

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39647

引文格式: 方俊晓, 陈庆军, 高雯雯等. 掺杂 Fe 基非晶合金调控 Ni-Diamond/Al 复合材料导热性能研究[J]. 中国有色金属学报, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39647

FANG Jun-xiao, CHEN Qing-jun, GAO Ji-wen. Study on the control of thermal conductivity of Ni-Diamond/Al Composite by doping Fe-based amorphous alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-39647



掺杂 Fe 基非晶合金调控 Ni-Diamond/Al 复合材料导热性能研究

方俊晓¹, 陈庆军^{*1}, 高雯雯², 崔霞¹, 彭新元¹

(1. 南昌航空大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063; 江西 南昌 330063)

(2. 南昌航空大学 土木建筑学院, 江西 南昌 330063; 江西 南昌 330063)

摘要

Diamond/Al 复合材料在变温环境下的导热稳定性一直是研究者们研究热点。本文通过对 Diamond 表面化学镀 Ni 为 Diamond 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 液流动性, 增强 Diamond/Al 复合材料的界面结合。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 Diamond/Al 复合材料的峰值导热性能。Fe 基非晶的引入提高了 Diamond/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 Diamond 颗粒发生碳化。

关键词: 显微结构; 金属基复合材料; Fe 基非晶合金; 热导率

中图分类号: TB333 **文献标识码:** A

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

FANG Jun-xiao¹, CHEN Qing-jun^{*1}, 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 thermal stability of Diamond / Al Composite under variable temperature environment has always been a research hotspot of researchers. In this paper, the surface of Diamond is 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 microscope (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

基金项目: 国家自然科学基金 (51741105, 51761029, 51864035)、江西省自然科学基金 (DA201801180)。

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

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 increased the interfacial thermal resistance of the composite and reduced the thermal conductivity of Diamond/Al composite. The introduction of Fe based amorphous improves the thermal stability of Diamond/Al composite. The thermal stability of Diamond / Al composite 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: microstructure; metallic matrix composites; Fe based amorphous alloy; thermal conductivity

Diamond/Al 复合材料由于其优良的导热性能,如低的热膨胀系数和高的热导率,引起了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、融渗等不同工艺制备复合材料,其中融渗是制备高体积分数 Diamond/Al 复合材料的最有效工艺手段^[5-7]。Diamond 在低温下很难被熔融的 Al 液浸湿,在高温下, Diamond 与 Al 基体界面处会形成热力学不稳定相 Al_4C_3 ^[8],它往往会在潮湿的空气中发生水解反应^[9],而 Al_4C_3 的导热系数较低,因此它也成为了界面热阻^[10-11]。因此,在提高 Al 与 Diamond 润湿性的同时,还必须采取一些措施抑制的 Al_4C_3 的形成。添加合金元素来提高增强体 Diamond 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 Diamond 表面金属化手段,加入 Ni、Ti 和 Cu 等元素引入界面层^[18-21],改善 Diamond/Al 复合材料的界面结合。与基体合金化相比, Diamond 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 Diamond 表面盐浴镀金属镀层相比,化学镀可以实现低温下实现在 Diamond 颗粒表面镀覆金属镀层,避免了高温下 Diamond 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,不能在 Diamond 表面形成一层完整致密的 Ni 镀层,还能避免镀层金属与 Diamond 出现选择性界面结合,进而增大 Diamond 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、化学和机械性能,是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-Diamond/Al 基复合材料的基础上引入 $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ 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,提高 Al 液的流动性,促进 Al 液加速融渗,提高 Diamond/Al 复合材料在变温环境下导热稳定性,充分利用了 Fe 基非晶合金的特性,使 Diamond/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-Diamond/Al 复合材料和掺杂 Fe 基非晶 Ni-Diamond/Al 复合材料,分析了改变 Fe 基非晶粉含量和融渗时间的复合材料微观结构变化,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。通过含量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 Diamond/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 Diamond/Al 复合材料制备过程中的晶化过程,以及晶化后对 Diamond/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-Diamond/Al 复合材料的制备

本实验采用化学镀的方法对 Diamond 颗粒进行表面金属化处理,采用 $SnCl_2$ 敏化液对 Diamond 颗粒进行敏化处理,采用 $PdCl_2$ 活化液对 Diamond 颗粒进行表面活化处理。化学镀 Ni 时,将 Diamond 颗粒放入镀液中,放入集热式磁力搅拌器 (DF-II) 中在 $90^{\circ}C$ 保温搅拌 20min 后取出 Ni 镀层 Diamond 颗粒。采用无压金属渗透法制备掺杂 Fe 基非晶粉 Ni-Diamond/Al 复合材料,原料为人造 Diamond 粉, $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ 非晶合金粉末、

