



掺杂 Fe 基非晶合金调控 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热性能

方俊晓¹, 陈庆军¹, 高霁雯², 崔霞¹, 彭新元¹

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063;
2. 南昌航空大学 土木建筑学院, 南昌 330063)

摘要: 通过对金刚石表面化学镀 Ni 对金刚石颗粒镀覆金属层进行表面改性。采用 X 射线衍射仪(XRD)对 Fe 基非晶合金进行物相分析, 利用差示扫描量热仪(DSC)测试 Fe 基非晶粉的特征温度点, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察界面结合情况和界面产物微观形貌, 用能谱仪(EDS)进行物质元素分析, 采用激光热导仪(LFA 447)对复合材料进行热扩散系数测试。结果表明: 充分利用 Fe 基非晶合金相转变过程中的原位自放热, 提升 Al 液的流动性, 增强了金刚石/Al 复合材料的界面结合能力。Fe 基非晶合金相转变后多组元晶体的形核和长大, 提高了复合材料界面热阻, 降低了金刚石/Al 复合材料的峰值导热性能。Fe 基非晶的引入提高了金刚石/Al 复合材料的导热稳定性, 在测试温度范围内, 导热稳定性提高 10.3%。引入过量的 Fe 基非晶合金或过长的制备时间会引起金刚石颗粒发生碳化。

关键词: Fe 基非晶合金; 金属基复合材料; 显微结构; 热导率

文章编号: 1004-0609(2021)-03-0566-12

中图分类号: TB333

文献标志码: A

引文格式: 方俊晓, 陈庆军, 高霁雯, 等. 掺杂 Fe 基非晶合金调控 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(3): 566-577. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39647

FANG Jun-xiao, CHEN Qing-jun, GAO Ji-wen, et al. Control of thermal conductivity of Ni-Diamond/Al composite by doping Fe-based amorphous alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(3): 566-577. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39647

金刚石/Al 复合材料由于其优良的导热性能, 如低热膨胀系数和高热导率, 引起人们对多功能电子封装的极大兴趣^[1-4]。采用真空热压、放电等离子烧结、熔渗等不同工艺制备复合材料。其中, 熔渗是制备高体积分数金刚石/Al 复合材料的最有效工艺手段^[5-7]。金刚石在低温下很难被熔融的 Al 液浸湿, 在高温下, 金刚石与 Al 基体界面处会形成热力学不稳定相 Al₄C₃^[8], 它往往会在潮湿的空气中发生水解反应^[9]。Al₄C₃ 由于其导热系数较低, 而成为了界面热阻^[10-11], 因此, 在提高 Al 与金刚石润湿性的同时, 还必须采取一些措施抑制 Al₄C₃ 的形成。添加合金元素来提高增强体金刚石与基体 Al

之间的润湿性是一种广泛使用的方法^[12-15]。

利用基体合金化^[16-17]或金刚石表面金属化手段, 通过加入 Ni、Ti 和 Cu 等元素引入界面层^[18-21], 改善金刚石/Al 复合材料的界面结合。与基体合金化相比, 金刚石表面金属化有利于避免界面产物的选择性形成, 以及合金元素导致 Al 基体的热导率退化。与金刚石表面盐浴镀覆金属镀层相比, 化学镀可以实现低温下在金刚石颗粒表面镀覆金属镀层, 避免了高温下金刚石颗粒的热损伤。金属 Ni 具有较高的化学稳定性, 因此本实验采用化学镀 Ni 的工艺, 不仅能在金刚石表面形成一层完整致密的 Ni 镀层, 还能避免镀层金属与金刚石出现选择

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51741105, 51761029, 51864035); 江西省自然科学基金资助项目(DA201801180)

收稿日期: 2020-01-13; **修订日期:** 2020-05-10

通信作者: 陈庆军, 教授, 博士; 电话: 0791-83953322; E-mail: qjchen@nchu.edu.cn

性界面结合,进而增大金刚石颗粒与Al液的润湿性。非晶态Fe基合金由于其独特的性能,包括优异的物理、化学和力学性能,成为一种前景广阔的先进材料^[22-25]。非晶合金在热力学上处于亚稳定状态,加热状态下会发生晶化,放出能量。本实验在Ni-金刚石/Al基复合材料的基础上引入 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金粉,利用Fe基非晶合金晶化后放出的能量提高进入坯体内部Al液的温度,进而提高Al液的流动性,促进Al液的加速熔渗,提高金刚石/Al复合材料在变温环境下的导热稳定性,充分利用Fe基非晶合金的特性,使金刚石/Al复合材料拥有更广阔的适用领域。

本文采用无压金属渗透法分别制备Ni-金刚石/Al复合材料和掺杂Fe基非晶Ni-金刚石/Al复合材料,分析改变Fe基非晶粉质量分数和熔渗时间对复合材料微观结构的影响,将不同实验工艺条件下热扩散系数与导热系数的变化进行了对比。通过质量分数和熔渗时间对比试验,确定最优制备工艺,探讨最优工艺下Fe基非晶粉对金刚石/Al复合材料导热性能稳定性的影响。观察了Fe基非晶粉晶化后的微观形貌,同时探究Fe基非晶粉在金刚石/Al复合材料制备过程中的晶化过程,以及晶化后对金刚石/Al复合材料导热性能的影响。

1 实验

1.1 掺杂Fe基非晶合金Ni-金刚石/Al复合材料的制备

本实验采用化学镀的方法对金刚石颗粒进行表面金属化处理,采用 SnCl_2 敏化液对金刚石颗粒进行敏化处理,采用 PdCl_2 活化液对金刚石颗粒进行表面活化处理。化学镀Ni时,将金刚石颗粒放入镀液中,放入集热式磁力搅拌器(DF-II)中,在90℃下保温搅拌20min后取出Ni镀层金刚石颗粒。采用无压渗透法制备掺杂Fe基非晶粉Ni-金刚石/Al复合材料,原料为人造金刚石粉、 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金粉末和工业级Si粉(纯度99%),粒径均为74 μm 。聚乙烯醇水溶液(PVA),高纯Al。将金刚石颗粒、Fe基非晶粉和Si粉按照一定比例混合,其中Fe基非晶粉质量分数分别为5%、10%、15%、和20%。加入1mL PVA均匀搅拌。采用压片机(YP-30T)压制成型,压制压力为5

MPa,制备出直径12.7mm、厚度2mm的坯体。将坯体放入干燥箱中于100℃干燥60min,对坯体进行600℃脱脂处理60min充分分解PVA。将Al块与坯体放入管式炉内进行1100℃熔渗处理,样品与大气接触,气压为大气压。本实验采用控制变量法控制变量,所有对比试验的熔渗温度均为1100℃。其中,在进行导热系数对比实验中,Fe基非晶粉的质量分数为5%,熔渗时间分别为120、150、180和210min。冷却后制备出掺杂Fe基非晶Ni-金刚石/Al复合材料。

