复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第25卷 第6期 12月 2008年
Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0192-06

放电等离子烧结制备 Diamond/Al 复合材料

梁雪冰，褚 克，贾成厂*
（北京科技大学 材料科学与工程学院，北京 100083）

摘 要： 采用放电等离子烧结法(SPS)制备了 Diamond/Al 复合材料，研究了金刚石粒径、成分配比、工艺参数等对复合材料的导热性能的影响。结果表明，SPS 可以得到导热性能较好的 Diamond/Al 复合材料，致密度是影响该材料导热性能的最重要因素。在实验确定的金刚石体积分数 50%，金刚石粒径 70 μm，温度 550℃、压力 30 MPa的工艺条件下，所制备的材料致密度较高，热导率为 182 W/(m·K)，比相同条件下纯铝粉烧结体的热导率提高了 34.8%，表明金刚石的添加对烧结铝基材料导热性能有明显的改善作用。

关键词： Diamond/Al 复合材料；金刚石颗粒；放电等离子烧结；热导率
中图分类号： TB333 **文献标志码：** A

Diamond/Al composites fabricated by spark plasma sintering

LIANG Xuebing, CHU Ke, JIA Chengchang*
(School of Materials Science and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Diamond/Al composites were fabricated by spark plasma sintering(SPS). The thermal conductivity of the samples with different particle volumes and particle sizes was investigated, and the influence of the processing parameters on the thermal conductivity of the composites was also considered. The results show that diamond/Al composites with good thermal conductivity can be made by SPS, and the density is the most important factor which affects the thermal conductivity of the composites. The diamond/Al composite with the highest thermal conductivity can be obtained when the composite contains 50 vol% diamond particles of 70 μm sintered at 550℃, and its thermal conductivity is 182 W/(m·K), which is 34.8% higher than that of the sample of the pure Al sintered under the same condition, showing that the diamond particle gives significant improvement of the thermal conductivity of Al matrix composites.

Keywords: Diamond/Al composites; diamond particles; spark plasma sintering; thermal conductivity

近年来，随着半导体仪器的超微型化，微电子集成器件的集成度要求越来越高，通过的电流也随着集成度的增加而越来越大，使器件发出的热量迅速增加。而且，随着科学技术的飞速发展，电子元器件的使用功率越来越高，最高功耗密度可达 10^{10} W/m^2[1-4]。这些都导致电路板的工作温度升高，而其工作温度的过度升高会影响器件的稳定性。另一方面，在微电子集成电路以及大功率整流器件中，因材料之间热膨胀系数的不匹配而引起的热应力与热疲劳也可能会引起微电子电路和器件的失效。解决上述问题的重要手段之一是选择合理的封装材料，此时要求封装材料具有高的热导率和低的热膨胀系数[5-6]。

铝、铜等金属具有高的热导率，但是其热膨胀系数较高。金刚石不但具有较高的热导率，可达 600～2000 W/(m·K)，而且其热膨胀系数也很低 (0.8×10^{-6} K^{-1})，如此优异的热学性能使得金刚石正逐步用于新型封装材料的开发研究[7]。使用 Al 与金刚石复合得到的 Diamond/Al 复合材料可以兼具金刚石与铝的特性，例如高热导率、低密度、热膨胀系数可调等优点，而且密度比金刚石/Cu 复合材料低得多。另外，由于低金刚石含量的材料的热膨胀系数往往不能满足工程需要，综合考虑材料的热导率与热膨胀系数，研究高体积分数的

收稿日期： 2007-12-05；**收修改稿日期：** 2008-02-27
基金项目： 国家自然科学基金项目(50274014)；民口配套研制项目(28300007)
通讯作者： 贾成厂，教授，博士生导师，主要从事金属基复合材料的研究 E-mail: jcc@mater.ustb.edu.cn