工业级 Si 粉（纯度 99%），均为 200 目。聚乙烯醇水溶液(PVA)，高纯 Al。将 Diamond 颗粒、Fe 基非晶粉和 Si 粉按照一定比例混合，其中 Fe 基非晶粉含量分别为 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 5MPa，制备出直径为 12.7mm,厚度为 2mm 的坯体。将坯体放入干燥箱中 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℃融渗处理，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，所有对比试验的融渗温度均为 1100℃。其中在进行导热系数对比实验中，Fe 基非晶粉的含量为 5%，融渗时间分别为 120min、150min、180min 和 210min。冷却后制备出掺杂 Fe 基非晶 Ni-Diamond/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，其范围 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，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. Diamond/Al 复合材料的制备

2.1. Diamond 表面化学镀 Ni

化学镀 Ni 是一个复杂的工艺过程，图 1 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 离子被还原成金属 Ni，沉积在 Diamond 颗粒表面。由于 Ni 本身的催化特性，当 Diamond 表面沉积一层 Ni 后，在 Diamond 颗粒表面会持续进行这种氧化还原反应，最终在 Diamond 表面形成一层致密的金属 Ni 镀层。

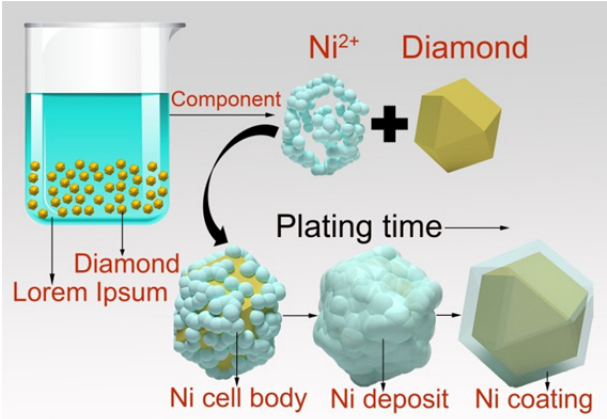


图 1 化学镀 Ni 的反应进程模型

Fig.1 Reaction process model of electroless Ni plating

Diamond 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。Diamond 颗粒化学性质呈惰性，无法获得催化活性，因此对 Diamond 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 Diamond 颗粒，所以敏化时间一般控制在 20-30s。如图 1 所示，镀液中的 Ni^{2+} 在 Diamond 颗粒表面形成镀层主要包含以下几个过程：（一）Diamond 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 Diamond 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 Diamond 颗粒表面形成 Ni 晶核；（二）Diamond 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；（三）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，相邻的胞体会彼此相连形成一个整体，覆盖 Diamond 颗粒表面一部分区域，在 Ni 得到自催化特性下，覆盖的区域面积不断扩大，形成 Ni 沉积层；(四) 随着催化反应的持续进行，Diamond 颗粒表面 Ni 沉积层不断加厚，最终在 Diamond 表面形成完整致密的 Ni 镀层。

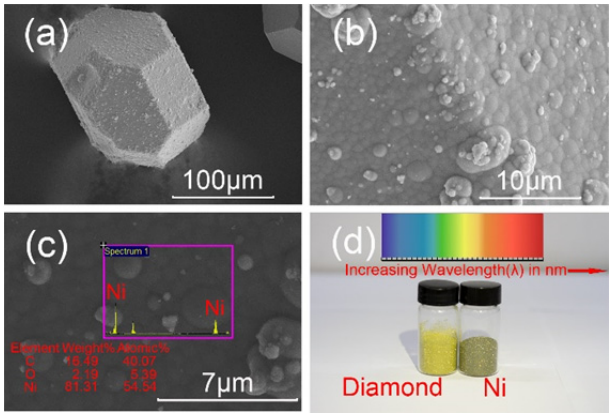


图 2 (a) Ni 镀层 Diamond 颗粒 100μmSEM 形貌；(b) Ni 镀层 Diamond 颗粒 10μmSEM 形貌；
(c) EDS 分析；(d) Ni 镀层 Diamond 颗粒光学照片