1.2 表征

采用X射线衍射仪(XRD, D8 advance-A25)对Fe基非晶合金进行物相分析,扫描范围20°~80°。利用差示扫描量热仪(DSC 200)测试Fe基非晶粉的特征温度点。采用扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova Nano SEM450)观察界面结合情况和界面产物微观形貌,采用能谱仪(EDS INCA250X-max 50)进行物质元素分析,观察EDS曲线及生成物中各元素含量。采用激光热导仪(LFA 447 Nanoflash)对复合材料进行热扩散系数测试。

2 金刚石/Al复合材料的制备

2.1 金刚石表面化学镀Ni

化学镀Ni是一个复杂的工艺过程。图1所示为化学镀Ni的反应进程模型。在不通入直流电源的情况下,采用化学还原的手段,使 Ni^{2+} 被还原成金属Ni,沉积在金刚石颗粒表面。由于Ni本身的催化特性,当金刚石表面沉积一层Ni后,在金刚

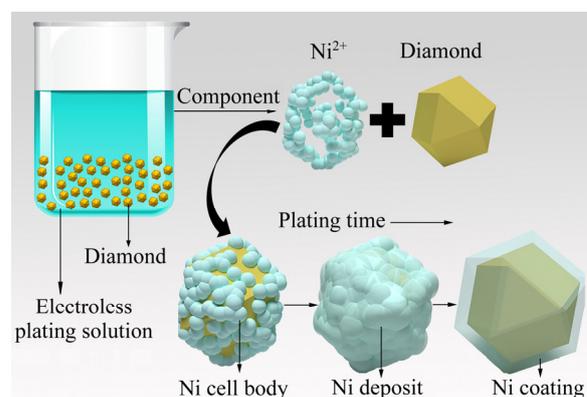


图1 化学镀Ni的反应进程模型

Fig. 1 Reaction process model of electroless Ni plating

石颗粒表面会持续进行这种氧化还原反应,最终在金刚石表面形成一层致密的金属 Ni 镀层。

金刚石颗粒表面沉积金属 Ni 的速度取决于二者界面处的催化活性。金刚石颗粒化学性质呈惰性,无法获得催化活性,因此对金刚石颗粒进行表面敏化活化处理是必要的。本实验过程中,所采用的敏化液酸性较强,会腐蚀金刚石颗粒,所以敏化时间一般控制在 20~30 s。由图 1 可知,镀液中的 Ni^{2+} 在金刚石颗粒表面形成镀层主要包含以下几个过程: 1) 金刚石颗粒表面经过敏化活化处理后,具有一定的催化活性,与镀液中的 Ni^{2+} 发生氧化还原反应,在金刚石表面形成 Ni 原子,随着氧化还原反应的进行, Ni 原子逐渐增多,形成原子团,最后在金刚石颗粒表面形成 Ni 晶核; 2) 金刚石表面的 Ni 原子不断沉积, Ni 晶核逐渐生长为一些独立的 Ni 胞体; 3) Ni 胞体的生长方向为三维方向,随着 Ni 胞体的不断形成与长大,相邻胞体会彼此相连形成一个整体,覆盖在金刚石颗粒表面一部分区域,在 Ni 的自催化特性下,覆盖的区域面积不断扩大,形成 Ni 沉积层; 4) 随着催化反应的持续进行,金刚石颗粒表面 Ni 沉积层不断加厚,最终在金刚石表面形成完整致密的 Ni 镀层。

图 2(a)和(b)所示为金刚石表面化学镀镍的 SEM 像。可以看出金刚石表面镀覆了完整致密的胞状 Ni 镀层。当 Ni 层横向铺满后(见图 2(b)),在 Ni 镀层上方的 Ni 胞体依附于镀层,沿厚度方向纵向生长,沉积层加厚。对 Ni 镀层的金刚石颗粒表面进行 EDS 分析(见图 2(c)), Ni、C 和 O 的摩尔分数分别为 54.54%、40.07%和 5.39%。在金刚石颗粒表面化学镀 Ni 不会发生选择性界面结合,金刚石颗粒的各个取向面均能镀覆完整的 Ni 镀层,各个界面镀层均匀,金刚石颗粒与表面镀层结合良好,无开裂现象。

2.2 Fe 基非晶合金粉末

非晶合金在热力学上处于亚稳定状态,加热状态下会发生晶化反应释放能量。本实验在 Ni-金刚石/Al 基复合材料的基础上引入 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 非晶合金粉,利用 Fe 基非晶合金在相转变后放出的能量,提高 Al 液的温度,提升 Al 液的流动性,增强熔渗效率。为了确定实验过程中选用的 Fe 基非晶粉均为非晶态,对非晶合金粉进行了 XRD 测试,测试结果如图 3 所示。从图 3 看出,实验选用的 Fe 基非晶合金粉 XRD 谱线上没有出现尖锐的

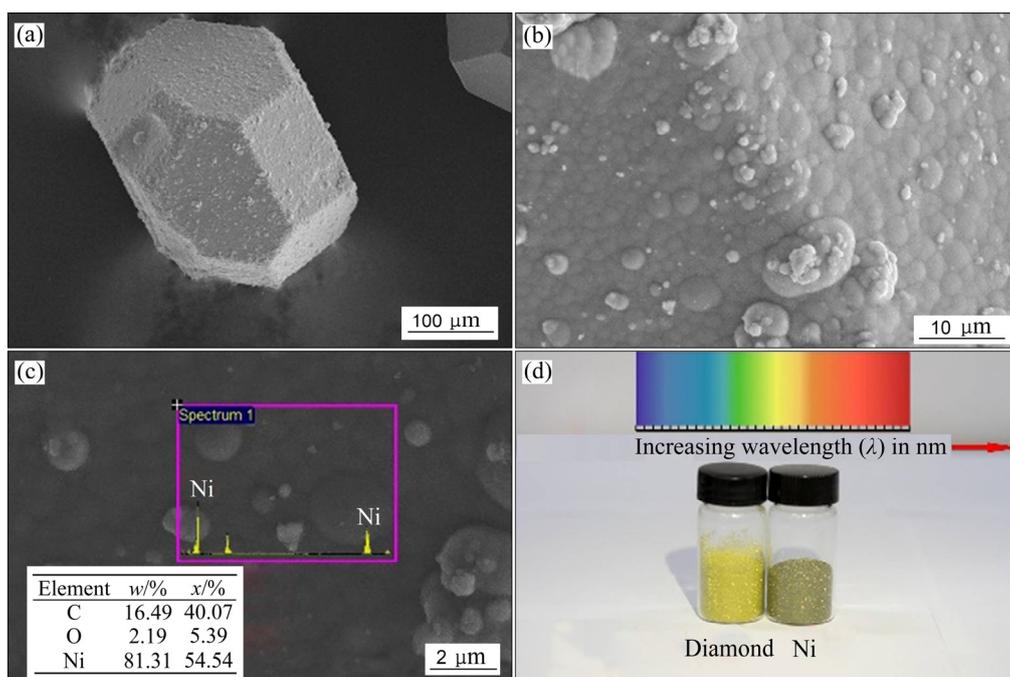


图 2 Ni 镀层金刚石颗粒的 SEM 像、EDS 分析结果和光学照片

Fig. 2 SEM images((a), (b)), EDS analysis results(c) and optical photos(d) of diamond particles plated with Ni

