

添加稀土 Nd 改善金刚石/铜复合材料界面

张晓宇^{1,2}, 蔺伟康³, 许旻¹, 曹生珠^{1,2}, 冯煜东¹, 周晖¹

(1.兰州空间技术物理研究所, 兰州 730000; 2.真空技术与物理国防科技重点实验室, 兰州 730000;
3.兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要: **目的** 添加稀土 Nd 改善金刚石/铜复合材料界面间的缺陷, 抑制金刚石与铜之间的弱润湿性, 增强复合材料的界面结合。**方法** 采用放电等离子烧结 (SPS) 技术制备含有不同质量分数 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料, 采用扫描电子显微镜观察界面处的微观形貌, 采用 X 射线衍射仪和 X 射线能谱仪分析界面处组织, 采用排水法测试复合材料的密度和致密度。**结果** 添加稀土 Nd 后, 金刚石-铜两相界面间促生了 Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 等相。界面间的 Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 、 TiC 填补了镀钛金刚石/铜复合材料界面处原有的空隙、孔洞等缺陷。未添加稀土 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料的密度为 4.589 g/cm^3 , 致密度为 81%; 添加 3wt% 的 Nd 元素后, 镀钛金刚石/铜复合材料的密度和致密度分别达到了 5.569 g/cm^3 和 98%, 密度较未添加 Nd 的复合材料提升了 21%。随着 Nd 含量的增加, 金刚石-铜界面间的缺陷逐渐减少, 界面结合效果逐渐转好。**结论** 稀土 Nd 极大地改善了镀钛金刚石/铜复合材料两相界面处的缺陷, 很好地修饰了原本润湿性较差的金刚石-铜两相界面。添加 Nd 元素后, 复合材料两相界面结合紧密。

关键词: 金刚石/铜复合材料; 界面修饰; 稀土元素 Nd; 放电等离子烧结; 金属基复合材料; 致密度

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0027-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.005

Addition of Rare Earth Neodymium to Improve Interface of Diamond/Copper Composites

ZHANG Xiao-yu^{1,2}, LIN Wei-kang³, XU Min¹, CAO Sheng-zhu^{1,2}, FENG Yu-dong¹, ZHOU Hui¹

(1.Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China; 2.Key Laboratory for National Defense Science and Technology on Vacuum Technology and Physics, Lanzhou 730000, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

ABSTRACT: The work aims to modify interfacial defects of diamond/copper composites, inhibit the weak wettability between diamond and copper and enhance the interfacial bonding of composites by adding rare earth neodymium. Spark plasma sintering (SPS) technique was performed to prepare titanium-coated diamond/copper composite with different mass fractions of rare earth Nd. Scanning electron microscopy (SEM) was used to observe the microstructure at the interface. X-ray diffraction and X-ray energy dispersive spectroscopy were used to analyze the structure at the interface, and the dewatering method was performed to test density and relative density of composites. After rare earth Nd was added, Cu_5Nd , NdCu_2 , Cu_3Ti and other phases were promoted at the diamond-copper interface. The defects such as the original voids and holes at the interface of diamond/copper composite were filled by Cu_5Nd , NdCu_2 , Cu_3Ti and TiC . The density of diamond/copper composite without Nd was 4.589

收稿日期: 2017-11-12; 修订日期: 2018-01-06

Received: 2017-11-12; Revised: 2018-01-06

作者简介: 张晓宇 (1988—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高导热复合材料。

Biography: ZHANG Xiao-yu (1988—), Male, Ph.D. student, Research focus: interface of high thermal conductivity composites.

通讯作者: 许旻 (1971—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为航天热控材料。

Corresponding author: XU Min (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: aerospace thermal control materials.

g/cm^3 , and the relative density was 81%; After 3wt% Nd was added, the density and relative density of the composites reached 5.569 g/cm^3 and 98% respectively. The density was 21% higher than the composite without Nd. With the increase of Nd content, the defects at the diamond-copper interface gradually decreased, and the interface bonding turned better. Rare earth Nd greatly corrects the defects at the interface of Ti coated diamond/copper composite and modifies the interface with poor wettability between diamond and copper. Addition of Nd can make interface between composites bonded more closely.