Diamond/Al 复合材料更有意义[8]。制备 Diamond/Al 复合材料的难点在于：(1) 铝对金刚石的润湿性不够好，会影响复合材料的密度的提高；(2) 高温下金刚石有石墨化的倾向；(3) 铝可能会与金刚石反应，生成 Al_4C_3，可能会使材料的综合性能下降。复合材料的热性能与材料的成分、各相的结构及界面的结合状态等因素有关，而相结构及界面状态又受到制备工艺的影响[9]。

放电等离子烧结(Spark plasma sintering，SPS)工艺是将金属或陶瓷等粉末装入石墨等材质制成的模具内，利用上、下模冲及通电电极将特定烧结电源和压制压力施加于烧结粉末，经放电活化、热塑变形和冷却完成制取高性能材料的一种新的粉末冶金烧结技术。由于 SPS 技术具有快速、低温、高效率等优点，近年来在国内外材料领域得到了较为广泛的应用[10]。

本研究中采用 SPS 方法制备 Diamond/Al 复合材料，具体研究了金刚石粒径、成分配比、工艺参数等对复合材料导热性能的影响。

1 实 验

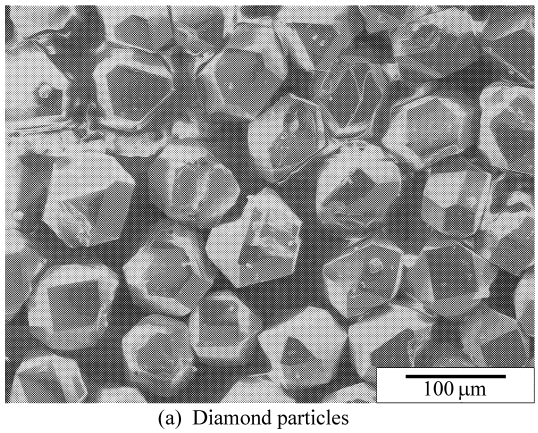
1.1 原 料

实验采用平均粒度为 40、70、100 μm 3 种粒径的金刚石，呈黄绿色，颗粒形态较好，以等积形为主，棱角分明，适合使用粉末冶金法制备金属基复合材料，密度为 3.76 g/cm^3；铝粉为球形，粒度＜70 μm，纯度 99.9 wt%(如图 1 所示)。

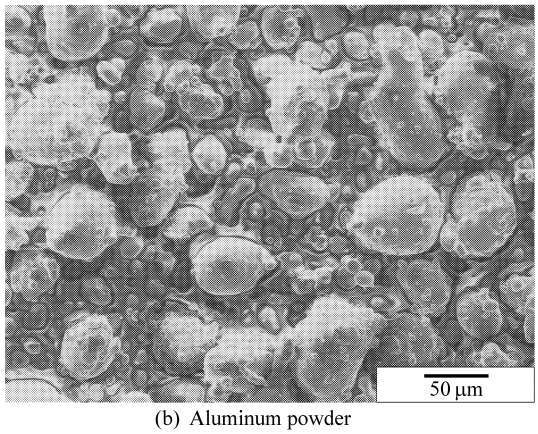
1.2 粉末的混合与 SPS

采用无球干混工艺，将少量一定配比的原料粉末装入球磨罐，使用 1400 r/min 的高能三维球磨机，振动 1 h。该过程利用了金刚石粉末与铝粉流动性好，不粘连的特点。三维方向上的高速振动使粉末颗粒不断在空间中相互混合，长时间混合可使其分布均匀。混合后的粉末无团聚，铝粉和金刚石各自的性能混合前后无任何变化，对球磨罐无磨损，且操作简单，保证了混粉的质量和效率。

将混合均匀的粉末填入石墨模具中，放入 SPS 系统(SPS－1050，日本 Sumitomo 公司)中进行放电等离子烧结。烧结压力 30 MPa，升温速率约为 100 ℃/min，烧结真空度 10 Pa，保温时间 5 min，烧结过程中试样温度采用钨铼热电偶测定。烧结好的试样随炉冷却，至 100 ℃左右取出。制备后的试样为直径 10 mm，厚度约 3 mm 的圆片。各试样所采用的金刚石粒度、成分配比及 SPS 的工艺条件如表 1 所示。