Fig.2 (a) SEM morphology of diamond particles plated with Ni at 50μm; (b) SEM morphology of diamond particles plated with Ni at 20μm; (c) EDS analysis; (d) Optical photos of diamond particles plated with Ni

图 2 (a)、(b) 为 Diamond 表面化学镀镍的 SEM 形貌，可以看到 Diamond 表面镀覆了完整致密的胞状 Ni 镀层。可以看到放大后发现当 Ni 层横向铺满后，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 镀层得到 Diamond 颗粒表面进行 EDS 分析 (图 2c)，Ni、C 和 O 的原子百分比分别为 54.54%、40.07%和 5.39%。图 2(d) 为 Ni 镀层 Diamond 颗粒与 Diamond 颗粒室温下的光学对比照片。在 Diamond 颗粒表面化学镀 Ni 不会发生选择性界面结合，Diamond 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，厚度一致，Diamond 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，放出能量。本实验在 Ni-Diamond/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，提高进入 Diamond 坯体内部 Al 液的温度，提升 Al 液的流动性，增强融渗效率。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 图谱测试，测试结果如图 3 所示。从图中看出，实验选用的 Fe 基非晶合金粉 XRD 图上没有出现尖锐的晶化峰，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。

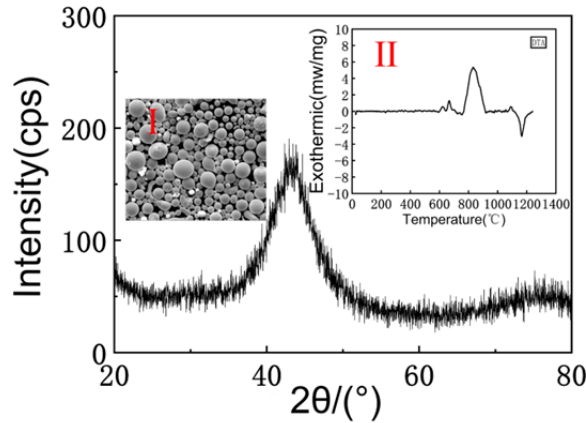


图 3 Fe 基非晶 XRD 图谱；插图I: Fe 基非晶 SEM 形貌；
插图II: Fe 基非晶 DSC 曲线

Fig.3 XRD pattern of Fe based amorphous; illustration I: SEM morphology of Fe based amorphous;
illustration II: DSC curve of Fe based amorphous

Fe 基非晶粉在相转变过程中，形核长大过程中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应该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（图 3 插图 I），可以观察到初始 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°C/min 的差热曲线（图 3 插图 II），在图中可以看出，共出现三个明显的相转变放热峰，在 850°C 附近时，Fe 基非晶的非晶结构产生变化，释放能量，形成晶态结构。本实验探究在采用无压金属渗透法进行 Diamond/Al 复合材料的制备过程中，利用 Fe 基非晶合金相转变的能量促进 Al 液在 Diamond 坯体内部扩散的促进作用，及探究 Fe 基非晶在 Diamond/Al 复合材料制备过程中的相转变过程。

2.3. 微观结构

2.3.1. Ni-Diamond/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-Diamond/Al 复合材料的导热性能影响，制备一组融渗时间 180min，不含 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料进行对比观察。图 4(a) 为 Diamond 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，Diamond 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 Diamond 颗粒进行放大观察（图 4b），可以清楚的观察到增强体 Diamond 与基体 Al 的界面结合非常致密。

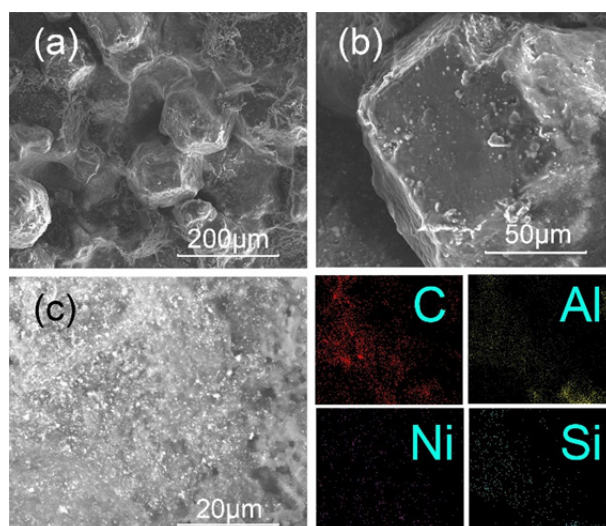


图 4 (a) Ni-Diamond/Al 复合材料 200μmSEM 形貌；(b) 复合材料界面结合 50μmSEM 形貌；
(c) 镀层表面元素映射；

Fig.4 (a) Ni coated Diamond / Al composite with 200 μ m SEM morphology;(b) Interface bonding of composite with 50 μ m SEM morphology;(c) Element mapping of coating surface

