

钨及其碳化物改性金刚石增强金属基复合材料研究进展

张龙* 董鑫 袁涵锋 尹常宇 胡文涛

长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙, 410076;

摘要: 在影响金刚石/金属基复合材料综合性能的众多因素中, 界面被认为是影响复合材料力学性能和热物理性能的关键因素。良好的界面结合不仅可保证两相间载荷的有效传递, 更有助于减少因两相间存在的缺陷(如界面生成物、孔隙、裂纹和脱粘等)而导致的非接触型热阻。W热导率(178 W/mK)仅次于Ag、Cu、Al, 碳化后生成的WC热导率较高(120 W/mK), 并在金属基体中具有极低的溶解度, 可最大程度满足低界面热阻的要求, 被认为是金刚石增强金属基复合材料界面改性层最理想的候选材料之一。本文从界面改性的角度综述了钨及其碳化物在金属基复合材料界面改性的研究进展, 并对未来高导热金属基复合材料的发展进行了展望。

关键词: 金属基复合材料; 钨及其碳化物; 界面改性; 导热性能

DOI: 10.69979/3041-0673.24.7.035

引言

随着电子设备朝着高性能、小型化和高度集成化方向快速发展, 电子元器件的功率密度越来越大, 单位面积的发热量迅速攀升, 散热问题已成为制约电子信息产业发展的技术瓶颈之一。金刚石是自然界中存在的热导率最高的体材料(室温最高可达2200 W/mK), 同时其热膨胀系数和密度仅为 $0.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 3.52 g/cm^3 , 将金刚石作为增强相与高导热金属复合, 在保证拥有理想热膨胀系数和低密度的同时, 可获得更为优异的导热性能。

在影响金刚石/金属基复合材料综合性能的众多因素中, 界面被认为是影响复合材料力学性能和热物理性能的关键因素。良好的界面结合不仅可保证两相间载荷的有效传递, 更有助于减少因两相间存在的缺陷(如界面生成物、孔隙、裂纹和脱粘等)而导致的非接触型热阻。为改善界面结合, 最有效的方法是在金刚石与金属基体之间引入界面改性层, 提高两者间的润湿性。此时金刚石/基体界面对声子的传播仍有散射作用, 界面处存在的热阻称之为Kapitza型界面热阻。若改性层厚度不均匀或过高, 都会使界面热阻升高。因此, 适当的界面改性层及其良好的界面间结合和合适的界面层厚度对复合材料整体性能提升起决定性作用。

在常用的界面改性层材料中, B、Si德拜声速最高, 通常以合金化的形式改善复合材料的界面热导。而Cr、W、Mo、Ti德拜声速次之, 是金刚石表面金属化处理应用最多的改性材料。相比之下, W热导率(178 W/mK)仅次于Ag、Cu、Al, 碳化后生成的WC热导率较高(120 W/mK), 并在铜或铝基体中具有极低的溶解度, 可最大程度满足低界面热阻的要求, 被认为是金刚石增强金属基复合材料界面改性层最理想的候

选材料之一。

目前, 通过高温扩散法、盐浴镀覆、磁控溅射、溶胶-热还原处理和热丝真空蒸镀技术等均在金刚石表面成功构建了钨或碳化物改性层, 并在不同程度改善了金刚石增强金属基复合材料的导热性能。然而镀覆方式的区别使得钨或碳化物改性层呈现不同的结构成分和均匀性, 因而对复合材料导热增强效益呈现不同的效果。本文通过总结金刚石增强金属基复合材料中钨及其碳化物过渡层的改性方式并对其研究进展进行概述, 为实现高结合强度、高导热金刚石增强金属基复合材料的可控制备提供技术参考。

1 高温扩散法

高温扩散法是将金刚石粉末与被镀覆粉末按比例混合, 一同放入带冷却装置的真空室内, 将真空室加热到一定温度, 金属粉末真空环境中可在低于蒸气压的条件下蒸发出金属原子并附着在金刚石颗粒表面。由于沉积温度较高, 金属粉末可与金刚石颗粒形成强有力的冶金结合。金属镀层厚度由加热温度以及保温时间控制。如中南大学的王日初教授团队^[1]通过将金刚石颗粒与钨粉按比例混合, 高真空环境中($1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$), 加热至 900°C , 保温30分钟到4小时, 获得了不同类型的钨镀层。金刚石颗粒表面镀覆钨层形貌如图1(a1)-(a8)所示。从图中可以看出, 随保温时间的延长, 钨镀层对金刚石颗粒的包裹性逐渐变好。此方法制备的钨过渡层致密、结合效果好, 且单次镀覆量高。但制备出的钨镀层表面较为粗糙, 厚度和均匀性难以精确控制。且由于涂层制备温度较高, 会不同程度导致金刚石表面石墨化, 涂层中WC含量较高。制备的金刚石/铝复合材料热导率最高为474 W/mK。