KEY WORDS: diamond/copper composites; interface modification; rare earth neodymium; spark plasma sintering; metal matrix composites; relative density

金刚石/铜复合材料因具有优异的热物理性能,而被广泛地应用于航空航天、电子、军事、工业和国民生产的众多领域。由于金刚石与铜互不润湿,为机械结合,故制约金刚石/铜复合材料性能的关键因素是如何提升较差的界面结合和修饰界面处的缺陷。目前,解决金刚石/铜复合材料界面问题的手段主要有两种:金刚石表面预镀碳化物形成元素^[1-7]后制备金刚石/铜复合材料;铜基体预合金化碳化物形成元素^[8-14]后制备复合材料。这两种手段修饰界面的机制是碳化物形成元素(主要是 Mo、Cr、B、W、Ti 等)在两相界面金刚石一侧生成碳化物层,同时这些碳化物层又能固溶于铜基体一侧,达到原子尺度“粘合”两相界面的效果。然而,由于碳化物层反应时难以人为控制,生成的碳化物形状不一、尺寸不同、分布不均,且碳化物相的组成、含量都对界面修饰效果有很大影响,故而单纯添加碳化物形成元素制成的复合材料,其界面和性能均未能达到最优。

相关研究表明,稀土在反应时有助于增加金刚石-铜界面间碳化物含量^[15-16],生成有益于界面的稀土相和其他新相。在如 SiC ^[17]、 B_4C ^[18]、 WC ^[19]碳化物中加入稀土或稀土氧化物,能够明显改善碳化物的形状、尺寸和分布。因此,为了修饰界面处的缺陷,增强界面结合,本实验通过添加不同含量的 Nd,改善界面处的碳化物相组成、含量和分布,达到减少缺陷、修饰界面、提高金刚石/铜复合材料性能的目的。

1 实验

实验材料有 MBD10(120/140)型高品质镀钛金刚石、稀土钕粉(纯度>99.90%)、5000 目铜粉(纯度>99.99%)。金刚石原料如图 1 所示。

将镀钛金刚石和铜粉混合,金刚石体积分数占复合材料的 60%。混入铜粉后分别添加质量分数为 1%、3%、5%、7%的稀土金属钕(Nd),在 QM-1sp4-CL 行星式齿轮球磨机中混粉 2 h(混粉过程中不添加磨料珠)。将混和好的粉末加入内径为 50 mm 的石墨模具中,为了防止材料在烧结过程中与模具粘连,在复合材料粉末与模具之间需添加一层石墨纸。

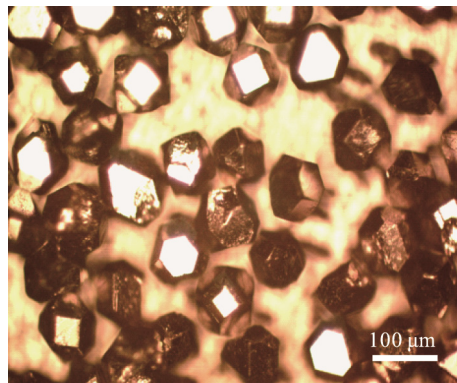


图 1 镀钛金刚石 MBD10(120/140)(粒度 106~125 μm)
Fig.1 Particle size of Ti coated diamond MBD10(120/140) in 106~125 μm

将装填好粉末的模具放入上海晨华 SPS-20T-10 放电等离子烧结炉内进行烧结。首先在室温下将压力加至 25 MPa,然后升温,待温度达到 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,将压力加至 50 MPa,而后以 50~60 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率继续升温至 1100 $^{\circ}\text{C}$,保温保压 6 min,然后以 0.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,将压力减小至 25 MPa,待温度降至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,不再对模具施加压力载荷,直至降至室温,完成整个烧结过程。