对图 4 (c) 进行能谱分析发现，镀层 Ni 的元素映射均匀的覆盖在 Diamond 颗粒表面，Si 元素均匀的分散在 Al 基体中，形成 Al 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 Diamond 颗粒，结合状况良好。

2.3.2. Fe 基非晶合金粉含量的影响

图 5 (a) 为融渗时间 180min，掺杂含量为 5% 的 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料断口形貌。从图中观察到，Diamond 与基体 Al 界面结合处出现细小缝隙，Diamond 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 Diamond 颗粒束缚力较强。当 Fe 基非晶粉的含量提升为 10% 后 (图 5b)，Diamond 颗粒与基体 Al 的界面结合处缝隙扩大，Diamond 颗粒出现严重碳化。在复合材料的制备过程中，由于 Fe 基非晶粉含量的增加，局部温度过高，大幅度超过 Diamond 颗粒的碳化温度，破坏了 Diamond 颗粒的结构，Diamond 颗粒表面出现碳化。

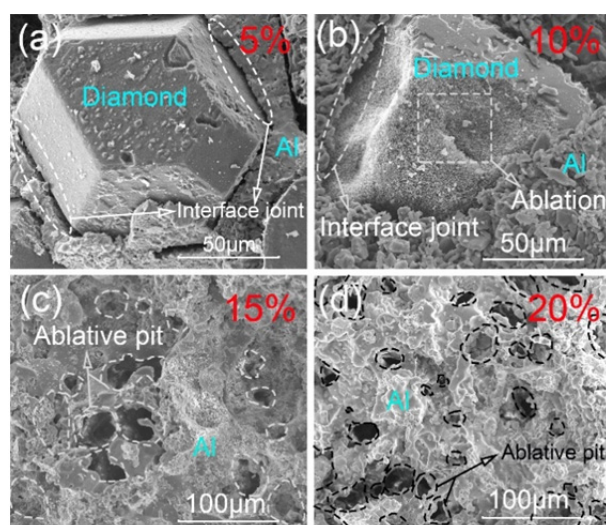


图 5 不同 Fe 基非晶含量的复合材料断口 SEM 形貌：(a) 5%；(b) 10%；(c) 15%；(d) 20%

Fig.5 SEM morphology of fracture surface of composites with different Fe based amorphous content:

(a) 5%；(b) 10%；(c) 15%；(d) 20%

图 5 (c) 为掺杂含量为 15% 的 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料断口形貌。当 Fe 基非晶粉的含量继续提升到 15% 后, 从图中看到, Diamond 颗粒全部消失, 部分区域出现烧蚀坑。当 Fe 基非晶粉含量提升到 20% 时 (图 5d), 从 SEM 图中发现烧蚀坑的数量增加。从改变 Fe 基非晶含量的对比实验中分析出, 在不改变融渗温度与融渗时间的条件下, 提高 Fe 基非晶粉的百分含量, 会促使 Diamond 颗粒碳化, Fe 基非晶含量越高, Diamond 颗粒碳化反应越严重, 复合材料断口形貌中, 掺杂 5% Fe 基非晶的 Diamond/Al 复合材料界面结合更优异。

2.3.3. 融渗时间的影响

通过 Fe 基非晶粉含量对比试验, 确定当 Fe 基非晶的含量为 5% 时, 界面结合最佳。将 Fe 基非晶粉的含量控制为 5%, 进行不同融渗时间的对比实验。图 6 为不同融渗时间的 Diamond/Al 复合材料断口形貌图。从断口形貌图中看出, 随着融渗时间的延长, 增强体 Diamond 与基体 Al 之间的界面结合逐渐提高, 其中, 当融渗时间达到 180min 时, 复合材料界面结合更加致密, Diamond 颗粒与 Al 基体结合良好, 致密度较高。