(a) Diamond particles



(b) Aluminum powder

图 1 原料粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrographs of the material powders

1.3 分析测试

使用 JR－3 热物性测试仪对试样采用激光闪烁法测定试样在常温下的热扩散率 α，然后由热导率、热扩散率、密度、比热容之间的关系求得热导率[11]：

$$K=\alpha\rho c_p$$

式中：α 为热扩散率(m^2/s)；ρ 为样品的密度(kg/m^3)；c_p 为比热容(J/(kg·K))。

用阿基米德排水法测量试样的密度 ρ，并以此值除以样品的理论密度得到其致密度。

2 结果与讨论

2.1 混合粉末成分配比对热导率的影响

由 1～4 号样品可得复合材料的热导率与粉末成分配比(金刚石的体积分数)的关系，如图 2(a)所示。可以看出，金刚石的体积分数＜50%时，材料的热导率均 ＞ 150 W/(m·K)(1～2 号样品)，而当

表 1　试样的 SPS 工艺条件及烧结体性能

Table 1　Processing parameters of SPS and performances of sinters

No.	Particle size of diamond/μm	Volume fraction of diamond/%	Sintering temperature/℃	Thermal conductivity/(W·(m·K)$^{-1}$)	Relative density/%
1	70	40	580	161.7	95.53
2	70	50	580	154.3	91.50
3	70	60	580	109.1	84.73
4	70	65	580	86.4	75.76
5	100	50	580	130.9	89.34
6	40	50	580	137.4	95.21
7	70	50	550	182.0	93.66
8	70	50	520	154.0	92.01
9	Pure aluminum	0	550	135.1	99.00

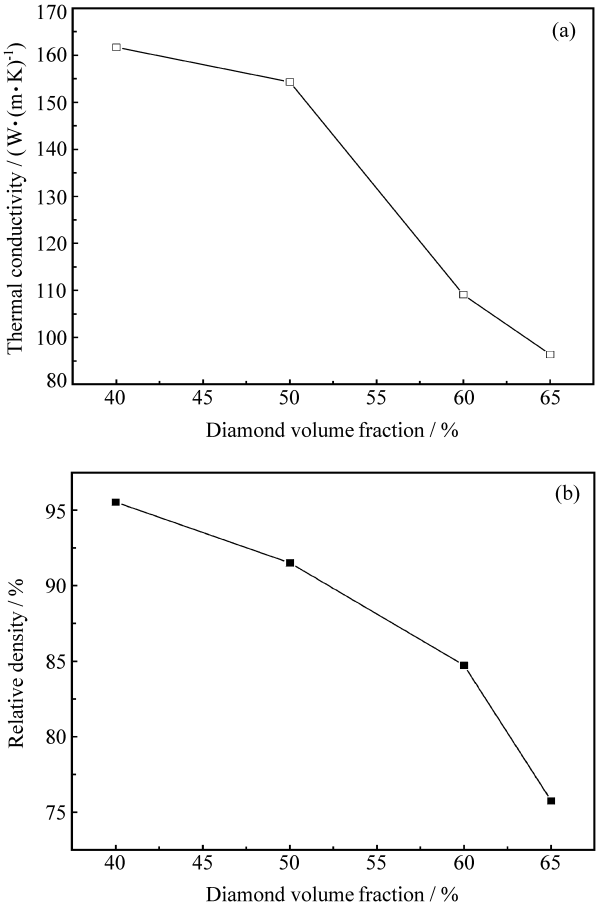


图 2　热导率及致密度与混合粉末配比的关系

Fig. 2　Relationship between thermal conductivity, relative density and diamond volume fraction

金刚石的体积分数大于 50%时，烧结体的热导率显著下降，约为 100 W/(m·K)(3、4 号样品)。综合考虑材料的热导率与热膨胀系数等热学性能，在本实验范围内 2 号样品为最好，最佳的金刚石体积含量为 50%。