将烧结好的样品去除石墨纸,激光切割成 $\phi 12.7$ mm 圆片。使用飞利浦 X'PER PRO X 射线衍射仪对金刚石/铜复合材料进行 XRD 分析。使用日本电子 JSM-6510 扫描电镜观察样品的表面形貌。采用牛津 X 射线能谱仪对样品界面处进行 EDS 分析。采用排水法测试样品的密度和致密度。制成的样品见图 2。

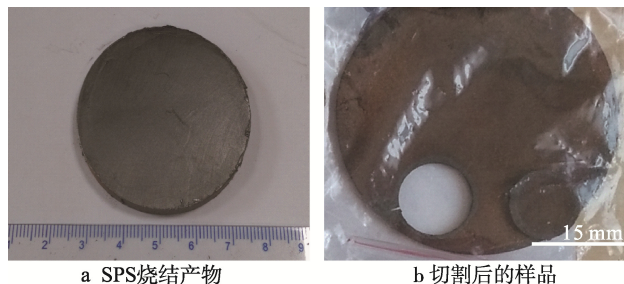


图 2 金刚石/铜复合材料
Fig.2 Diamond/copper composites: (a) SPS sintered product; (b) Diced sample

2 结果及讨论

2.1 X 射线衍射图谱分析

未添加稀土和添加稀土 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料的 X 射线衍射图如图 3 所示。镀钛金刚石/铜复合材料主要由四种相组成: 金刚石、铜、钛和碳化钛。放电等离子烧结时, 金刚石极浅表层的碳原子会在温度和压力的共同作用下, 转变成游离的不定型碳, 这些不定型碳与钛结合生成 TiC 相。由于金刚石表面的钛层厚度不到 20 μm , 钛含量很低, 故 Ti、TiC 的衍射峰值不高。

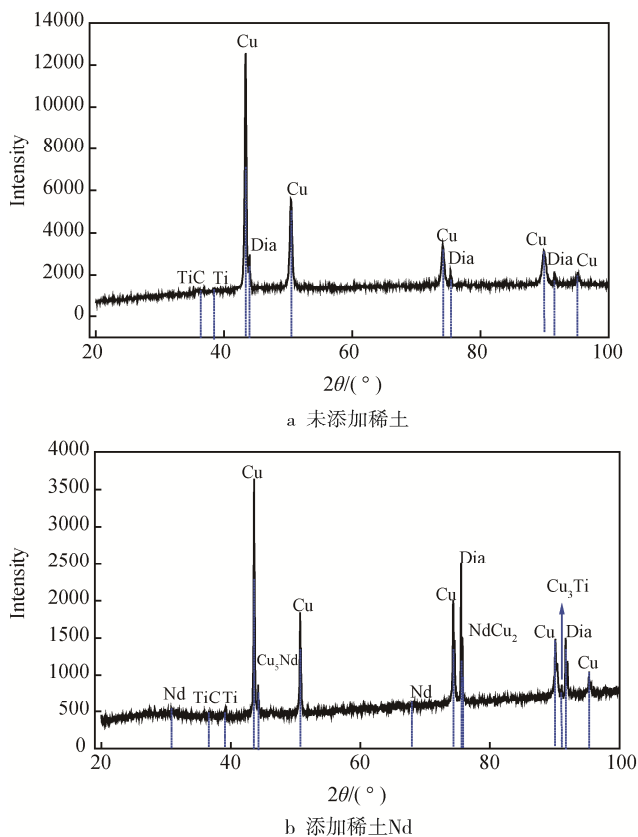


图 3 镀钛金刚石/铜复合材料 X 射线衍射图
Fig.3 X-ray diffraction pattern of titanium-coated diamond/copper composite: (a) No rare earth added; (b) Nd added

理论上界面间还应存在铜钛相, 然而未添加 Nd 时, 铜基体与镀钛金刚石的结合并不理想, 界面间的缝隙很多。反应后, 许多铜基体并没有与金刚石表面的钛镀层良好结合, 大多依旧以镀钛金刚石和铜两相独立存在于界面处, 因此推断反应时铜与钛之间形成的铜钛相含量极低, 未能达到 X 衍射探测的灵敏度阈值下限, 故未能检测到铜钛相的衍射峰。未添加 Nd 的复合材料界面处的相种类过于单一, 含量不高, 可能导致缺陷无法被完全填补或填补后界面结合较弱。添加稀土 Nd 后, 镀钛金刚石/铜复合材料生成了 Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 等新相。高温下,