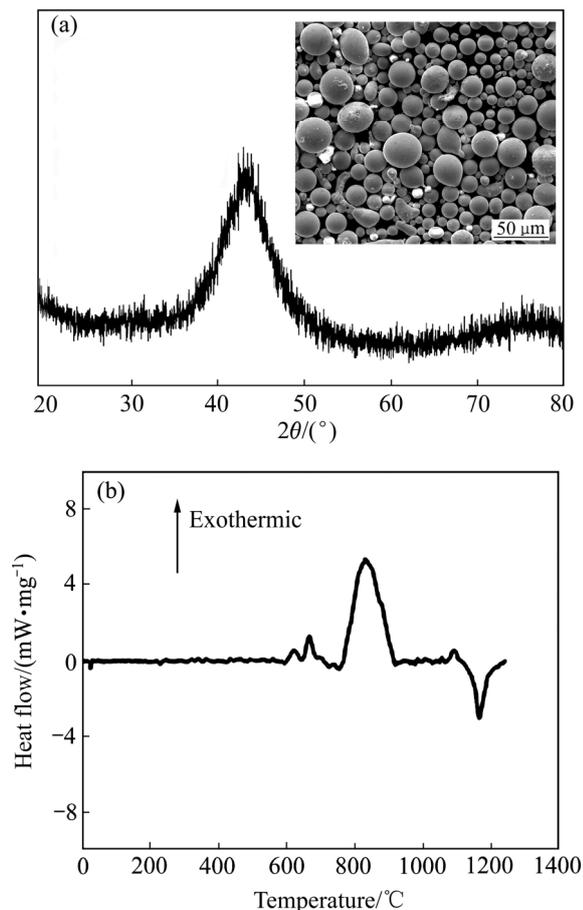


图 3 Fe 基非晶的 XRD 谱和 DSC 曲线

Fig. 3 XRD pattern of Fe based amorphous and SEM morphology of Fe based amorphous(a) and DSC curve of Fe based amorphous(b)

晶化峰, 仅在 $2\theta=43^\circ$ 附近时出现了弥散的散射峰。这说明本实验所采用的 Fe 基非晶合金粉均由单一的非晶相组成, 具有良好的非晶态结构。

Fe 基非晶粉在相转变过程中, 形核长大的行为不是恒定不变的。这是因为在相转变的不同阶段, 非晶态向亚稳态的转变、亚稳态向稳态相的转变和不同亚稳态之间相互作用的过程, 都可能影响非晶合金相转变过程中稳定晶体相和亚稳相的形核和长大过程^[26]。因此, 在不同的相转变阶段 Fe 基非晶粉会表现出不同的形核和长大行为^[27]。对实验中使用的 Fe 基非晶合金进行微观形貌观察(见图 3(a)插图), 可见初始 Fe 基非晶粉的形貌均为球状, 具有较大的比表面积。为了研究 Fe 基非晶粉的热稳定性, 即 Fe 基非晶的相转变温度, 测试了 Fe 基非晶在升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的差热曲线(见图 3(b))。

图 3(b)中, 共出现 3 个明显的相转变放热峰, 当加热温度达到 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, Fe 基非晶的非晶结构产生变化, 释放能量, 形成晶态结构。本实验在采用无压渗透法进行金刚石/Al 复合材料的制备过程中, 利用 Fe 基非晶合金相转变的晶化放热产生的能量对 Al 液在金刚石坯体内部扩散的促进作用和 Fe 基非晶的引入对金刚石/Al 复合材料的导热稳定性的影响, 探究 Fe 基非晶的相转变过程。

2.3 微观结构

2.3.1 Ni-金刚石/Al 复合材料断口微观结构

为了探究 Fe 基非晶合金粉的加入对 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热性能影响, 制备一组熔渗时间 180 min、不含 Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料进行对比观察。图 4(a)所示为金刚石表面化学镀 Ni 的复合材料断口形貌。可以看到断裂形式为沿晶断裂, 金刚石颗粒与基体结合致密, 无明显可见孔隙、凹坑和裂纹等缺陷。在视野内选择一个金刚石颗粒进行放大观察(见图 4(b)), 可以清楚地观察到增强体金刚石与基体 Al 的界面结合非常致密。

对图 4(c)进行能谱分析发现, 镀层中 Ni 元素均匀地覆盖在金刚石颗粒表面, Si 元素均匀地分散在 Al 基体中, 形成 Al-Si 合金, 在复合材料的制备过程中, 增大了 Al 液的流动性。在重力作用和毛细作用下, Al 液充分包裹金刚石颗粒, 结合状况良好。

2.3.2 Fe 基非晶合金粉质量分数的影响

图 5(a)所示为熔渗时间 180 min 掺杂质量分数为 5%的 Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料断口形貌。从图中观察到, 金刚石与基体 Al 界面结合处出现细小缝隙, 金刚石颗粒表面 Ni 镀层出现几处破损, 但整体结合情况良好; 断裂形式为沿晶断裂, 基体 Al 对金刚石颗粒束缚力较强。当 Fe 基非晶粉的质量分数提升为 10%后(见图 5(b)), 金刚石颗粒与基体 Al 的界面结合处缝隙扩大, 金刚石颗粒出现严重碳化。在复合材料的制备过程中, 由于 Fe 基非晶粉质量分数的增加, 局部温度过高, 大幅度超过金刚石颗粒的碳化温度, 破坏了金刚石颗粒的结构, 金刚石颗粒表面出现碳化。

