

金刚石/Al复合散热材料界面调控及热导率研究进展

张文海 高洁 朱军武 杜乐 郑可 于盛旺

Advances in interfacial modulation and thermal conductivity of diamond/Al composite heat dissipation materials

ZHANG Wenhai, GAO Jie, ZHU Junwu, DU Le, ZHENG Ke, YU Shengwang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金刚石增强石墨膜/铝复合材料构型设计及其导热性能

Configuration design and thermal properties of diamond reinforced graphite film/aluminum composite

复合材料学报. 2024, 41(8): 4344–4352 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240025.001>

金刚石(100)–(111)面微沉积钨/铜复合材料制备与性能

Preparation and properties of tungsten micro-deposited on diamond (100)–(111) facets/Cu composites

复合材料学报. 2022, 39(12): 6004–6016 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211228.002>

界面反应对 $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ 多主元合金/金刚石复合材料磨损性能的影响

Effect of interfacial reaction on wear properties of $\text{Cu}_{35}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}$ multi-principal components alloy/diamond composites

复合材料学报. 2023, 40(2): 1105–1117 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220331.004>

多元合金–碳化物粘结相对金刚石复合材料组织的影响

Effect of multi-element alloy–carbide bonding phase on the microstructure of diamond composites

复合材料学报. 2023, 40(7): 4173–4183 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221014.006>

基于真空热压扩散法的金刚石/Ti界面生成机制

Formation mechanism of diamond/Ti interface based on vacuum hotpressing diffusion method

复合材料学报. 2020, 37(12): 3168–3176 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200519.001>

不连续界面相 Al_4C_3 对SiC/Al复合材料界面结合影响的第一性原理及实验

Effect of discontinuous interfacial phase Al_4C_3 on interface bonding of SiC/Al composites: A first-principle and experiment

复合材料学报. 2021, 38(3): 824–831 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200713.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

金刚石/Al 复合散热材料界面调控及热导率研究进展



分享本文

张文海, 高洁*, 朱军武, 杜乐, 郑可, 于盛旺

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘要: 金刚石/Al 复合材料兼具低密度、高热导率和热膨胀系数可调等优点, 近年来成为新一代热管理材料的研究热点之一。但是, 复合材料制备过程中金刚石和 Al 界面产物 Al_4C_3 会严重影响复合材料的性能, 增大金刚石-Al 界面热阻, 并且其易水解的特性容易在使用过程中造成复合材料失效。本文从界面 Al_4C_3 相的负面作用入手, 详细介绍了目前抑制界面 Al_4C_3 相的主要方法 (包括界面调控、金刚石表面化学改性、金刚石表面改性涂层和基体合金化等) 对复合材料界面和热导率的影响, 最后对未来金刚石/Al 复合散热材料的发展方向进行了展望。

关键词: 金刚石/Al 复合材料; Al_4C_3 ; 热导率; 表面化学改性; 改性涂层; 基体合金化

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2025)05-2405-09

Advances in interfacial modulation and thermal conductivity of diamond/Al composite heat dissipation materials

ZHANG Wenhai, GAO Jie*, ZHU Junwu, DU Le, ZHENG Ke, YU Shengwang

(Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Diamond/Al composites have the advantages of low density, high thermal conductivity and adjustable thermal expansion coefficient, and thus become one of the research hotspots of thermal management materials in recent years. However, Al_4C_3 , the interface product between diamond and Al, will seriously affect the properties of the composites, increase the thermal resistance at the diamond-Al interface, and its easy hydrolysis will easily lead to the failure of the composites in service. In this paper, starting with the negative effects of interface Al_4C_3 phase, the effects of the current main methods to inhibit interfacial Al_4C_3 phase (including interfacial control, diamond surface chemical modification, diamond surface modified coating and matrix alloying, etc.) on the interface and thermal conductivity of composites are described in detail. Finally, the development direction of diamond/Al composite heat dissipation materials in future is prospected.

Keywords: diamond/Al composites; Al_4C_3 ; thermal conductivity; surface chemical modification; modified coatings; matrix alloying

随电子器件向小型化和集成化方向发展, 单位面积芯片产生的热流密度越来越大, 对散热的需求日益增高^[1]。新型高效散热材料开发成为推动电子元件升级迭代的前提, 良好的散热材料需

兼备高热导率和低热膨胀系数, 从而能够与器件相适配^[2]。金刚石是自然界中热导率最高的材料, 室温热导率可达 $2\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 热膨胀系数可低至 $1\times 10^{-6}\sim 2\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$, 是极优异的散热材料。但是,

收稿日期: 2024-06-04; 修回日期: 2024-07-22; 录用日期: 2024-07-25; 网络首发时间: 2024-08-02 09:02:38

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240801.003>

基金项目: 国家自然科学基金 (51901154); 山西省自然科学基金项目 (202103021223096; 202303021211039)

National Natural Science Foundation of China (51901154); Shanxi Provincial Natural Science Foundation (202103021223096; 202303021211039)

通信作者: 高洁, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为金刚石热管理、金刚石耐磨工具 E-mail: gaojie01@tyut.edu.cn

引用格式: 张文海, 高洁, 朱军武, 等. 金刚石/Al 复合散热材料界面调控及热导率研究进展 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2405-2413.

ZHANG Wenhai, GAO Jie, ZHU Junwu, et al. Advances in interfacial modulation and thermal conductivity of diamond/Al composite heat dissipation materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2405-2413(in Chinese).