稀土 Nd 随铜液流动至镀钛金刚石表面, 为金刚石和铜基体表面提供很多异质形核质点, 故而形成了多种稀土铜、铜钛的化合物, 且 Nd 含量仅为复合材料质量的 1%~7%, 钛镀层厚度在金刚石表面不到 20 μm 。Nd 和 Ti 在复合材料中的含量很低, 且各自与铜形成多种相, 加上 X 射线衍射检测精度的问题, 故未测得钛钕相的衍射峰, 尚无法判断复合材料中是否存在该相。

2.2 添加稀土 Nd 的金刚石/铜复合材料微观组织

未添加稀土的镀钛金刚石/铜复合材料的微观组织结构如图 4 所示。由图 4 可以看出, 未添加任何稀土的复合材料在金刚石-铜界面处的部分区域存在比较明显的缺陷, 界面结合不理想。这是由于金刚石和铜之间的润湿性极差 (润湿角为 145°), 铜既不溶于碳, 也不能形成碳化物基体, 二者为机械结合, 界面之间存在孔洞、空气间隙 (分隔清晰且难以人为控制)。在图 4b 中, 金刚石两侧没有与铜基体紧密结合, 而是在界面处存在一道裂缝, 这种裂缝会对复合材料的热物理性能和机械性能产生极为不利的影响。

添加质量分数为 1%、3%、5%、7% 的稀土 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料的微观组织结构如图 5 所示。图 5a 是添加 1%Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料, 对比未添加任何稀土的图 4b, 可以看出金刚石-铜在界面处的结合发生了显著改善, 金刚石和铜之间明显的空气间隙已经消失, 被新生成的碳化物相和铜稀土相取代, 但由于稀土含量很低, 界面间局部区域的结合并不好。在低 Nd 含量的复合材料界面处, 金刚石并没有被铜完全包裹, 存在小范围的空隙。图 5b、图 5c 分别是添加 3%、5%Nd 的复合材料表面形貌 (图 5b 表面经过抛光), 金刚石周围是轮廓清晰的钛镀层, 钛镀层外部大多与铜基体结合良好, 并不存在图 4b 中宽约 3~10 μm 的空隙, 也没有图 5a 中个别微区内未被铜包裹的金刚石, 只是在界面处还存在一些小缺陷和结合不良。图 5c 中, 金刚石和铜基体结合的较紧密, 大范围的缺陷极少, 铜基体牢牢包裹着金刚石颗粒。图 5d 为添加 7%Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料的表面形貌。由图 5d 可以看出, 金刚石与铜结合得非常紧密, 界面处基本无缺陷, 铜在界面处对金刚石或挟持或包裹的效果非常好。随着 Nd 含量的增加, 金刚石-铜界面处的缺陷越来越少, 缺陷尺寸越来越小, 界面缺陷被填满, 金刚石和铜的界面随稀土, 金刚石和铜的界面随稀土量的增加被不断地填补修饰, 直至结合紧密, 包覆良好。

