

铬包覆的金刚石颗粒增强铜基复合材料的热物理性能研究

朱聪旭¹ 申铮源¹ 武玺旺¹ 李柯柯² 陈 超¹

(1.河南省微纳米能量储存与转换材料重点实验室,许昌学院新材料与能源学院,许昌 461000;

2.河南黄河旋风股份有限公司,长葛 461500)

摘 要 通过混合熔盐法将 NaCl、KCl、金刚石颗粒及微量活性物质铬粉按一定比例混合均匀后煅烧处理,经过充分清洗、过筛及干燥等工艺得到了铬包覆的金刚石颗粒;利用放电等离子烧制技术制备了具有优异热物理性能的铬包覆金刚石颗粒增强铜基复合散热材料。结果表明:采用该混合熔盐法能够实现金刚石颗粒表面铬全覆盖;铬包覆的金刚石颗粒与铜基体金属材料的界面结合良好;采用放电等离子技术制备的铬包覆金刚石-铜基复合材料具有较高的相对密度、优异的热传导性能及相对较低的热膨胀系数。

关键词 金刚石,铬包覆,复合材料,热导率

Study on thermal-physical property of Cr-coated diamond particle reinforced copper matrix composite

Zhu Congxu¹ Shen Zhengyuan¹ Wu Xiwang¹ Li Keke² Chen Chao¹

(1.Key Laboratory for Micro-Nano Energy Storage and Conversion Materials of Henan Province,

College of Advanced Materials and Energy,Xuchang University,Xuchang 461000;

2.Huanghe Whirlwind Ltd.,Changge 461500)

Abstract Cr-coated diamond particles were obtained by blending evenly the raw materials including chromium powder,NaCl,KCl and diamond particles according to a certain proportion used the mixed molten salt method.Cr-coated diamond particle reinforced Cu matrix composites with excellent thermal and physical properties were prepared by spark plasma sintering.The results showed that the chromium complete coating on the surface of diamond particles can be achieved by using the mixed molten salt method.The interfacial bonding between Cr-coated diamond particles and Cu matrix metallic materials was excellent.Cr-coated diamond/copper composites prepared by spark plasma sintering had high relative density,excellent thermal conductivity and relatively low thermal expansion coefficient.

Key words diamond,Cr-coating,composite,thermal conductivity

金刚石具有超高热导率、低的热膨胀系数及轻质和耐酸碱腐蚀等诸多优异性能,在新型电子封装热传导材料领域有广泛的应用前景^[1-3]。然而,单一的金刚石存在难以制成块体、烧结温度高、后期加工困难及成本高等不利因素^[4-7]。目前,主要采用金刚石颗粒增强金属基体制备块体复合材料的方法,研发具有高导热、低膨胀及低密度的新型电子封装热传导材料,应对传统电子封装散热材料(SiC/Al、W/Cu、Cu/Ni等)存在的散热滞缓现象^[8-11]。对于金属基体材料而言,通过综合考虑其热导率、热膨胀系数、密度及价格等因素,金属铜是不二之选^[12-14]。众所周知,铜属ⅠB族元素,其外层为d层电子,活泼

性能差,与金刚石之间存在很高的界面能,不能互相浸润。由于界面润湿性差,金刚石与金属铜界面之间存在大量的间隙,使得界面热阻大且复合材料相对密度低,不能起到改善金属铜基体热传导性能的效果。为了克服碳材料与金属铜之间界面的接触问题,可以在金属铜基体中添加钛、铬、钨等元素与碳材料发生反应生成界面化合物,降低碳材料与金属铜之间的界面张力,从而提高其与铜的界面热传导性能。但是添加活性元素,会增大基体的热量散射,进而影响复合材料的热导率。另一种改进方法是对碳材料表面进行金属化处理,在碳材料表面覆盖一层金属层。这种方法可以改善碳材料与金属铜的界面接

基金项目:河南省自然科学基金(162300410036);国家自然科学基金联合基金(U1604121)