金刚石脆性大,热膨胀系数与常用的半导体材料,包括 Si ($\sim 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[3]、GaAs ($6.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、GaN (a 轴 $\sim 5.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, c 轴 $\sim 3.17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[4]、SiC ($\sim 3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[5] 等存在差异,会在使用中引入较大的热应力,影响热量传输和电子器件性能。因此,目前主要是将高温高压法合成的金刚石颗粒与金属 Al 或 Cu 进行复合,制成复合材料进行应用,调节热膨胀系数的同时保证高热导率。其中,Cu 的热导率为 $400 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6],高于 Al 的热导率 $237 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[7],但是 Al 密度和体积比热容低,分别为 $2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和 $2.42 \text{ J}/(\text{cm}^3\cdot\text{K})$,使其在同体积下的降温效果优于 Cu。而金刚石也属于轻质散热材料,二者的复合更能满足电子器件轻质的要求^[8]。

本文对目前学者们关于金刚石/Al 复合材料的制备和性能方面的研究进行了综述,具体从界面 Al_4C_3 相的负面作用入手,详细介绍了目前抑制界面 Al_4C_3 相的金刚石界面调控、金刚石表面化学改性、金刚石表面改性涂层和基体合金化等方法,最后对未来金刚石/Al 复合散热材料的发展方向进行展望。

1 金刚石/Al 复合材料界面 Al_4C_3 相

与金刚石和铜界面无法形成化合物相比,金刚石和 Al 在高温下可以形成 Al_4C_3 ,这意味着金刚石和 Al 之间可以更好的润湿并获得更高的结合强度。但是, Al_4C_3 相在金刚石表面的生长具有取向选择性^[9]。Zhu 等^[10]采用第一性原理计算金刚石/Al 复合材料的界面性质及界面反应,结果表明金刚石(100)/Al(111)界面粘附功为 $5.85 \text{ J}/\text{m}^2$,比金刚石(111)/Al(111)的界面粘附功 ($4.14 \text{ J}/\text{m}^2$) 更大,形成 Al—C 键的趋势更强。他们还利用真空气压浸渗法制备了金刚石/Al 复合材料,发现在金刚石{100}面观察到界面产物 Al_4C_3 ,界面脱粘多发生在金刚石{111}面,实验现象与计算结果相一致。

虽然 Al_4C_3 相有利于界面结合,但是 Al_4C_3 相不稳定,容易发生水解,使金刚石/Al 复合材料表现出较低的耐热性和防潮性。如 Lu 等^[11]学者提出一种加速水解老化法对金刚石/Al 复合材料在水环境下的可靠性进行了验证,将金刚石/Al 复合材料在室温蒸馏水中浸泡 115 天,随着时间从 5 天延长至 115 天,材料的热导率从 $467 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低到 $347 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗拉强度从 105 MPa 降低到 61 MPa 。他们的分析表明界面反应产物 Al_4C_3 相会潮解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CH_4 ,破坏 Al- Al_4C_3 -金刚石

的界面结构完整性,造成界面孔隙,进而导致金刚石/Al 复合材料的热导率和抗拉强度下降。

除负面作用外,少量学者的研究也表明 Al_4C_3 可对金刚石/Al 复合材料在热循环过程中的稳定性起正面作用。Monje 等^[12]的研究发现,含有界面 Al_4C_3 相的金刚石/Al 复合材料在 343 K 的 100% 相对湿度环境中保持 500 h 后,可以保持较高的热导率稳定性,且他们推测在潮湿环境中热导率降低不能直接归因于 Al_4C_3 相的水解,而是 H 扩散的结果。Li 等^[13]学者通过界面原位 Al_4C_3 工程构建了良好的金刚石/Al 复合材料界面,在 $218\sim 423 \text{ K}$ 温度范围内 200 次热循环后,导热性能表现出优异的稳定性(仅下降 2%~5%)。他们将热导率的降低归因于热循环后 Al 基体中的塑性应变,并认为离散分布的 Al_4C_3 有利于提高界面结合强度,降低热应力,从而保证复合材料良好的热循环稳定性。

整体上,学者们还是认为 Al_4C_3 相不利于金刚石/Al 复合材料热导率和热稳定性的提升,故而采取多种手段调控界面,避免界面 Al_4C_3 相形成,来提升复合材料的热导率和热稳定性。下面将介绍调控界面 Al_4C_3 相,提升金刚石/Al 复合材料热导率的主要方法。

2 提高金刚石/Al 复合材料热导率的方法

为了解决界面 Al_4C_3 相的形成问题,学者们进行了大量的研究,解决方法主要分为 4 类,如图 1 所示:(1)界面调控,通过调整制备工艺、时间、温度和压力等调控金刚石-Al 界面结构,避免或抑制 Al_4C_3 相生成或改善其结构,从而使热导率提高;(2)表面化学改性,通过对金刚石进行无气氛或气氛加热、等离子体处理等手段,改变金刚石与 Al 的连接界面,增加界面结合性能;(3)金刚石表面涂层化处理,即在金刚石表面形成金属或非金属涂层,隔绝金刚石 C 和金属 Al 的扩散反应;(4)基体合金化,即在 Al 中添加合金元素利用其与金刚石 C 在高温下的热扩散反应,形成化合物,阻碍界面 Al_4C_3 形成。

2.1 界面调控

部分学者通过工艺控制对金刚石/Al 复合材料界面 Al_4C_3 相进行调控。如 Tan 等^[14]学者研究了真空热压(VHP)烧结温度、压力和时间对金刚石/Al 复合材料界面和散热性能的影响,实验表明,复合材料在 650°C 、 67 MPa 下烧结 90 min 的金刚石/Al 复合材料热导率达到了 $320\sim 567 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的

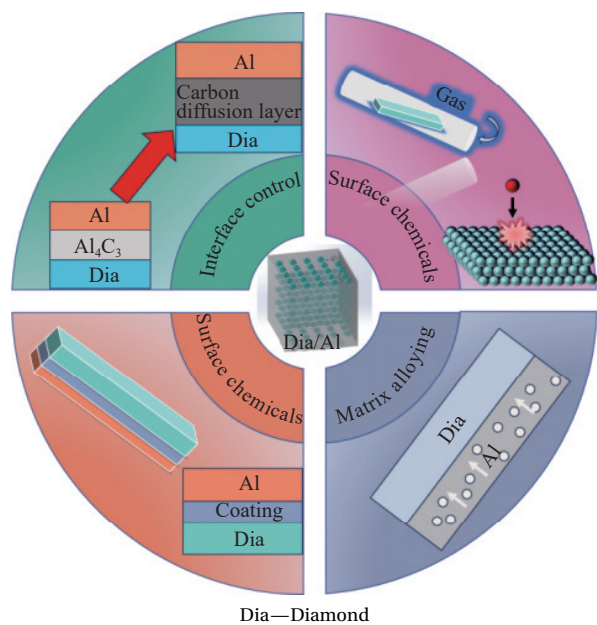


图 1 金刚石/Al 复合材料热导率改善方式

Fig. 1 Diamond/aluminum composite thermal conductivity improvement approach

热导率，超过微分有效介质 (DEM) 方案理论预测值的 90%。该材料高热导率的原因是在该参数下界面处形成了有利于金刚石/Al 复合材料良好结合界面的碳扩散层并且没有生成 Al_4C_3 相。Jiang 等^[15]采用挤压铸造法在 800℃ 的模具中用 850℃ 的熔

