

## Cr 镀层对 Ag/金刚石复合材料热学性能的影响\*

马文跃<sup>1)</sup>\*\* 赵云辉<sup>2)</sup> 麦鑫<sup>1)</sup>

1) (邵阳学院理学系, 湖南邵阳 422001) 2) (长沙师范学院, 长沙 410100)

**摘 要:** 采用盐浴镀对金刚石颗粒进行表面镀 Cr, 通过真空热压制备 Ag/金刚石复合材料, 主要探讨了金刚石颗粒镀层对复合材料热导率和热膨胀系数的影响。结果表明, 金刚石表面的 Cr 镀层明显改善了金刚石颗粒与 Ag 基体的界面结合, 不仅降低了界面热阻, 而且增强了金刚石颗粒对 Ag 基体膨胀的抑制作用。理论模型分析表明, 未镀 Cr 金刚石复合材料热导率和热膨胀系数的试验值低于和高于理论值, 而镀 Cr 金刚石复合材料热导率的试验值接近于 DEM 模型预测值, 线膨胀系数 (CTE) 的试验值接近于 Kerner 模型预测值。

**关键词:** Ag/金刚石复合材料; 热导率; 热膨胀系数; 镀层

## Effect of Cr coating on the thermal properties of Ag/diamond composites

Ma Wenye<sup>1)</sup>, Zhao Yunhui<sup>2)</sup>, Mai Xin<sup>1)</sup>

1) (Department of Science, Shaoyang University, Shaoyang Hu'nan 422001, China)

2) (Changsha Normal University, Changsha 410100, China)

**Abstract:** Cr-coated diamond particles was used to prepare Ag/diamond composites by vacuum-hot pressing. The effects of coating on the thermal conductivity and coefficient of thermal expansion (CTE) of the composites were investigated. The experimental results show that the Cr coating dramatically improve the interfacial bonding between the diamond particles and Ag matrix, which in turn decrease interfacial thermal resistance and enhance thermal expansion restriction of diamond particles to Ag matrix. The theoretical analysis reveal that the thermal measurements of the composites with uncoated particles are largely lower than that the model predicted, whereas the experimental thermal conductivity of the composites with coated particles is close to the DEM model predicted and the experimental CTE values are close to that the Kerner model predicted.

**Key words:** Ag/diamond composites; thermal conductivity; coefficient of thermal expansion; coating

随着现代电子技术的快速发展, 电子元器件集成度越来越高, 微处理器及半导体器件在应用过程中常常因为温度过高而无法正常工作。另一方面, 器件工作时的热循环常会产生较大的应力, 若材料之间的热膨胀系数不匹配 (热失配) 会引起微电子电路和器件的热疲劳失效。所以电子信息行业对高热导率、低膨胀系数热管理材料的需求也更加强烈<sup>[1]</sup>。传统的热管理材料, 如 kovar 合金、钨铜合金, 以及 Al/SiC 复合材料的热膨胀系数与半导体材

料是相匹配的, 然而它们的热导率却明显不足, 一般都不超过  $200 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  <sup>[2-4]</sup>。因此, 研制热膨胀系数与半导体材料相匹配的超高导热材料 ( $\geq 400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ) 具有重要的意义。

金刚石具有超高热导率 ( $1\,200 \sim 2\,000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ), 兼具很低的热膨胀系数 (约为  $1.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ )。目前人工合成金刚石技术已十分成熟, 生产成本大幅下降, 使得人造金刚石在金属复合材料中大规模的应用成为可能<sup>[5]</sup>。以 Cu、Ag 等高热导率金属为

\* 湖南省科技厅资助项目 (2009ck3030)