作者简介:朱聪旭(1987-),男,博士,副教授,主要研究方向为材料表面处理。

触并提高复合材料的热导率,被广泛研究。

常用的金刚石表面金属化方法有粉末覆盖烧结、气相沉积、电镀及化学镀等方法^[15-16]。这些方法尽管能够在一定程度上改善碳-铜的界面热传导,然而也存在对设备要求高、处理温度高、包覆质量差及后期处理难等诸多问题。因此,如何对现有的金刚石表面处理方法进行优化改进,改善金刚石与金属铜的界面热传导,是金刚石复合材料在电子封装热传导材料应用领域的“瓶颈”问题^[17-20]。

本研究正是针对这个“瓶颈”问题,提出了采用熔盐共混技术对金刚石表面进行铬包覆,通过放电等离子烧结技术制备了性能优异的金刚石-铜基复合块体材料,并考察了金刚石体积分数对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

金刚石颗粒(MBD8),中南钻石股份有限公司;铬粉(99.9%,wt,质量分数,下同)、铜粉(99.99%),上海水田材料科技有限公司;氯化钠(分析纯),天津市恒兴化学试剂制造有限公司;氯化钾、无水乙醇、硝酸、丙酮,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 金刚石的表面处理

在对金刚石颗粒改性处理前,首先对金刚石采用以下步骤进行表面预处理:(1)用丙酮溶液进行超声清洗 15min 左右去除表面可能存在的有机物;(2)在无水乙醇中进行 20min 左右的超声清洗,结束后取出用去离子水洗至中性;(3)用 10%(体积分数)稀硝酸溶液煮沸金刚石颗粒 25min 左右,对金刚石表面进行粗化处理,最后用去离子水冲洗至中性,干燥得到预处理金刚石颗粒。

其后,按金刚石:铬:NaCl:KCl=1:0.5:4:4(质量比)配制混合原料,采用电搅拌混合均匀后放入带盖刚玉坩埚中,主要金刚石改性工艺为:氩气气氛条件下,升温速率为 5℃/min,采用 880、920 及 950℃ 3 组烧制温度,保温 60min 后随炉冷却,经去离子水反复清洗及过筛处理,得到表面铬包覆的金刚石颗粒。

1.3 金刚石-铜基复合材料的制备

金刚石-铜基复合材料采用放电等离子烧结系统(SPS, Mod. 1050 型,日本石炭矿业株式会社)合成,将改性后的金刚石颗粒与铜粉按照一定比例混合均匀后放入石墨磨具中,并一并装入 SPS 烧结炉中进行烧结。烧制工艺分别为:烧结温度为 950℃,升温速率为 50℃/min,保温时间为 5min,烧

结过程通入氩气(0.03MPa),压头压强为 50MPa。

1.4 测试与表征

通过扫描电子显微镜(SEM, EVOL-15 型, Zeiss 公司)研究金刚石颗粒的表面包覆效果及金刚石-铜基复合材料的界面结合情况;采用阿基米德排水法测量样品的密度及相对密度;采用导热系数测量仪(LFA-457 型,德国耐驰公司)测量复合材料的热导率;采用热膨胀系数测试仪(DIL-402C 型,德国耐驰公司)测试金刚石-铜基复合材料的热膨胀系数。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对金刚石表面包覆效果的影响

图 1 为烧结温度为 880℃ 条件下铬包覆金刚石的 SEM 图。从图 1(a)可知,在这个工艺条件下能够实现金刚石表面铬包覆,但是存在金刚石颗粒(111)面包覆不完整现象;由图 1(b)和图 1(c)可知,在金刚石颗粒中铬包覆部分表面平整且包覆均匀。

