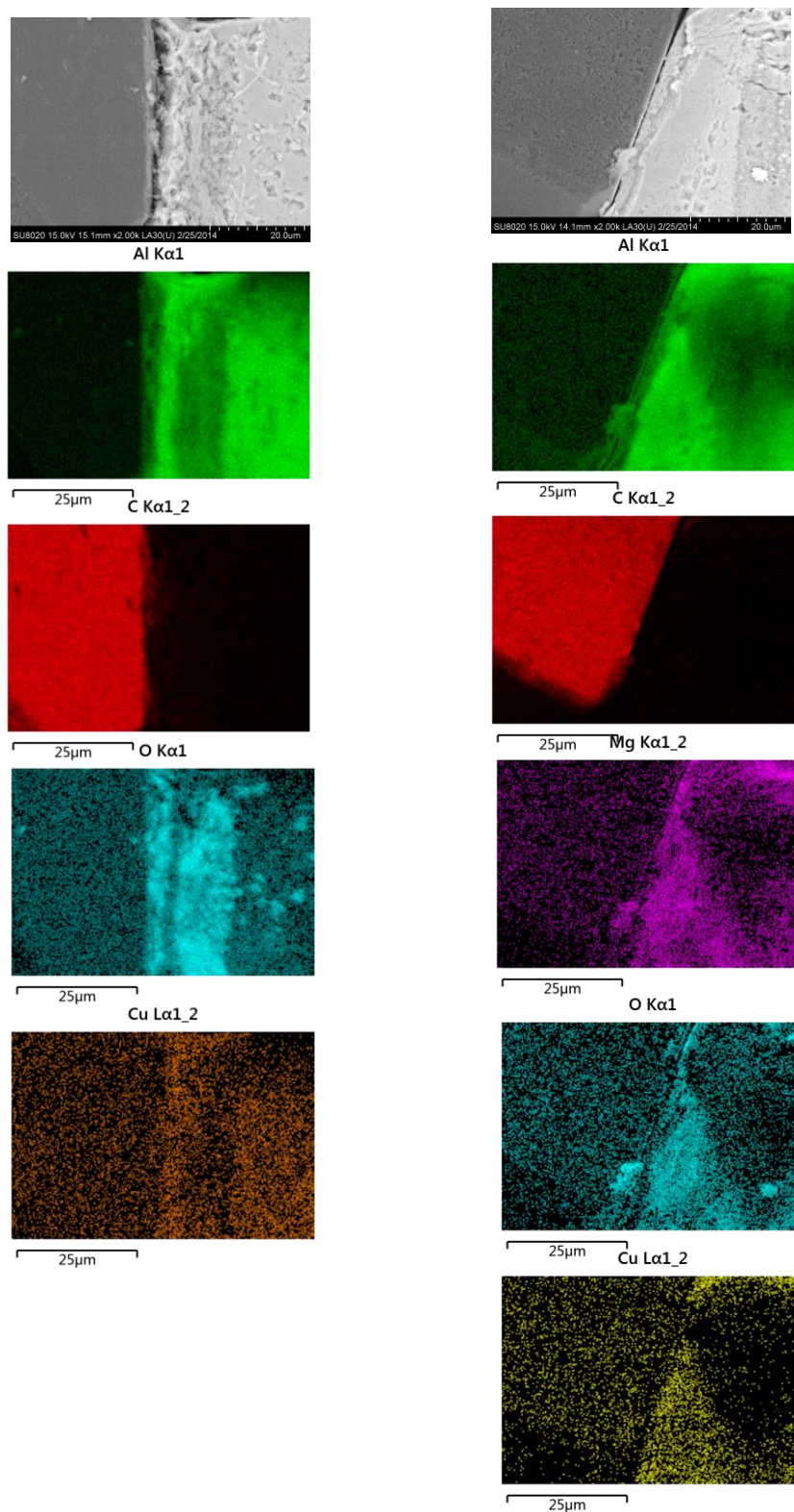


图 4.4 金刚石/Al 复合材料（左）和金刚石/AlMg<sub>2</sub> 复合材料（右）界面微观形貌及 EDS 元素分布图

Fig 4.4 Interface morphology and EDS element mappings of diamond/Al composites (left) and diamond/AlMg<sub>2</sub> composites (right)

含量依次降低)。从图 4.4 中扫面图像中可以看出,高倍显微条件下,金刚石与 Al 的界面结合力较弱,微观界面结合不紧密,存在脱粘的现象。这主要是因为氧化物膜的存在,限制了界面反应,未形成中间过渡层。当铝液凝固时因合金液与金刚石表面不润湿而发生脱粘,最终表现为界面存在微观间隙。这是导致金刚石/Al 界面热阻过大的主要原因。另外,观察界面氧元素的分布可以发现,O 集中分布在金刚石/Al 界面处和缩孔处,而 Mg 元素在界面处也存在富集(图 4.4 右)。因此界面 O 原子可能存在的形式为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  或  $\text{MgO}$ 、 $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ 。O 原子主要来源于热压腔室气氛和原料铝(合金)粉。这些氧化物的热导率较低,当厚度超过一定值时将产生大的界面热阻,降低复合材料的热导率。此外,观察基体合金的微观形貌,发现在界面上存在许多孔径约  $5\mu\text{m}$  的缩孔,其中 1 号样相比 2 号样缩孔较多,这与宏观上致密度大小相一致。缩孔会造成增强体和铝基体的接触面积的减少,影响热量的传递。

### 4.3 合金元素 Si 对复合材料物理性能和微观组织的影响

Si 元素加入铝中可以降低铝合金的熔点。当硅含量为 12% 时,其共晶点为  $577^\circ\text{C}$ 。Si 在铝合金熔体中不仅可以降低其表面张力,增加对金刚石的润湿性,而且能够提高其流动性。铝硅合金具有铸造收缩率小,线膨胀系数低等优点<sup>[62]</sup>。

#### 4.3.1 Si 含量对复合材料物理性能的影响

改变 Si 的含量,利用热压-液相烧结的方式制备 4、5 和 6 号样,并与 1 号样对比。其中硅含量为 3% 和 6% 的合金粉是由纯铝粉与 AlSi12 粉混合配制而成。1 号样液相烧结温度为  $680^\circ\text{C}$ ,样品 4、5 和 6 的液相烧结温度为  $640^\circ\text{C}$ 。由图 4.5 可知,金刚石/Al 复合材料的相对密度因 Si 的添加略有提高;随着 Si 含量的增加,金刚石的体积分数基本保持稳定。致密度的提高是因为 Si 元素含量的添加,降低了合金液的界面能,改善金刚石/Al 的界面润湿。同时,因为在  $660^\circ\text{C}$  以下 AlSi12 合金熔体的密度变化很小,导致其膨胀溢出量少,保证金刚石体积分数较为稳定<sup>[62]</sup>。

图 4.5 同时表明,随着 Si 含量增加,复合材料的热导率不断提高。AlSi12 的热导率约为  $155\text{W/m}\cdot\text{K}$ ,而在此工艺条件下,金刚石/AlSi12 复合材料热导率达  $413\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ,远超过了基体热导率,表明金刚石起到了导热增强的作用,界面热阻较小。在  $680^\circ\text{C}$  条件下,纯铝处于液相状态,在  $640^\circ\text{C}$  条件下,AlSi12 基体同为液相状态,但两者与金刚石的界面热导却相差较大。根据前述分析,纯铝基体由于表面氧化膜的存在限制了铝液与金刚石的接触和界面反应;随着 Si 含量的增加,铝液表面氧化膜会逐渐变薄直至消失,界面区域的液相铝在溶解铜层后,与金刚石接触而发生界面反应,实现了冶金结合,所以复合材料的热导率得到提高。

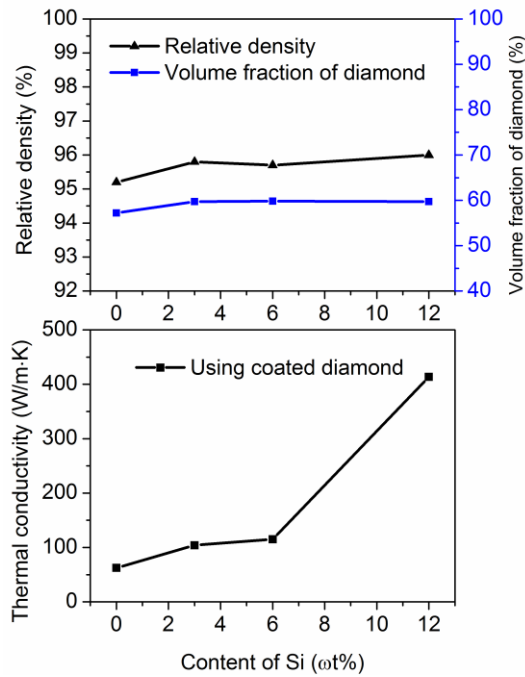


图 4.5 Si 含量对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数及热导率的影响

Fig 4.5 The effect of Si content on the relative density, volume fraction and thermal conductivity of diamond/Al composites

#### 4. 3. 2 液相烧结时间对复合材料物理性能的影响

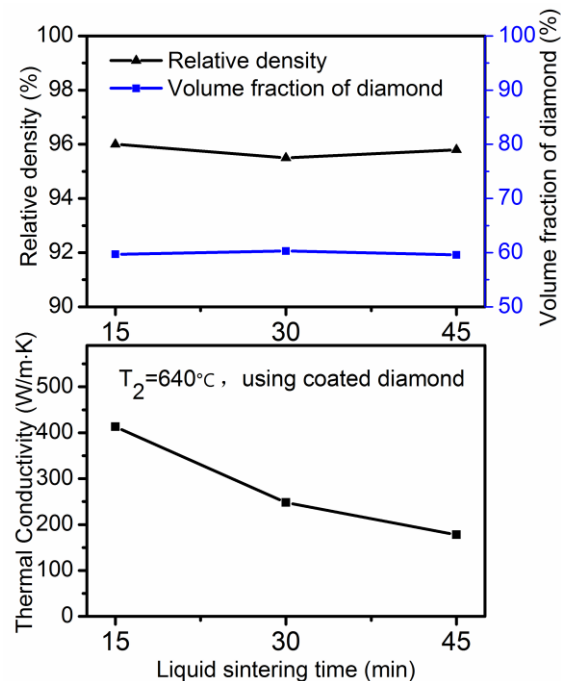


图 4.6 液相烧结时间对金刚石/AlSi12 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响

Fig 4.6 Influence of liquid phase sintering time on the relative density, volume fraction and thermal conductivity of diamond/AlSi12 composites

图 4.7 反映了在 640℃ 条件下, 延长液相烧结时间  $t_2$  对复合材料的相对密度、金刚石体积分数和热导率的影响 (分别为表 4.2 中 6、7 和 8 号样)。由图可知, 复合材料的相对密度、体积分数基本保持稳定。当  $t_2=15\text{min}$  时, 金刚石的热导率最高, 随着烧结时间的延长, 金刚石的热导率下降较快。这可能是因为在 640℃ 条件下, 液相铝与金刚石表面产生界面反应, 形成了较强的界面结合, 延长烧结时间可能会增加界面层厚度或改变界面层成分, 引起复合材料热导率下降。

采用 XRD 小角度慢扫描的方式 ( $0.25^\circ/\text{min}$ ,  $30-37^\circ$ ) 对上述样品进行物相分析, 如图 4.7。结果表明, 当  $t_2=45\text{min}$  时, 复合材料中检测到脆性相  $\text{Al}_4\text{C}_3$ 。这表明铝液与金刚石发生接触时, 会发生如下反应:



根据热导率随时间的变化规律可以得出, 碳化物的含量超过一定值时, 反而增加了界面热阻。这与 Monje 等<sup>[53]</sup>的研究结论相一致: 其通过研究界面微观组织成分与热导率的关系, 得出在金刚石表面生成一定量的  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , 能够增强界面结合力, 提高导热性能; 但碳化物含量过多又会导致界面热导的下降。目前, 关于  $\text{Al}_4\text{C}_3$  对界面热导的作用还没有定论。根据 Kleiner 等<sup>[63]</sup>认为  $\text{Al}_4\text{C}_3$  在金刚石界面上析出, 有助于增强铝基体和金刚石的结合力。 $\text{Al}_4\text{C}_3$  理想状态为呈片晶(碟)状离散分布, 如果界面层过厚或碳化物在表面连续分布时, 将降低界面结合强度和增加界面热阻。本实验结果与上述观点基本相符。

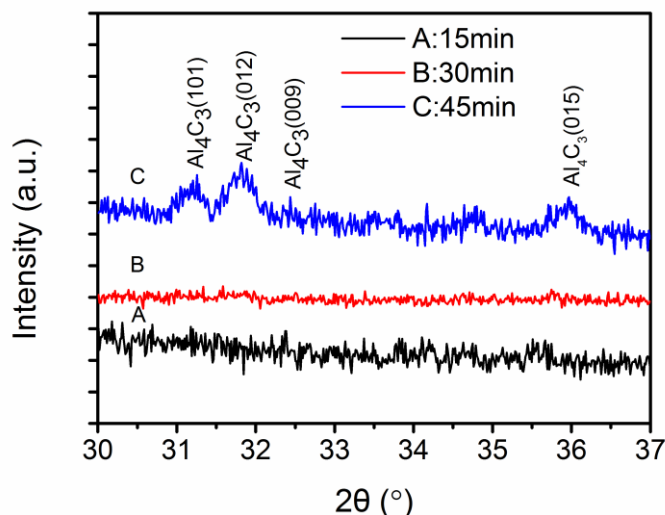


图 4.7 不同液相烧结时间条件下金刚石/AlSi12 复合材料 XRD 图 ( $2\theta=30-37^\circ$ )

Fig 4.7 X-ray diffraction patterns of diamond/AlSi12 composites at different liquid phase sintering time ( $2\theta=30-37^\circ$ )

#### 4.3.3 液相烧结温度对复合材料物理性能的影响

图 4.8 反映了液相烧结温度对金刚石/AlSi12 复合材料的相对密度和体积分数的影响 (分别为表 4.2 中试样 6、10 和 11)。通过对比可以发现, 随着温度的升

高，复合材料的相对密度变化较小，金刚石体积分数不断增加。这是因为提高液相烧结温度，合金液的黏度下降而流动性增强，材料的相对密度提高。过高的温度将使得铝液膨胀较大，在凝固过程相应收缩较大，导致材料的相对密度下降。金刚石体积分数增加，主要是因为温度升高导致铝合金溢出量增加。