融 Al 渗透金刚石颗粒，之后在 15 MPa 的压力下冷却 90 min 制备金刚石/Al 复合材料。结果表明，金刚石颗粒均匀分布在 Al 基体中，金刚石{111}/Al 界面不含反应产物，而金刚石{100}/Al 界面形成了具有双晶结构特征的板条状 Al_4C_3 (图 2)，增加了界面结合和界面热导率，使复合材料的热导率高达 613 W/(m·K)，是纯 Al 的 2.6 倍。

除工艺控制外，部分学者采用气氛处理或添加过渡层对界面进行调控。如 Li 等^[16]分别在氩气和氮气气氛中利用气压渗透法制备金刚石/Al 复合材料。结果表明，在氩气气氛中制备的复合材料导热系数随渗透温度、压力和保温时间的增加呈上升趋势，最高热导率为 564 W/(m·K)。而在氮气气氛中制备的复合材料导热系数则降低，获得的复合材料最高热导率为 494 W/(m·K)。但是，氮气可以与 Al 基体反应生成 AlN 从而阻碍界面 Al_4C_3 的形成，提高复合材料的耐水解性。Zhou 等^[17]采用固液分离技术制备了具有 Cr 涂层的金刚石 (Cr)/Al 复合材料，通过优化坯料加热速率及其加热方式、挤压铸件温度和压力及加压时间等参数，使界面 Al_4C_3 的形成完全受到限制，且由于界面 $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ 和 AlCr_2 的生成，热导率从优化之前的 148.61 W/(m·K) 提升到 309.2 W/(m·K)。

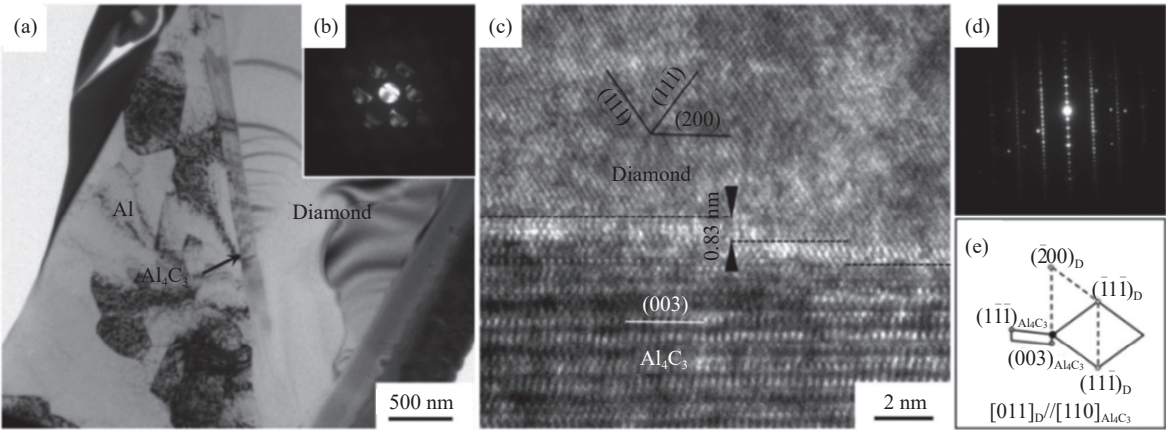


图 2 金刚石 {100}/Al 界面的 TEM 图像: (a) 界面区域的低放大倍率; (b) 金刚石的会聚光束图案, Z=[011]; (c) 金刚石- Al_4C_3 界面的 HRTEM 图像; (d) 金刚石和 Al_4C_3 的 SAD 图案; (e) 对图 2(d) 的解释^[15]

Fig. 2 TEM images of the diamond {100}/Al interface: (a) Low magnification of the interfacial region; (b) Convergent beam pattern of diamond, Z=[011]; (c) HRTEM image of the diamond- Al_4C_3 interface; (d) SAD pattern of diamond and Al_4C_3 ; (e) Interpretation of Fig. 2(d)^[15]

上述示例表明，制备过程中金刚石和 Al 基体不可避免的会接触，但是通过技术和工艺参数调整，可以减少金刚石和 Al 的接触时间，避免产生界面 Al_4C_3 相或者得到有助于增强金刚石-Al 结合的形态，从而在一定程度上提高热导率。

2.2 金刚石表面化学改性

金刚石表面化学改性是指通过无气氛或气氛加热、等离子体处理等手段改变金刚石的表面价态，从而改变金刚石和 Al 的界面化学，提高热导率。

Caccia 等^[18]通过理论计算 Al 和金刚石 (D) 颗粒之间及 Al 和石墨 (Gr) 之间界面热导率发现 Al/Gr 的界面热导率是 Al/D 的 2 倍。也就是说将金刚石/Al 界面转变为石墨/Al 界面将有利于降低界面热阻, 提高复合材料的热导率。该结果促进学者们开始进行金刚石表面化学改性研究。他们自己也基于计算结果对金刚石颗粒进行 500℃ 下氧气热处理, 证实可以通过化学改性使金刚石颗粒表面发生 sp^3 到 sp^2 的结构转变, 但并未研究该处理对复合材料热导率的影响。

Collins 等^[19]对比了单晶金刚石进行 700℃ 氢等离子处理和 500℃ 的空气中氧处理对界面热导率的影响, 发现经过氧处理的金刚石制备的金刚石/Al 样品热界面热导率约是氢处理样品的 4 倍, 他们的分析表明, 金刚石氧处理后表面氧原子含量是氢处理样品的 5~7 倍, 这影响了金刚石和 Al 的界面结合和热传导。

除氢、氧等活性气氛外, Monje 等^[20]将金刚石颗粒在惰性 He 气氛中加热到 760℃ 和 850℃, 用于去除表面的吸附氧和吸附氢, 研究其对金刚石/Al 复合材料导热性能的影响。结果表明, 经惰性气氛清洁或重建的金刚石表面有利于界面热传导, 金刚石颗粒的原位气体解吸可使复合材料的热导率增加 42%, 最高可达 734 W/(m·K)。