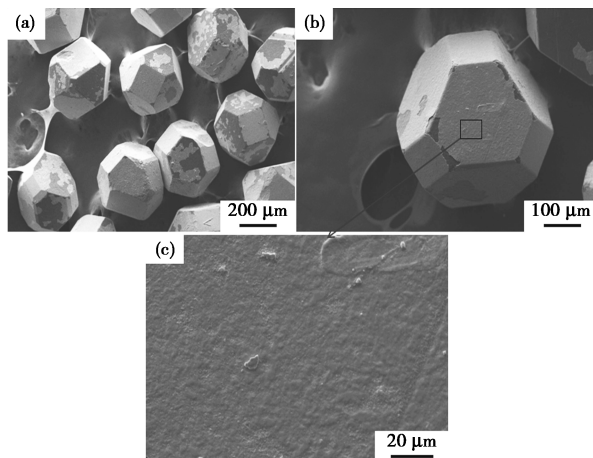


图 1 880℃ 下铬包覆金刚石的 SEM 图

[(a) ×150; (b) ×300; (c) ×2000]

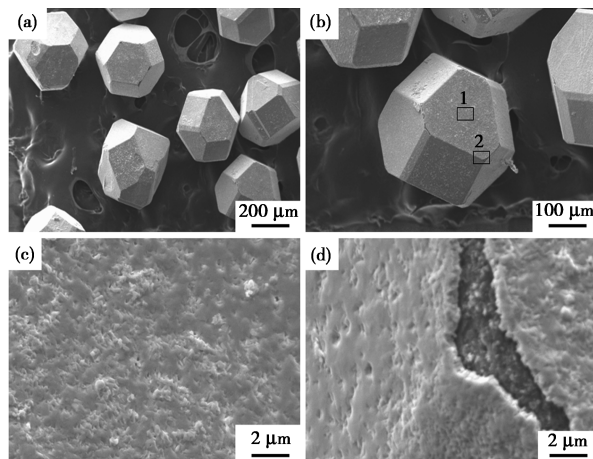


图 2 920℃ 下铬包覆金刚石-铜基复合材料的 SEM 图

[(a) ×150; (b) ×300; (c) ×6000, 图(b)中 1 处;

(d) ×6000, 图(b)中 2 处]

图 2 为烧结温度为 920℃ 条件下铬包覆金刚石的 SEM 图,其中图 2(c)和(d)分别为图 2(b)中长方形框 1 和 2 所在的区域。由图 2(a)和图 2(b)可知,当处理温度达到 920℃ 能够实现铬在金刚石颗粒(100)和(111)面的全包覆;从图 2(c)和图 2(d)可知,在这个工艺条件下铬包覆金刚石颗粒表面平整且包覆均匀,包覆厚度大致为 0.3~0.5μm。

图 3 为 950℃ 下铬包覆金刚石-铜基复合材料的 SEM 图。由图可知,在这个工艺条件下能够实现金刚石表面铬包覆层较厚且出现裂纹现象。

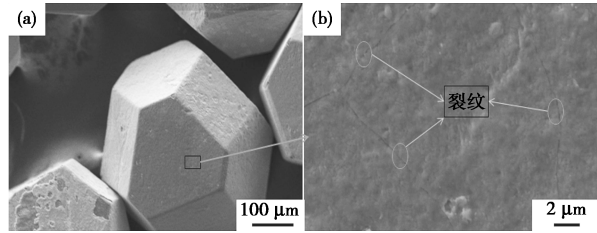


图 3 950℃ 下铬包覆金刚石-铜基复合材料的 SEM 图
[(a)×300;(b)×6000]

综上所述,金刚石的烧结温度对其表面包覆效果具有十分显著的影响,烧结温度较低出现漏包覆现象,烧结温度过高包覆过厚出现裂纹。鉴于此,本研究中采用 SPS 制备的金刚石-铜基复合材料中采用的表面处理金刚石颗粒均为 920℃ 条件下制备的铬包覆的金刚石颗粒。