1～4 号样品的烧结体致密度与成分配比的关系如图 2(b)所示。可以看到，在 40%～65%的范围内，随着金刚石体积分数的增加，样品致密度呈下降趋势，这主要是由于金刚石的体积分数较大时，金刚石颗粒间易缺少铝相进行粘结，同时也造成了铝与铝的接触机会减少，铝相未能够填充的区域，形成了较大的空隙，使材料致密度降低甚至无法固结成形。同时，综合分析图 2(a)和 2(b)可以看出，同一烧结条件下，金刚石的体积分数大于 40%时，样品的热导率和致密度都随金刚石体积分数的增加而降低，趋势大体一致。由此可以得出，1～4 号样品的导热性能主要由致密度的大小所影响，随着金刚石的增加致密度线性下降，相应的热导率数值也下降，可见致密度对导热性能影响很大。材料的致密度越大，铝和金刚石两相接触越紧密，界面热阻越低，同时材料中的孔隙也越少。较低的界面热阻和孔隙度使材料形成了热的良好传导通道，从而样品的导热性能较高。

图 3(a)和 3(b)分别显示了不同金刚石体积分数的样品表面形貌，其中颗粒状物质为金刚石颗粒，其余为铝相。可以看到，金刚石含量低的样品两相分布均匀，存在少量空隙(箭头所指处)，大多数界面接触较紧密，但金刚石含量高的样品中金刚石颗粒间严重缺少铝进行粘结，存在大量孔隙，导致致密度明显降低。

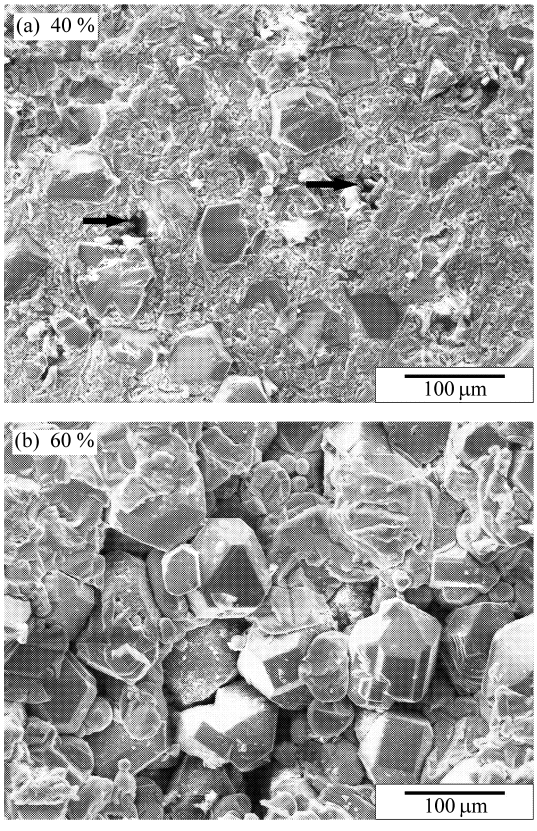


图 3　2 种金刚石体积分数样品的表面形貌(SEM)

Fig. 3　SEM micrographs of the samples with 40% and 60% volume fractions of diamond particles

2.2　金刚石粒度对热导率结果的影响

2、5、6 号样品分别采用平均粒径为 70、100、40 μm 的金刚石颗粒在同一种烧结工艺条件下制备获得。由表 1 可以看到，相同工艺下，随着金刚石粒径的增大，样品的热导率呈现先升高后降低的趋势，其中 70 μm 金刚石的样品热导率结果最高。图 4显示了 3 个样品金刚石粒径与致密度的关系曲线，可以看到，金刚石颗粒越大，致密度越低。

使用 100 μm 大颗粒金刚石的样品，由于粉末颗粒较粗，颗粒之间的空隙也越大，在非液相烧结的条件下，金属基体粉末难以完全填充这些空隙，造成致密度下降，即使在液相烧结情况下，如果铝对金刚石表面的润湿性不好，也很难依靠毛细管力渗入这些空隙中，而难以提高致密度。图 5 显示了使用 100 μm 金刚石的 5 号样品的表面形貌的孔隙情况。由图 5 可见，金刚石颗粒聚集，则其间的空隙较大，且缺少铝填补，在压力 30 MPa，温度 580℃的 SPS 真空烧结条件下，铝粉末已经有熔化的迹象，图上孔隙也表明了铝对金刚石表面的润湿性很差，难以渗入孔隙。