等离子表面处理也是一种能有效改变表面化学的有效方法, Yang 等^[21]对金刚石进行 Ar^+ 轰击预处理, 之后采用真空压力渗透法制备了 62vol% 的金刚石/Al 复合材料。结果证明, Ar^+ 轰击预处理后, 金刚石的 {100} 和 {111} 晶面上的 sp^3 C 均转换为 sp^2 C, 这使 Al 金属可以通过界面反应在两种晶面上获得相似的界面结合状态 (图 3), 改善了未处理时 Al 仅在金刚石 {100} 晶面形成化学键的选择性行为。所制备的复合材料热导率可以达到 713 W/(m·K), 是采用差分有效介质 (DEM) 模型理论预测值的 90.9%。

上述示例表明, 对金刚石进行化学改性, 将其表面的 sp^3 C 化学键转换为 sp^2 C, 构建清洁表面或 O 终端, 均有利于获得更好的金刚石/Al 界面, 提升复合材料的热导率。

2.3 金刚石表面改性涂层

金刚石表面改性涂层指在与 Al 金属复合前, 在金刚石表面覆盖一层金属化涂层或非金属涂层, 使其同时与金刚石和金属基体产生良好的结合,

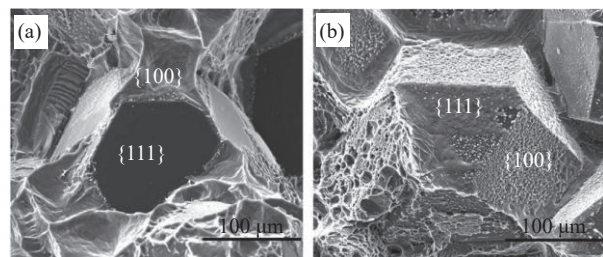


图 3 金刚石/Al 复合材料的断裂形貌^[21]: (a) 原金刚石; (b) 氩离子轰击金刚石增强

Fig. 3 Fracture morphology of diamond/aluminum composites^[21]: (a) Original diamond; (b) Enhanced by argon ion bombardment of diamond

改善复合材料的界面结合强度, 同时避免界面 Al_4C_3 形成。涂层元素的选择一般要考虑如下要素: (1) 与金刚石能形成良好的化学键合, 同时对金刚石起保护作用, 避免其在高温下氧化; (2) 在 Al 中最好具有一定的溶解度, 可通过扩散与 Al 基体良好结合, 但是溶解度不能太高, 以防基体导热性能下降; (3) 应具有尽可能高的热导率, 防止引入新的界面热阻。目前, 金刚石/Al 复合材料中常用的改性涂层主要有 Ti 或 TiC^[22-23]、W 或 WC^[24-26]、Si 和 SiC^[27-30] 等。

Tan 等^[31]通过构建多层界面模型 (碳化物-金属-金属间化合物界面, 见图 4) 对 Cr、W、Ni、Mo、Ti、Cu、Ag 等一系列金属及其界面层碳化物和金属间化合物对金刚石/Al 复合材料热性能的影响进行了评价。他们将界面热阻类比为串联电阻模型, 由此可知, 新的界面层会使热阻增加, 无界面层的金刚石/Al 界面应具有最低的界面热阻值, 然而在实际的制备过程中获得良好的金刚石/Al 界面很难, 一般会产生界面 Al_4C_3 相或无法形成良好界面, 因此需要引入额外的界面层来改善界面结合和界面热阻。他们根据模型计算得出薄的碳化物形成元素过渡层, 具有比非碳化物形成元素 (形成金属-金属间化合物界面) 过渡层更好的增强界面热导率的效果, 其中, W、Mo 和 WC 纳米厚度界面层在提高金刚石/Al 复合材料热性能方面最具前景。

W 是理论预测优选的金刚石涂层材料之一, 其室温热导率为 178 W/(m·K), 高于其他碳化物形成金属及其碳化物。大量的研究也证明, W 和 WC 涂层具有改善金刚石/Al 复合材料热导率的作用。Zhu 等^[24]用磁控溅射法制备 50 nm W 涂层金刚石, 利用真空高温在 900℃ 加热得到 WC 涂层金刚石, 之后制备了无涂层、W 涂层、WC 涂层

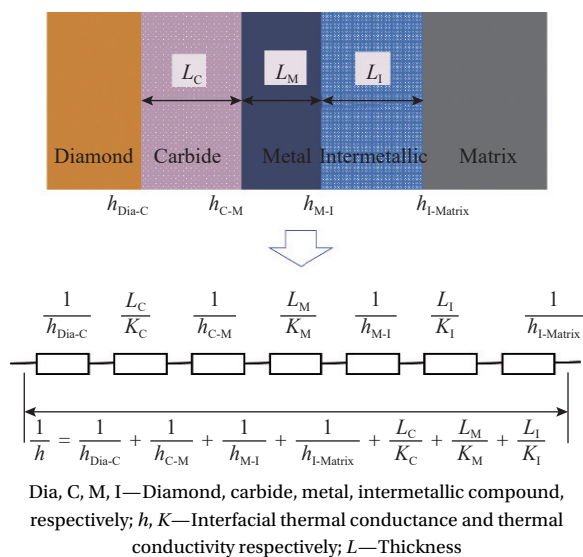


图4 金刚石/金属复合材料的界面热阻模型^[31-32]

Fig. 4 Interface thermal resistance model of diamond/metal composites^[31-32]