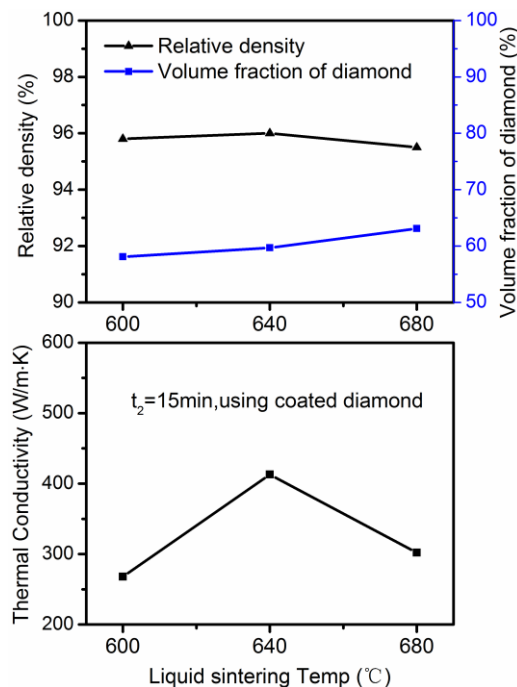


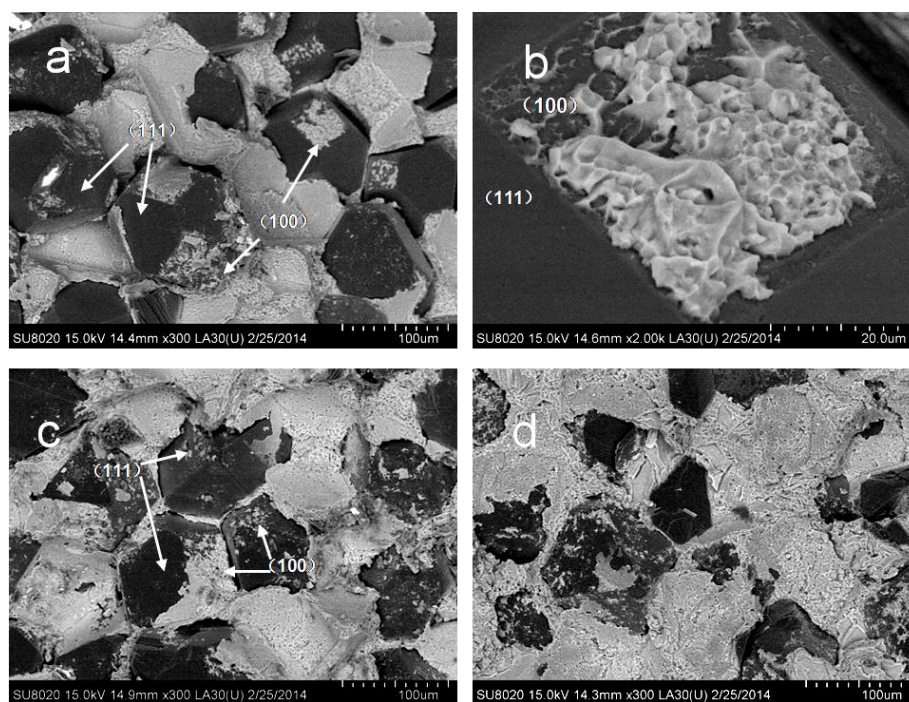
图 4.8 液相烧结温度对金刚石/AlSi12 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响

Fig 4.8 The effect of liquid phase sintering time on the relative density, volume fraction and thermal conductivity of diamond/AlSi12 composites

图 4.8 同时反映了不同液相烧结温度对复合材料热导率的影响。当液相烧结温度为 600°C（高于液相线 23°C）时，复合材料的热导率为 268W/m K，远大于基体热导率。金刚石起到了增强界面导热的作用。随着烧结温度提高至 640°C 时，热导率提高至 413W/m K；当烧结温度继续升高，复合材料的热导率下降至 302W/m K。这是因为温度过高和延长时间一样，会造成界面过渡层增厚和  $Al_4C_3$  的增多，同时会增加铜相在基体中的扩散程度，造成界面热阻增加。

#### 4.3.4 合金元素 Si 对复合材料微观组织和界面的影响

图 4.9a 和图 4.9b 为 9 号样（AlSi12+未镀铜金刚石， $t_2=15\text{min}$ ）断口形貌。图 4.9c，图 4.9d 分别 6 号样（AlSi12+镀铜金刚石， $t_2=15\text{min}$ ）、8 号样（AlSi12+镀铜金刚石， $t_2=45\text{min}$ ）的断口形貌。由图对比可以发现，在含 Si 的条件下，铝基体在金刚石颗粒表面存在选择性粘附现象，即基体选择性地粘附于金刚石的 {100} 面上。选择性粘附的本质是界面形成强的结合，其强度大于基体的强度。从图 4.9d 中可以发现金刚石颗粒发生穿晶断裂。这是因为界面结合强度高于金刚石



(a)和 (b) AlSi12+未镀铜金刚石,  $t_2=15\text{min}$ ;

(c) AlSi12+镀铜金刚石,  $t_2=15\text{min}$ ; (d) AlSi12+镀铜金刚石,  $t_2=45\text{min}$

图 4.9 金刚石/AlSi12 复合材料断口形貌

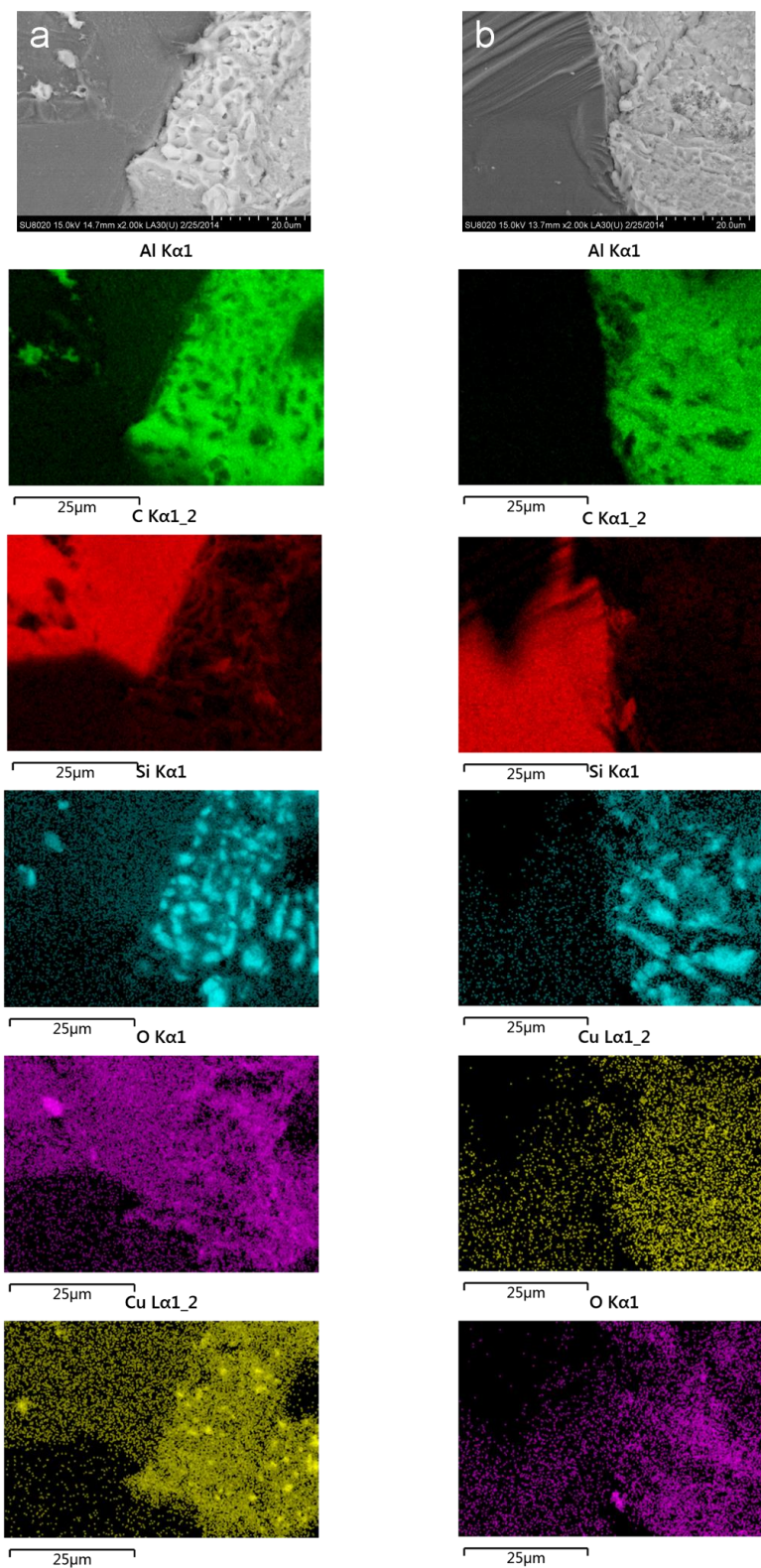
(a)和 (b) AlSi12+uncoated diamond,  $t_2=15\text{min}$ ;(c) AlSi12+coated diamond,  $t_2=15\text{min}$ ;

(d) AlSi12+coated diamond,  $t_2=45\text{min}$

Fig 4.9 Fracture morphology of diamond/AlSi12 composites

的脆性断裂强度。根据 Ruch 等<sup>[52]</sup>的研究结论,这是由于金刚石{100}面上单个碳原子周围只有两个 C-C 键,而{111}面上单个碳原子周围有三个 C-C 键结合,因而金刚石{100}面更易脱离金刚石溶于铝液,在{100}面上产生微观的沟槽,见图 4.2c 和图 4.2d。C 元素在铝液中的溶解度有限,将以碳化铝的形式优先析出于表面粗糙的{100}面。因此,碳原子在{100}面的化学稳定性较弱是产生选择性粘附现象的主要原因。这可以通过 Tan 等<sup>[64]</sup>在制备热压金刚石/Al 复合材料的断口形貌照片中进一步确认。本文实验中,图 4.2 中之所以只观察到{100}面的沟槽而未见到选择性粘附,主要是由于制备过程中真空度不够。氧气的存在,导致纯铝与金刚石界面存在氧化膜薄层,铝镁合金与金刚石界面存在镁铝尖晶石薄层<sup>[65]</sup>,从而限制了界面反应和碳化物的溶解析出,故界面结合力弱,未产生选择性粘附现象。

进一步确定金刚石/AlSi12 复合材料的界面微观组织和成分,对其作 EDS 面扫描能谱分析,如图 4.10。图 4.10a 和图 4.10b 分别为液相烧结 15min (6 号样)和 45min (8 号样)金刚石/AlSi12 复合材料界面的面扫描图像,对比 Si 元素谱图和 Al 元素谱图,可以确定在界面附近存在针状或短棒状硅颗粒,许多硅颗粒附着在界面处生长;同时可以发现,随着液相烧结时间的延长,硅颗粒平均粒径发生



(a) 6号样; (b)8号样

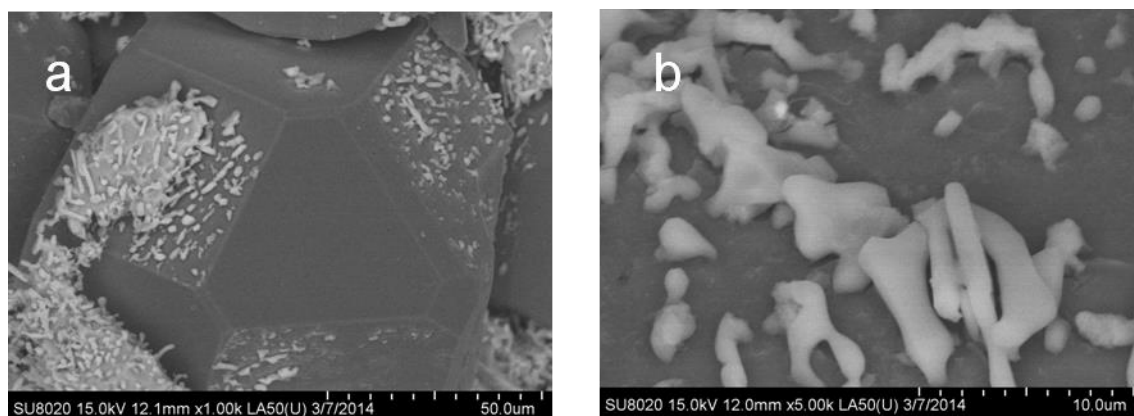
图 4.10 金刚石/AlSi12 复合材料界面微观形貌及 EDS 元素分布图

(a) sample 6; (b) sample 8

Fig 4.10 Interface morphology and EDS element mappings of diamond/AlSi12 composites

长大。Ruch 等<sup>[52]</sup>通过透射电镜对金刚石/AlSi7 界面进行研究,并没有发现硅相与金刚石表面晶格的直接接触。本文认为,共晶硅在凝固过程中以金刚石与铝的界面过渡层作为衬底形核生长。共晶硅相的异质形核长大,同样可以增加金刚石与基体的结合力,而短棒状硅颗粒的存在会降低界面微区的基体强度,从而铝基体(或硅颗粒)在金刚石表面发生选择性粘附<sup>[66]</sup>。

为确认硅相在界面处的生长结合方式,采用浓度为 30% 的硝酸腐蚀 6 号样 12h,其微观形貌如图 4.11。观察后发现,在金刚石{100}面上粘附的大部分铝基体被溶解,但仍然粘附有许多短棒状颗粒,经 XRD 分析确认其为 Si 相。这进一步证明硅颗粒在金刚石{100}面的过渡层上发生了异质形核生长。根据异质形核的形核率规律,凹形界面形成临界晶核的体积最小,形核容易,形核率大。所以,硅相更容易在具有微观凹槽的金刚石(100)面上形核生长。



(a) 1000x; (b)5000x

图 4.11 金刚石/AlSi12 复合材料经 30% $\text{HNO}_3$  腐蚀 12h 后的断口形貌

(a) 1000x; (b)5000x

Fig 4.11 Fracture morphology of diamond/AlSi12 composites after etched in 30%  $\text{HNO}_3$  for 12h