2 盐浴镀覆法

盐浴镀覆是将金刚石粉末连同金属粉末，放入氯化物盐中，在高温环境中（850–1100 °C），盐浴保温一定时间，通过熔融的盐浴带动将金属粉末附着在金刚石颗粒表面。目前，盐浴镀覆得到了较为广泛的应用。如北京科技大学的何新波教授团队^[2]将金刚石颗粒和WO₃粉末放入NaCl-KCl（1:1）混合粉末中，在900 °C到1150 °C保温60分钟，获得不同镀层包覆的金刚石颗粒，其形貌如图1 (b1)–(b4)所示。随温度的升高，白色镀层逐渐致密，并附着在金刚石颗粒表面。然而获得的镀层较为粗糙，镀覆后的金刚石颗粒失去原有十四面体形状。同时，盐浴后从熔盐中分离金刚石颗粒工艺较为复杂，且颗粒表面容易残留熔盐。虽然此方法单次镀覆量高，但不利于界面热导的最大化实现。制备的金刚石/铜复合材料热导率最高为658 W/mK。

3 溶胶–还原热处理法

上述两种方法虽然单批次镀覆效率高，但获得的镀层厚度难以控制，不利于获得纳米尺度的过渡层。溶胶–还原热处理通过在金刚石颗粒表面形成纳米尺度的氧化物溶胶，进而通过还原热处理将氧化物薄膜还原成金属薄膜，是一种有效的制备纳米金属层的方法。如上述谭占秋^[3, 4]通过在金刚石颗粒表面附着不同浓度的钨溶胶(WO₃·nH₂O)，随后在Ar–20%H₂气氛中，进行还原热处理（700–950 °C，30分钟），得到不同形貌的钨纳米层包覆的金刚石颗粒，如图1 (c1)–(c9)所示。复合镀层厚度100 nm–400 nm，由钨及微量的碳化钨组成，获得的复合材料界面结合及导热性能得到极大提高（最高为599 W/mK）。此方法是一种有效的制备钨纳米层的方法，但溶胶制备过程复杂，且经过还原热处理得到的钨纳米层为非连续膜，纳米镀层的均匀性及包裹性需要通过参数优化进一步提高。

4 磁控溅射法

磁控溅射是在高真空环境中通入一定压力惰性气体，通过强磁场将离子轰击靶材，使其表面金属离子加速射向待溅射样品表面的镀膜技术。哈尔滨工业大学的武高辉教授团队^[5]和国防科技大学白书欣教授团队^[6]通过磁控溅射的方法在金刚石颗粒表面沉积钨纳米层，代表性形貌如图1 (d1)–(d4)所示。此方法制备的钨镀层致密均匀、且厚度可控。然而磁控溅射镀膜温度较低，金刚石与镀层间仅为物理附着，无化学/冶金结合，往往需要搭配后续高温热处理提高镀膜的附着力。同时相比较高温扩散法和盐浴镀覆，受限于靶材辐射空

间影响，金刚石颗粒表面磁控溅射镀膜效率较低，无法进行单次大规模化镀膜。武高辉教授团队制备的金刚石/铝复合材料热导率最高为622 W/mK。白书欣教授团队制备的金刚石/铜复合材料热导率最高为768 W/mK。

5 热丝–真空蒸镀法

热丝–真空蒸镀法利用高纯钨丝做热丝的特点，使高纯钨丝同时作为加钨蒸发源和加热源，可结合物理气相沉积和化学气相沉积的突出优势，实现气相沉积和高温沉积的有机统一，在金刚石颗粒表面一步获得致密均匀、厚度可控，且结合牢固的高纯金属钨膜。如中南大学焦增凯等人通过热丝真空蒸镀技术在三维金刚石骨架表面磁控溅射厚度~300 nm的钨过渡层，进一步改善金刚石与铜之间的润湿性，如图1 (e1)–(e11)。结果表明，涂覆的钨过渡层能有效改善金刚石表面的润湿性，润湿角从108.6°降低至13.2°^[7]。得益于复合材料致密的微观结构，金刚石–钨/铜界面间良好的结合，金刚石优异的导热性能及其三维连通结构的突出优势，复合材料在金刚石体积分数仅为18.4 vol%的情况下，热导率达到575 W/mK，比纯铜高出43.3%。