图 5(c)所示为 Fe 基非晶粉质量分数为 15%的 Ni-金刚石/Al 复合材料断口形貌。当 Fe 基非晶粉的

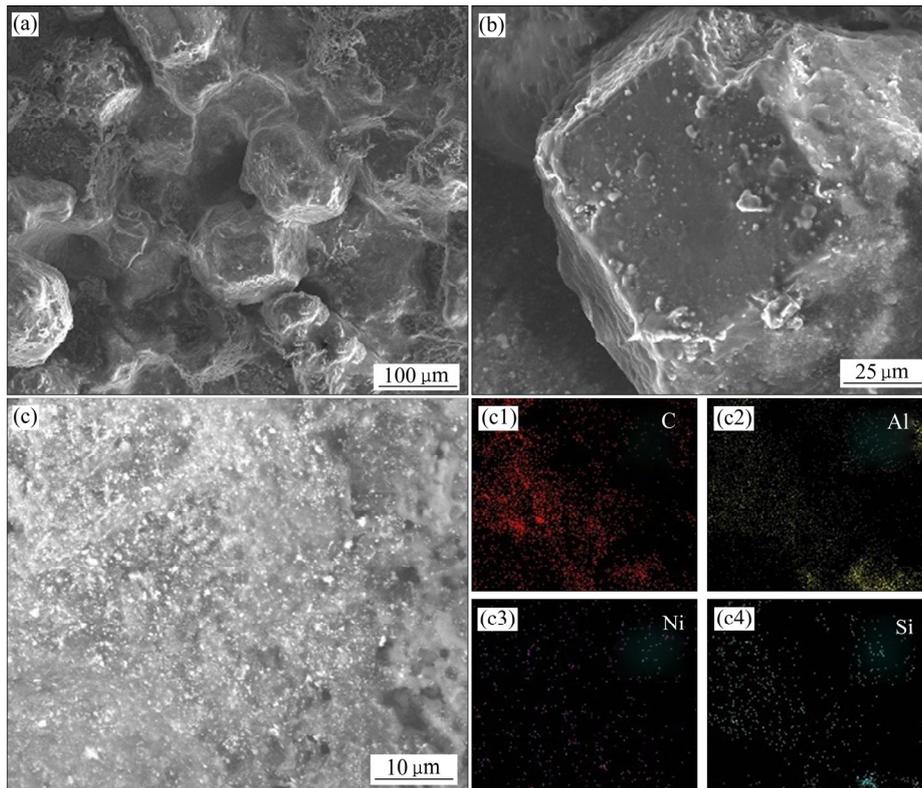


图4 Ni-金刚石/Al复合材料的SEM像和元素面扫描分布

Fig. 4 SEM images of Ni coated Diamond/Al composite and element mapping distribution: (a) SEM image; (b) Interface bonding of composite; (c) Element mapping distribution of coating surface; (c1) C; (c2) Al; (c3) Ni; (c4) Si

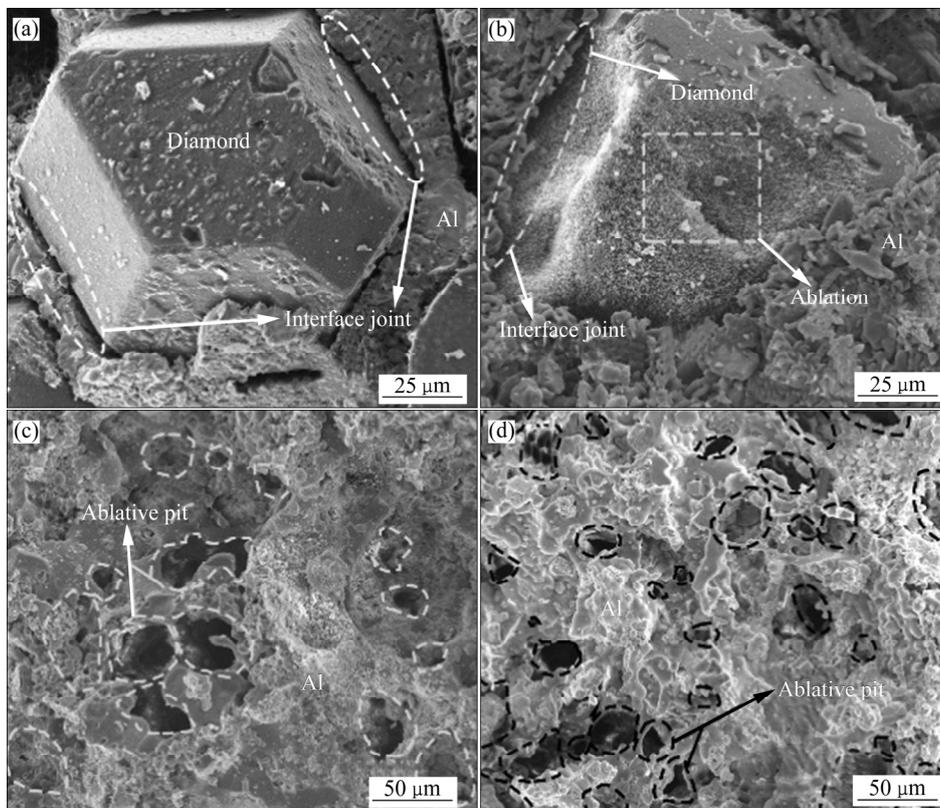


图5 不同Fe基非晶质量分数的复合材料断口SEM像

Fig. 5 SEM images of fracture surface of composites with different Fe based amorphous mass fractions: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

质量分数提升到 15% 后, 从图中看到, 金刚石颗粒消失, 部分区域出现烧蚀坑。当 Fe 基非晶粉质量分数提升到 20% 时(见图 5(d)), 从 SEM 像中发现烧蚀坑的数量增加, 金刚石烧损加剧。从改变 Fe 基非晶质量分数的对比实验中得知, 在不改变熔渗温度与熔渗时间的条件下, 提高 Fe 基非晶粉的质量分数, 在促进 Al 液熔渗的同时, 也会导致金刚石颗粒碳化。Fe 基非晶质量分数提高, 会提高 Al 液的流动性, 增大渗入复合材料中 Al 的体积分数, 但随着制备温度的升高, Fe 基非晶的晶化放热导致金刚石颗粒碳化反应越严重, 进而降低复合材料中金刚石的体积分数。在复合材料的制备过程中, 金刚石的体积分数高低对样品的导热性能起着关键的作用。复合材料断口形貌中, 掺杂 5%Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料界面结合更优异, 进而选用 5%Fe 基非晶粉进行 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热稳定性研究。

2.3.3 熔渗时间的影响

将 Fe 基非晶粉的质量分数控制为 5%, 进行不

同熔渗时间的对比实验。图 6 所示为不同熔渗时间的 Ni-金刚石/Al 复合材料断口形貌图。从断口形貌图中看出, 随着熔渗时间的延长, 增强体金刚石与基体 Al 之间的界面结合逐渐提高, 其中, 当熔渗时间达到 180 min 时, 复合材料界面结合更加致密, 金刚石颗粒与 Al 基体结合良好, 致密度较高。当熔渗时间达到 210 min 时, 金刚石颗粒表面出现轻微碳化。