使用 40 μm 金刚石颗粒的 6 号样品虽然致密度较高，但其热导率并不高，这是因为颗粒小造成铝与金刚石界面增加，由于铝对金刚石的润湿性不好，使部分两相界面结合并不紧密(如图 6 所示两相界面)，过多的界面(热阻)导致材料的导热性能下降。因此，过大或过小的金刚石粒径都不利于导热性能的提高，采用 70 μm 金刚石颗粒的样品导热性能最好。

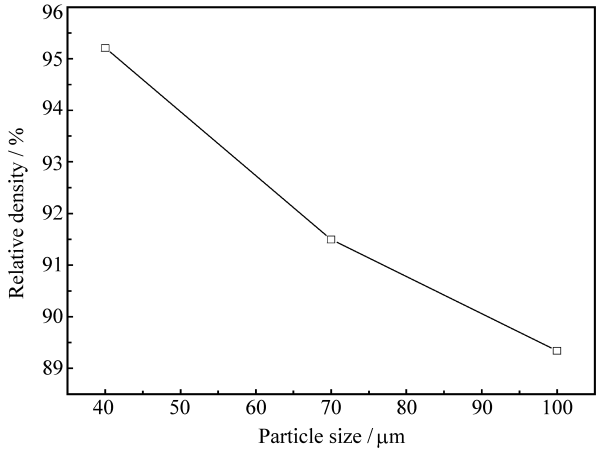


图 4　致密度与金刚石粒径的关系

Fig. 4　Relationship between particle size of diamond and relative density

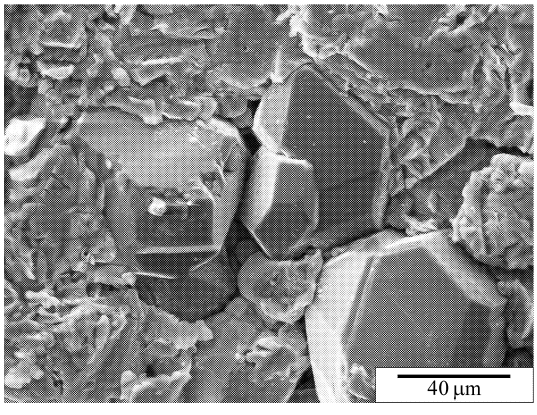


图 5　5 号样品的颗粒间孔隙

Fig. 5　Micro-pores among particles in No. 5 sample

2.3　烧结温度对热导率的影响

根据粉末的烧结理论，烧结温度应该是被烧结物质的熔点热力学温度的 0.7～0.8 倍[12]。对于纯铝粉的烧结，该温度范围应该为(0.7～0.8)×933.5－273＝380～474℃。但由于金刚石颗粒的加入，应该使该烧结温度提高约 100℃，约为 500～600℃。实验分别采用 520℃、550℃和 580℃ 3 个