在本实验条件和制备工艺下,金刚石/Al(Si)复合材料,相对于纯铝基、铝镁基金刚石增强复合材料来说具有更高的热导率。这与上述两种现象存在密切关系。选择性粘附现象说明基体与金刚石(100)晶面之间存在强的结合,有利于热导的增强。根据声子不匹配模型,硅颗粒在金刚石表面的异质形核,有利于增强金刚石声子和基体声子的耦合性,降低声子在界面处的散射,提高界面热导<sup>[67]</sup>。

#### 4.4 镀层元素 Cu 对金刚石/Al 复合材料物理性能和微观组织的影响

铜镀层能够改善铝液与金刚石界面的润湿性,同时 Cu 能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  化合物而消除铝液表面氧化膜<sup>[68]</sup>。铜还能与铝互溶成为 Al-Cu 合金,形成金属间化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}$ 。本文采用金刚石颗粒表面镀铜的方式,来研究 Cu 对金刚石/Al 复合材料性能影响。

##### 4.4.1 铜镀层对复合材料物理性能的影响

由表 4.1 数据对比, 可以发现, 在相同的制备工艺条件下, 铜镀层的存在提高了金刚石/Al 复合材料相对密度和金刚石体积分数。这是由于铜的密度较高, 在液相烧结过程中溶解扩散进铝合金液中, 提高了基体合金密度; 铜在液相烧结过程中与铝液浸润良好, 减少了界面孔隙, 提高了致密度。另外由于铜的加入, 使合金液的固相和液相线下降, 在液相烧结过程中会提高铝液流动性, 实现颗粒重排, 金刚石体积分数提高。

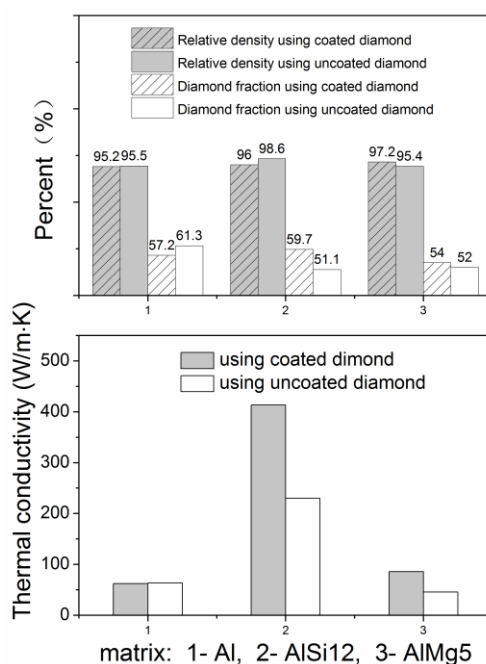


图 4.12 镀铜对金刚石/Al 复合材料的相对密度、体积分数和热导率的影响  
Fig 4.12 Influence of copper plating on the relative density, volume fraction and thermal conductivity of the diamond/Al composites

分别选用基体合金为 Al (1 号样和 12 号样)、AlSi12 (6 号样和 9 号样)、AlMg5(3 号样和 13 号样)作为对照组进行实验, 制备的复合材料的性能如图 4.12。在不同基体合金中, 颗粒镀铜对金刚石/Al 复合材料的相对密度和体积分数的影响并没有明显规律。这主要是因为不同成分的合金基体的固相线和液相线不同, 导致制备过程中铝合金的塑性和液相流动特性不同。此外, 相对密度还与制备工艺的控制以及金刚石体积分数有关。图 4.12 的结果表明, 在实验工艺条件下, 在 AlSi12 基体中, 镀铜提高了复合材料热导率 (另外, 体积分数的升高也起到一定作用)。在 AlMg5 基体中, 镀铜工艺对热导率提高有一定作用。在纯 Al 基体中, 镀铜工艺对热导率基本没有作用。

#### 4.4.2 铜镀层对复合材料微观组织及界面的影响

通过分析 12 号样品断口扫描图片及 EDS 面扫描图片 (图 4.13), 结合图 4.2a

及图 4.4 (左) 可以发现, 无论镀铜与否, 在纯铝和金刚石的界面之间都存在氧元素的富集。这些物质可能为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  等, 限制了铝液和金刚石的界面反应, 铝液与金刚石表面润湿性不佳。最终在冷却凝固过程中因基体和增强体收缩不同而产生界面脱粘, 导致复合材料的热导率较低。

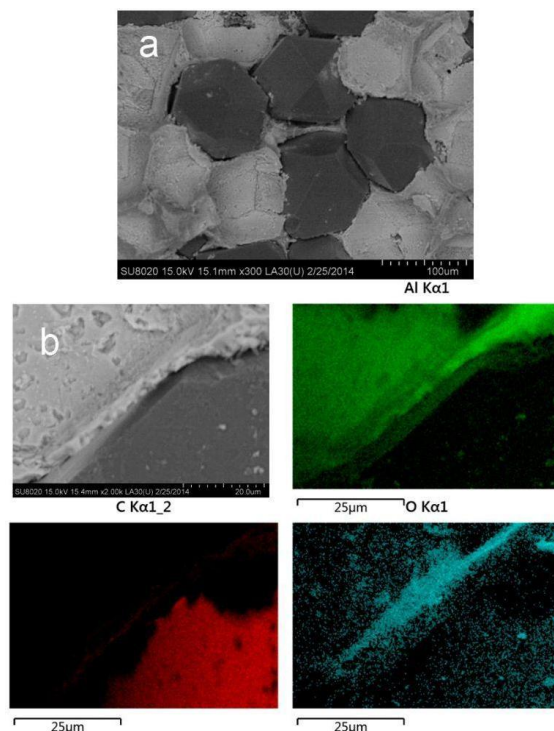


图 4.13 未镀铜金刚石增强铝基复合材料断口形貌 (a) 及界面 EDS 元素分布图(b)  
Fig 4.13 Fracture morphology (a) and EDS interface element mappings (b) of uncoated diamond reinforced Al matrix composites

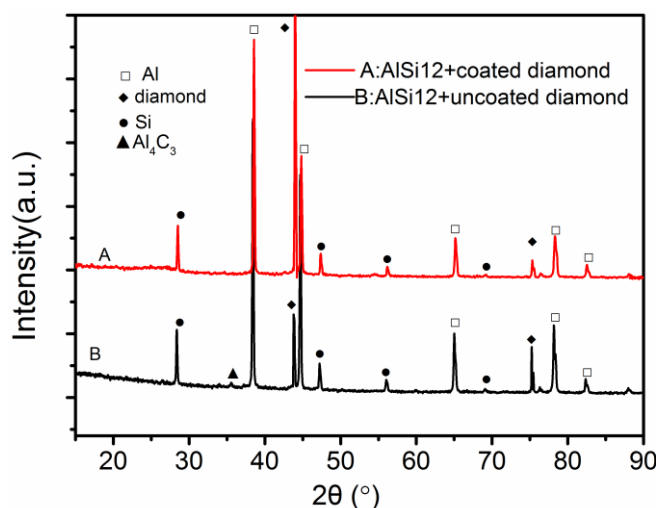


图 4.14 热压-液相烧结制备金刚石/AlSi12 复合材料的 XRD 图  
Fig 4.14 XRD patterns of diamond/AlSi12 composites obtained by hot pressing-liquid phase sintering

图 4.14 为金刚石/AlSi12 复合材料 640℃ 下烧结 15min 后的 XRD 图样, 结合图 4.7 可以发现, 未镀铜时, 烧结 15min 便生成了可检测的碳化物量; 而镀铜后, 在 30min 时碳化物仍然未被检测到。所以, 镀铜有利于控制碳化物的生成。这主要是因为铜的熔点较高, 溶解进入铝液中需要一定时间, 且铜会在界面处发生富集, 减少  $Al_4C_3$  的生成。

#### 4.4.3 铜镀层对复合材料热膨胀系数的影响

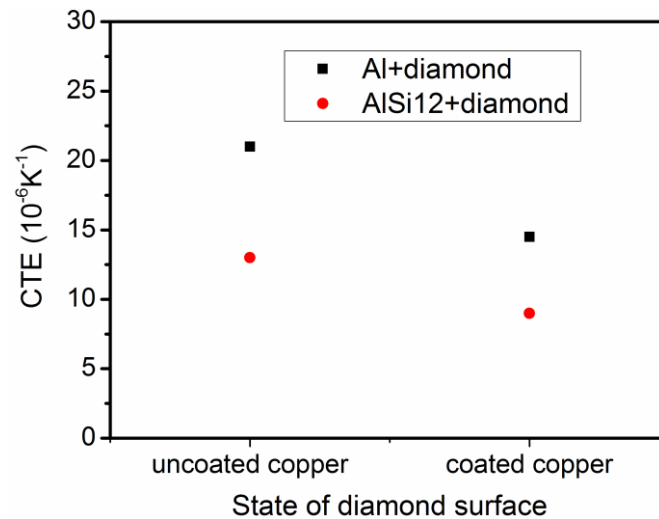


图 4.15 颗粒表面镀铜对金刚石/铝基复合材料热膨胀系数的影响

Fig 4.15 The effect of copper coating of particles on the thermal expansion coefficient of diamond/Al composites

测试 1 号样、6 号样、9 号样、12 号样在 30-200℃ 范围内的平均热膨胀系数 (CTE), 结果如图 4.15 所示。结合图 4.12, 对比 1、6 和 12 号样 (体积分数相近) 可以得出下述结论: 金刚石颗粒表面镀铜可以降低复合材料的热膨胀系数, 一方面 Cu 作为基体合金元素, 固溶到铝基体中, 而铜的热膨胀系数低于铝, 所以铜的加入有利于降低热膨胀系数; 同样, Si 的加入也有利于热膨胀系数的降低<sup>[69]</sup>。另一方面, 金刚石的热膨胀系数非常低, 界面结合强度的提高可以抑制基体铝合金的膨胀; 界面结合强度越高, 限制作用越强。在 AlSi12 基体中, 基体与金刚石的{100}面结合强度较高, 有利于热膨胀系数的降低。同样, 镀铜有利于界面结合力的进一步增强, 降低复合材料的热膨胀系数。对比 6 号样和 9 号样, 两者热膨胀系数相差较大。结合图 4.12, 并根据上述分析, 这可以归纳为两个原因: 一是金刚石体积分数的波动; 二是镀铜增强了界面结合, 降低了基体合金的热膨胀系数。

#### 4.5 金刚石/Al 复合材料热膨胀系数的理论计算模型

对于单相材料来说, 影响其热膨胀性能的因素主要有: 晶体结构, 各向异性

晶体，温度与相变、成分与组织。对于复合材料来说，影响热膨胀系数的因素比较复杂。但金刚石/Al 复合材料具有宏观上的各向同性，所以其热膨胀系数具有各向同性。常用的预测颗粒增强复合材料热膨胀系数的理论模型有 ROM 模型、Turner 模型和 Kerner 模型。

Turner 模型假设：在起始温度条件下，复合材料内部没有热应力；复合材料在热应力下发生协调变形—各组分材料的变形程度相同；温度变化时，材料中的孔隙和裂纹保持不变；复合材料内部产生的附加应力为张应力和压应力，其公式为<sup>[70]</sup>：

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m K_m V_m + \alpha_p K_p V_p}{K_m V_m + K_p V_p} \quad (4.4)$$

式中  $\alpha$ 、 $K$ 、 $V$  分别为材料的热膨胀系数、体积弹性模量、体积分数，下标 c、m、p 分别表示复合材料、铝（合金）和金刚石增强体。其中  $K$  与弹性模量  $E$ 、泊松比  $\nu$  之间满足关系式： $E=3K(1-2\nu)$ 。

Kerner 模型同时考虑两相间的正应力和切应力，其计算公式为<sup>[71]</sup>：

$$\alpha_c = \alpha_m V_m + \alpha_p V_p + V_m V_p (\alpha_p - \alpha_m) \frac{K_p - K_m}{K_m V_m + K_p V_p + \frac{3K_p K_m}{4G_m}} \quad (4.5)$$

式中  $G_m$  为金属基体切变模量。

采用表 4.3 数据，根据 Turner 模型和 Kerner 模型计算不同体积分数下金刚石/AlSi12 的线膨胀系数的理论值。

表 4.3 计算金刚石/AlSi12 线膨胀系数的理论值所用材料的性能参数<sup>[72-74]</sup>

Table 4.3 The material performance parameters used in the caculation of theoretical CTE values of diamond/AlSi12 composites

	AlSi12	金刚石
CTE ( $10^{-6}K^{-1}$ , 30-200°C)	22.1	1.5
弹性模量 E (GPa)	69	1055
剪切模量 G(GPa)	27	478
泊松比 $\nu$	0.33	0.103

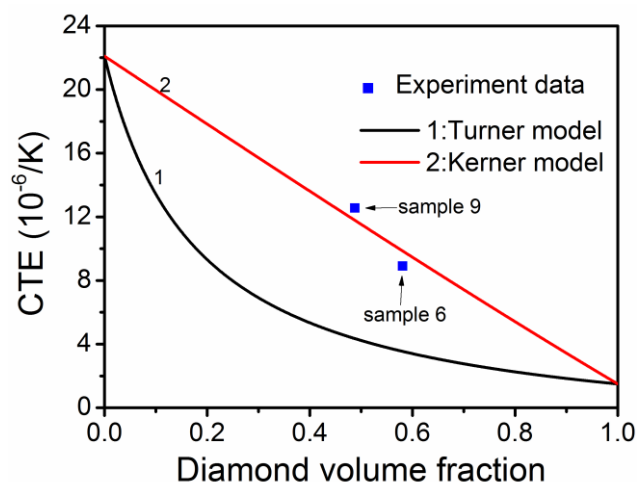


图 4.16 金刚石/AlSi12 复合材料 CTE 实验值与模型预测值

Fig 4.16 The model predictions and experimental values of CTE of diamond/AlSi12 composites

图 4.16 为金刚石/AlSi12 复合材料在 30~200℃ 之间平均 CTE (6 号样和 9 号样) 与两种模型预测的理论值的比较。由图可知, 采用热压-液相烧结法制备复合材料的 CTE 的实验值与 Kerner 模型符合较好。对于颗粒增强复合材料来说, 其线膨胀系数的实验值一般处于 Turner 模型和 Kerner 模型计算值之间。由于热压-液相烧结制备的复合材料, 基体与界面存在一定孔隙, 只在金刚石{100}面与基体结合较好, 即选择性地存在粘附, 所以金刚石对铝基体的热膨胀限制作用较小, 因而其线膨胀系数更符合 Kerner 模型<sup>[75]</sup>。另外可发现, 6 号样(镀铜)的 CTE 值小于 Kerner 模型预测值, 9 号样(未镀铜)的 CTE 值大于 Kerner 模型预测值。这表明颗粒镀铜可有效降低热膨胀系数。其原因在 4.4.3 节中已作分析, 不再重复。