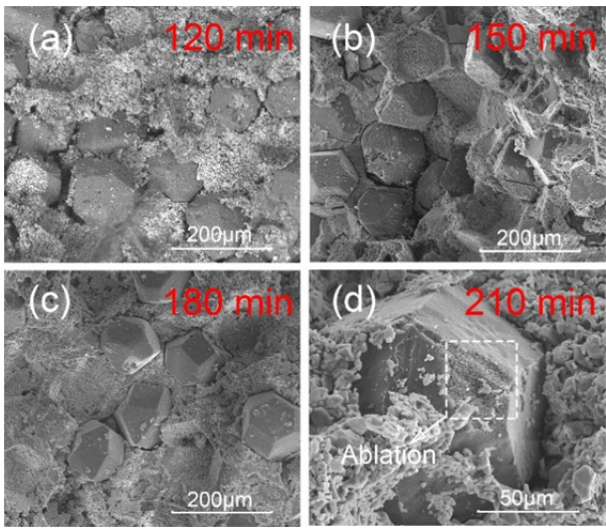


图 6 不同融渗时间的复合材料断口 SEM 形貌: (a) 120min; (b)150min; (c)180min; (d)210min

Fig.6 SEM morphology of the fracture surface of the composite with different infiltration time:

(a) 120min; (b)150min; (c)180min; (d)210min

融渗时间达到 210min 时, Diamond 颗粒表面出现轻微碳化。由此我们发现, 在添加 Fe 基非晶粉含量为 5%, 改变融渗时间的对比实验中, 从断口形貌观察对比分析得出, 当融渗时间为 180min 时, 制备的复合材料界面结合最好, 致密度高。当融渗时间过长, 达到 210min 后, Diamond 颗粒在长时间的高温下也出现了轻微的碳化现象。

3. 复合材料的导热性能及 Fe 基非晶粉的相转变

3.1. Ni-Diamond/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-Diamond/Al 复合材料热导率。图 7 分别为不掺杂 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/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℃ 时, 热导率达到最高为 $167.891 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。随着测试温度的继续提升, 导热系数开始下降。

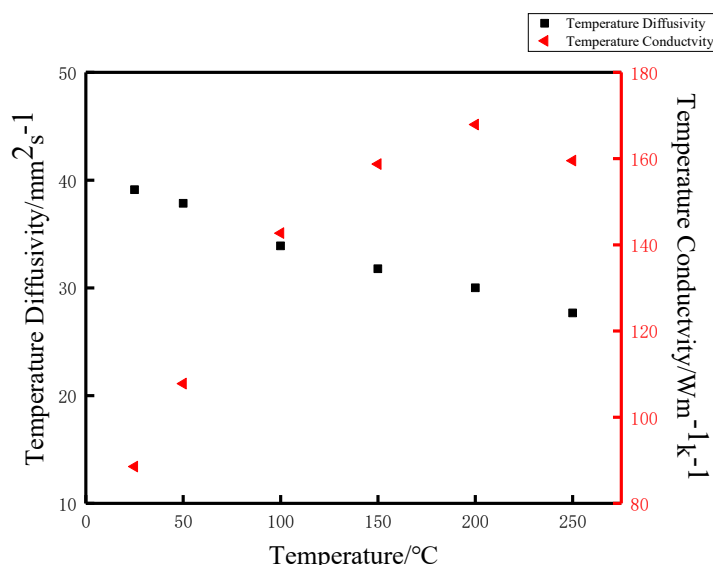


图 7 不含 Fe 基非晶粉的复合材料的热扩散系数和导热系数

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

Diamond/Al 复合材料的主要受到 Diamond 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 $91 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, Ni 作为镀层金属, 对 Diamond/Al 复合材料的导热系数影响较大。由融渗温度和 Diamond/Al 复合材料致密度关系可知, 控制 Diamond 体积分数不变, 随着融渗温度升高, 复合材料材料致密度越高, 随之降低孔隙率。一方面, Diamond/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 Diamond 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。从图中我们分析出, 在不掺杂 Fe 基非晶粉的情况下, Ni-Diamond/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-Diamond/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 基非晶粉含量对导热性能的影响