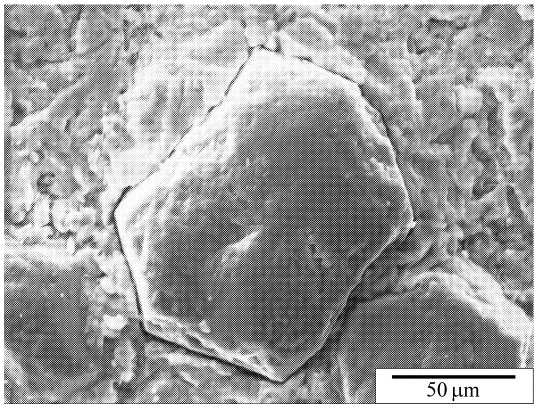


图 6　非紧密结合的铝与金刚石两相界面

Fig. 6　Weak interfacial bonding between diamond and Al

烧结温度条件下进行 Diamond/Al 复合材料的制备，分别为 2、7、8 号样品，其热导率与烧结温度关系如图 7(a)所示，致密度与烧结温度的关系如图 7(b)所示。随着烧结温度的升高，烧结体的导热性能和致密度均呈现先升高后降低的趋势，在 550℃的条件下材料的导热性能和致密度最高，这种相同的变化趋势也体现了致密度对热导率有着重要的影响。造成这种涨落的原因在于：当温度过低时，烧结驱动力不足，粉末之间难以形成烧结粘结面，呈现欠烧，使烧结致密度无法提高；当温度过高时，由于铝的热膨胀系数比金刚石大，材料烧结后由高温冷却至室温过程中，铝比金刚石收缩更加严重，使两相发生剥离，原本紧密接触的界面间产生大的缝隙而使致密度下降；在适中的温度下烧结，既有部分铝粉熔化发生液相烧结，提高了铝对金刚石的润湿性，又减少了界面的剥离现象，从而使材料的致密度有所提高。

对 2、7、8 号样品进行 XRD 衍射实验，它们的 XRD 衍射图谱如图 8 所示。可以看出，在不同的烧结温度下，图谱中都仅含有铝和金刚石的衍射峰，不存在 Al_4C_3 的衍射峰，也不存在石墨的衍射峰。这表明在本研究的工艺条件下，金刚石颗粒没有发生石墨化，也没有与铝进行反应。一般情况下，金刚石在大气中约 600℃开始氧化，在真空中要到 1400℃以上才发生石墨化[13]。采用 SPS 的工艺，烧结过程保持 10 Pa 的真空度，避免了原料的氧化，而且烧结温度也远没有达到真空条件下金刚石石墨化的温度。真空的条件和低的温度，同时保证了金刚石和铝的性能稳定，因此二者也没有发生相互反应生成 Al_4C_3。因此，制备 Diamond/Al 复合材料，保护气氛和温度是 2 个关键因素，无论使用何种工艺都应该加以注意。

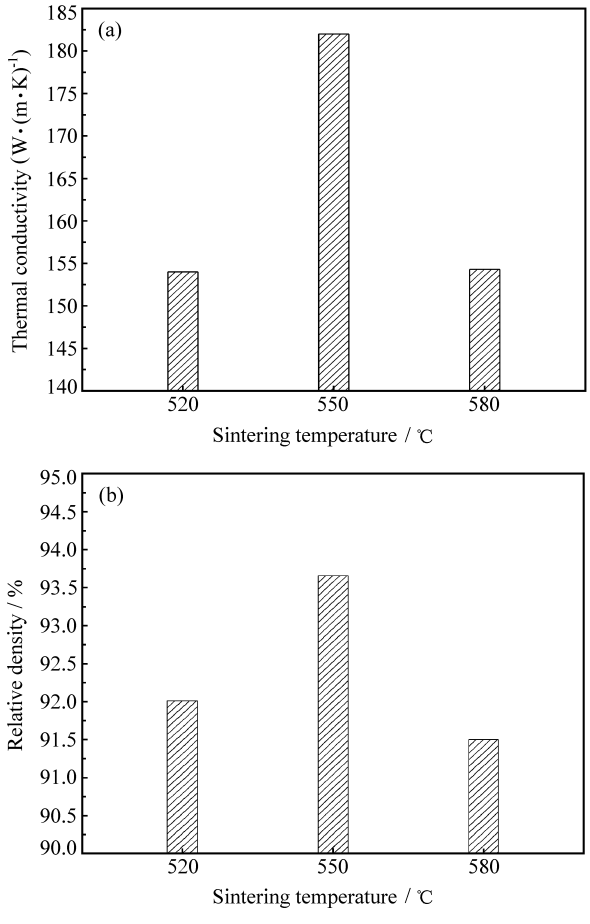


图 7　烧结体热导率及致密度与烧结温度的关系

Fig. 7　Relationship between thermal conductivity, relative density and temperature of sintering

