

界面热阻对金刚石/银复合材料导热率的影响*

杨广 堵永国 白书欣 龙雁 胡君遂 张家春

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

摘要 研究了金刚石/银复合材料的导热率与金刚石的含量、粒度等之间的关系,着重讨论了界面热阻对复合材料导热率的影响。并阐述了金刚石表面镀钛,能有效改善金刚石对银的润湿性,降低界面热阻,从而提高金刚石/银复合材料的导热率。

关键词 金刚石/银复合材料,导热率,界面热阻

分类号 TB333

Effect of Thermal Boundary-Resistance on the Thermal Conductivity of Diamond/Ag Metal Matrix Composites

Yang Guang Du Yongguo Bai Shuxin Long Yan Hu Junsui Zhang Jiachun

(Department of Materials Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract The relation of the thermal conductivity of diamond/Ag composites to the particle size and volume fraction of particles in the composites is investigated in this paper. The influence of thermal boundary-resistance on thermal conductivity of composite material is discussed in particular. The thermal conductivity of diamond/Ag composites can be improved by the titanizing diamond particles, because of the improved wettability between diamond and silver, and reduction of thermal boundary-resistance.

Key words diamond/Ag composites, thermal conductivity, thermal boundary-resistance

近年来,由于金刚石不仅具有优越的机械性能,还具有其它材料无法比拟的物理性能,金刚石的应用已不仅仅局限于工具制造业,而逐渐扩展到功能材料的领域,如利用金刚石的高导热性,来制造各种功率晶体管和集成电路的散热片、激光器的反射镜等。当前,如何充分发挥金刚石高的导热性(导热率 $\lambda = 700 \sim 2000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$),制备出各种高导热的复合材料,是人们广泛关注的问题。国外,有文献报道^[1],用CVD方法在金刚石表面镀上一层SiC,所制得的金刚石/铝复合材料,导热率达 $259 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而国内对这方面的研究不多,主要是集中在把金刚石作为一种工具材料来研究。

金刚石/银复合材料的导热率不但与金刚石和基体银的导热性能有关,而且对金刚石在基体中的分布、含量和粒度大小等十分敏感^[2],特别是界面热阻对其导热率的影响不容忽视。

本文主要从金刚石的含量以及粒度对复合材料导热率的影响出发,着重讨论界面热阻的影响,并研究金刚石表面镀钛对界面热阻及复合材料导热率的影响。

1 实验过程

1.1 金刚石镀钛的工艺

采用一定粒度的金刚石微粉,经酸洗、活化等处理后,与300/400目的Ti粉相混,并加入一定量的丙酮使其混合均匀,采用真空电阻炉处理混合粉(加热温度为 900°C ,保温时间 $1 \sim 2\text{h}$),处理完毕后,用分样筛分离金刚石和Ti粉,从而得到镀钛金刚石微粉。

* 校预研基金资助项目
1998年4月1日收稿
第一作者:杨广,男,1964年生,助理研究员

1.2 金刚石/银复合材料的制备

采用超声化学方法,首先制备出表面包覆银的金刚石包覆粉,然后再将金刚石包覆粉用热压烧结的方法,制备出金刚石/银复合材料。

2 实验结果及讨论

对制备出的金刚石/银复合材料进行了一些性能测试(见表1),其中导热率的测定采用激光脉冲法,电导率的测定利用涡流导电仪。

表1 金刚石/银复合材料性能测试结果

金刚石粒度 / μm	镀银	金刚石 含量/% Wt	电导率 / $\text{m}\Omega^{-1} \cdot \text{mm}^{-2}$	热导率 / $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	硬度 /HRB	孔隙率 /%
(纯银)		0	54	376	10.51	34.0	< 1
1	无	3	47	325	9.80	45.6	1
1	无	5	39	277	9.51	82.5	0.3
1	无	7	33	226	9.00	100	2.2
3.5	无	5	44	280	9.50	58.0	0.4
5	无	5	40	292	9.37	45.0	1.8
5	有	5	46	399	10.01	56.8	< 0.1
90	无	5	41	406	9.32	41.7	2