#### 4.6 本章小结

(1) 以 90-106 $\mu\text{m}$  金刚石粉和 200 目铝合金粉为原料, 采用先冷压生坯, 后热压-液相烧结工艺制备出金刚石体积分数大于 50%, 相对密度高于 95%, 热导率达 413W/m K, 线膨胀系数为  $9 \times 10^{-6}K^{-1}$  的金刚石/Al 复合材料。其中金刚石粉选用镀铜金刚石和未镀铜金刚石两种颗粒, 铝合金粉分别采用纯铝、铝镁、铝硅三种类型合金。

(2) 在所述热压-液相烧结工艺条件下, 以纯铝或铝镁合金基体所制金刚石/Al 复合材料的热导率较低, 界面处均存在氧元素富集, 其限制了铝液与金刚石的界面反应和界面润湿, 引起界面脱粘, 导致界面热阻过大; 合金元素 Mg 有利于金刚石/Al 复合材料的致密化, 但因氧化物层的存在对热导率的提高基本没有贡献。

(3) 在所述热压-液相烧结工艺条件下, 采用铝硅合金与镀铜金刚石颗粒制备

的复合材料热导率较高。Si 元素的加入可以显著提高金刚石/Al 复合材料的热导率，降低热膨胀系数。铝硅基体与金刚石{100}面产生界面反应，结合力强，基体选择性粘附于金刚石{100}面。金刚石{100}面存在的过渡层可以作为共晶硅相异质形核的衬底。选择性粘附和硅相的异质形核是提高复合材料的热导率的重要原因。

(4) 液相烧结温度和时间对金刚石/AlSi12 复合材料的热导率的影响较大。在所述热压-液相烧结工艺条件下，随着液相温度从 600℃ 升高至 680℃，金刚石/AlSi12 复合材料的热导率先升高后降低。随着液相烧结时间从 15min 延长至 45min，金刚石/AlSi12 复合材料的热导率不断下降；同时界面强度不断提高，复合材料中  $Al_4C_3$  含量有所增加。

(5) 在所述热压-液相烧结工艺条件下，金刚石颗粒镀铜有助于延缓碳化物的生成，同时可降低复合材料热膨胀系数；对于采用铝镁和铝硅合金为基体制备的复合材料，镀铜能够有效提高其热导率；对于采用纯铝基体制备的复合材料，镀铜对提高热导率基本没有贡献。

(6) 采用 Kerner 模型和 Turner 模型对金刚石/AlSi12 复合材料的热膨胀系数进行计算，结果表明热压-液相烧结制备的复合材料的热膨胀系数与 Kerner 模型值符合较好。

## 第五章 金刚石/Al 复合材料的挤压浸渗工艺与性能研究

挤压浸渗是在真空或气氛条件下，通过机械压力将液态金属压入增强体材料制成的多孔预制件中。挤压浸渗工艺作为一种近净成形工艺，具有独特的优势：压力有助于改善金刚石颗粒与金属液的润湿性，克服各种浸渗阻力，使预制件浸渗完全且时间较短，可以实现界面反应的有效控制。

挤压浸渗制备金刚石/Al 复合材料的关键是预制坯制备技术和浸渗工艺。金刚石预制件的制备技术主要有模压成形、凝胶注模、注射成形、粉浆浇注等。其中，注浆成形具有制备复杂形状部件的优势，且工艺设备要求低。结合预制坯机加工步骤，该工艺可以克服成形精度低的工艺缺陷。挤压浸渗的关键工艺参数包括浸渗压力、熔体浸渗温度、高温保温保压时间、凝固速率等。本章主要研究内容：金刚石注浆成形用粘接剂的选择，工艺参数对金刚石预制件性能的影响，临界浸渗压力的研究，浸渗时间对金刚石/Al 复合材料性能影响等。

### 5.1 金刚石预制件制备工艺研究

#### 5.1.1 粘结剂选择的依据

在注浆成形过程中，粘接剂对浆料的黏度、生坯的强度、预制件的性能及复合材料性能都具有非常关键的作用。粘接剂的优劣将决定预制件的质量，因此选择合适的粘结剂非常重要。

对于注浆成形法制备金刚石预制件来说，粘结剂的选择需要考虑下列因素：注浆成形能力，即要求具有低温胶态成形能力，干燥后形成具有一定强度的生坯，以便于脱模；高温烧结强度，由于金刚石本身无法烧结，粘结剂在经过高温煅烧后仍然能够保持坯体强度，以满足挤压浸渗要求；粘结剂高温煅烧后的产物尽量少，且能与铝合金液反应去除。因为在纯金属中加入其它杂质元素形成合金，将降低基体热导率，改变界面特性。常用的高温粘结剂有：水玻璃、硅溶胶、有机硅树脂、聚碳硅烷（PCS）、磷酸铝等。为保证煅烧前预制生坯的强度和降低煅烧后高温粘结剂的含量，一般需要结合一定量的低温有机粘结剂进行使用。这将会降低金刚石的体积分数，造成煅烧时坯体变形量过大。根据 Hirotsuru 等<sup>[17]</sup>研究表明，将水性硅溶胶作为粘结剂能基本满足要求，且经煅烧后粘结剂的含量较低。采用硅溶胶制备金刚石预制件，能够实现高低温粘结剂的统一，且煅烧后的晶态 SiO<sub>2</sub> 能与铝合金中的 Al、Mg 等元素反应，显著提高界面的润湿性。

#### 5.1.2 两种粘结剂对生坯成形性、尺寸精度及强度的影响

本文选择两种粘结剂进行研究对比，包括正硅酸乙酯（TEOS）水解液和水性

高纯硅溶胶。正硅酸乙酯水解液作为一种粘结剂很早与水玻璃、硅溶胶一起用于壳型铸造工艺中。正硅酸乙酯经水解后转变为聚乙氧基硅氧烷，经溶胶-凝胶过程后转化为二氧化硅凝胶<sup>[76]</sup>。与硅溶胶相同，经高温煅烧后二氧化硅凝胶转变为 SiO<sub>2</sub>。水性高纯硅溶胶的本质是纳米二氧化硅的水溶胶。

表 5.1 是正硅酸乙酯水解液与水性高纯硅溶胶的主要参数及对生坯性能的影响。由于 TEOS 水解液的主溶剂为乙醇，与金刚石润湿性良好，所制备的生坯精度高、表面质量好，且制备相同强度的生坯所需添加的 SiO<sub>2</sub> 含量比硅溶胶少。而硅溶胶的溶剂为水，与金刚石表面不润湿，造成不易混料，干燥速度较 TEOS 水解液慢，生坯表面较粗糙。综合比较后，本文选择正硅酸乙酯水解液作为注浆成形的粘结剂。

表 5.1 正硅酸乙酯水解液与硅溶胶的使用性能

Table 5.1 The usability of TEOS hydrolysis and silica sol

粘结剂	规格	SiO <sub>2</sub> %	与金刚石 润湿性	尺寸精度	生坯成形所需添加最低 SiO <sub>2</sub> 质量占金刚石质量分数/%
TEOS 水解液	自制	11.6	润湿	良好	≥1.5
硅溶胶	JN-30	30	不润湿	较差	≥5

### 5.1.3 粘结剂含量及粒度级配对预制生坯强度和金刚石体积分数的影响

在金刚石/Al 复合材料的挤压浸渗制备中，预制件的制备技术较为关键。由于粘结剂作为一种杂相可能对基体和界面导热有害；同时粘结剂含量过多，会降低预制件的金刚石体积分数，为获得高导热、高体积分数的复合材料，需要采用尽量少的粘结剂获得可操作的预制件强度。这里选用 HFD-D140/170 型（粒度为 90-106μm）和 HWD80/100 型（粒度为 150-180μm）两种粗粉及 HHM-B 型（粒度为 8-20μm）细粉按照粗细比 7:3 混合而成，制备金刚石预制生坯。由表 5.2 可知，对于粗粉粒度为 90-106μm 的金刚石，其最少粘结剂含量介于 0.9~1.34%；对于粗粉粒度为 150-180μm 的金刚石，其最少粘结剂含量介于 1.34~1.53 之间。对比 15 和 18 号样的数据，发现粗颗粒粒度越大，其所需的粘结剂最低含量越高。这主要是由于颗粒越粗，其比表面积越小，单位体积内金刚石颗粒之间的接触点越少，从而导致坯体强度较低。在相同干燥工艺条件下，粘结剂含量越高，其坯体强度越大。对比 14, 15 和 19 号样数据，说明粘结剂的含量对金刚石体积分数影响较小，这是由于注浆成形过程中颗粒之间形成紧密堆积，粘结剂含量相对较少，几乎不影响金刚石体积分数。对比 14, 15 和 17 号样，说明粒度级配可以改变金刚石体积分数，采用 150-180μm 和 8-20μm 的金刚石颗粒进行级配可以获得

更高的金刚石体积分数。

表 5.2 粘结剂含量、粒度级配对金刚石预制生坯强度和体积分数的影响

Table 5.2 The effect of binder content and grading size on the strength and diamond volume fraction of green diamond preform

样品	金刚石粉粒度/ $\mu\text{m}$ (双粒度的粗细比 7:3)	金刚石 体积分数/%	粘结剂中 $\text{SiO}_2$ 含量/%	强度能否满足要求
14	90-106 8-20	73	2.68	是
15	90-106 8-20	72.8	1.34	是
16	90-106 8-20	~	0.90	否
17	150-180 8-20	77.8	1.53	是
18	150-180 8-20	~	1.34	否
19	90-106	72.5	4	是

#### 5.1.4 煅烧温度、氢氧化钠溶液浓度对金刚石预制件性能的影响

表 5.3 反映了煅烧温度、氢氧化钠的乙醇溶液浓度对金刚石预制件的强度的影响。由对比表中 15、17、20、21 和 24 号样可知，只有煅烧温度高于  $650^\circ\text{C}$  时预制件才具有可操作的强度。对比 22 和 23 号样、25 和 26 号样，可以发现，在  $750^\circ\text{C}$  和  $850^\circ\text{C}$  条件下，未经浸渍  $\text{NaOH}$  溶液的预制件无法烧结而呈粉状，不具备强度。在  $850^\circ\text{C}$  条件下，预制件经浸渍浓度为  $5\text{g/L}$  的氢氧化钠溶液后，其烧结强度较低，无法满足操作要求。由氢氧化钠引入的氧化钠在  $\text{SiO}_2$  烧结中起到助烧剂和矿化剂的作用，可以制得满足强度要求的预制件。但预制件中氢氧化钠引入的氧化钠要适量，既要保证煅烧后预制件的强度，又要避免引入过多杂质而降低复合材料性能。

表 5.3 煅烧温度、粘结剂含量、氧化钠含量和粒度级配对金刚石预制品强度的影响

Table 5.3 The effect of calcination temperature, binder content, sodium oxide content and grading size on the strength and volume fraction of diamond preform

样品	煅烧温度	金刚石粉粒度 / $\mu\text{m}$ (粗细比 7:3)	$\text{SiO}_2$ 含量占金刚石 的质量分数/%	浸渍的氢氧化 钠溶液浓度 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	强度能否满 足要求
15	650	90-106 8-20	1.34	15	否
17	650	150-180 8-20	1.53	15	否
20	650	90-106 8-20	1.34	0	否
21	750	90-106 8-20	1.34	10	是
22	750	150-180 8-20	1.53	10	是
23	750	90-106 8-20	1.34	0	否
24	850	90-106 8-20	1.34	10	是
25	850	150-180 8-20	1.53	10	是
26	850	90-106 8-20	1.34	5	否

备注：“ $\text{SiO}_2$  含量占金刚石的质量分数”是指实验对比组中生坯成形所需  $\text{SiO}_2$  的最低含量

### 5.1.5 煅烧气氛对金刚石预制品性能的影响

工艺实践表明，煅烧气氛对金刚石预制品的强度基本没有影响，这主要是因为此烧结的本质为非晶态的  $\text{SiO}_2$  转变为晶态  $\text{SiO}_2$ ，空气、氮气或氩气等对反应的影响较小，不会导致烧结性能的改变。但是金刚石在高于  $700^\circ\text{C}$  的空气气氛中会被氧气腐蚀，会影响其表面质量<sup>[43]</sup>。同时，本实验通过浸渍工艺的引入  $\text{Na}_2\text{O}$ ，其在高温条件下会加速对金刚石的化学腐蚀。为减少煅烧过程对金刚石表面的腐

蚀，排除其对复合材料结构和性能造成的影响，本实验采用预制生坯在氩气保护下煅烧。图 5.1 是在不同气氛条件下煅烧所得金刚石颗粒表面形貌对比：

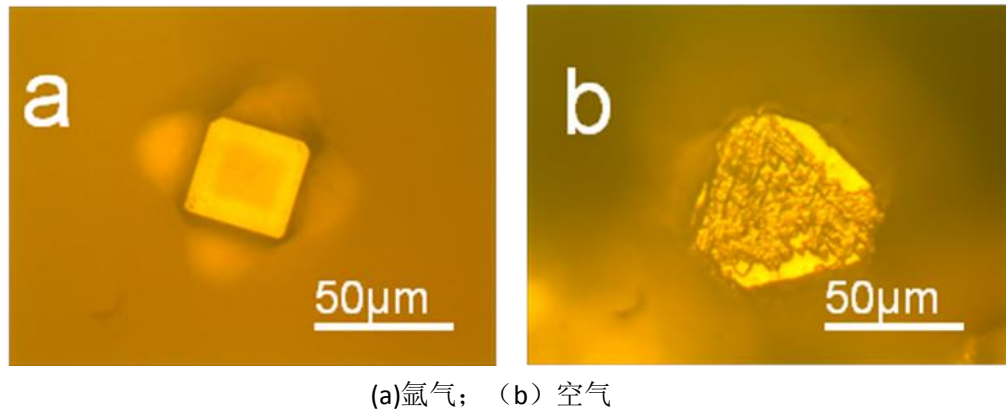


图 5.1 不同煅烧气氛下金刚石颗粒的表面形貌（850℃,30min）  
(a)Ar; (b)air

Fig 5.1 Surface morphology of diamond particles calcined in different atmosphere  
(850℃,30min)