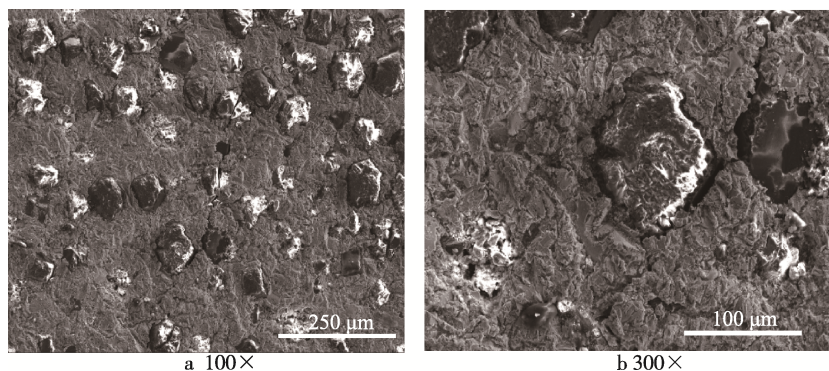


图 4 镀钛金刚石/铜复合材料 SEM 照片

Fig.4 SEM images of titanium-coated diamond/ copper composites

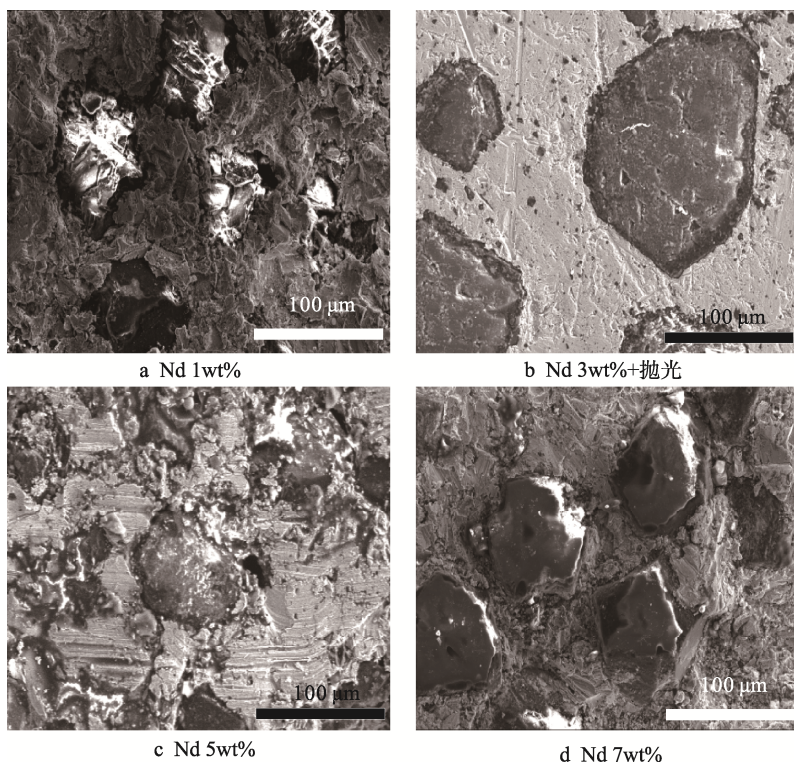


图 5 添加稀土 Nd 的金刚石/铜复合材料 SEM 照片

Fig.5 SEM images of diamond/pure copper composites with Nd

2.3 界面处 X 射线能谱线扫描

为了探究稀土在镀钛金刚石和铜界面处的分布情况,在界面处进行 EDS 能谱线扫描分析,分析结果如图 6 所示。由图 6 可以清楚地看到,沿着扫描线从左至右依次出现了铜波峰和金刚石波峰,在铜和金刚石交界处,铜和金刚石的衍射强度都出现了突变,与此同时, Nd 元素在交界处出现了衍射强度的波峰,这说明大量的 Nd 元素在界面富集。正是这些在界面处富集的 Nd 元素,反应后促生了碳化物相和稀土铜相,使界面紧密地粘合,填补了原先界面处的缺陷,为改善金刚石和铜界面的弱润湿性起到了巨大的作用。

稀土在金刚石表面参与反应的机制^[15-16]为:(1)与金刚石表面的杂质反应,减少氧、硫等有害元素的

影响,净化金刚石,增加金刚石-铜界面间碳化物含量;(2)有助于金属氧化物的还原,降低氧化膜对原子扩散的障碍,加速原子扩散,并可提高金属的粘结流动性,改善金刚石与金属间的润湿性;(3)当稀土元素颗粒与金刚石颗粒直接接触时,可直接发生化学反应,生成碳化物稀土相,并促进生成可能有利于修饰界面的其他新相。然而此次使用的金刚石为市售预镀 Ti 的金刚石,金刚石极浅表面并没有直接接触稀土元素,而是被 Ti 镀层包裹,在高温高压下,金刚石极浅表面的不定型碳只能与 Ti 结合生成 TiC 相,故图 3 中没有检测出碳化物稀土相的衍射峰,但是稀土依旧促生了有利于界面的其他新相。结合 X 射线衍射图谱和 SEM、EDS 线扫描图像可知, Nd 元素在界面处促进了碳化物相和其他稀土铜相、铜钛相的生成。