3 复合材料的导热性能与 Fe 基非晶粉的相转变

3.1 Ni-金刚石/Al 复合材料导热性能

使用 LFA447 激光热导仪测试不掺杂 Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料热导率。图 7 所示分别为不掺杂 Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料的热扩散系数和导热系数。从图中可以看出, 复合材料的热扩散系数随着测试温度的不断升高, 整体呈缓慢下降的趋势。而复合材料的导热系数随着测试

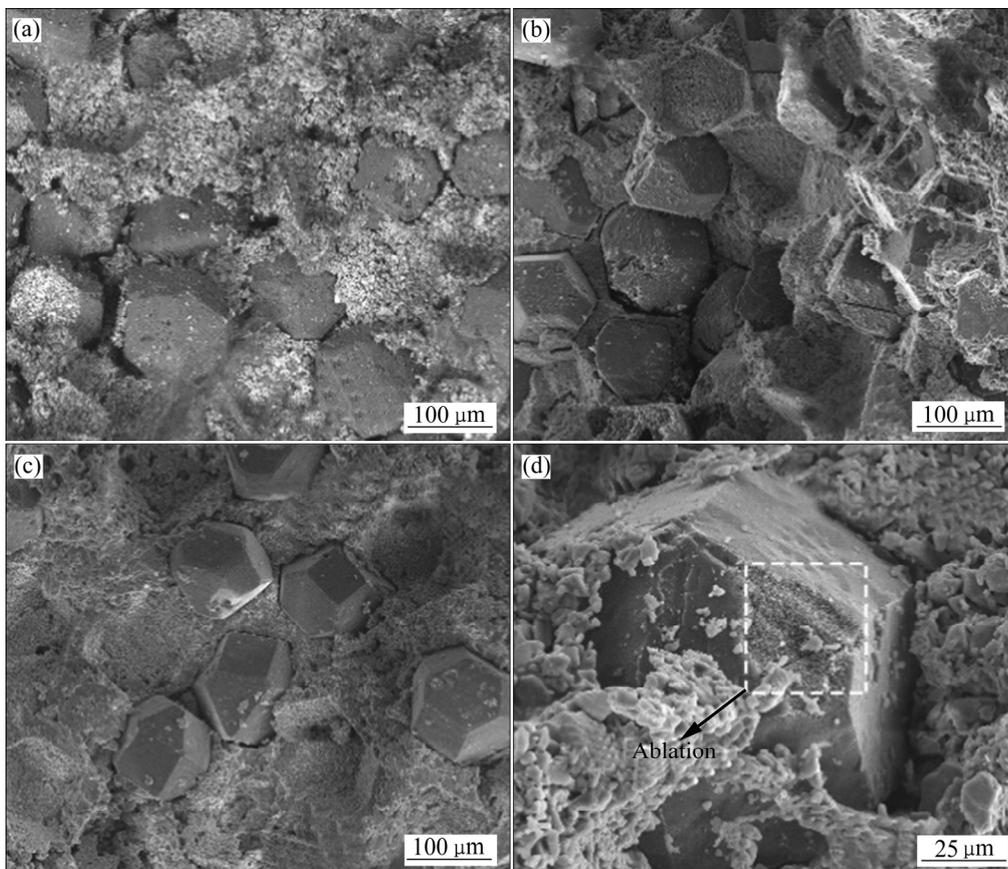


图 6 不同熔渗时间的复合材料断口 SEM 像

Fig. 6 SEM images of fracture surface of composite with different infiltration time: (a) 120 min; (b) 150 min; (c) 180 min; (d) 210 min

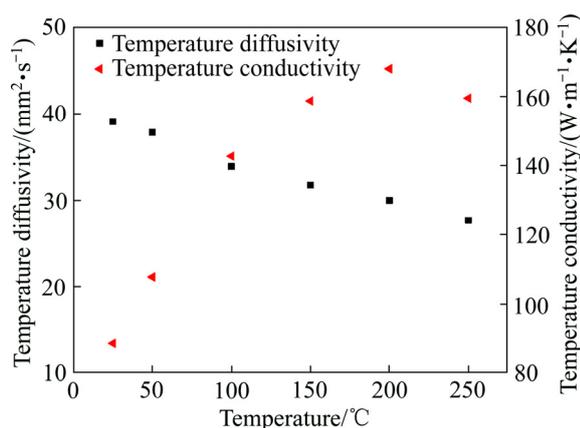


图7 不含Fe基非晶粉的复合材料的热扩散系数和导热系数

Fig. 7 Thermal diffusivity and thermal conductivity of Fe free amorphous composites

温度的不断升高,整体呈先升高,后降低的趋势,当测试温度达到200 °C时,热导率达到最高为167.891 W/(m·K)。随着测试温度的继续提升,导热系数开始下降。

金刚石/Al复合材料的导热性能主要受到金刚石体积分数、界面热阻、孔隙率和镀层等影响因素。金属Ni在室温下的导热系数为91 W/(m·K),Ni作为镀层金属,对金刚石/Al复合材料的导热系数影响较大。由熔渗温度和金刚石/Al复合材料致密度关系可知,控制金刚石体积分数不变,随着熔渗温度升高,复合材料材料致密度越高,孔隙率随之降低。一方面,金刚石/Al复合材料内部的孔隙迫使声子运动发生散射,极大地降低了复合材料热导率;另一方面,复合材料内部分散的孔隙导致金刚石颗粒与基体Al的界面结合变差,进而增加界面热阻。此外,孔隙自身热导率接近零,这也极大地降低了复合材料的热导率。从图中可以得出,在不掺杂Fe基非晶粉的情况下,Ni-金刚石/Al复合材料的导热系数起伏波动较大,性能不稳定。因此,深入探究Fe基非晶粉的加入对Ni-金刚石/Al复合材料的导热系数稳定性是否有促进作用成为了我们关注的问题。

3.2 Fe基非晶粉质量分数对导热性能的影响

图8(a)、(b)所示分别为180 min熔渗时间条件下,改变Fe基非晶粉质量分数的Ni-金刚石/Al复

合材料的热扩散系数和导热系数。从图中可以看出,掺杂4种不同质量分数的Fe基非晶粉的Ni-金刚石/Al复合材料的热扩散系数整体趋势都是随着测试温度的升高而逐渐降低,但当Fe基非晶粉的质量分数为10%时,热扩散系数和导热系数下降幅度较大。从前面的结果分析可以了解到,当Fe基非晶粉的质量分数从5%提升到10%时,在制备复合材料过程中,金刚石颗粒出现了大面积烧蚀,金刚石颗粒结构被破坏,导致复合材料整体性能出现大幅度下降的现象。随着Fe基非晶粉的质量分数不断提升,金刚石颗粒不断被烧蚀,最终形成烧蚀坑,在金刚石/Al复合材料内部形成孔隙,进一步降低金刚石/Al复合材料的导热性能。继续提高Fe基非晶粉的质量分数时,金刚石颗粒烧蚀过程加剧,孔隙率增加,极大地增大了界面热阻,降低金刚石/Al复合材料导热性能。通过这组对比实验分析得出,当Fe基非晶粉质量分数为5%时,复合材料的导热性能更佳。热扩散系数最高可达60.698 mm²/s,导热系数最高可达163.804 W/(m·K)。