通过对比可以发现：在有氧条件下，金刚石表面发生了过度的热腐蚀，对金刚石导热性可能会产生一定影响。Edtmaier 等<sup>[25]</sup>和 Wang 等<sup>[77]</sup>采用化学腐蚀或热粗化的方式改变金刚石表面粗糙度，对金刚石/Al 复合材料的热导率有显著提升。Monachon<sup>[58]</sup>等采用溅射沉积的方式在金刚石表面镀铝，其证明采用等离子体或化学腐蚀有助于提高金刚石/Al 界面热导（TBC）。本实验中挤压浸渗法制备的金刚石/Al 界面存在过渡层，所以热粗化对于界面导热的影响需要进一步研究论证。

## 5.2 挤压浸渗工艺过程及工艺参数的选择

铝液的加压浸渗过程一般可分为 4 个阶段：（1）铝液所受压力逐渐升高，高于临界熔渗压力，开始浸渗金刚石预制块；（2）铝液在预制块中流动，填充较大的孔隙；（3）在外加压力作用下铝液进一步填充预制块中较小孔隙；（4）渗入预制块中的铝液在压力作用下凝固得到复合材料，压力的存起补缩作用。所以，影响铝合金挤压浸渗效果的主要参数包括临界浸渗压力、加压压力、浸渗温度和浸渗时间等。

### 5.2.1 临界浸渗压力的影响因素

临界浸渗压力是选择浸渗压力的主要参考，是一个表示浸渗难易程度的量。对于颗粒增强体制备的预制件来说，其临界浸渗压力及理论计算公式为<sup>[78]</sup>：

$$P_0 = -6\lambda\gamma_{lv}\cos\theta\frac{V_p}{(1-V_p)D} \quad (5.1)$$

其中  $\lambda$  为与增强体的球型度和表面粗糙度相关的几何参数,  $\gamma_{lv}$  为液相-气相的表面张力,  $\theta$  为熔体与增强体的润湿角,  $D$  为颗粒的平均粒径,  $V_p$  为增强体体积分数。由公式分析得到, 临界浸渗压力与以下因素有关:

(1) 浸渗温度。铝液的温度越高, 其表面张力越小, 临界浸渗压力越小; 液体表面张力还会影响润湿角, 所以温度越高, 铝合金液与颗粒之间的润湿角越小, 临界浸渗压力也越小; 当润湿角小于  $90^\circ$  时, 临界浸渗压力转为负值, 可以实现无压浸渗。

(2) 增强体粒度、球型度及表面状态。粒度越大其孔隙度越大, 临界浸渗压力越小。对于本文中双粒度级配的金金刚石颗粒来说, 其振实堆积的孔隙大小由细粉粒径的  $D$  值决定, 所以临界浸渗压力应与细粉粒径成反比。球型度越好, 表面越光滑越有利于浸渗。

(3) 增强体体积分数。增强体体积分数越大, 总孔隙度越小, 临界浸渗压力越大。

(4) 金属液的成分。改变金属液的成分可以改变金属液的表面张力, 例如硅元素的添加有利于降低表面张力, 减小润湿角, 从而降低临界浸渗压力<sup>[79]</sup>。

(5) 界面扩散和反应。界面扩散可以改善润湿性, 有利于降低临界浸渗压力。界面反应通过反应生热提高熔渗前端的铝液温度, 有效降低固-液界面能, 改善增强体与 Al 之间的润湿性, 降低临界浸渗压力。本文中注浆成形制备预制件的过程中, 引入了  $\text{SiO}_2$  涂层。在高温条件下, 与铝液中 Al、Mg 等元素反应, 可以降低临界浸渗压力。

### 5.2.2 浸渗深度的影响因素

浸渗深度  $h$  可以反映渗流速度, 其与浸渗压力的关系式如下<sup>[78]</sup>:

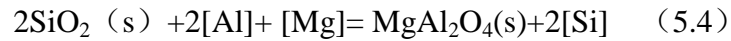
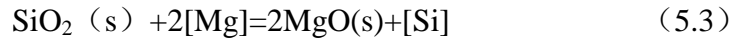
$$h^2 = \frac{2kt}{\mu(1-V_p)}(P - P_0) \quad (5.2)$$

$P$  为作用在铝液上的压力,  $k$  为预制件固有渗透系数,  $t$  为浸渗时间,  $\mu$  为铝液的黏度。由公式可以分析得到: 只有当作用于熔体上的压力  $P$  高于其临界浸渗压力  $P_0$  时, 浸渗才发生。当  $P > P_0$  时, 渗流具有一定的速度。在一定时间  $t$  内, 铝液浸渗深度与金刚石体积分数、黏度成反比, 与浸渗压力成正比。熔体的黏度  $\mu$  在升高至一定温度下, 随温度变化已经较为缓慢, 且过高温使界面反应加剧。所以, 增加浸渗压力是提高浸渗效果的有效手段和方法。但浸渗压力过大, 将导致预制坯形状尺寸的不稳定, 甚至破坏预制件形状。

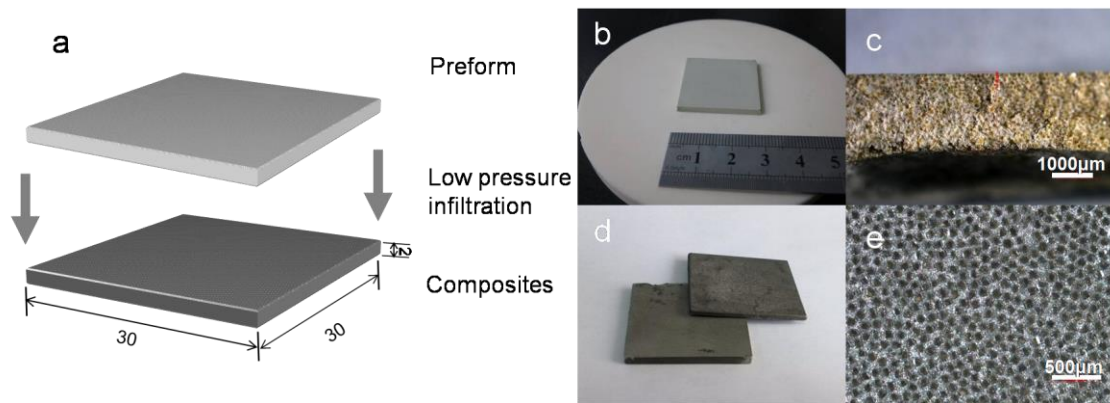
### 5.2.3 基体合金的选择和浸渗压力、浸渗温度的确定

基于上述对临界浸渗压力和浸渗深度的影响因素的研究和分析, 选择 6181

铝合金作为熔渗合金，其主要合金元素为 Mg 和 Si 含量约为 1%。合金元素 Si、Mg 的添加有助于降低铝液的熔渗温度和临界浸渗压力，同时能降低热膨胀系数，而元素 Mg、Al 在一定温度条件下可以去除金刚石颗粒表面 SiO<sub>2</sub> 膜<sup>[17]</sup>，其反应方程式如下<sup>[80]</sup>：



在保证预制件强度不被破坏前提下，浸渗压力越高，浸渗效果越好。在金刚石/Al 的挤压浸渗工艺实践中，可以确定临界浸渗压力约为 1Mpa。考虑到模具的密封性和预制件强度，选择 6Mpa 作为浸渗压力，在 780℃ 条件下浸渗预制件保压一定时间后，冷却凝固得到复合材料。图 5.2 为挤压浸渗过程示意图及金刚石预制件、金刚石/Al 复合材料的实物图。



(a)浸渗过程示意；(b)和(c)预制件；(d)和(e)金刚石/Al 复合材料

图 5.2 挤压浸渗过程示意图，金刚石预制件及复合材料的实物图和体视显微图

(a) Schematic of infiltration process; (b) and (c) preform; (d) and (e) diamond/Al composites

Fig 5.2 Schematic of infiltration process, stereoscopic micrographs and physical photos of diamond preform and composites

### 5.3 挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的热物理性能

选取表 5.3 中预制件 21 和 22、24 和 25 号样，采用挤压浸渗法制备复合材料，浸渗时间分别 5min、10min，浸渗温度 780℃。浸渗前后坯体基本保持形状不变，尺寸精度和表面光洁度较好（如图 5.2），说明在浸渗过程中预制件强度能够满足浸渗要求。表 5.4 为挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的性能。通过对比发现：挤压浸渗法制备的复合材料致密度高于热压-液相烧结制备的复合材料，能够满足封装材料致密度高于 98% 的要求。浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的体积分数高（70-75%），热膨胀系数较低，能够与硅等半导体芯片产生更好的热匹配。两种粗颗粒的粒度大小对热导率影响较小。增加浸渗时间可以提高复合材料的热导率，这是由于金刚石和基体间界面层的形成需要一定时间，时间延长使得界面反

应充分，铝液与与金刚石之间润湿性提高，从而增强界面结合力，提高界面热导。

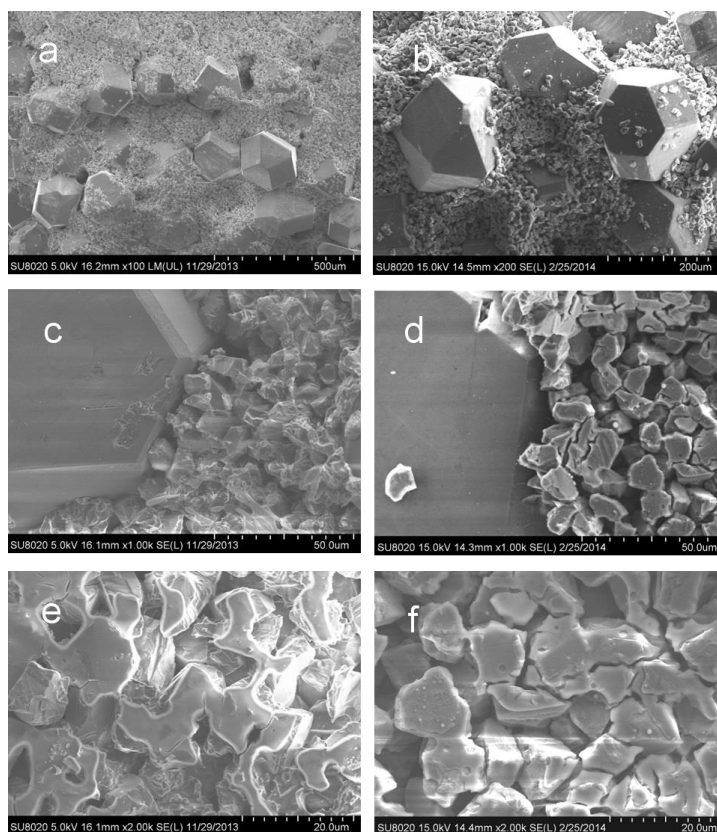
表 5.4 挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的性能

Table 5.4 The performance of diamond/Al composites prepared by squeeze infiltration

样品	粗粉粒度/ $\mu\text{m}$	浸渗时间/ min	热导率/ $\text{W (m K)}^{-1}$	热膨胀系数 (30-200 $^{\circ}\text{C}$ ) $/10^{-6}\text{K}^{-1}$	相对 密度 /%	金刚石体 积分数/%
27	150-180	5	238	6.4	98.5	75.4
28	150-180	10	256	5.8	99.5	76.1
29	96-106	5	225	6.7	98.2	70.2
30	96-106	10	243	6.2	99.1	71.0

## 5.4 金刚石预制件及挤压浸渗制备的金刚石/Al 复合材料的成分及微观形貌表征

### 5.4.1 金刚石预制件的微观形貌和相组成



(a), (c)和(e)段烧前; (b), (d)和(f)煅烧后

图 5.3 煅烧前金刚石预制生坯和 850 $^{\circ}\text{C}$  下煅烧 30min 的金刚石预制件的微观形貌  
(a),(c) and (e) before calcination; (b) ,(d) and (f)after calcination

Fig 5.3 Fracture morphology of diamond preform before calcination and after calcination at 850 $^{\circ}\text{C}$  for 30min

图 5.3 为金刚石预制生坯和金刚石预制件煅烧前后的微观形貌变化，通过对比可以发现金刚石粗颗粒之间相互接触，细粉填充粗粉间隙，说明注浆成形工艺能够实现金刚石颗粒的紧密堆积。细粉和粗粉、细粉与细粉之间通过一定厚度（约 500nm）的粘结剂层形成烧结强度。通过强度测试，可以发现煅烧前预制坯强度高于煅烧后的预制件强度。这是由于煅烧使得溶剂和有机物脱除及粘结剂发生相变而产生体积收缩，粘结剂层产生微裂纹，造成煅烧后颗粒间的接触面积小于煅烧前的接触面积，如图 5.3e,图 5.3f。

进一步检测金刚石预制坯煅烧前后的物相（如图 5.4），可以发现：煅烧前，预制生坯只检测到金刚石相，这是因为预制生坯中粘结剂在颗粒间以二氧化硅凝胶形式存在；在 850℃ Ar 气氛下煅烧 30min 后，检测到了石英相和金刚石相。这表明煅烧使得二氧化硅凝胶在烧结助剂 Na<sub>2</sub>O 的作用下逐渐转变为晶态二氧化硅，即石英相。