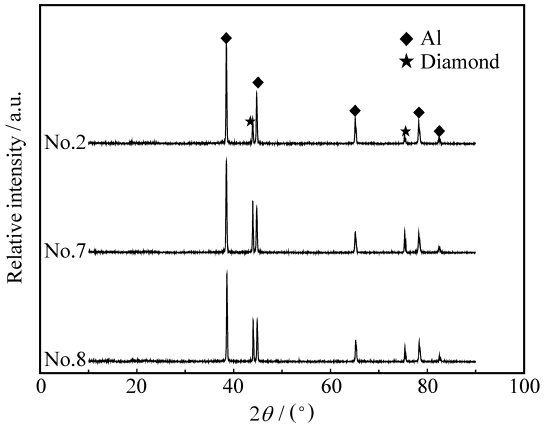


图 8　样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 8　XRD pattern of three samples

实验同时进行了 550℃温度下纯铝粉的 SPS 烧结(9 号样品)，可以看到，在相同的工艺下，添加

了 50%金刚石颗粒的复合材料(7 号样品)的热导率比纯铝粉末的烧结体的热导率提高了 34.8%，表明适量金刚石颗粒的加入，能够较大幅度地改善烧结铝基材料的导热性能。

3 结 论

(1) 采用 SPS 制备 Diamond/Al 复合材料的结果表明，致密度是影响该材料热导率的重要因素，提高致密度是复合材料获得高热导率的首要前提。

(2) 本实验条件下，Diamond/Al 复合材料的最佳金刚石体积分数和粒径分别为 50 vol% 和 70 μm，此时材料的致密度及热导率最佳。

(3) 在烧结温度 550℃、压力 30 MPa 的烧结条件下，制备的含有 50 vol%平均粒径 70 μm 金刚石颗粒的 Diamond/Al 复合材料致密度较高，热导率为 182 W/(m·K)，比同种条件下纯铝粉烧结体提高了 34.8%，确认了金刚石对烧结铝基材料导热性能的改善作用。

(4) SPS 过程中，真空的环境和低的烧结温度同时保证了金刚石和铝的性能稳定，可有效防止金刚石石墨化以及其它相的生成。

参考文献：

[1] Zhang Q, Li S D. Recent achievements in research for electronic packaging substrate materials [J]. Material Science & Technology, 2000, 8 (4): 66-72.

[2] 褚 克，贾成厂，尹法章，等. 高体积分数 SiC_P/Al 复合材料电子封装盒体的制备 [J]. 复合材料学报，2006，23(6)：108-113.
Chu Ke, Jia Chengchang, Yin Fazhang, et al. Fabrication on electronic package box of SiC_P/Al composites with high volume fraction of SiC_P[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 108-113.

[3] 张 强，陈国钦，姜龙涛，武高辉. 两种粒径颗粒混合增强铝基复合材料的导热性能 [J]. 复合材料学报，2005，22(1)：47-51.
Zhang Qiang, Chen Guoqin, Jiang Longtao, Wu Gaohui. Thermal conduction properties of aluminum matrix composites reinforced with dual - sized particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 47-51.

[4] 郑小红，胡 明，周国柱. 新型电子封装材料的研究现状及展望 [J]. 佳木斯大学学报：自然科学版，2005，23(3)：138-142.
Zheng Xiaohong, Hu Ming, Zhou Guozhu. Status and prospects of new materials for electric packing [J]. Journal of Jiamusi University, 2005, 23(3): 138-142.

[5] 曲寿江，耿 林，曹国剑，等. 挤压铸造法制备可变形 SiC_P/Al 复合材料的组织与性能 [J]. 复合材料学报，2003，20(3)：72-76.
Qu Shoujiang, Geng Lin, Cao Guojian, et al. Micro-structure and properties of deformable SiC_P/Al composite fabricated bysqueeze casting met hod [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(3): 72-76.

[6] 张大童，李元元，龙 雁. 铝基复合材料的研究进展 [J]. 轻合金加工技术，2000(1)：5-9.
Zhang Datong, Li Yuanyuan, Long Yan. A review on the progress of aluminium matrix composites [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2000(1): 5-9.