与不含Fe基非晶粉的Ni-金刚石/Al复合材料进行对比发现,加入Fe基非晶粉的Ni-金刚石/Al复合材料的最高热导率略有降低,但导热性能更加均衡稳定,随着测试温度从室温升高到250 °C时,每组样品的热扩散系数和导热系数起伏波动较小。Fe基非晶粉提高了金刚石/Al复合材料的导热性能稳定性,但由于本实验过程所采用的Fe基非晶粉不具有超高导热性能,导致峰值导热性能略有下降。

3.3 熔渗时间对导热性能的影响

图8(c)、(d)所示分别为Fe基非晶粉质量分数为5%,不同熔渗时间的Ni-金刚石/Al复合材料的热扩散系数和导热系数。从图中可以看出,在Fe基非晶粉质量分数都为5%的条件下,改变熔渗时间的Ni-金刚石/Al复合材料的热扩散系数整体趋势都是随着测试温度的升高而逐渐降低。随着熔渗时间的增加,复合材料的热扩散系数持续增加。从扫描电镜观察到的断口微观形貌可知,在较短的熔渗时间条件下,Al液不能很好地在坯体内部流动,导致界面结合处结合不紧密,内部缺陷较多,界面热阻较大。当熔渗时间延长时,Al液有更充足的时间包覆金刚石颗粒,同时,在Fe基非晶粉发生相转

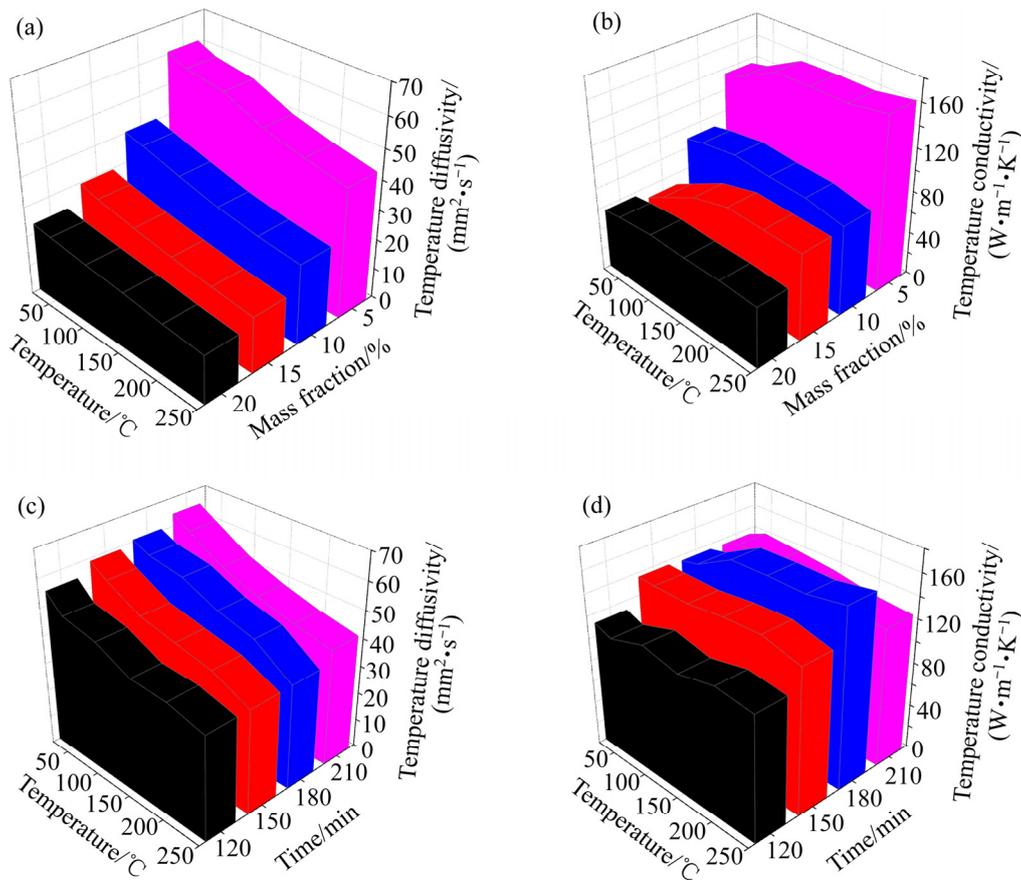


图 8 Fe 基非晶粉质量分数和熔渗时间对复合材料热扩散系数和导热系数的影响

Fig. 8 Effect of Fe based amorphous powder mass fractions((a), (b)) and infiltration time((c), (d)) on thermal diffusivity and thermal conductivity of composite materials: (a) Thermal diffusivity, 180 min; (b) Thermal conductivity, 180 min; (c) Thermal diffusivity, 5%Fe; (d) Thermal conductivity, 5%Fe

变的条件下, 造成局部高温, 对坯体内部的 Al 液进行更进一步加热, 提升坯体内部 Al 液流动性, 同时在重力作用和毛细作用下, Al 液能更好地与增强体金刚石结合, 进而逐步减少坯体内部缺陷, 提升复合材料热导率。当熔渗时间达到 180 min 时, 导热性能达到峰值, 热扩散系数最高可达 $60.698 \text{ mm}^2/\text{s}$, 导热系数最高可达 $163.804 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但是当熔渗时间达到 210 min 后, 由于在高温下保温时间过长, Fe 基非晶合金相转变时放出的热量也会同时作用给金刚石颗粒, 使金刚石颗粒的实际温度超过本身的碳化温度, 导致金刚石颗粒表面开始出现小面积的碳化, 因此, 当熔渗时间达到 210 min 后, 复合材料的导热系数反而下降。

由于 Fe 基非晶粉自身导热性能差, 加入 Fe 基非晶合金相当于引入更多界面热阻。但在与熔渗时

间为 180 min 且不含 Fe 基非晶的 Ni-金刚石/Al 复合材料进行对比发现, 两组对比实验的峰值导热系数近似, 这说明在复合材料的制备过程中, 充分利用了 Fe 基非晶粉的相转变放热特性, 很好地提升了液态 Al 的流动性, 促进了 Al 液与金刚石的结合, 提高了复合材料整体致密度。并且随着导热性能测试温度的提升, 加入 5%Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料导热性能更加稳定。在室温到 250 °C 区间内, 与不含 Fe 基非晶粉的 Ni-金刚石/Al 复合材料相比, 加入 5%Fe 基非晶的复合材料导热性能稳定性提高了 10.3%。Fe 基非晶粉的引入虽然在一定程度上降低了金刚石/Al 复合材料的峰值导热性能, 但极大增强了金刚石/Al 复合材料在变温过程中的导热稳定性, 扩大了金刚石/Al 复合材料适用的领域范围。