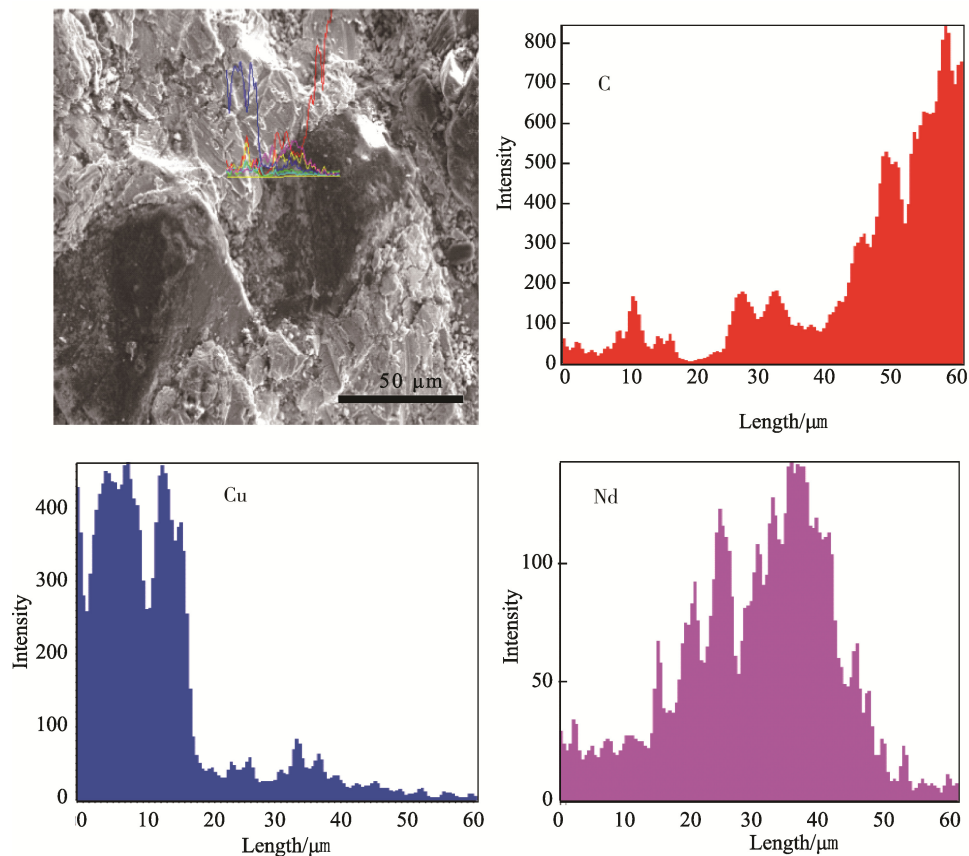


图 6 添加稀土 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料 EDS 线扫描
Fig.6 EDS line scan of titanium-coated diamond/ copper composites with rare earth Nd

生成的 Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 、 TiC 等相，弥散分布于金刚石和铜界面。稀土 Nd 自身既是良好的形核质点，又是能促进碳化物生成的促生相，还能在高温反应时提高铜的粘结流动性，使高温时生成的稀土相、碳化物相弥散分布在镀钛金刚石表面和铜基体之间。这些相既能与金刚石表面的碳形成化学键，又能与铜基体形成固溶体，是非常好的界面结合原子尺度下的“粘合剂”，促进了原本结合不良界面的修饰，填补了界面间的空隙。添加稀土 Nd 的镀钛金刚石界面得到了很好的修饰，且随着 Nd 含量的增加，反应时稀土相、碳化物相随之增多，界面修饰效果越来越好。