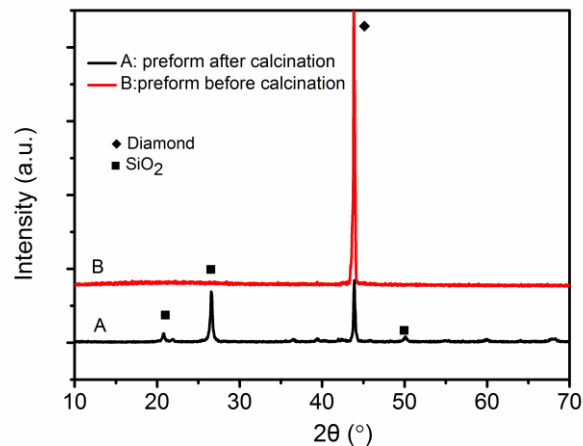


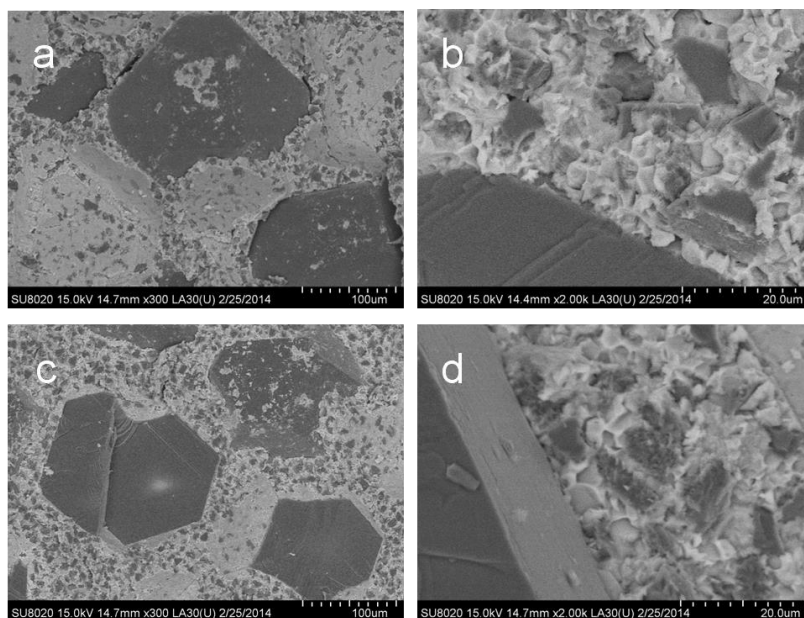
图 5.4 金刚石预制件煅烧前后 XRD 图

Fig 5.4 XRD patterns of damond preform before and after calcination

#### 5. 4. 2 挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的微观组织和成分

图 5.5 为金刚石/Al 复合材料分别浸渗 5min、10min 的断口形貌图。从图中可以看出，与热压-液相烧结法相比，挤压浸渗法制备的复合材料致密度高，基体与增强颗粒结合紧密，基体中无明显孔隙。无论是粗颗粒金刚石周围还是细颗粒金刚石周围都能被铝基体所填充，这与宏观的高致密性相吻合。同时由于金刚石体积分数较高，粗、细两种颗粒相互接触，造成铝合金基体被金刚石颗粒所分割，从而有效限制了其自由剪切形变，这是复合材料的热膨胀系数普遍较低的重要原因。当浸渗时间为 5min 时，观察其断口形貌发现，粗颗粒金刚石大部分保持晶形完整，少部分细颗粒金刚石发生穿晶断裂，这是由于界面反应时间短，结合力相对较弱。当浸渗时间为 10min 时，发生脆性断裂的粗颗粒金刚石明显增多，只有少部分颗粒与基体发生脱粘，这一方面是由于延长浸渗时间加剧界面反应，

提高了基体与颗粒间结合力，另一方面是因为界面反应导致颗粒表面微裂纹的产生。根据 Griffith 断裂理论,  $\sigma_c^p = K_c^p / \sqrt{d}$ ，其中  $\sigma_c^p$  为临界断裂强度,  $K_c^p$  为和材料的断裂韧性和几何因子相关的一个常数,  $d$  为颗粒直径<sup>[77]</sup>。金刚石发生穿晶断裂, 表明界面结合强度高于金刚石颗粒的断裂强度。高的界面结合强度可以增强热导率和降低热膨胀系数。这可以很好地解释表 5.4 数据。



(a) 和 (b) 5min; (c) 和 (d) 10min

图 5.5 不同浸渗时间下金刚石/Al 复合材料的断口形貌及微观组织  
(a) and (b) 5min ; (c) and (d) 10min

Fig 5.5 Fracture morphology and interfacial microstructure of diamond/Al composites obtained at different infiltration time

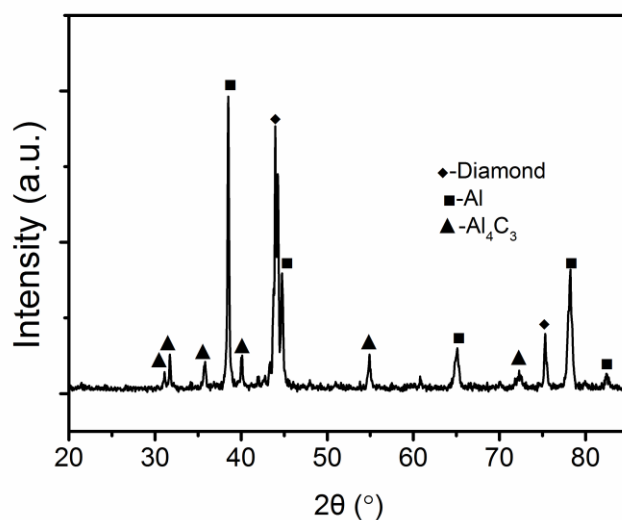
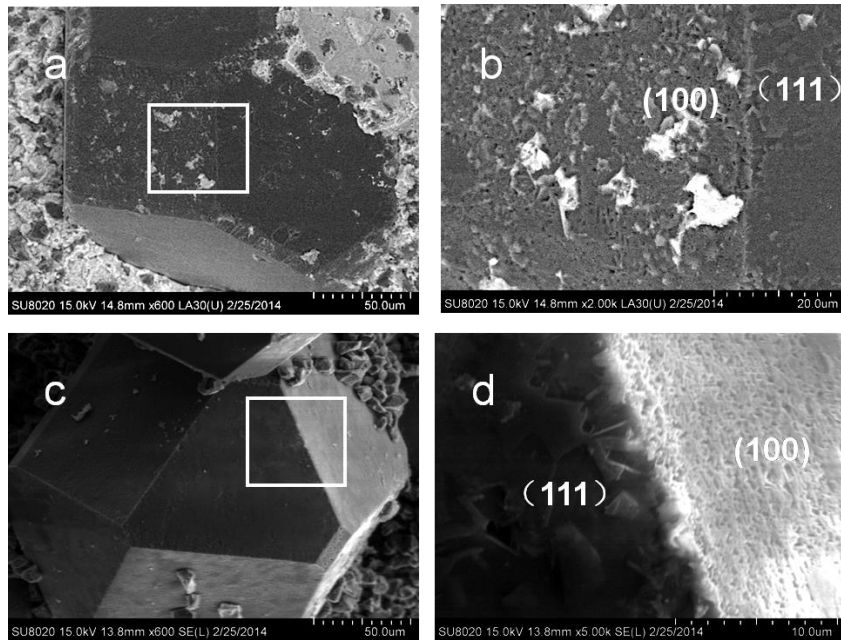


图 5.6 挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料的 XRD 图

Fig 5.6 XRD patterns of diamond/Al composites prepared by squeeze infiltration

图 5.6 是浸渗时间为 5min 时金刚石/Al 复合材料的 XRD 图, 由图可知复合材料主要包含三个相: 金刚石、Al 以及  $Al_4C_3$  相。  $Al_4C_3$  相的形成是因为在  $780^\circ C$  的高温下金刚石的 C 与铝液反应生成。与热压烧结试样 XRD 图谱相比, 碳化铝的衍射峰相对强度较高, 说明在此条件下复合材料中  $Al_4C_3$  的含量较高。这是因为温度升高加快了 Al 与 C 的反应速度。在金刚石预制件中检测到  $SiO_2$  相, 经过浸渗后被检测到。这是由于颗粒表面  $SiO_2$  相与铝液中的 Mg 发生了公式(5.3)和(5.4)所示反应而逐渐消失。



(a) 和 (b) 腐蚀前; (c) 和 (d) 腐蚀后 (30%  $HNO_3$ , 12h)

图 5.7 化学腐蚀前后金刚石/Al 复合材料中颗粒表面形貌

(a) and (b) prior to corrosion; (c) and (d) after etching in 30%  $HNO_3$  for 12h

Fig 5.7 The surface morphology of diamond particles in the diamond/Al composites before and after chemical etching

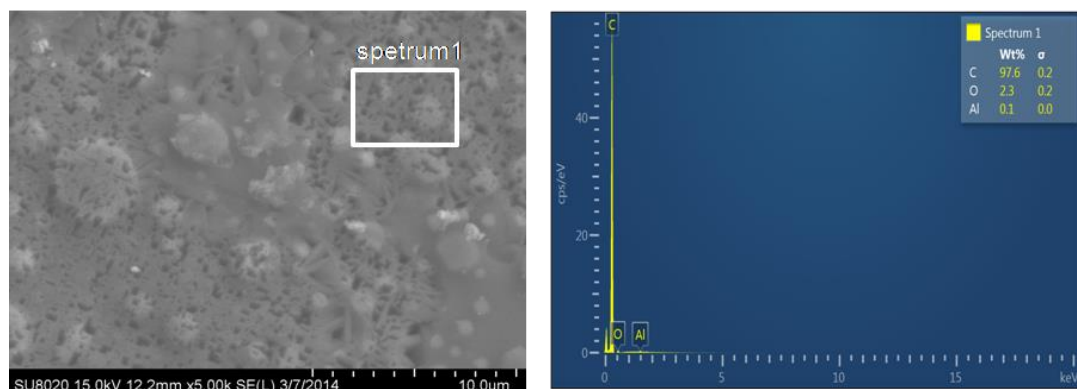


图 5.8 金刚石/Al 复合材料腐蚀后金刚石颗粒表面元素成分的 EDS 谱图

Fig 5.8 EDS spectrum of surface element composition of etched diamond particles separated from diamond/Al composites

为进一步确认复合材料界面微观结构和成分,将 780℃下浸渗 5min 制备的复合材料的断口置于 30%的硝酸中腐蚀 12h。图 5.7 反映了金刚石/Al 复合材料中颗粒表面形貌在腐蚀前后的变化。由图 5.7b 可以看出,腐蚀前在金刚石{100}面上基体发生了选择性粘附。{100}面经腐蚀后,表面微观凹坑变得更加明显(如图 5.7d)。这是因为金刚石{100}面上的碳原子稳定性相对较弱,易溶解于铝液而产生微小凹坑,铝基体与金刚石{100}面的结合力较强,发生选择性粘附。这与热压-烧结法中所产生的现象一致,所不同的是,粘附基体量较少。同时,发现在金刚石{111}面和{100}面上粘附有片层状物质,经腐蚀后仍然存在。此层应当为金刚石与铝之间的过渡层,厚度约为 100-300nm。经 EDS 分析,确认其元素组成为 C、O、Al 等,如图 5.8。使用 XRD 进行物相分析,结果未检测到  $Al_2O_3$  相。结合 Beffort 等的研究结论,可以推测此过渡层由无定形碳层和少量的  $Al_2O_3$  化合物组成<sup>[33]</sup>。

## 5.5 金刚石/Al 复合材料热物理性能的预测模型及理论值分析

热传导的本质是物质内部微观粒子的相互碰撞引起能量的转移。本文中 Al 主要是电子导热机制,电子在金属中大量存在,且质量轻、速度快,可实现热量的快速传递;而金刚石属共价键晶体没有自由电子,其导热通过晶格热振动产生的格波—“声子”碰撞进行,即声子导热机制。由于两者导热机制不同,声子会在界面处发生散射,进而影响热量传递效率。影响金刚石/Al 复合材料热导率的主要因素有金刚石的热导率和铝基体的热导率、增强体的大小、形状、体积分数以及界面热导。为预测颗粒增强复合材料的热导率,许多学者提出基于不同影响因素考虑的理论预测模型<sup>[81]</sup>,在金刚石/Al 复合材料中常用的有 Maxwell 模型、Hasselman-Johnson 模型(H-J 模型)、微分有效介质模型(DEM)<sup>[21, 64]</sup>和声子不匹配模型(AMM)<sup>[82, 83]</sup>等。人们还可以借助现代计算机技术和数字模拟技术,运用数值模拟分析材料的理论热导率。其中比较常用的有蒙特卡洛模拟、有限元分析及分子动力学模拟等。下面主要介绍 Maxwell 模型、H-J 模型和 DEM 模型。

### 5.5.1 金刚石/Al 复合材料热导率的理论计算模型

#### 5.5.1.1 Maxwell 模型

Maxwell 模型是计算复合材料理论热导率的经典模型,其计算公式如下:

$$k_c = k_m \frac{2(k_p - k_m)V_p + k_p + 2k_m}{(k_m - k_p)V_p + k_p + 2k_m} \quad (5.5)$$

其中  $k_c$ ,  $k_m$ ,  $k_p$  分别为复合材料、基体及增强体的热导率,  $V_p$  为增强体的体积分数,下同。Maxwell 模型只考虑增强体体积分数对于热导率的影响。但工艺实践发现,界面热导对金刚石/Al 复合材料的导热具有重要作用,因此根据

Maxwell 模型计算的理论值一般大于其实际值。

### 5.5.1.2 Hasselman-Johnson 模型<sup>[84]</sup>

H-J 模型考虑了界面热阻对于热导率的影响，适用于颗粒分散于金属基体中且增强体体积分数较小的情形，同时考虑了颗粒尺寸对于热导率的影响，计算公式如下：

$$k_{\text{eff}} = k_m \frac{2\left(\frac{k_p}{k_m} - \frac{k_p}{ah_c} - 1\right) V_p + \frac{k_p}{k_m} + \frac{2k_p}{ah_c} + 2}{\left(1 - \frac{k_p}{k_m} + \frac{k_p}{ah_c}\right) V_p + \frac{k_p}{k_m} + \frac{2k_p}{ah_c} + 2} \quad (5.6)$$

其中  $a$  为增强体的颗粒球半径， $h_c$  为界面热导。

$h_c \rightarrow \infty$  时，界面热阻不存在，公式 (5.6) 变为 Maxwell 模型的计算结果。该模型表明复合材料的有效热导率和基体热导率之比  $\frac{k_{\text{eff}}}{k_m}$  由增强体体积分数  $V_p$  和

$\frac{k_p}{ah_c}$  值决定。其中  $h_c = \frac{k_c}{t}$ ， $k_c$  为界面层热导率， $t$  为界面层厚度。Hasselman 等

计算出在  $\frac{k_p}{k_m} = 10$  条件下，当  $\frac{k_p}{ah_c} = 10$  时，复合材料的热导率将随增强体体积分数增大而减小。由此可见，界面热导对于复合材料的导热性能具有决定性作用。界面层导热的提高，可通过界面层成分、结构和厚度的设计来实现。

### 5.5.1.3 微分有效介质模型<sup>[64] [85]</sup>

在金刚石/Al 复合材料中，采用 DEM 模型计算的理论预测值与实验值较为接近，其计算公式为：

$$(1 - V_p) \left(\frac{k_c}{k_m}\right)^{1/3} = \frac{k_p^{\text{eff}} - k_c}{k_p^{\text{eff}} - k_m} \quad (5.7)$$

$$k_p^{\text{eff}} = \frac{k_p^{\text{in}}}{1 + \frac{k_p^{\text{in}}}{ah_c}} \quad (5.8)$$