2.2 金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料相对密度的影响

金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料相对密度的影响见图 4。由图可知,与没有处理的金刚石颗粒增强铜基复合材料相比,在相同的 SPS 工艺条件下,采用铬包覆的金刚石颗粒制备的金刚石-铜基复合材料具有更高的相对密度,约有 5% 的提高。由图还可知,金刚石颗粒体积分数的增加明显降低了金刚石-铜基复合材料的烧结相对密度;这可能是由于,随着金刚石体积分数的增加,在这种工艺条件下没有足够的熔融态铜基体填充相邻金刚石之间的

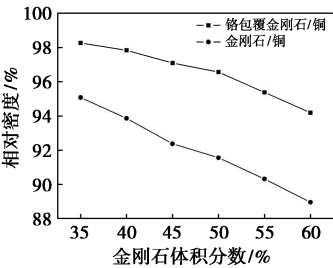


图 4 金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料相对密度的影响

空隙。因此,当金刚石体积分数大于 50% 时,铬包覆的金刚石-铜基复合材料与没有处理的金刚石-铜基复合材料相对密度均很低。

当金刚石体积分数为 45% 时处理前后金刚石-铜基复合材料的断面 SEM 图见图 5。从图 5(b)可以看出,铬包覆的金刚颗粒和铜基体之间界面结合紧密,不存在明显的空隙。对比图 5(a)可知,铬包覆的金刚石颗粒极大改善了金刚石与铜的界面结合,从而有效提高了复合材料的相对密度。

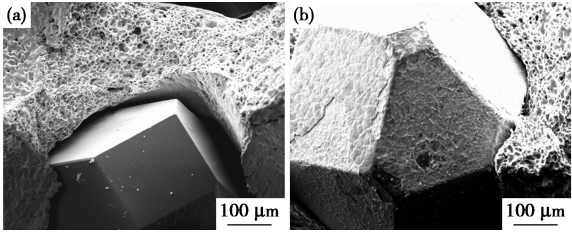


图 5 处理前后金刚石-铜基复合材料的 SEM 图
[(a)处理前;(b)处理后]

2.3 金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料热性能的影响

金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料热膨胀系数的影响见图 6。由图可知,采用铬包覆的金刚石-铜基复合材料的热膨胀系数值在 Turner 模型^[21]与 ROM 模型^[22]理论值之间,这也进一步说明采用铬包覆的金刚石颗粒有效提高了金刚石和铜基体之间的界面结合。

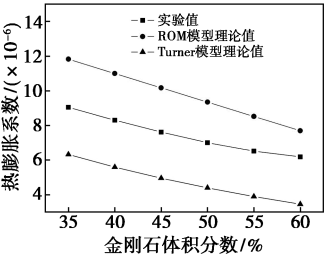


图 6 金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料热膨胀系数的影响

金刚石-铜基复合材料的热导率变化情况见图 7。由图可知,铬包覆的金刚石-铜基复合材料的热导率随金刚石体积分数的增加先升后降,当金刚石体积分数为 50% 时,热导率高达 657W/(m·K),而且其变化规律与相对密度随金刚石体积分数的变化一致。而没有处理的金刚石-铜基复合材料的热导率随着金刚石体积分数的增加逐渐降低,这可能是因为,没有表面处理的金刚石颗粒与铜基体之间存在较大的界面间隙,热量难以在界面间传导,导致热导率下降。

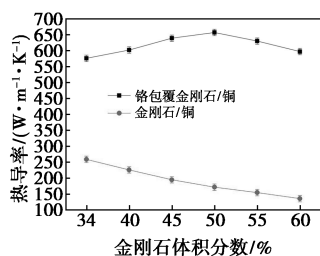


图7 金刚石体积分数对金刚石-铜基复合材料热导率的影响

3 结论

采用熔盐共混法处理金刚石颗粒,并利用SPS烧结制备了铬包覆的金刚石-铜基复合材料。进一步研究了铬包覆的金刚石颗粒对金刚石-铜基复合材料的界面接触、相对密度及热传导性能的影响。