的金刚石 (55vol%)/Al 复合材料。结果表明，W 和 WC 涂层的引入抑制了界面相 Al_4C_3 的形成，而 WC 涂层金刚石/Al 复合材料中在金刚石表面产生了无定形碳，导致与金刚石的界面结合较弱。初始热导率最高的为无涂层的金刚石/Al 复合材料，数值为 727 W/(m·K)，经过 1 000 次温度冲击处理后，热导率最高的为 50 nm W 涂层的金刚石/Al 复合材料，数值为 615 W/(m·K)，其保持高热导率的原因是在温度冲击后金刚石/Al 复合材料界面形成了 Al_5W ，增强了界面结合。Xin 等^[25] 学者的研究也表明无 W 涂层的金刚石/Al 复合材料在湿热环境下的热导率稳定性较差，纳米尺度 W 涂层 (45 nm) 的则能抑制 Al_4C_3 的形成，从而有效保证金刚石/Al 复合材料的散热和力学性能稳定性，归一化热导率和弯曲强度下降率由无涂层样品的 33% 降低为 3%。Dong 等^[26] 采用溶胶-凝胶和原位反应两步法制备了 WC 纳米涂层，随后采用粉末冶金方法制备了金刚石/Al 复合材料。结果表明，由 0.2 mol/L 和 0.5 mol/L WO_3 溶胶-凝胶原位反应的 WC 涂层复合材料的热导率分别为 626.1 W/(m·K) 和 584.2 W/(m·K)，前者优于无涂层金刚石/Al 复合材料的热导率 584.7 W/(m·K)。他们分析认为，0.2 mol/L WO_3 溶胶-凝胶形成的 300 nm WC 涂层可以增强界面结合，从而提高热导率。而由 0.5 mol/L WO_3 溶胶-凝胶产生的 700 nm WC 涂层则太厚，WC 涂层由金刚石表面脱落使界面上出现了裂纹，造成热导率降低。

与预测模型不同的是 Mo 元素作为涂层却会导致热导率下降。Ma 等^[22] 学者以 Mo 粉为原料，采用熔盐法制备了 Mo_2C 亚微米涂层金刚石颗粒，然后采用真空压力渗透法制备了 60vol% 金刚石 (Mo_2C)/Al 复合材料。热导率测试表明，加入 Mo_2C 涂层后，复合材料热导率急速降低，且涂层越厚，复合材料的热导率越低。分析原因是引入 Mo_2C 涂层时，会在金刚石/Al 复合材料界面形成 $Al_{12}Mo$ 有害颗粒相，导致热导率下降。

Ti 元素与碳亲和性高，当温度 $\geq 600^\circ C$ 时，Ti 与 C 发生化学反应的吉布斯自由能小于 0，即在该温度以上可以自发反应生成 TiC，通过化学键力提高与金刚石之间的结合强度。因此，早期甚至现在 Ti 都是应用最多的金属化元素。Liang 等^[23] 通过真空蒸发镀在金刚石颗粒表面镀制 0.5 μm 厚的 Ti 涂层，并通过放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了金刚石 (50vol%)/Al 复合材料，对比研究了含涂层和无涂层的复合材料在不同渗透温度下 (520~620 $^\circ C$) 的热导率。结果表明，Ti 涂层可以显著提高 Al 和金刚石之间的润湿性，从而形成强的界面结合，在 Al-金刚石界面检测到 Ti 扩散到基体中和 TiC 的形成。未涂层的复合材料热导率在渗透温度范围内呈先升后降趋势，在 550 $^\circ C$ 渗透温度下达到最高值 316 W/(m·K)。含 Ti 涂层的复合材料热导率在渗透温度范围内呈上升趋势，在 620 $^\circ C$ 时达到最高值 491 W/(m·K)，相比于无涂层复合材料最大值提升了 175 W/(m·K)。Feng 等^[27] 学者通过真空气相沉积法在金刚石表面直接沉积了 TiC 涂层，然后运用气压渗透法制备了金刚石 (TiC)/Al 复合材料。结果表明，TiC 涂层的存在改善了金刚石与 Al 结合时的取向选择性，实现了金刚石 {111} 晶面与 Al 的结合，并且增强了金刚石和 Al 之间的结合强度。所制备的金刚石 (TiC)/Al 复合材料的热导率可达 365 W/(m·K)，热膨胀系数在 30~100 $^\circ C$ 低至 $5.69 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。

SiC 热导率为 60~150 W/(m·K)，同时 Si 也是 Al 固溶元素，因此可在金刚石和 Al 基体界面处起到良好的连接和传热作用。Li 等^[28] 提出了一种在金刚石表面低温合成 SiC 的新方法，利用磁控溅射在金刚石颗粒表面依次制备 Al、Si 双涂层，通过退火处理将 Si 涂层溶解在 Al 内层中形成 Al(Si) 合金，然后低熔点 Al(Si) 合金与碳反应转化为 SiC 涂层，最后制备金刚石 (SiC)/Al 复合材料。研究

结果表明, SiC 涂层有效改善了复合材料的界面粘接, Al 基体均匀地粘附在金刚石{100}面和{111}面上。金刚石 (SiC)/Al 复合材料为 666 W/(m·K), 相比于未覆盖 SiC 涂层的金刚石/Al 复合材料 (590 W/(m·K)) 提高了 12.9%。此外, SiC 涂层金刚石/Al 复合材料在潮湿环境中表现出良好的长期导热稳定性。500 h 浸泡水处理后, 热导率下降率仅为 6.31%, 远低于无涂层复合材料的热导率下降率 (22.54%)。

Sang 等^[29]学者利用真空退火金刚石-AlSi 混合粉末的方法制备了 SiC 包覆的金刚石颗粒, 得到了相似的提升金刚石/Al 复合材料热导率的结论。他们分析认为, 引入连续结构的 SiC 涂层, 可有效抑制复合材料界面 Al_4C_3 的形成, 气相色谱法仅检测到 0.5wt% 的 Al_4C_3 , 使复合材料的热导率可达 711 W/(m·K)。Dong 等^[30]学者的研究表明, 除了抑制 Al_4C_3 的形成外, SiC 涂层和金刚石之间形成了 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 金刚石// $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ SiC 和 $[\bar{1}10]$ 金刚石// $[\bar{1}10]$ SiC 晶体取向关系, 这减少了金刚石和 Al 基体之间的声子振动模式的失配, 有助于提升复合材料的界面热导率, 他们获得了目前已知破碎金刚石/Al 复合材料中最高热导率 485 W/(m·K)。Kondakci 等^[33]的研究除证明 SiC 涂层金刚石可以提升金刚石/Al 复合材料的导热性能外, 还证明其可以使复合材料具备更优的长期稳定性和防潮性能。