3.4 Fe基非晶粉的相转变过程

图9(a)、(b)所示为熔渗时间为210 min, 掺杂Fe基非晶粉的Ni-金刚石/Al复合材料的断口形貌。从图中可观察到Fe基非晶相转变后的晶体形貌。对比图2插图中Fe基非晶粉的原始形貌可知, Fe基非晶粉相转变后的形貌从球形转变为“金字塔”形貌和“三棱柱”形貌。对“金字塔”形貌的晶体进行EDS分析(见图9(c))。原始加入的Fe基非晶粉成分为 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$, 但在“金字塔”形貌晶体中, 没有检测到Mo、B和Y三种元素。图9(d)所示为熔渗时间为210 min, 掺杂Fe基非晶Ni-金刚石/Al复合材料的断口形貌。从图中可观察到Fe基非晶的相转变过程。在本实验中, Fe基非晶粉中Mo、B和Y三种元素熔点较高, 在Fe基非晶发生相转变过程时, 残留在Fe基非晶内部, 同时伴随着Fe基非晶相转变时放出大量热量, 在复合材料内部产生局部高温, 导致形核率增加, 初级晶体相中开始出现不含Mo、B和Y三种元素

但富含O和Si元素的“金字塔”和“三棱柱”多组元晶体形貌。

综合图10(a)、(b)和(d), 对Fe基非晶粉的相转变过程分析如下: 1) 相转变的初始阶段为一维生长机制, Fe基非晶粉表面发生相转变, 按照组分元素熔点的高低, 逐渐晶化; 2) 随着高温下保温时间的增加, 晶体的生长机制变为一维、二维和三维的混合长大机制; 3) Fe基非晶粉在相转变过程中, 持续放出热量, 形核率增加, 初级晶体相中开始出现多组元晶体的形核和长大。

固体材料中的热传导主要由电子和声子来实现, 在Al基体中有大量的自由电子, 能迅速地实现热量的传递。在多组元晶体中, 电子被束缚在原子中, 热传导依靠组成晶格的原子的振动来实现, 也称为声子。初始Fe基非晶粉质量分数的增加或制备时间的延长, 都会增加多组元晶体的形核概率。在热传导过程中, 声子间的碰撞使声子的平均自由程减小, 复合材料内部的多组元晶体含量越

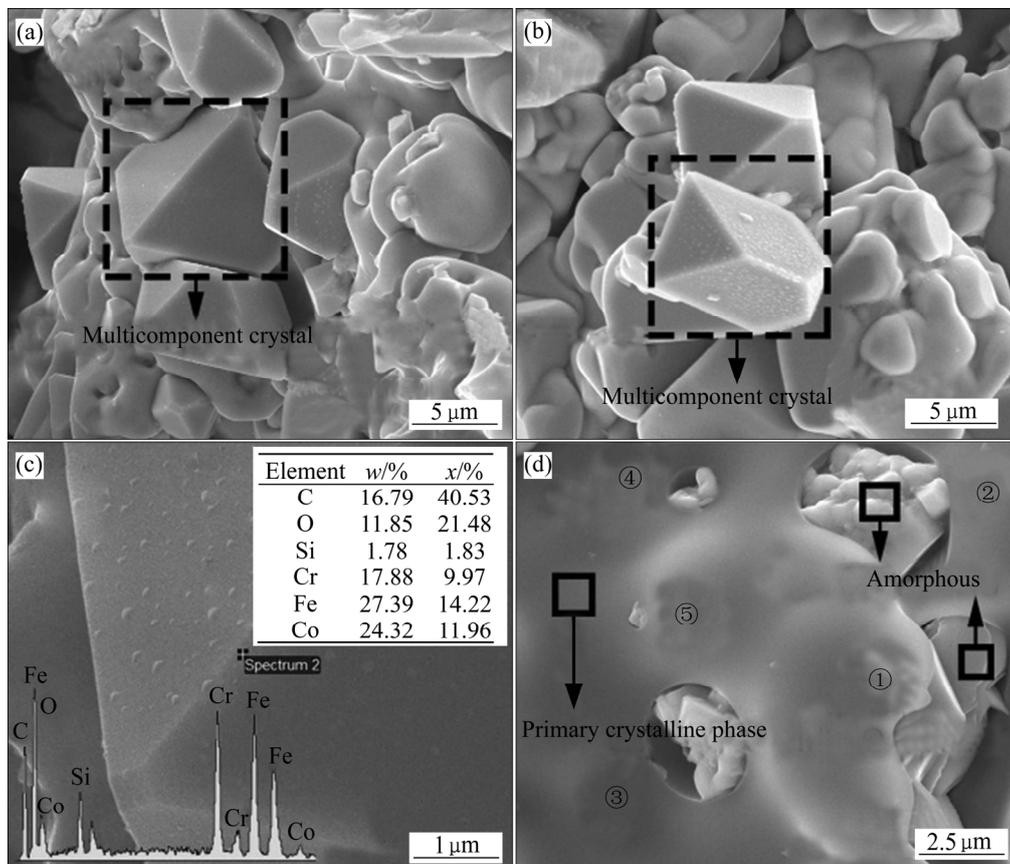


图9 掺杂Fe基非晶粉的复合材料的断口形貌

Fig. 9 Cross-section morphologies of Ni-Diamond/Al composite: (a) Pyramid crystal morphology; (b) Triangular prism crystal morphology; (c) EDS analysis; (d) Primary crystalline phase formation process

多, 声子间碰撞几率就越大, 相应的平均自由程就会越小, 进而增大界面热阻。随着界面热阻的增加, 金刚石/Al 复合材料的热导率降低了。

4 结论

1) 掺杂 Fe 基非晶粉提高了 Ni-金刚石/Al 复合材料的导热稳定性。掺杂 Fe 基非晶粉质量分数为 5% 的金刚石/Al 复合材料导热系数在测试温度范围内趋于平稳, 增强了金刚石/Al 复合材料在变温环境下的导热稳定性, 导热系数最高可达 163.804 W/(m·K); 与不掺杂的复合材料相比, 在室温到 250 °C 区间内, 其导热性能稳定性提高 10.3%。

2) 随着制备时间的延长, 金刚石颗粒 Al 基体的界面结合逐渐提升。当时间达到 210min 时, 金刚石颗粒表面开始出现碳化, 导热系数降低。逐步提高加入 Fe 基非晶粉的质量分数, 造成金刚石/Al 复合材料内局部温度逐渐升高, 提升了金刚石颗粒的碳化速率, 进而导致金刚石/Al 复合材料导热系数出现大幅度下降。