(1)采用熔盐共混技术处理金刚石颗粒,处理温度对包覆效果具有显著影响,当处理温度为920℃时能够制得表面铬全包覆的金刚石颗粒且没有明显缺陷,温度较低出现漏包覆现象,温度过高包覆过厚出现裂纹。

(2)铬包覆的金刚石颗粒有效改善了金刚石和铜的界面结合,大幅度提高了金刚石-铜基复合材料的相对密度及热传导性能。

参考文献

- [1] Yasutomo S, Hideto I, Kenichiro I. Structurally uniform and atomically precise carbon nanostructures[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(2): 1-11.
- [2] Chen Q, Ji W, Chen S. Direct synthesis of multicolor fluorescent hollow carbon spheres encapsulating enriched carbon dots[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(19382): 1-8.
- [3] Liao W, Yang S, Wang J, et al. Effect of molecular chain length on the mechanical and thermal properties of amine-functionalized graphene oxide/polyimide composite films prepared by in situ polymerization[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(3): 869-877.
- [4] Virendra S, Bougher T, Annie W, et al. High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2014, 9(5): 384-390.
- [5] Yuan G, Li X, Dong Z, et al. Pitch-based ribbon-shaped carbon-fiber-reinforced one-dimensional carbon/carbon composites with ultrahigh thermal conductivity[J]. *Carbon*, 2014, 68(3): 413-425.
- [6] Balandin A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(8): 569-581.
- [7] Yan Z, Liu G, Khan J, et al. Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors[J]. *Nature Communi-*

- cations, 2012, 3(3): 827-835.
- [8] Zhu C, Zhao H, Fa W, et al. Processing of diamond particle dispersed silicon (Ti) matrix composites by in-situ reactive sintering and their thermal properties[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(5): 7467-7472.
- [9] Shen W, Shao W, Wang Q, et al. Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of diamond/5wt% Si-Cu composite by vacuum hot pressing[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85(10): 2237-2240.
- [10] Li Y, Jiang H, Pang L, et al. Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: making good diamond tools easily, efficiently and economically[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(12): 5925-5930.
- [11] Hatsuo L, Saraunt R. Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxaine [J]. *Thermochemical Acta*, 1998, 320(1): 177-186.
- [12] Yuan G, Li X, Dong Z, et al. Graphite blocks with preferred orientation and high thermal conductivity[J]. *Carbon*, 2012, 50(1): 175-182.
- [13] Chu K, Liu Z, Jia C, et al. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1): 453-458.
- [14] Zhu C, Wang C, Lang J, et al. Si-coated diamond particles reinforced copper composites fabricated by spark plasma sintering process[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2013, 28(2): 143-147.
- [15] Ciupinski L, Kruszewski M, Grzonka J, et al. Design of interfacial Cr₃C₂ carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications[J]. *Materials & Design*, 2017, 120(1): 170-185.
- [16] Raza K, Khalid F. Optimization of sintering parameters for diamond-copper composites in conventional sintering and their thermal conductivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615(8): 111-118.
- [17] Hasselman D, Johnson L. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance [J]. *J Compos Mater*, 1987, 21(6): 1011-1013.
- [18] Bai H, Ma N, Lang J, et al. Thermal conductivity of Cu/diamond composites prepared by a new pretreatment of diamond powder[J]. *Composites Part B*, 2013, 52(9): 182-186.
- [19] Majumdar A, Reddy P. Role of electron-phonon coupling in thermal conductance of metal-nonmetal interfaces [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84(23): 4768-4770.
- [20] Maldovan M. Phonon wave interference and thermal bandgap materials[J]. *Nature Materials*, 2015, 14(7): 667-674.
- [21] Turner P. Thermal-expansion stresses in reinforced plastics [J]. *J Res NBS*, 1946, 37(1): 239-250.
- [22] Passler R. Limiting debye temperature behavior following from cryogenic heat capacity data for group-IV, III-V, and II-VI materials[J]. *Phys Status Solidi B*, 2010, 247(1): 77-92.