图 8(a)、(c) 分别为 180min 融渗时间条件下, 改变 Fe 基非晶粉百分含量的 Ni-Diamond/Al 复合材料的热扩散系数和导热系数。从图中可以看出, 掺杂四种不同百分含量的 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料的热扩散系数整体趋势都是随着测试温度的过高而逐渐降低, 但当 Fe 基非晶粉的含量为 10% 时, 热扩散系数和导热系数下降幅度较大。从前面的结果分析我们了解到, 当 Fe 基非晶粉的含量从 5% 增长到 10% 时, 在制备复合材料过程中, Diamond 颗粒出现了大面积烧蚀, Diamond 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 基非晶粉的百分含量不断提升, Diamond 颗粒不断被烧蚀, 最终形成烧蚀坑, 在 Diamond/Al 复合材料内部形成孔隙, 进而更加降低 Diamond/Al 复合材料的导热性能。继续提高 Fe 基非晶粉的百分含量, 造成复合材料内部的 Diamond 颗粒烧蚀过程加剧, 复合材料内部孔隙率增加, 极大的增大了界面热阻, 降低 Diamond/Al 复合材料导热性能。通过这组对比实验分析得出, 当 Fe 基非晶粉含量为 5% 时, 复合材料的导热性能最佳。热扩散系数最高可达 $60.698 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$, 导热系数最高可达 $163.804 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

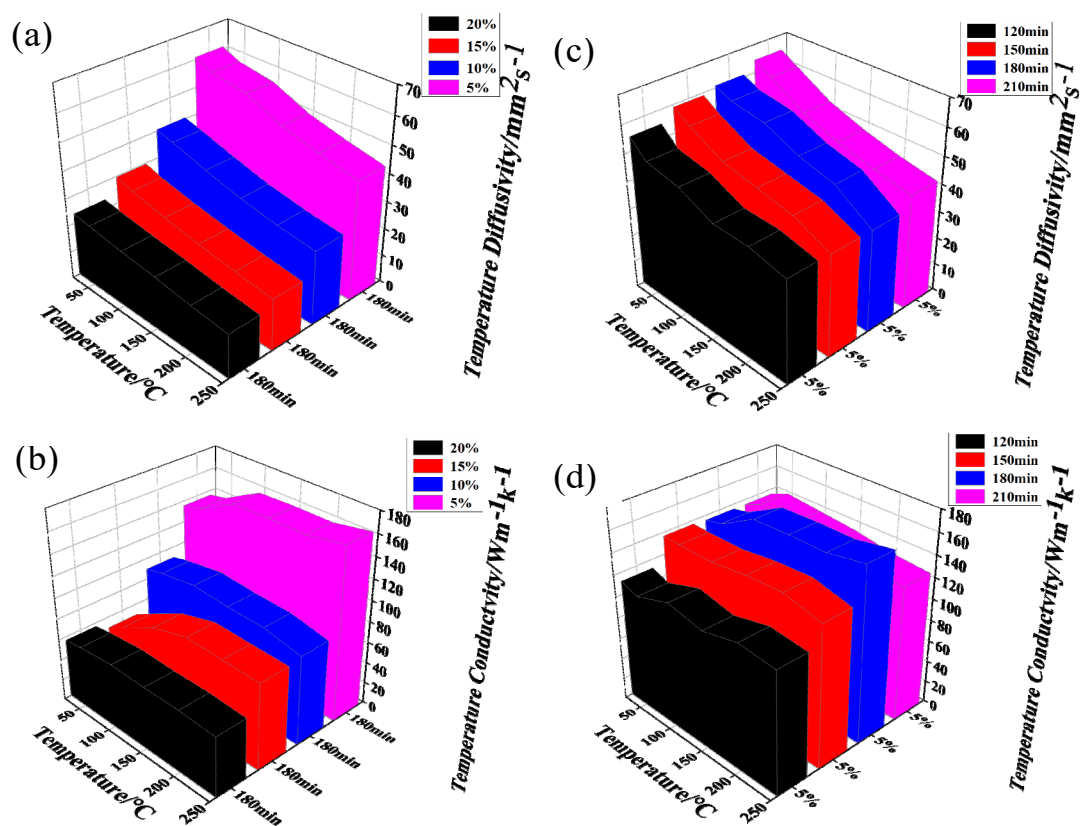


图 8 不同 Fe 基非晶粉含量的复合材料：(a) 热扩散系数；(b) 导热系数
不同融渗时间的复合材料：(c) 热扩散系数；(d) 导热系数

Fig.8 Composite materials with different Fe based amorphous powder content:

(a) thermal diffusivity; (c) thermal conductivity

Composite materials with different infiltration time: (b) thermal diffusivity; (d) thermal conductivity

同不含 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料进行对比发现，加入 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料的最高热导率略有降低，但复合材料中含 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/Al 复合材料导热性能更加均衡稳定，随着测试温度从室温升高到 250℃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 Diamond/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. 融渗时间对导热性能的影响