3) Fe 基非晶合金粉在相转变过程中, 出现了“金字塔”和“三棱柱”多组元晶体, 在热传导过程中提高了界面热阻, 在一定程度上降低了金刚石/Al 复合材料的导热系数。

REFERENCES

- [1] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, 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.
- [2] ABYZOV A M, KIDALOV S V, SHAKHOV F M. High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 48: 72–80.
- [3] TAN Zhan-qiu, LI Zhi-qiang, FAN Gen-lian, et al. Diamond/aluminum composites processed by vacuum hot pressing: Microstructure characteristics and thermal properties[J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, 31: 1–5.
- [4] 曾 婧, 彭超群, 王日初, 等. 电子封装用金属基复合材料的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(12): 3255–3270.
ZENG Jing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Research and development of metal matrix composites for electronic packaging[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(12): 3255–3270.
- [5] SHEN Xiao-yu, HE Xin-bo, REN Shu-bin, et al. Effect of molybdenum as interfacial element on the thermal conductivity of diamond/Cu composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 529: 134–139.
- [6] DONG Ying-hu, HE Xin-bo, DIN R, et al. Fabrication and thermal conductivity of near-net-shaped diamond/copper composites by pressureless infiltration[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46: 3862–3867.
- [7] MONJE I E, LOUIS E, MOLINA J M. 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.
- [8] SOLTANI S, KHOSROSHAHI R, MOUSAVIAN R, et al. Stir casting process for manufacture of Al-SiC composites[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(7): 581–590.
- [9] EUSTATHOPOULOS N, JOUD J C, DESRE P, et al. The wetting of carbon by aluminium and aluminium alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9(8): 1233–1242.
- [10] FENG Ai-ling, WU Guang-lei, PAN Chen, et al. The behavior of acid treating carbon fiber and the mechanical properties and thermal conductivity of phenolic resin matrix composites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(6): 3786–3791.
- [11] FENG Ai-ling, WU Guang-lei, WANG Yi-qun, et al. Synthesis, preparation and mechanical property of wood fiber-reinforced poly(vinyl chloride) composites[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17(6): 3859–3863.
- [12] SHI J, CHE R C, LIANG C Y, et al. Microstructure of diamond/aluminum composites fabricated by pressureless metal infiltration[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(6): 1346–1349.
- [13] BEFFORT O, KHALID F A, WEBER L, et al. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites[J]. *Diamond and Related Materials*, 2006, 15(9): 1250–1260.

- [14] WU Jian-hua, ZHANG Hai-long, ZHANG Yang, et al. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al-Cu/diamond composites[J]. *Materials and Design*, 2012, 39: 87–92.
- [15] CANDAN E. Effect of alloying additions on the porosity of SiC_p preforms infiltrated by aluminium[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(9/10): 1204–1208.
- [16] LI Jian-wei, ZHANG Hai-long, WANG Lu-hua, et al. Optimized thermal properties in diamond particles reinforced copper-titanium matrix composites produced by gas pressure infiltration[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 91: 189–194.
- [17] BAI Guang-zhu, LI Ning, WANG Xi-tao, et al. High thermal conductivity of Cu-B/diamond composites prepared by gas pressure infiltration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1648–1653.
- [18] ZHANG Hai-long, WU Jian-hua, ZHANG Yang, et al. Effect of metal matrix alloying on mechanical strength of diamond particle-reinforced aluminum composites[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(6): 2556–2562.
- [19] LIANG Xue-bing, JIA Cheng-chang, CHU Ke, et al. 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.
- [20] TAN Zhan-qiu, LI Zhi-qiang, XIONG Ding-bang, et al. A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites[J]. *Materials and Design*, 2014, 55: 257–262.
- [21] 马如龙, 彭超群, 王日初, 等. 电子封装用 diamond/Al 复合材料研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(3): 689–699.
- [22] MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Research progress of diamond/aluminum composites for electronic packaging[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(3): 689–699.
- [23] SURYANARAYANA C, INOUE A. Iron-based bulk metallic glasses[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(3): 131–166.
- [24] HOFMANN D C. Bulk metallic glasses and their composites: A brief history of diverging fields[J]. *Journal of Materials*. 2013, 2013: 1–8.
- [25] INOUE A, SHEN B L, CHANG C T. Fe-and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(8/9): 936–944.
- [26] BUTVIN P, JANOSEK M, RIPKA P, et al. Field annealed closed-path fluxgate sensors made of metallic glass ribbons[J]. *Sensors and Actuators A (Physical)*, 2012, 184: 72–77.
- [27] PAULY S, DAS J, MATTERN N, et al. Phase formation and thermal stability in Cu-Zr-Ti(Al) metallic glasses[J]. *Intermetallics*, 2009, 17(6): 453–462.
- [28] SONG K K, GARGARELLA P, PAULY S, et al. Correlation between glass forming ability, thermal stability and crystallization kinetics of Cu-Zr-Ag metallic glasses[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(6): 1–12

Control of thermal conductivity of Ni-Diamond/Al composite by doping Fe-based amorphous alloy

FANG Jun-xiao¹, CHEN Qing-jun¹, GAO Ji-wen², CUI Xia¹, PENG Xin-yuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China;

2. School of Civil Architecture, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The surface of diamond was modified by electroless plating Ni on the surface of diamond particles. X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the phase of Fe-based amorphous alloy. The characteristic temperature point of Fe-based amorphous powder was measured by DSC. Scanning electron microscoper (SEM) was used to observe the interface bonding and the micro morphology of the interface products. The material elements were analyzed by EDS. The thermal diffusivity of the composite was measured by laser thermal conductivity analyzer (LFA 447). The results show that, the in-situ self-exothermic heat during the crystal transformation of Fe based amorphous alloy is fully utilized to improve the fluidity of Al liquid and enhance the interface bonding of diamond/Al composite. After crystallization, the nucleation and growth of multi-component crystals of Fe based amorphous alloy increase the interfacial thermal resistance of the composite and reduce the thermal conductivity of diamond/Al composite. The introduction of Fe-based amorphous alloy improves the thermal stability of diamond/Al composite, which increases by 10.3% in the test temperature range. Too much Fe-based amorphous alloy or too long preparation time will lead to carbonization of diamond particles.

Key words: Fe based amorphous alloy; metallic matrix composite; microstructure; thermal conductivity

Foundation item: Projects(51741105, 51761029, 51864035) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(DA201801180) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China

Received date: 2020-01-13; **Accepted date:** 2020-05-10

Corresponding author: CHEN Qing-jun; Tel: +86-791-83953322; E-mail: qjchen@nchu.edu.cn

(编辑 龙怀中)