ZrC 声阻抗为 $37.35 \times 10^6 \text{ kg/sm}^2$, 介于金刚石 ($44.72 \times 10^6 \text{ kg/sm}^2$) 和 Al ($9.87 \times 10^6 \text{ kg/sm}^2$) 之间, 理论上有利于降低 Al 和金刚石之间的热阻。Li 等^[34]采用磁控溅射在金刚石颗粒表面制备 450 nm 厚的 Zr 涂层, 在 1 050℃ 下的热处理转化为 ZrC 层, 然后通过气压渗透制备了金刚石 (ZrC)/Al 复合材料。结果表明, 虽然在 ZrC 层外部依然形成 Al_4C_3 相, 但其形成量与未改性的复合材料相比大幅减少。但是, 金刚石 (ZrC)/Al 复合材料的热导率为 572 W/(m·K), 低于未改性的金刚石/Al 复合材料的 709 W/(m·K), 主要原因是 ZrC 层热导率 (21 W/(m·K)) 低, 影响了整体热导率。但是他们指出, 金刚石 (ZrC)/Al 复合材料界面减少的 Al_4C_3 相与可接受的热导率之间实现了平衡, 这有助于促进金刚石/Al 复合材料的应用。

综上所述, 金刚石表面改性涂层可以增强金刚石/Al 界面结合, 抑制或阻碍 Al_4C_3 的形成, 改善金刚石/Al 复合材料在湿热环境中的热稳定性。

与非碳化物形成元素相比, 碳化物形成元素效果更好, 其中 W、WC 及 SiC 等材料具有较好的改善金刚石/Al 复合材料热导率和热稳定的效果。

2.4 基体合金化

基体合金化指的是在制备金刚石/Al 复合材料时, 在 Al 金属中添加合金化元素, 来提高复合材料的热导率。一般选择的元素分为两类: 一是热导率高的非碳化物形成元素, 如 Cu, 通过增加其在 Al 中的含量来提升复合材料整体的热导率; 二是添加热导率高的碳化物形成元素, 利用其与金刚石的高亲和性促进元素向界面聚集并与 C 发生反应形成碳化物, 通过改善金刚石/Al 的界面结合, 来提高其热导率, 目前主要添加的合金元素为 Si 和 Ti。

在 Al 基体中添加 Cu 形成的 Al-Cu 合金具有比 Al 更低的熔点, 增大了固液相区域, 延长了熔融 Al 与金刚石的接触时间, 有助于改善金刚石/Al 复合材料的界面。Wu 等^[35]用挤压铸造法在 1 073 K、5 MPa 条件下制备了金刚石颗粒增强 Al-Cu 基复合材料 (金刚石/Al(Cu) 复合材料), 研究了不同 Cu 添加量 (0wt%~3.0wt%) 对所得金刚石/Al(Cu) 复合材料的热导率和热膨胀系数的影响。随着 Cu 含量从 0wt% 增加到 3.0wt%, 复合材料的热导率从 210 W/(m·K) 增加到 330 W/(m·K), 热膨胀系数从 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降低至 $6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 热导率的提高和热膨胀系数的降低归因于金刚石/Al(Cu) 复合材料界面形成了 Al_2Cu 相, 而非 Al_4C_3 相, 促进了 Al 基体和金刚石之间的界面键合。

Al 和 Si 具有很高的固溶性, 将高含量的 Si 加入 Al 中, 既可以降低 Al 基体的熔点和热膨胀系数, 提高 Al 基体的力学性能, 又可以降低 C 在 Al 中的溶解度, 并优先与金刚石反应生成 SiC, 促进界面结合的同时抑制 Al_4C_3 相的形成。

Guo 等^[36]利用压力渗透法制备了 Si 含量为 0wt%~40wt% 的金刚石/Al(Si) 复合材料。研究表明, 在 Al 基体中添加 Si 可以减少 Al_4C_3 的形成, Si 含量在 12.2wt% 时复合材料具有良好的结合界面, 界面处形成了 SiC, Al_4C_3 含量少, 热导率最高, 为 532 W/(m·K), 热膨胀系数为 $8.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。但是继续提高 Si 的含量热导率反而会下降, 复合材料的热膨胀系数会降低, 在 Si 含量为 40wt% 时热导率为 314 W/(m·K), 热膨胀系数为 $4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。Zhang 等^[37]研究发现在界面处析出共晶硅有助于

减轻金刚石和 Al 之间热膨胀失配的情况。含 55vol% 金刚石 Al(Si) 复合材料的热膨胀系数值约为 $7.3\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ，他们认为这与室温下从 4×10^{-6} 至 $8\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 的电子封装材料的热膨胀系数值相匹配。

部分研究学者对金刚石表面金属化和基体合金化对金刚石/Al 复合材料热性能进行了比较。如 Guo 等^[38]学者比较了在金刚石表面镀 Ti 涂层和 Al 基体中掺杂 Si 对压力渗透法制备的金刚石/Al 复合材料导热系数和热膨胀系数的影响。结果表明，在金刚石表面涂覆 Ti 和在 Al 基体中添加 Si，既能改善界面结合，又能提高复合材料的热导率。Si 添加量为 12.2wt% 的金刚石/Al 复合材料的最高热导率为 534 W/(m·K)，热膨胀系数为 $8.9\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ，高于金刚石 (Ti)/Al 复合材料的最高热导率 (514 W/(m·K))，低于其热膨胀系数 ($11.9\times10^{-6}\text{ K}^{-1}$)。他们分析认为 Ti 涂层在金刚石/Al 界面处引入了更多的界面热阻。

Xue 等^[39]学者对比了金刚石表面镀 Ti 涂层 (金刚石 (Ti)/Al) 和基体中加入 Ti(金刚石/Al(Ti)) 对金刚石/Al 复合材料热性能的影响。结果表明，对于金刚石 (Ti)/Al 复合材料，随着 Ti 含量的增加，Ti 涂层厚度从 195 nm 增加到 1 993 nm，金刚石 (Ti)/Al 复合材料的导热系数从 475 W/(m·K) 降至 405 W/(m·K)，这是由于界面处 TiC 层的增厚增加了界面热阻。而对于金刚石/Al(Ti) 复合材料，随着 Ti 含量由 0.01at% 增加至 0.59at%，其导热系数不断增加，Ti 含量为 0.3at% 时热导率为最大值 418 W/(m·K)。这是由于随着 Ti 含量的增加，Ti 和 C 之间的化学反应增加，产生了良好的界面结合，导致热导率上升，其效果接近 Ti 涂层的作用。他们的研究表明，相同 Ti 含量情况下，Ti 涂层具有比 Ti 掺杂更好的提升热导率的效果 (图 5)。