图 8(b)、(d)分别为 Fe 基非晶粉含量都为 5%的条件下，改变融渗时间的 Ni-Diamond/Al 复合材料的热扩散系数和导热系数。从图中可以看出，Fe 基非晶粉含量都为 5%的条件下，改变融渗时间的 Ni-Diamond/Al 复合材料的热扩散系数整体趋势都是随着测试温度的过高而逐渐降低。随着融渗时间的增加，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我们分析出，在较短的融渗时间条件下，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。当融渗时间增加时，Al 液有更充足的时间包覆 Diamond 颗粒，同时，在 Fe 基非晶粉发生相转变的条件下，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 液能更好的与增强体 Diamond 结合，进而逐步减少坯体内部缺陷，提升复合材料热导率。当融渗时间达到 180min 时，导热性能达到峰值，热扩散系数最高可达 60.698

mm^2s^{-1} , 导热系数最高可达 $163.804 \text{ W m}^{-1}\text{k}^{-1}$ 。但是当融渗时间达到 210min 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 Diamond 颗粒, 使 Diamond 颗粒的实际温度超过本身的碳化温度, 开始在 Diamond 颗粒表面出现小面积的碳化, 因此, 当融渗时间达到 210min 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。但在和融渗时间为 180min, 不含 Fe 基非晶的 Ni-Diamond/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, 充分的利用了 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 Diamond 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-Diamond/Al 复合材料导热性能更加稳定。结合两组对比实验分析, 在室温到 250°C 区间内, 与不含 Fe 基非晶粉的 Ni-Diamond/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 10.3%。Fe 基非晶合金在 Ni-Diamond/Al 复合材料的制备过程中起着积极作用, 不仅加入 Fe 基非晶合金后, 能使复合材料的导热性能在变温状态下更加稳定, 而且在添加 5%Fe 基非晶粉含量, 融渗时间为 180min 时, Fe 基非晶合金可以起到促进 Al 液在 Diamond 坯体内部的流动, 提升 Ni-Diamond/Al 复合材料界面结合的作用。Fe 基非晶粉的引入虽然在一定程度上降低了 Diamond/Al 复合材料的峰值导热性能, 但极大增强了 Diamond/Al 复合材料在变温过程中的导热稳定性, 扩大了 Diamond/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) 为融渗时间为 210min, 掺杂 Fe 基非晶粉 Ni-Diamond/Al 复合材料断口观察到的 Fe 基非晶相转变后的晶体形貌, 对比图 2 插图中的 Fe 基非晶粉原始形貌, Fe 基非晶粉的形貌从球形转变为“金字塔”形貌和“三棱柱”形貌。对“金字塔”形貌的晶体形貌进行 EDS 分析(图 9c), 其中, C、Cr、Fe 和 Co 的原子百分比分别为 40.53%、9.97%、14.22% 和 11.96%, 而原始加入的 Fe 基非晶粉成分为 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ 。对比发现在“金字塔”形貌中, 没有检测到 Mo、B 和 Y 三种元素。图 9 (d) 为融渗时间为 120min, 掺杂 Fe 基非晶 Ni-Diamond/Al 复合材料断口观察到的 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, 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。

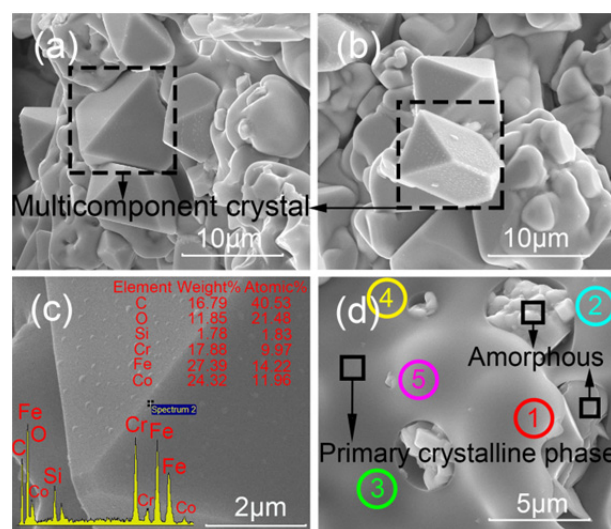


图9 (a)“金字塔”晶体形貌；(b)“三棱柱”晶体形貌；
(c) EDS 分析；(d) 初级晶体相形成过程

Fig.9 (a) "Pyramid" Crystal morphology; (b) "Triangular prism" Crystal morphology;
(c) EDS analysis; (d) Primary crystal phase formation process