2.1 金刚石含量对复合材料导热率的影响

图1为金刚石/银复合材料导热率与金刚石含量的关系图,从图中可以看出,随金刚石含量的增加,金刚石/银复合材料的导热率呈线性下降。

颗粒增强金属基复合材料导热率可以根据基体和颗粒材料的导热率和颗粒在基体中的含量进行计算,许多学者对它们之间的关系进行了大量的研究,并导出了一些计算复合材料导热率的理论模型^[3],如Bruggeman理论模型、几何平均值模型、Lewis和Nielsen半经验模型、Maxwell理论模型等等。其中几何平均值模型:

$$\lambda_c = \lambda_p^{v_p} \lambda_m^{(1-v_p)} \quad (1)$$

式中: v_p 为复合材料中颗粒的体积分数, λ_p 为颗粒的热导率, λ_m 为基体的热导率, λ_c 为复合材料的热导率。

从中可以看出复合材料的导热率与各组成相的导热率及体积分数有关,当颗粒相的导热率 λ_p 大于基体相的导热率 λ_m 时,那么复合材料的导热率 λ_c 应大于基体材料的导热率,且随积分数 v_p 的增大, λ_c 应逐渐升高^[1],但是,实际结果却与其恰恰相反。事实上,颗粒增强金属基复合材料的导热率关键还与颗粒分布状况及界面热阻等因素有关。由于金刚石包覆粉热压后所得的复合材料,其颗粒相可看成是均匀分布的,因此,对于它的影响可以忽略不计,而界面热阻对导热率影响较大,文献[4]指出,复合材料界面上存在界面热阻(Kapitza热阻),即使是理想界面,亦仍然存在。界面热阻必然对导热率产生影响。当一热流穿过金属-非金属界面时,在界面两端产生一温差 ΔT :

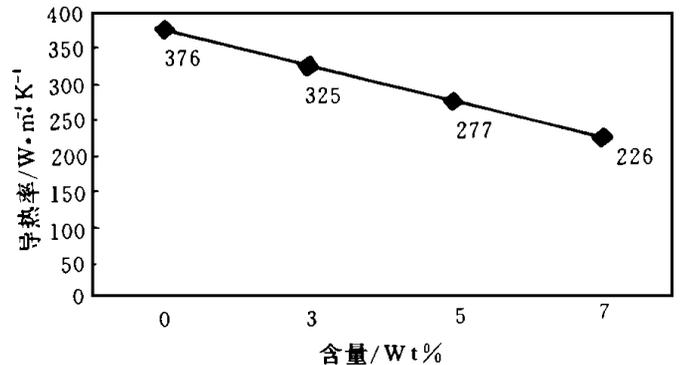


图1 金刚石含量对复合材料导热率的影响

$$Q = \Delta T / R_{Bd} \quad (2)$$

式中: Q 为单位时间通过单位面积界面的热流, R_{Bd} 为界面热阻。

金属基体与第二相的界面热阻在细颗粒的情况下尤为突出,对含金刚石的复合材料研究发现,该体系的界面热阻极大^[5]。金刚石与一些金属的界面热阻值如表 2。

表 2 某些 MMC 界面热阻值($10^{-9} \text{ m}^2 \text{ K/W}$)^[5]

R_{Bd}	Pb	Au	Ag	Al	Ti
金刚石	32.3	25.0	25.0	21.7	10.0

含金刚石的金属基复合材料的界面热阻较大,其本质是由于金刚石的声速(声子频率和德拜温度)很高,与金属的相容性较差^[5]。所以,金刚石/银复合材料的导热率随金刚石含量的增加反而下降,主要是由界面热阻的影响所致。

2.2 金刚石粒度对复合材料导热率的影响

从图 2 可以看出导热率随金刚石粒度(金刚石含量为 5%)的增加,而有所增加,当粒度为 $90 \mu\text{m}$ 时,导热率增加较大,达到 $406 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

根据有效介质理论 EMT (effective medium theory),界面热阻的影响是粒度的函数,粒度的大小影响着界面热阻,从而影响导热率。

复合材料导热率与界面热阻存在以下关系:

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_m} = \frac{[\lambda_p(1 + 2\alpha + 2\lambda_m)] + 2\Phi[\lambda_p(1 - \alpha) - \lambda_m]}{[\lambda_p(1 + 2\alpha) + 2\lambda_m] - \Phi[\lambda_p(1 - \alpha) - \lambda_m]} \quad (3)$$

式中: λ 、 λ_p 、 λ_m 分别为复合材料、颗粒、基体的导热率, Φ 为颗粒的体积分数, α 为形状因子,由式: $\alpha = R_{Bd} \lambda_m / a$ 计算, a 为颗粒半径。

形状因子 α 是衡量界面热阻对导热率影响的量度, α 较大,即颗粒半径较小时,界面热阻占主导地位,而 α 较小,即颗粒半径较大时,界面热阻可以忽略。

因此,根据 EMT 理论,颗粒的临界半径为: $a_0 = \frac{R_{Bd} \lambda_m}{\lambda_p}$

这里,可估算出金刚石的临界半径为 $21 \mu\text{m}$ ^[6](式中 R_{Bd} 取 $25 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ K/W}$),根据 EMT 理论,当金刚石的粒度小于临界半径,复合材料导热率小于基体银的导热率,只有当金刚石粒度大于临界半径时,金刚石才能成为有效介质,对复合材料的导热率有贡献。也就不难看出,当金刚石粒度达到 $90 \mu\text{m}$ 时,界面热阻的影响已大大减小,导热率较高,而金刚石粒度为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 时,粒度小于临界半径,其界面热阻的影响起主导作用,因而导热率也就较低,这与 EMT 理论是相符的。