其中， $k_p^{\text{eff}}$  和  $k_p^{\text{in}}$  分别为颗粒的有效热导率和本征热导率。如果考虑气孔的影响，则基体的热导率  $k_m$  需要用  $k_m^{\text{eff}}$  来替代。采用 H-J 模型进行分析，将气孔与基体的界面热阻认为无穷大，即  $h_c \rightarrow 0$ ，得到基体的有效热导率  $k_m^{\text{eff}}$  和基体本征热导率  $k_m^{\text{in}}$ 、气孔率  $V_g$  的关系式为：

$$k_m^{\text{eff}} = k_m^{\text{in}} \frac{1 - V_g}{1 + 0.5V_g} \quad (5.9)$$

如果考虑孔隙率的影响,则在计算公式(5.7)和(5.9)时,其增强体体积分数  $V_p$  和气孔率  $V_g$  应当采用有效增强体体积分数  $V_p^{eff}$  和有效气孔率  $V_g^{eff}$ ,其计算公式为:

$$V_p^{eff} = V_p^{nom} \times (1 - V_g^{eff}) \quad (5.10)$$

$$V_g^{eff} = \frac{V_g^{meas}}{V_m^{eff}} = \frac{V_g^{meas}}{1 - V_p^{eff}} \quad (5.11)$$

其中  $V_p^{nom}$  为公称增强体体积分数,而  $V_g^{eff}$  为复合材料孔隙率。

以上计算公式适用于单峰粒度分布颗粒增强复合材料热导率的计算。如果增强体的类型为双峰粒度分布颗粒,且粗颗粒和细颗粒所占百分数分别为  $f_1$  和  $f_s$ ,首先不考虑粗颗粒的存在,可以计算出细颗粒在有效基体中的体积分数为  $V_{p_s}^m$ :

$$V_{p_s}^m = \frac{f_s V_p}{1 - f_1 V_p} \quad (5.12)$$

那么有效基体的热导率  $k_m^*$  可以根据 DEM 模型计算得到:

$$1 - V_{p_s}^m = \frac{(k_s/k_m - k_m^*/k_m)}{k_s/k_m - 1} \left(\frac{k_m^*}{k_m}\right)^{-1/3} \quad (5.13)$$

其中  $k_s$  和  $k_l$  分别为粗颗粒和细颗粒的有效热导率,则双峰粒度分布增强体复合材料的热导率的计算公式为:

$$(1 - f_1 V_p) = \frac{(k_l/k_m^* - k_c/k_m^*)}{k_l/k_m^* - 1} \left(\frac{k_c^*}{k_m^*}\right)^{-1/3} \quad (5.14)$$

### 5.5.2 金刚石/AlSi12 复合材料的界面热导分析

表 5.5 数据为计算界面热导所需材料性能的参数,根据 H-J 模型,对热压—液相烧结制备的复合材料的界面热导进行分析,结果如图 5.9 所示。

由图 5.9 可知,随着液相烧结温度的提高,界面热导先升高后降低。这主要是 600℃时,金刚石与液相铝基体接触时间短,中间层未反应完全,铝液与增强体润湿性不好,界面热阻过大;当温度升高至 680℃时,界面反应层过厚,导致界面热阻增大。这与热导率的变化规律一致。金刚石/AlSi12 复合材料的界面热导在 640℃达到最大,为  $9.3 \times 10^6 \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ 。这相当于 stoner<sup>[86]</sup>等测量的 Kapitza 界面热导(约  $50 \times 10^6 \text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ )的 1/5。

表 5.5 计算界面热导和理论热导率所需的材料性能参数

Table 5.5 The material properties for the calculation of interface thermal conductivity and theoretical thermal conductivity

材料	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	热导率/ $\text{W} (\text{m K})^{-1}$
金刚石	3.52	1800
AlSi12	2.65	155
Al	2.70	237

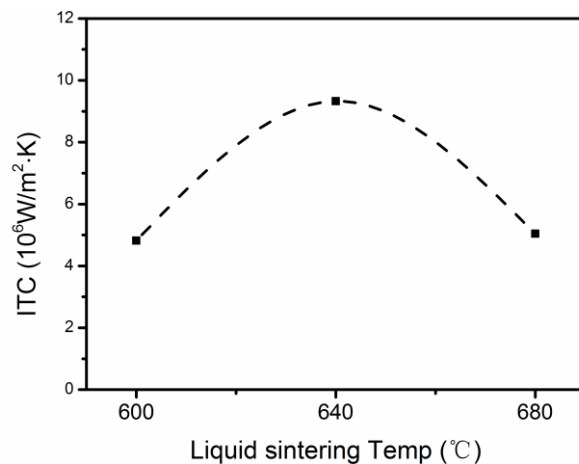


图 5.9 不同液相烧结温度下金刚石/AlSi12 复合材料的界面热导

Fig 5.9 Interface thermal conductivity of diamond/AlSi12 composites at different liquid phase sintering temperature

### 5.5.3 金刚石/Al 复合材料的理论热导率计算

根据 DEM 模型，计算挤压浸渗法制备的复合材料的理论热导率。假设两种粗颗粒平均粒径分别为  $165\mu\text{m}$  和  $98\mu\text{m}$ ，细颗粒粒径  $14\mu\text{m}$ 。金刚石/Al 的界面热导理论值采用 Stoner 等测得的金刚石与铝之间的 Kapitza 界面热导。基体热导率和金刚石的本征热导率分别按  $180\text{W/m K}$  和  $1800\text{W/m K}$  来计。计算结果与实验值的比较如图 5.10 所示。

由图可知，当金刚石体积分数为 70% 和 75% 时，其实验值分别约为采用 DEM 理论模型计算值的  $2/5$  和  $1/3$ 。虽然复合材料的热导率超过了基体热导率 ( $180\text{W/m K}$ )，起到了增强导热的作用，但是金刚石的高热导特性没有完全发挥，距模型计算值还有不小差距。由于上述样品致密度较高，界面结合力较强，气孔和界面润湿对其热导率的影响可以排除，分析其原因主要在于界面层的成分和微观结构。这是因为 C、Al、O 等元素组成的界面层热导率较低，形成了较大的热障。界面层成分和结构的优化，可以通过下一步优化制备工艺和添加活性碳化物元素来实现<sup>[27, 53, 87]</sup>。

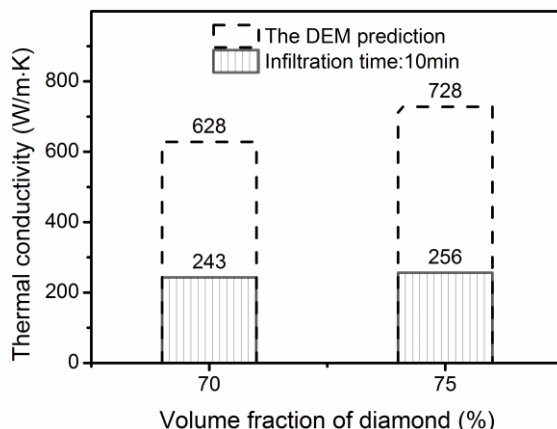


图 5.10 挤压浸渗制备金刚石/Al 复合材料的模型计算热导率与实验值比较

Fig 5.10 The calculated and experimental thermal conductivity values of diamond /Al composites by squeeze infiltration

## 5.6 本章小结

(1) 以 90-106 $\mu\text{m}$  和 150-180 $\mu\text{m}$  金刚石为两种粗粉颗粒, 以 8-20 $\mu\text{m}$  为细粉颗粒, 采用正硅酸乙酯水解液作为粘结剂, 采用注浆成形结合煅烧工艺制备出金刚石体积分数为 70-75% 的金刚石预制件, 其强度满足挤压浸渗工艺要求, 粘结剂含量低于 2%。采用金刚石预制件和 6181 铝合金, 在温度为 780 $^{\circ}\text{C}$  和挤压压力为 6MPa 的工艺条件下, 制备出相对密度高于 98%, 热导率达 256W/m K, 热膨胀系数为  $5.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  的金刚石/Al 复合材料。

(2) 比较了正硅酸乙酯水解液和硅溶胶两种粘结剂性能, 结果表明以正硅酸乙酯水解液作为粘结剂所制预制坯尺寸精度更高,  $\text{SiO}_2$  含量更低。金刚石预制件中的二氧化硅凝胶在矿化剂  $\text{Na}_2\text{O}$  的作用下, 通过高温煅烧转变为石英晶体, 保证预制件具有较好的强度。煅烧气氛不影响金刚石预制件强度, 但在有氧气氛下会造成金刚石表面热腐蚀。提高粘结剂含量、煅烧温度和氧化钠含量可以提高金刚石预制件的强度。

(3) 挤压浸渗制备金刚石/Al 复合材料微观组织致密、均匀。随着浸渗时间的延长, 金刚石/Al 界面结合强度增加, 金刚石颗粒发生穿晶断裂的现象更加显著。金刚石/Al 界面在浸渗过程中形成由 C、O、Al 等元素组成的过渡层, 厚度约 100-300nm。金刚石与铝基体的界面结合强度高, 在金刚石 {100} 面上铝基体发生选择性粘附, 且金刚石 {100} 面因 C 原子的溶解而产生微观凹槽。

(4) 采用 Hasselman-Johnson 模型对热压-液相烧结制备的单峰粒度金刚石/AlSi12 复合材料的界面热导进行分析, 其界面热导计算值约为 Kapitza 界面热导的 1/5; 采用 DEM 模型对挤压浸渗制备的双峰粒度分布金刚石/Al 复合材料的理论热导率进行计算, 结果表明所制备材料的热导率约为 DEM 理论预测值的 2/5, 尚需进一步提升。

## 全文结论

本文优化了金刚石颗粒化学镀铜工艺,采用热压-液相烧结和挤压浸渗两种近净成形工艺制备了体积分数为 50%~75%金刚石/铝基复合材料,研究了合金元素(Mg、Si)、镀层元素 Cu 和工艺参数等对复合材料性能的影响,初步研究了预制品挤压浸渗制备金刚石/Al 复合材料的工艺、性能及界面微观形貌,得到以下主要结论:

1. 以硼氢化钾为还原剂,在 pH=12.8,镀覆时间为 10min,亚铁氰化钾及甲醇分别为 90mg/L、0.8ml/L 的工艺条件下,成功在金刚石颗粒表面镀覆平整致密的铜膜(晶粒平均尺寸约 35nm,镀层厚度约 210nm),工艺过程洁净环保。

2. pH 值对硼氢化钾体系镀液的稳定性影响较大,需要精确控制才能施镀。当 pH 值大于 12.5 时,镀液能够保持基本稳定,但 pH 过高不利于镀层质量的提高和增厚。亚铁氰化钾和甲醇的联合作用能提高化学镀液的稳定性。适量亚铁氰化钾具有整平和细化晶粒的作用;甲醇可抑制副反应,提高沉积速率。

3. 采用热压-液相烧结工艺可以制备金刚石体积分数大于 50%、致密度高于 95%,热导率达 413W/m K,线膨胀系数为  $9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  金刚石/AlSi12 复合材料。

4. 纯铝和铝镁合金基体与金刚石所制复合材料热导率较低,界面处均存在氧化物层富集,其限制了铝液与金刚石的界面反应和界面润湿,引起界面脱粘;合金元素 Mg 有利于金刚石/Al 复合材料的致密化,对热导率的提高基本没有贡献;Si 元素的加入可以显著提高金刚石/Al 复合材料的热导率,降低热膨胀系数。铝硅基体与金刚石{100}面结合强度高,基体选择性粘附于金刚石{100}面。金刚石{100}面存在的过渡层可以作为共晶硅异质形核的衬底。金刚石颗粒镀铜有助于降低复合材料热膨胀系数。对于采用铝镁和铝硅合金为基体的复合材料,镀铜能够有效提高其热导率;对于采用纯铝基体的复合材料,镀铜对热导率基本没有贡献。

5. 液相烧结温度和时间对金刚石/AlSi12 复合材料的热导率的影响较大。随着液相温度从 600℃升高至 680℃,金刚石/AlSi12 复合材料的热导率先升高后降低。随着液相烧结时间从 15min 延长至 45min,金刚石/AlSi12 复合材料的热导率不断下降。同时界面结合强度不断增加,复合材料中  $\text{Al}_4\text{C}_3$  含量有所增加。

6. 以正硅酸乙酯水解液为粘结剂,通过金刚石预制品注浆成形结合挤压浸渗法制备金刚石/Al 复合材料,可以制备相对密度高于 98%,体积分数达 70-75%,热导率达 256W/m K,热膨胀系数仅为  $5.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。

7. 金刚石预制品中的二氧化硅凝胶在矿化剂  $\text{Na}_2\text{O}$  的作用下,通过高温煅烧转变为石英晶体,保证预制品具有较好的强度。煅烧气氛不影响金刚石预制品强

度，但在有氧气氛下会造成金刚石表面热腐蚀。提高粘结剂含量、煅烧温度和氧化钠含量可以提高金刚石预制件的强度。

8. 增加浸渗时间可以提高金刚石/Al 界面结合强度，金刚石颗粒发生穿晶断裂的现象更加显著；金刚石/Al 界面在浸渗过程中形成由 C、Al、O 等元素组成的过渡层，提高了金刚石与铝基体的界面结合强度；在金刚石{100}面上铝基体发生选择性粘附。

9. 热压-液相烧结制备的复合材料热膨胀系数与 Kerner 模型预测值符合较好；根据 H-J 模型计算热压-液相烧结法制备的金刚石/AlSi12 的界面热导约为 Kapitza 界面热导 1/5；挤压浸渗法制备的金刚石/Al 复合材料热导率达到 DEM 理论预测值 2/5，尚需进一步提升。