从实验结果图 10 (a)、(b) 和 (d) 对 Fe 基非晶粉的相转变过程分析如下：(一) 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；(二) 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；(三) 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，能迅速的实现热量的传递，在多组元晶体中，电子紧紧的被束缚在原子中，热传导依靠组成晶格的原子的震动来实现，也称为声子。起始 Fe 基非晶合金粉含量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多，声子间碰撞几率就越大，相应的平均自由程就会越小，在声子间的碰撞引起散射的晶格是产生界面热阻的主要来源。随着界面热阻的增加，进而降低 Diamond/Al 复合材料的热导率。

4. 结论

结果表明，掺杂 Fe 基非晶粉提高了 Ni-Diamond/Al 复合材料的导热稳定性。Ni-Diamond/Al 复合材料导热系数在测试温度范围内波动较大，呈先升高后降低的趋势，最高可达 $167.891 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。通过两组对比实验结果显示，掺杂 5% 含量的 Fe 基非晶粉的 Diamond/Al 复合材料导热系数在测试温度范围内趋于平稳，增强了 Diamond/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 $163.804 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。在室温到 250°C 温度区间内，导热性能稳定性提高 10.3%。Diamond/Al 复合材料的断口 SEM 形貌显示，随着制备时间的延长，Diamond 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。逐步提高起始加入 Fe 基非晶粉的含量，造成 Diamond/Al 复合材料内局部温度逐渐升高，提升了 Diamond 颗粒的碳化速率，进而导致 Diamond/Al 复合材料导热系数出现大幅度下降。Fe 基非晶合金粉在相转变过程中，出现的“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 Diamond/Al 复合材料的导热系数。

参考文献

- [1] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, MORISADA Y, SUGIOKA M, TANAKA M, TAKEUCHI T, TANI J, KAWAHARA M, MAKINO Y. 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, KAI Xi-zhou, Ji Gang, ZHANG Lan-ting, ZHANG Di. 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, 王小锋. 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, WANG Xiao-feng. 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, ZHANG Hao-ming, QU Xuan-hui. 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, XU Liang, QU Xuan-hui. 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, Z. JIANG Zheng-yi, BOOSTANI A, BRABAZON D. 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, HICTER J M. 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, WANG Yi-qun. 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, PAN Chen. 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, CUI Y, XU S B, ZHANG L. 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, RUCH P, KLOTZ U E, MEIER S, KLEINER S. 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, LI Jian-wei, WANG Xi-tao. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al-Cu/diamond composites[J]. Materials & 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, CHE Zi-fan, ZHANG Yang, WANG Jin-guo, KIM M J, WANG Xi-tao. 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, WANG Jin-guo, KIM M J, H. ZHANG Hai-long. 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, LI Jian-wei, WANG Xi-tao. 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, CHEN Hui, NIE Jun-hui, GAO Wen-jia.

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, FAN Genlian, JI Gang, ZHANG Di. A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites[J]. Materials & Design, 2014, 55: 257-262.

[21] 马如龙, 彭超群, 王日初, 张纯, 解立川. 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.

MA Ru-long, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, ZHANG Chun, XIE Li-chuan. Research progress of diamond/aluminum composites for electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(3): 689-699.

[22] SURYANARAYANA C, INOUE A. Iron-based bulk metallic glasses[J]. International Materials Reviews, 2013, 58 (3): 131-166.

[23] HOFMANN D C. Bulk metallic glasses and their composites: a brief history of diverging fields[J]. Journal of Materials. 2013, 2013: 1-8.

[24] INOUE A, SHEN B L, CHANG C T. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000MPa[J]. Intermetallics, 2006, 14 (8-9): 936-944.

[25] BUTVIN P, JANOSEK M, RIPKA P, BUTVINOVA B, SR P S, KUZMINSKI M, JR P S, JANICKOVIC D, VLASAK G. Field annealed closed-path fluxgate sensors made of metallic glass ribbons[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2012, 184: 72-77.

[26] PAULY S, DAS J, MATTERN N, KIM D H, ECKERT J. Phase formation and thermal stability in Cu-Zr-Ti(Al) metallic glasses[J]. Intermetallics, 2009, 17(6): 453-462.

[27] SONG K K, GARGARELLA P, PAULY S, MA G Z, KUHN U, ECKERT J. 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.