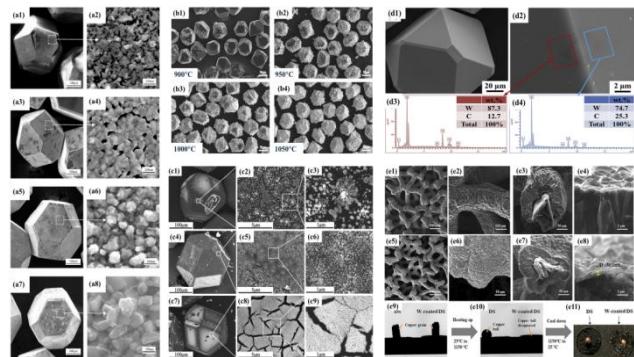


图1 (a1)–(a8) 金刚石颗粒表面高温扩散法镀覆钨层形貌^[1]；(b1)–(b4) 不同温度下盐浴镀覆法制备碳化钨镀层包覆的金刚石颗粒形貌^[2]；(c1)–(c9) 溶胶–还原热处理法制备不同厚度钨纳米层^[3]；(d1)–(d4) 金刚石颗粒表面磁控溅射W纳米层典型形貌及EDS结果^[5]；(e1)–(e11) 三维泡沫金刚石、真空–热丝蒸镀法制备钨改性三维泡沫金刚石微观结构及其高温润湿性表征^[7]。

6 总结与展望

高导热金属基复合材料作为新一代电子封装材料的研究热点，核心是如何提高材料的导热性能，而界面是载流子、应力等信息传递的桥梁，是金刚石优异的导热增强效益能否发挥的关键。本文综述了高导热金刚石增强金属基复合材料在钨及其碳化物改性的研究进展，并针对高温扩散法、盐浴镀覆、磁控溅射、溶胶–热还原处理和热丝真空蒸镀技术梳理了其设计与制备思路。关于未来高效高导热金属基复合材料

的发展提出如下展望：

(1) 通过设计并获得致密均匀、厚度可控，且结合效果好的纳米改性层，最大程度发挥钨过渡层优异的界面改性作用并最大程度降低界面热阻，是提升金刚石增强金属基复合材料热学性能的有效方法。

(2) 从高导热金属基复合材料实际应用需求出发，通过优化制备方法、改善工艺参数，设计金刚石/碳化物/钨/金属基体梯度改性层，在理论上可进一步平衡界面结合强度和界面热阻，获得性能可控的高导热金刚石增强金属基复合材料。

(3) 结合计算机模拟软件、复合材料服役过程界面动态衍变的原位表征技术对复合材料的性能、失效行为进行有效地预测与评估，进一步优化界面改性层结构设计，有望获得性能更优的高强、高导热、低热膨胀系数的结构功能一体化复合材料。

参考文献

- [1] Zhang Chun, Wang Richu, Cai Zhiyong, et al. Effects of dual-layer coatings on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by vacuum hot pressing[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 277: 299–307.
- [2] Kang Qiping, He Xinbo, Ren Shubin, et al. Microstructure and thermal properties of copper - diamond composites with tungsten carbide coating on diamond particles[J]. Materials Characterization, 2015, 105: 18–23.
- [3] Tan Zhanqiu, Li Zhiqiang, Fan Genlian, et al. Enhanced thermal conductivity in diamond/alumin

um composites with a tungsten interface nanolayer[J]. Materials & Design, 2013, 47: 160–166.

[4] Ji Gang, Tan Zhanqiu, Lu Yinggang, et al. Heterogeneous interfacial chemical nature and bonds in a W-coated diamond/Al composite[J]. Materials Characterization, 2016, 112: 129–133.

[5] Yang Wenshu, Chen Guoqin, Wang Pingping, et al. Enhanced thermal conductivity in Diamond/Aluminum composites with tungsten coatings on diamond particles prepared by magnetron sputtering method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 726: 623–631.

[6] Jia Jinhao, Bai Shuxin, Xiong Degan, et al. Effect of tungsten based coating characteristics on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by pressureless infiltration[J]. Ceramics International, 2019, 45 (8): 10810–10818.

[7] Zengkai Jiao, Long Zhang, Zejun Deng, et al. Highly conductive diamond skeleton reinforced Cu-matrix composites for high-efficiency thermal management[J]. Applied Surface Science, 2024, 645: 158829.

基金项目：国家自然科学基金（No. 51874370）；湖南省自然科学基金（No. 2022JJ40506）；湖南省普通高等学校教学改革研究项目（HNJG-2022-0622）。