2.3 镀 Ti 金刚石对复合材料导热率的影响

由上面的分析可以看出,如果改善复合材料的界面情况,降低界面热阻,将有助于复合材料导热性能的提高,而由于银和金刚石润湿性很差(润湿角 θ 为 120°),并且,相互不发生反应,所以其结合也就是机械的结合。

金刚石颗粒与基体基本上分离的,这样势必大大影响复合材料的导热性能。最有效地改善银对金刚石浸润性的活化金属元素是强碳化物形成元素^[7],使金刚石先与碳化物形成元素反应,生成稳定的碳化物,且在金刚石晶体上外延生长,从而,银对金刚石的浸润转化为银对碳化物界面的浸润,使之界面结合状况大大得到改善,界面热阻降低。从图 3 可以看出,镀 Ti 金刚石/银复合材料的导热率要明显高于未镀 Ti 的金刚石/银复合材料(金刚石粒度为 $5 \mu\text{m}$,含量为 5% Wt)。但是,由于碳化物的导热率远低于金刚石和银的导热率(TiC 导热率为 $16.74 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$),所以碳化物膜层不能太厚。另外,膜层太厚,即界面反应量过大,金刚石晶体内的碳原子向界面扩散,使界面附近的金刚石晶体由于科肯德效应而出现空洞^[8],从而也就使界面热阻增大,不能达到提高导热性的目的。当然,最佳膜层厚度范围,有待于进一

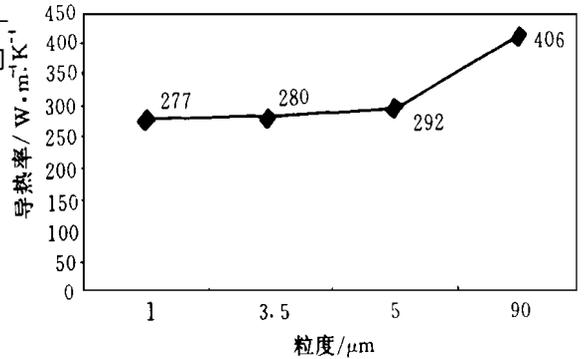


图 2 金刚石粒度对复合材料导热率的影响

步研究。

3 结论

(1) 界面热阻严重影响着金刚石/银复合材料的导热率,用强碳化物形成元素 Ti 与金刚石表面反应生成 TiC 膜层,使银对金刚石的浸润转化为银对 TiC 界面的浸润,从而有效改善界面结合状况,降低热阻,提高复合材料的导热率。

(2) 金刚石/银复合材料中金刚石的含量、粒度等因素对复合材料的导热率亦有较大的影响。

参考文献

- 1 Johnson W B, Sonuparlark B. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process. Materials Research Society, 1993, 8(5)
- 2 费铸铭,李贤金,王惠. 颗粒增强金属基复合材料的热导率. 复合材料学报, 1990, 7(3): 27~32
- 3 Progelhof R C, Throne J L, Ruetsch R R. Polymer Eng. And Sci., 1986, 16(9): 615
- 4 Davis L C, Artz B E. Thermal conductivity of metal-matrix composites. Appl. Phy, 1995, 77(10)
- 5 Stoner R J, Maris H J. Phys. Rev. B, 1993, 48(22): 16~375
- 6 龙雁. 银-金刚石高热导率复合触点材料的研制:[学位论文]. 长沙:国防科技大学, 1997
- 7 林增栋. 金属-金刚石的粘结界面与金刚石表面的金属化. 粉末冶金技术, 1982, 7(1): 1~7
- 8 王艳辉,王明智等. Ti 镀层对金刚石-铜基合金复合材料界面结构和性能的作用. 复合材料学报, 1993, 6(2): 107~111

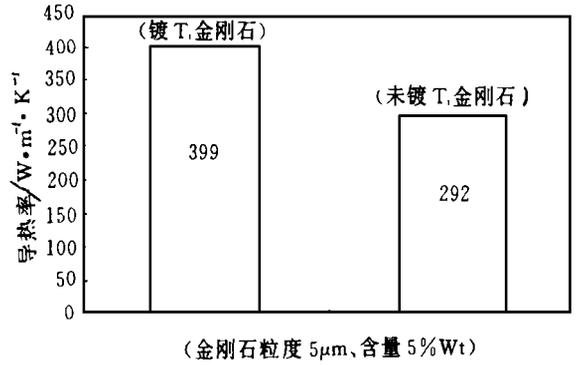


图3 镀钛金刚石对复合材料导热率的影响