## 参考文献

- [1] Y. Shabany. Heat transfer: thermal management of electronics [M]. CRC Press, 2010.
- [2] M. Shur, S. L. Rumyantsev, M. E. Levinshtein. SiC materials and devices [M]. World Scientific, 2007.
- [3] 夏扬, 宋月清, 崔舜, 方针正, 林晨光. 热管理材料的研究进展[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 4-7.
- [4] 郝跃, 彭军, 杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [5] C. Zweben Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging [J]. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 1998, 50(6): 47-51.
- [6] 查尔斯 A 哈珀. 电子封装与互连手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [7] C. Zweben. Semiconductor thermal measurement and management symposium, IEEE 21st Annual [C]. IEEE, 2005: 168-174.
- [8] X.C. Tong. Springer series in advanced microelectronics: advanced materials for thermal management of electronic packaging [M]. Springer, 2011.
- [9] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902-907.
- [10] 李志强, 谭占秋, 范根莲, 张获. 高效热管理用金属基复合材料研究进展[J]. 中国材料进展, 2013, 32(7): 431-441.
- [11] 黄振东. 高导热材料之发展与应用[J]. 工业材料杂志(台湾), 2008, 259: 117-126.
- [12] Y. Morisada, M. Maeda, T. Shibayanagi, Y. Miyamoto. Oxidation resistance of multiwalled carbon nanotubes coated with silicon carbide [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(5): 804-808.
- [13] L. Jiang, Z. Li, G. Fan, L. Cao, D. Zhang. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution [J]. Carbon, 2012, 50(5): 1993-1998.
- [14] 元曾笃. 人造金刚石散热材料[J]. 超硬材料工程, 2006, 18(2): 42-43.
- [15] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [16] 林荣会, 方亮, 郝英欣, 邵艳霞. 化学还原法制备纳米铜[J]. 化学学报, 2004, 62(23): 2365-2368.
- [17] Hirotsuru, Hideki, Tsukamoto, Hideo. Manufacturing method of aluminum/diamond

- composite. U.S.A.: US 2011/0198771 A1, Aug. 8, 2011.
- [18] 高文迦, 贾成厂, 褚克, 梁雪冰, 郭宏, 陈惠. 金刚石/金属基复合新型热管理材料的研究与进展[J]. 材料导报, 2011, 003: 17-22.
- [19] 张习敏, 郭宏, 尹法章, 张永忠, 范叶明. Cr 元素对 Diamond/Cu 复合材料界面结构及热导性能的影响[J]. 稀有金属, 2010, 34(2): 221-221.
- [20] 杨广, 堵永国. 界面热阻对金刚石/银复合材料导热率的影响[J]. 国防科技大学学报, 1998, 20(6): 119-122.
- [21] Z. Q. Tan, Z. Q. Li, G. L. Fan, Q. Guo, X. Z. Kai, G. Ji, et al. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites with a tungsten interface nanolayer [J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 160-166.
- [22] C. Zhu, C. Wang, J. Lang, Y. Ma, N. Ma. Si-coated diamond particles reinforced copper composites fabricated by spark plasma sintering process [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(2):143-147.
- [23] Y. Morisada, Y. Miyamoto, H. Moriguchi, K. Tsuduki, A. Ikegaya. Growth mechanism of nanometer-sized SiC and oxidation resistance of SiC-coated diamond particles [J] *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(5):809-813.
- [24] Z. Tan, Z. Li, D.B. Xiong, G. Fan, G. Ji, D. Zhang. A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites [J] *Materials & Design*, 2014, 55: 257-262.
- [25] L. Weber, R. Tavangar, C. Edtmaier. Surface modification of diamonds in diamond/Al matrix composite [J]. *Advanced Materials Research*, 2009, 59: 125-130.
- [26] J. H. Wu, H.L. Zhang, Y. Zhang, J. W. Li, X.T. Wang. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al-Cu/diamond composites [J] *Materials & Design*, 2012, 39: 87-92.
- [27] C. Xue, J.K. Yu Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 217: 46-50.
- [28] F. Ye-ming, G. Hong, X. Jun, C. Ke, Z. Xue-xin, J. Cheng-chang. Effects of boron on the microstructure and thermal properties of Cu/diamond composites prepared by pressure infiltration [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2011, 18(4):472-478.
- [29] L. Weber, R. Tavangar. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57(11):988-991.

- [30] C.Y. Chung, M.T. Lee, M.Y. Tsai, C.H. Chu, S.J. Lin. High thermal conductive diamond/Cu-Ti composites fabricated by pressureless sintering technique [J]. Applied Thermal Engineering, 2013.
- [31] K. Chu, C. Jia, H. Guo, W. Li. On the thermal conductivity of Cu-Zr/diamond composites [J]. Materials & Design, 2013, 45(0):36-42.
- [32] Z.Q. Tan, Z.Q. Li, G.L. Fan, X.Z. Kai, G. Ji, L.T. Zhang, et al. Diamond/aluminum composites processed by vacuum hot pressing: microstructure characteristics and thermal properties [J]. Diamond and Related Materials, 2013, 31: 1-5.
- [33] O. Beffort, F. A. Khalid, L. Weber, P. Ruch, U. E. Klotz, S. Meier, et al. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites [J]. Diamond and Related Materials, 2006, 15(9): 1250-1260.
- [34] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.
- [35] J. Long, X. Li, D. Fang, P. Peng, Q. He. Fabrication of diamond particles reinforced Al-Matrix composites by Hot-Press Sintering [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013: 85-89.
- [36] 高濂, 宫本大树. 放电等离子烧结技术[J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 129-133.
- [37] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, et al. Processing of diamond particle dispersed aluminum matrix composites in continuous solid-liquid co-existent state by SPS and their thermal properties [J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(4): 825-831.
- [38] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Tanaka, M. Sugioka, et al. Thermal properties of diamond-particle-dispersed Cu-matrix-composites fabricated by spark plasma sintering (SPS). Materials science forum [C]. Trans Tech Publ, 2010, 638: 2115-2120.
- [39] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, et al. Processing of diamond-particle-dispersed silver-matrix composites in solid-liquid co-existent state by SPS and their thermal conductivity [J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3):1445-1452.
- [40] H. Chen, C.C. Jia, S.J. Li, X. Jia, X. Yang. Selective interfacial bonding and thermal conductivity of diamond/Cu-alloy composites prepared by HPHT technique [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(4):364-371.
- [41] E. Ekimov, N. Suetin, A. Popovich, V. Ralchenko. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures [J]. Diamond and Related Materials, 2008, 17(4):838-843.

- [42] 罗守靖, 陈炳光, 齐丕骧. 液态模锻与挤压铸造技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [43] O. Beffort, S. Vaucher, F. Khalid. On the thermal and chemical stability of diamond during processing of Al/diamond composites by liquid metal infiltration (squeeze casting) [J]. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(10): 1834-1843.
- [44] S. M. Pickard, J. C. Withers, R. O. Loutfy. High thermal conductivity metal matrix composite. U.S.A.: US 2012/0097887 A1, Apr. 26, 2012.
- [45] 刘猛. SiCp/Al 电子封装材料制备工艺及性能研究[D]. 国防科学技术大学, 2010.
- [46] S. Ren, X. Qu, J. Guo, X. He, M. Qin, X. Shen. Net-shape forming and properties of high volume fraction SiCp/Al composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 484(1-2): 256-262.
- [47] 任淑彬, 郭彩玉, 李改, 何新波, 曲选辉, 陈志宝. 熔渗铜用多孔金刚石坯体的制备[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2013, (1): 39-44.
- [48] 卜景龙, 刘开琪, 王志发, 巩甘雷. 凝胶注模成型制备高温结构陶瓷[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [49] 张磊, 崔岩. 一种高体积分数金刚石/铝导热功能复合材料的制备方法[P]. 中国: CN102251139A, 2011-11-23.
- [50] J.C. Lee, J.Y. Byun, S.B. Park, H.I. Lee Prediction of Si contents to suppress the formation of  $Al_4C_3$  in the SiCp/Al composite [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(5): 1771-1780.
- [51] W. B. Johnson, B. Sonuparlak. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process [J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(5): 1169-1173.
- [52] P. Ruch, O. Beffort, S. Kleiner, L. Weber, P. Uggowitzer Selective interfacial bonding in Al (Si)/diamond composites and its effect on thermal conductivity [J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(15): 2677-2685.
- [53] I. Monje, E. Louis, J. Molina. Optimizing thermal conductivity in gas-pressure infiltrated aluminum/diamond composites by precise processing control [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 48: 9-14.
- [54] E. Carreno-Morelli, T. Cutard, R. Schaller, C. Bonjour. Processing and characterization of aluminium-based MMCs produced by gas pressure infiltration [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1998, 251(1): 48-57.
- [55] 吴成义, 解子章, 张丽英, 张佩玲. 液态金属和合金对人造金刚石的浸润性研究 [J]. *北京钢铁学院学报*, 1984, 1: 102-115.

- [56] 谷盟森, 靳兴亚, 谢辉, 方海江, 张迎九. 金刚石化学镀铜及还原处理研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2010, (002): 58-62.
- [57] 胡国荣, 周贵海. 金刚石表面化学镀预处理研究[J]. 电镀与环保, 1999, 19(4): 20-22.
- [58] C. Monachon, L. Weber. Influence of diamond surface termination on thermal boundary conductance between Al and diamond [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(18): 183504.
- [59] 余祖孝. PET 塑料化学镀铜[J]. 塑料科技, 2007, 35(2): 28-33.
- [60] F. Khalid, O. Beffort, U. Klotz, B. Keller, P. Gasser Microstructure and interfacial characteristics of aluminium/diamond composite materials [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(3): 393-400.
- [61] K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, et al. Thermal conductivity of diamond particle dispersed aluminum matrix composites fabricated in solid-liquid co-existent state by SPS [J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42: 1029-1034.
- [62] 田荣璋. 铸造铝合金[M]. 长沙:中南大学出版社, 2006.
- [63] S. Kleiner, F. A. Khalid, P. W. Ruch, S. Meier, O. Beffort. Effect of diamond crystallographic orientation on dissolution and carbide formation in contact with liquid aluminium [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(4): 291-294.
- [64] Z. Q. Tan, Z. Q. Li, G. L. Fan, X. Z. Kai, G. Ji, L. T. Zhang, et al. Fabrication of diamond/aluminum composites by vacuum hot pressing: Process optimization and thermal properties [J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 47: 173-180.
- [65] D. J. Lloyd, I. Jin, G. C. Weatherly. Controlling the interface reaction in alumina reinforced aluminium composites [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(4): 393-396.
- [66] 闫庆. 气压浸渗法制备 Al/SiC<sub>p</sub> 电子封装材料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- [67] 宋月清, 夏扬, 谢元锋, 林晨光, 郭志猛, 曲选辉. 金刚石热管理材料的研究进展[J]. 超硬材料工程, 2010, (1): 1-8.
- [68] 陈建, 潘复生. 合金元素影响铝/陶瓷界面润湿性的研究现状[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(4): 53-58.
- [69] 吴雪梅. 材料物理性能与检测[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [70] P. S. Turner. The problem of thermal-expansion stresses in reinforced plastics [M]. National Advisory Committee for Aeronautics, 1942.

- [71] E. Kerner. The elastic and thermo-elastic properties of composite media [J]. Proceedings of the Physical Society: Section B, 1956, 69(8): 808.
- [72] 王新宇, 于家康, 朱晓敏. 镀 TiC 金刚石/铝复合材料的界面及热膨胀性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1718-1724.
- [73] 吴建华, 张海龙, 张洋, 李建伟, 王西涛. 金刚石颗粒增强铝基复合材料的力学性能[J]. 功能材料, 2012, 43(023): 3308-3311.
- [74] 陈光华, 邓金祥. 新型电子薄膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社材料科学与工程出版中心, 2002.
- [75] 夏恭忱, 石玉珍. 工程材料实用手册, 第1卷. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [76] 佟天夫, 陈冰, 姜不居. 熔模铸造工艺手册. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [77] H. y. Wang, J. Tian. Thermal conductivity enhancement in Cu/diamond composites with surface roughened diamonds [J]. Applied Physics A, 2013: 1-7.
- [78] J. Tian, J. Molina, J. Narciso, C. Garcia-Cordovilla, E. Louis. Pressure infiltration of Al and Al-12 wt% Si alloy into compacts of SiC and oxidized SiC particles [J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(9-10): 2537-2540.
- [79] J. Tian, E. Pinero, J. Narciso, E. Louis. Effects of temperature on pressure infiltration of liquid Al and Al-12wt% Si alloy into packed SiC particles[J]. Scripta Materialia, 2005, 53(12): 1483-1488.
- [80] Z. P. Luo. Crystallography of SiC/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al interfaces in a pre-oxidized SiC reinforced SiC/Al composite [J]. Acta Materialia, 2006, 54(1): 47-58.
- [81] A. M. Abyzov, A. V. Goryunov, F. M. Shakhov. Effective thermal conductivity of disperse materials. I: Compliance of common models with experimental data [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 67(0): 752-767.
- [82] Y. Zhang, H. L. Zhang, J. H. Wu, X. T. Wang. Enhanced thermal conductivity in copper matrix composites reinforced with titanium-coated diamond particles [J] Scripta Materialia, 2011, 65(12): 1097-1100.
- [83] S. Ren, X. Shen, C. Guo, N. Liu, J. Zang, X. He, X. Qu. Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond/Cu composites prepared by powder metallurgy [J] Composites Science and Technology, 2011, 71(13): 1550-1555.
- [84] D. Hasselman, L.F. Johnson. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J]. Journal of Composite Materials, 1987, 21(6): 508-515.
- [85] J. M. Molina, J. Narciso, L. Weber, A. Mortensen, E. Louis. Thermal conductivity of Al-SiC composites with monomodal and bimodal particle size distribution [J].

Materials Science and Engineering: A, 2008, 480(1–2): 483-488.

- [86] R. Stoner, H. Maris, T. Anthony, W. Banholzer. Measurements of the Kapitza conductance between diamond and several metals [J] Physical Review Letters, 1992, 68(10): 1563.
- [87] X. Liang, C. Jia, K. Chu, H. Chen, J. Nie, W. Gao Thermal conductivity and microstructure of Al/diamond composites with Ti-coated diamond particles consolidated by spark plasma sintering [J]. Journal of Composite Materials, 2012, 46(9): 1127-1136.

# 攻读硕士学位期间的学术活动及成果情况

## 1) 参加的科研项目

军工项目：轻质梯度铝硅合金电子封装材料研究与开发

## 2) 发表的学术论文

- (1) **杨伟锋**, 申文浩, 童国庆, 仲洪海, 蒋阳. 金刚石颗粒化学镀铜工艺优化[J]. 电镀与涂饰, 2014, 07. (对应本文第三章)
- (2) 童国庆, **杨伟峰**, 申文浩, 仲洪海, 蒋阳. Si<sub>p</sub>/Al 功能梯度材料的粉末冶金热压工艺制备及性能研究[J]. 粉末冶金工业, 2014, 24 (1), 39

## 3) 申请的专利

蒋阳; **杨伟峰**; 余亚岚; 童国庆; 仲洪海. 一种高体积分数金刚石/金属基复合材料的制备方法[P]. 中国发明专利(已提交申请). (对应本文第五章)