除了 Ti 和 Si 外，Xie 等^[40]学者还采用理论计算讨论研究了 Al 中掺杂 Mo 对金刚石 (111)/Al(111) 界面相互作用、拉伸性能和热导率的影响。结果表明 Mo 掺杂提高了金刚石和 Al 界面的结合力，提高了 7.2%，但是该文章仅进行了理论分析，目前尚无相关实验结果可以参考。

综上所述，在 Al 中掺杂 Cu、Si、Ti 等金属均可以提升金刚石/Al 复合材料的热导率，究其原因还是由于改善了金刚石-Al 的界面结合，抑制了 Al_4C_3 界面产物的生成。

图 6 将上述各项改性方法下获得的金刚石/Al 复合热导率进行了汇总。可以发现，制备金刚石/

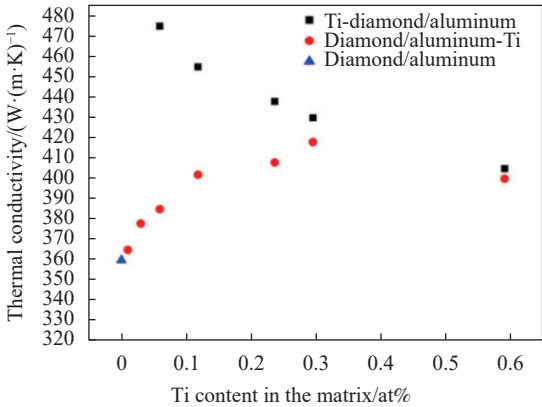


图 5 金刚石/Al(Ti) 和金刚石 (Ti)/Al 复合材料的导热系数随 Ti 含量的变化^[39]

Fig. 5 Arian of thermal conductivity of diamond/aluminum (Ti) and diamond (Ti)/aluminum composites with Ti content^[39]

Al 复合材料的金刚石体积分数一般位于 50vol%~70vol% 之间。在 4 种改性方法中，金刚石进行表面化学处理之后复合材料热导率一般高于 700 W/(m·K)，基体合金化和界面调控方法获得的热导率一般不高于 600 W/(m·K)，表面涂层和界面调控获得的复合材料热导率相对分散，部分表面金属化可以获得 600 W/(m·K) 以上的热导率。

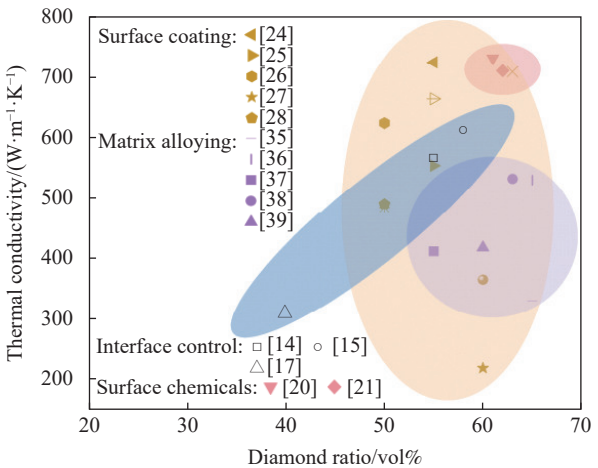


图 6 不同方式改善的金刚石/Al 复合材料的热导率对比

Fig. 6 Comparison of thermal conductivity of diamond/Al composites improved by different ways

3 结论和展望

本文主要总结了提升金刚石/Al 复合材料热学性能的主要改性方法及其效果，主要结论如下：

- (1) 金刚石/Al 复合材料的界面产物 Al_4C_3 倾向于在 (100) 晶面上形成，增强界面结合，但是其易水解的特性会导致复合材料在使用过程中失效；
- (2) 界面调控通过抑制界面 Al_4C_3 相形成来提

升金刚石/Al 复合材料的热导率, 整体提升效果较有限;

(3) 金刚石表面化学改性通过把 sp^3 C 转变为 sp^2 C, 获得洁净表面或者将表面的 H 终端转变为 O 终端等方式改善金刚石/Al 的界面结合, 降低界面热阻, 提升界面热传导, 具有比界面调控更好的改善热导率的效果;

(4) 金刚石表面改性涂层和基体合金化都引入了新的金属或非金属元素, 作用主要在界面处, 通过抑制 Al_4C_3 生成或形成其他稳定的可以促进界面连接的物相, 来实现热导率的提高, 其热导率的提升与元素选取、界面层厚度和物相等多种因素相关。

金刚石/Al 复合材料具有轻质、热导率高、热膨胀系数低等优点, 应用前景广阔, 目前的研究陷入了瓶颈期, 热导率较难突破到 $800\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 及以上, 结合目前的研究, 我们认为可以从以下方面进行着手或突破:

(1) 将表面化学改性和基体合金化相结合, 调控界面物相和界面层厚度, 形成有利于热传导的界面;

(2) 在调控界面的基础上, 着手构建连续的热传导网络, 如采用双峰金刚石, 加入第二相高热传导填料等;

(3) 基于引入碳基填料都会造成 Al_4C_3 形成等问题, 在金刚石表面构建非 C 基的二维填料, 如 **Mxene** 等。

参考文献:

- [1] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163-174.
- [2] KIDALOV S, SHAKHOV F. Thermal conductivity of diamond composites[J]. *Materials*, 2009, 2(4): 2467-2495.
- [3] ARSHA A G, MANOJ V, AKHIL M G, et al. Squeeze infiltration processing and characterization of silicon reinforced composites[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 32: 103870.
- [4] 贾鑫. GaN 基金刚石散热层的制备及其性能研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2021.
JIA Xin. Preparation of GaN-based diamond heat dissipation layer and its performance study [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021(in Chinese).
- [5] ZHANG M K, TAN Z X, HUANG Y H, et al. Preparation and interfacial microstructure of high thermal conductivity diamond/SiC composites[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(13): 23754-23762.
- [6] PENG J W, ZHANG F L, ZHOU Y M, et al. Fabrication of diamond/copper composite thin plate based on a single-layer close packed diamond particles network for heat dissipation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146666.
- [7] 华志亮. 金刚石/铝复合材料的界面微观结构和导热性能研究 [D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2024.
HUA Zhiliang. Interfacial microstructure and thermal conductivity of diamond/aluminum composites [D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2024(in Chinese).
- [8] 张静龙. 高导热金刚石/金属基复合材料界面结构对界面结构对界面热导的调控机制研究 [D]. 北京: 华北电力大学, 2024.
ZHANG Jinglong. Study on the regulation mechanism of interfacial thermal conductivity by interfacial structure of high thermal conductivity diamond/metal matrix composites [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2024(in Chinese).
- [9] MONACHON C, WEBER L. Effect of diamond surface orientation on the thermal boundary conductance between diamond and aluminum[J]. *Diamond and Related Materials*, 2013, 39: 8-13.
- [10] ZHU P, ZHANG Q, GOU H S, et al. First-principles calculation of diamond/Al interface properties and study of interface reaction[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70(17): 178101.
- [11] LU Y F, WANG X T, ZHANG Y, et al. Aluminum carbide hydrolysis induced degradation of thermal conductivity and tensile strength in diamond/aluminum composite[J]. *Journal of Composite Materials*, 2018, 52(20): 2709-2717.
- [12] MONJE I E, LOUIS E, MOLINA J M. Role of Al_4C_3 on the stability of the thermal conductivity of Al/diamond composites subjected to constant or oscillating temperature in a humid environment[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(17): 8027-8036.
- [13] LI N, HAO J P, ZHANG Y J, et al. Thermal conductivity stability of interfacial in situ Al_4C_3 engineered diamond/Al composites subjected to thermal cycling[J]. *Materials*, 2022, 15(19): 6640.
- [14] TAN Z Q, LI Z Q, FAN G L, 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.
- [15] JIANG L T, WANG P P, XIU Z Y, et al. Interfacial characteristics of diamond/aluminum composites with high thermal conductivity fabricated by squeeze-casting method[J]. *Materials Characterization*, 2015, 106: 346-351.
- [16] LIC X, WANG X T, WANG L H, et al. Interfacial characteristic and thermal conductivity of Al/diamond composites produced by gas pressure infiltration in a nitrogen atmosphere[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 643-648.

- [17] ZHOU H Y, RAN M R, LI Y Q, et al. Improvement of thermal conductivity of diamond/Al composites by optimization of liquid-solid separation process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 297: 117267.
- [18] CACCIA M, RODRIGUEZ A, NARCISOA J. Diamond surface modification to enhance interfacial thermal conductivity in Al/diamond composites[J]. *JOM*, 2014, 66(6): 920-925.
- [19] COLLINS K C, CHEN S, CHEN G. Effects of surface chemistry on thermal conductance at aluminum-diamond interfaces[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(8): 083102.
- [20] MONJE I E, LOUIS E, MOLINA J M. Interfacial nano-engineering in Al/diamond composites for thermal management by in situ diamond surface gas desorption[J]. *Scripta Materialia*, 2016, 115: 159-163.
- [21] YANG W L, SANG J Q, ZHOU L P, et al. Overcoming selective interfacial bonding and enhancing thermal conductivity of diamond/aluminum composite by an ion bombardment pretreatment[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 81: 127-132.
- [22] MA S D, ZHAO N Q, SHI C S, et al. Mo₂C coating on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 372-383.
- [23] LIANG X B, JIA C C, CHU K, 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.
- [24] ZHU P, ZHANG Q, QU S, et al. Effect of interface structure on thermal conductivity and stability of diamond/aluminum composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 162: 107161.
- [25] XIN L, TIAN X, YANG W S, et al. Enhanced stability of the diamond/Al composites by W coatings prepared by the magnetron sputtering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 763: 305-313.
- [26] DONG Z Y, WANG D, WANG W G, et al. Effect of nanometer WC coating on thermal conductivity of diamond/6061 composites[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 36(1): 118-126.
- [27] FENG H, YU J K, TAN W. Microstructure and thermal properties of diamond/aluminum composites with TiC coating on diamond particles[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124(1): 851-855.
- [28] LI X J, YANG W L, SANG J Q, et al. Low-temperature synthesizing SiC on diamond surface and its improving effects on thermal conductivity and stability of diamond/Al composites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 846: 156258.
- [29] SANG J Q, CHEN Q L, YANG W L, et al. Architecting micron SiC particles on diamond surface to improve thermal conductivity and stability of Al/diamond composites[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31: 102019.
- [30] DONG Z Y, LIU X Y, WANG D, et al. Effect of nano-SiC coating on the thermal properties and microstructure of diamond/Al composites[J]. *Composites Communications*, 2023, 40: 1011564.
- [31] TAN Z Q, LI Z Q, XIONG D B, et al. A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites[J]. *Materials & Design*, 2014, 55: 257-262.
- [32] ZHU P, WANG P P, SHAO P Z, et al. Research progress in interface modification and thermal conduction behavior of diamond/metal composites[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(2): 200-211.
- [33] KONDAKCI E, SOLAK N. Enhanced thermal conductivity and long-term stability of diamond/aluminum composites using SiC-coated diamond particles[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(5): 1-11.
- [34] LI N, WANG L H, DAI J J, et al. Interfacial products and thermal conductivity of diamond/Al composites reinforced with ZrC-coated diamond particles[J]. *Diamond and Related Materials*, 2019, 100: 107565.
- [35] WU J H, ZHANG H L, ZHANG Y, et al. Effect of copper content on the thermal conductivity and thermal expansion of Al-Cu/diamond composites[J]. *Materials & Design*, 2012, 39: 87-92.
- [36] GUO C Y, HE X B, REN S B, et al. Effect of (0-40)wt% Si addition to Al on the thermal conductivity and thermal expansion of diamond/Al composites by pressure infiltration[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664: 777-783.
- [37] ZHANG Y, LI J W, ZHAO L L, et al. Effect of metalloid silicon addition on densification, microstructure and thermal-physical properties of Al/diamond composites consolidated by spark plasma sintering[J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 838-847.
- [38] GUO C Y, HE X B, REN S B, et al. Thermal properties of diamond/Al composites by pressure infiltration: Comparison between methods of coating Ti onto diamond surfaces and adding Si into Al matrix[J]. *Rare Metals*, 2016, 35(3): 249-255.
- [39] XUE C, YU J K. 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 and Coatings Technology*, 2013, 217: 46-50.
- [40] XIE H N, CHEN Y T, ZHANG T B, et al. Adhesion, bonding and mechanical properties of Mo doped diamond/Al (Cu) interfaces: A first principles study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146817.