2.4 添加稀土 Nd 的金刚石/铜复合材料的密度与致密度

界面结合良好、缺陷较少、孔隙率较低的复合材料，其宏观表现之一为密度和致密度相对较高。图 7 为添加不同含量 Nd 的金刚石/铜复合材料的密度与致密度。由图 7 可知，未添加稀土 Nd 的镀钛金刚石/铜复合材料的密度为 4.589 g/cm^3 ，致密度为 81%。添加不同质量分数的稀土元素 Nd 后，复合材料的密度在 5.3 g/cm^3 上下浮动，致密度均在 91% 以上。特别是添加 3% 的 Nd 元素后，镀钛金刚石/铜复合材料

的密度和致密度分别达到了 5.569 g/cm^3 和 98%，密度比未添加稀土的复合材料提升了 21.4%。这是由于微观上，稀土元素在金刚石和铜界面富集，促生了更多的碳化物相和稀土铜相、铜钛相，这些相是非常良好的原子尺度的界面“粘合剂”，填充在原本因较差润湿性造成的界面缺陷（缝隙和空洞）处，使界面空洞和缺陷得到弥补，变成结合良好的复合材料，宏观上表现为密度和致密度的增加。

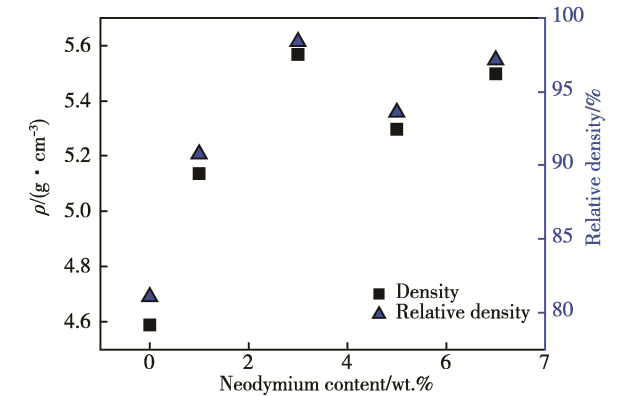


图 7 添加不同含量 Nd 的金刚石/铜复合材料密度与致密度
Fig.7 Density and relative density of diamond/copper composites with different Nd contents

3 结论

1) 采用镀钛金刚石制备金刚石/铜复合材料, 界面处主要为单一的 TiC 相, 且含量不高。添加稀土金属 Nd 后, 界面处还生成了大量诸如 Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 等新相。

2) TiC 在一定程度上改善了金刚石和铜的弱润湿性, 但改善效果有限。添加稀土金属 Nd 后, 稀土在界面处富集, 高温下在界面处促生了碳化物相和稀土铜相、铜钛相 (Cu_5Nd 、 NdCu_2 、 Cu_3Ti 、TiC), 这些新相与金刚石极浅表面的碳原子形成了碳化物(化学键), 同时这些新相在铜基体中形成了固溶体, 填充了原本界面处的缺陷, 改善了界面状态。

3) 金刚石/铜复合材料的界面缺陷随着 Nd 含量的增加逐渐减少, 密度和致密度显著提升。与未添加稀土的金刚石/铜复合材料相比, 添加稀土 Nd 的复合材料的密度最高提升了 21.4%, 致密度也从未添加稀土的 81% 最高提升至 98%。镀钛金刚石/铜复合材料密度和致密度的提高, 是金刚石/铜两相界面处空洞和缺陷得到修饰的宏观表现, 因此添加稀土元素 Nd 是一种较好的金刚石/铜复合材料界面修饰手段。

参考文献:

- [1] HU H B, KONG J. Improved Thermal Performance of Diamond-Copper Composites with Boron Carbide Coating[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(2): 651-657.
- [2] HELL J, CHIRTOC M, EISENMENGER-SITTNER C, et al. Characterisation of Sputter Deposited Niobium and Boron Interlayer in the Copper-Diamond System[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 208: 24-31.
- [3] ZAIN-UL-ABDEIN M, RAZA K, KHALID F A, et al. Numerical Investigation of the Effect of Interfacial Thermal Resistance upon the Thermal Conductivity of Copper/Diamond Composites[J]. Materials and Design, 2015, 86: 248-258.
- [4] CHU K, LIU Z F, JIA C C, et al. Thermal Conductivity of SPS Consolidated Cu/Diamond Composites with Cr-Coated Diamond Particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 490(1): 453-458.
- [5] ABYZOV A M, KIDALOV S V, SHAKHOV F M. High Thermal Conductivity Composites Consisting of Diamond Filler with Tungsten Coating and Copper (Silver) Matrix[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(5): 1424-1438.
- [6] ABYZOV A M, KIDALOV S V, SHAKHOV F M. Filler-Matrix Thermal Boundary Resistance of Diamond Copper Composite with High Thermal Conductivity[J]. Physics of the Solid State, 2012, 54(1): 210-215.
- [7] SHEN X Y, HE X B, REN S B, et al. Effect of Molybdenum as Interfacial Element on the Thermal Conductivity of Diamond/Cu Composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 529: 134-139.
- [8] SCHUBERT T, TRINDADE B, WEIßGÄRBER T, et al. Interfacial Design of Cu-based Composites Prepared by Powder Metallurgy for Heat Sink Applications[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 475: 39-44.
- [9] SCHUBERT T, CIUPIŃSKI Ł, ZIELIŃSKI W, et al. Interfacial Characterization of Cu/Diamond Composites Prepared by Powder Metallurgy for Heat Sink Applications[J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 263-266.
- [10] WEBER L, TAVANGAR R. On the Influence of Active Element Content on the Thermal Conductivity and Thermal Expansion of Cu-X (X=Cr, B) Diamond Composites[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(11): 988-991.
- [11] CIUPIŃSKI Ł, KRUSZEWSKI M J, GRZONKA J, et al. Design of Interfacial Cr_3C_2 Carbide Layer via Optimization of Sintering Parameters Used to Fabricate Copper/Diamond Composites for Thermal Management Applications[J]. Materials & Design, 2017, 120: 170-185.
- [12] MAŃKOWSKI P, DOMINIĄK A, DOMAŃSKI R, et al. Thermal Conductivity Enhancement of Copper-Diamond Composites by Sintering With Chromium Additive[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 116(2): 881-885.
- [13] CHU K, JIA C C, GUO H, et al. On the Thermal Conductivity of Cu-Zr/Diamond Composites[J]. Materials and Design, 2013, 45: 36-42.
- [14] 张习敏, 郭宏, 尹法章, 等. Cr 元素对 Diamond/Cu 复合材料界面结构及导热性能的影响[J]. 稀有金属, 2010, 34(2): 221-226.
ZHANG X M, GUO H, YIN F Z, et al. Influences of Cr Element on Interface Structures and Thermal Properties of Diamond/Cu Composites[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(2): 221-226.
- [15] 高云, 宋月清, 康志君. 稀土元素 La 对金属胎体/金刚石复合材料粘结性能的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2000(4): 3-6.
GAO Y, SONG Y Q, KANG Z J. Effects of La on Bonding Strength and Bonding Property of Cu Metal Matrix/Diamond Composite[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2000(4): 3-6.
- [16] 吴玉会. 稀土元素在金刚石工具中的应用及作用机理[D]. 天津: 河北工业大学, 2004.
WU Y H. Research on the Application and Operating Mechanism of Rare Earth in Diamond Tools[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2004.
- [17] NOVIYANTO A, YOON D H. Rare-earth Oxide Additives for the Sintering of Silicon Carbide[J]. Diamond & Related Materials, 2013, 38(6): 124-130.
- [18] WEI R, ZHANG Y, GONG H, et al. The Effects of Rare-earth Oxide Additives on the Densification of Pressureless Sintering B4C Ceramics[J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6449-6452.
- [19] REN X, PENG Z, WANG C, et al. Influence of Nano-sized La_2O_3 Addition on the Sintering Behavior and Mechanical Properties of WC- La_2O_3 Composites[J]. Ceramics International, 2015, 41(10): 14811-14818.