[7] 亓曾笃. 人造金刚石散热材料 [J]. 超硬材料工程，2006，18(2)：42-43.
Qi Zengdu. Diamond heat spreader [J]. Superhard Material Engineering, 2006, 18(2): 42-43.

[8] Ruch P W, Beffort O, Kleiner S, et al. Selective interfacial bonding in Al(Si) - diamond composites and its effect on thermal conductivity [J]. Composites Science and Technology, 2006, 66: 2677-2685.

[9] Beffort O, Khalid F A, Weber L, et al. Interface formation in infiltrated Al(Si)/diamond composites [J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15: 1250-1260.

[10] 罗锡裕. 放电等离子烧结材料的最新进展 [J]. 粉末冶金工业，2001，11(6)：7-16.
Luo Xiyu. Current progress of materials produced by spark plasma sintering [J]. Powder Metallurgy Industry, 2001, 11(6): 7-16.

[11] 桂立丰. 机械工程材料测试手册 [M]. 沈阳：辽宁科学技术出版社，1996：226.

[12] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京：冶金工业出版社，1997：285-286.

[13] 邓福铭. 超高压高温烧结中金刚石表面石墨化过程再研究 [J]. 高压物理学报，2001，15(3)：235-239.
Deng Fuming. Graphitization process of diamond surfaces during the sintering of diamond - cobalt system under high pressure and temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(3): 235-239.

KEYWORDS FOR COMPOSITES

A: MATERIAL

aramid fibre
carbon fibre
carbon-carbon composites
ceramic fibre
ceramic-matrix composites
discontinuous reinforcement
fabrics/textiles
fibres
foams
glass fibres
glasses
honeycomb
hybrid
intermetallics
lamina/ply
laminates
layered structures
metal-matrix composites
moulding compounds
nano-structures
particle-reinforcement
plates
polymer(textile)fibre
polymer-matrix composites (PMCs)
preform
prepreg
recycling
resins
smart materials
strand
tape
thermoplastic resin
thermosetting resin
thin films
tow
3-dimensional reinforcement
wood
yarn

B: PROPERTY

adhesion
anisotropy
buckling
chemical properties
corrosion
creep
cure behaviour
damage tolerance
debonding
defects
delamination
directional orientation
elasticity
electrical properties
embrittlement
environmental degradation
fatigue
fibre/matrix bond
fracture
fracture toughness
fragmentation
hardness
high-temperature properties
impact behaviour
interface/interphase
internal friction/damping
magnetic properties
mechanical properties
microstructure
optical properties/techniques
physical properties
plastic deformation
porosity
residual/internal stress
rheological properties
strength
stress concentrations
stress relaxation
stress transfer
surface properties
thermal properties
thermomechanical
transverse cracking
vibration
wear
wettability

C: ANALYSIS

analytical modelling
computational modelling
damage mechanics
finite element analysis(FEA)
laminate mechanics
micro-mechanics
numerical analysis
statistical properties/methods

D: TESTING

acoustic emission
chemical analysis
electron microscopy
fractography
mechanical testing
non-destructive testing
optical microscopy
physical methods of analysis
process monitoring
radiography
surface analysis
thermal analysis
ultrasonics

E: MANUFACTURING/PROCESSING

assembly
autoclave
automation
braiding
casting
chemical vapour deposition (CVD)
compression moulding
consolidation
cure
cutting
extrusion
fibre conversion processes
filament winding
forging
forming
heat treatment
injection moulding
isostatic processing
joints/joining
knitting
lay-up (manual/automated)
liquid metal infiltration
machining
melt-spinning
moulding compounds
powder processing
preform
prepreg
pultrusion
recycling
resin film infiltration (RFI)
resin flow
resin transfer moulding (RTM)
sintering
slip casting
stitching
surface treatments
tape
thermal analysis
thermoplastic resin
thermosetting resin
tooling
tow
weaving

(from *Composites Part A*)