\*\* 马文跃 (1960 - ), 男, 硕士, 讲师。E-mail: mawenyuesyu@163.com

收稿日期: 2013-08-19

基体,含有金刚石颗粒的复合材料在室温下的热导率有望达到  $600 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 、热膨胀系数在  $(4 \sim 8) \times 10^{-6}/\text{K}$  之间,可与半导体材料相匹配。这种新型的金刚石/金属复合材料可取代目前广泛应用的 W-Cu、Al/SiC、AlN 等材料,有望满足新一代电子集成器件对热管理材料的需求。然而,由于金刚石表面能高及其化学惰性,金属 Cu、Ag 对金刚石的润湿性较差,较差的界面结合会降低复合材料的热导率。马彦彦等<sup>[6]</sup>用两面顶压机合成的金刚石颗粒体积分数为 50% 的金刚石/Cu 复合材料,热导率只有  $185 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,远低于该类复合材料的理论热导率。因此,金刚石与金属的界面结合问题成为制约此类复合材料开发的关键问题。针对此问题,一般通过在金属基体中添加微量活性金属元素,如 Cr、Ti 和 B 等,利用这些活性元素与基体之间的化学反应来实现金刚石和基体间的有效界面结合。Weber 和 Schubert 等<sup>[7-8]</sup>在基体中加入如 Cr 和 B 等活性元素,获得了热导率高达  $600 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  以上的 CuCr(B)/金刚石复合材料。另一方面,可通过在金刚石表面镀覆一层活性金属 Cr 和 Ti 镀层,使金刚石表面金属化以改善金刚石与金属之间的润湿性,增强界面间的结合强度,提高整体复合材料的热导率。近年来,通过对金刚石颗粒表面镀 Cr、Ti、Mo 等金属镀层<sup>[9-11]</sup>,使金刚石/金属复合材料的热导率可以达到  $280 \sim 700 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

目前,对于金刚石/金属基复合材料的研究已经成为了热点,但是主要的研究集中在金刚石增强 Al 基和 Cu 基为主的复合材料,而对于金刚石/Ag 复合材料的相关研究报道很少<sup>[12]</sup>。Ag 在金属中具有最高的热导率(约为  $425 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )和电导率;作为贵金属,还具有相对 Al 较小的热膨胀系数、耐腐蚀性好等优点。因此,Ag/金刚石复合材料是一种具有广阔应用前景的新型电子封装材料,特别适合于对成本要求不高的航空航天机载电子设备等高端应用领域。本文作者采用盐浴镀对金刚石颗粒进行表面镀 Cr,通过真空热压制备 Ag/金刚石复合材料,主要探讨金刚石颗粒镀层对复合材料热导率和热膨胀系数的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验材料

试验所选用的金属 Ag 粉的纯度在 99% 以上,

粒度为  $75 \mu\text{m}$ ;增强体为 MBD-4 型金刚石颗粒,平均粒度为  $110 \mu\text{m}$ 。盐浴镀 Cr 所用的 Cr 粉的粒度约为  $30 \mu\text{m}$ ,纯度为 99.9%。

### 1.2 金刚石颗粒表面镀 Cr

采用盐浴镀在金刚石颗粒表面镀 Cr,盐浴镀体系为 NaCl-KCl 混合盐。将金刚石颗粒在浓度为  $3 \text{ mol/L}$  的稀盐酸溶液中浸泡 40min 后洗涤烘干;将摩尔比为 1:1 的 NaCl、KCl 研磨混合,随后将金刚石颗粒和 Cr 粉末按 10:1 的质量比混合均匀并加入到混合盐中;将以上混合体系放入坩埚中加热至  $900^\circ\text{C}$  保温 30min,保护气氛为氩气,然后取出冷却至室温;将镀后产物放入去离子水中,加热煮沸除去基盐,多次洗涤后烘干并过筛,最终获得镀 Cr 的金刚石颗粒。

### 1.3 复合材料制备

采用行星式球磨机将 Ag 粉与体积分数为 45% ~ 65% 的金刚石颗粒均匀混合,球磨机转速为  $240 \text{ r/min}$ ,球磨时间为 6 h。将混合粉末放置于石墨模具中,石墨模具为双向压力压制模具,内径  $10 \text{ mm}$ ,模具内壁垫有石墨碳纸,以防烧结过程中粉末粘附模具。将石墨模具放入真空热压炉进行烧结。烧结升温速率为  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ ,烧结温度为  $850^\circ\text{C}$ ,烧结压力为  $50 \text{ MPa}$ ,保温时间 5min。烧结结束后随炉冷却至约  $100^\circ\text{C}$ ,得到直径  $10 \text{ mm}$ 、厚约  $2.5 \sim 3.5 \text{ mm}$  的圆片试样。

### 1.4 性能表征

利用 XRD 衍射仪(Siemens D500 XRD)分析颗粒镀层的相组成;使用扫描电镜(Philips XL30-FEG)观察金刚石颗粒镀覆后的表现形貌及复合材料的断面微观形貌;采用 LFA 447 型激光热物性测试仪,测定复合材料在常温下的热扩散系数,并根据式(1)计算得到复合材料的热导率:

$$K = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

式中: $K$  为复合材料的热导率,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ;  $\alpha$  为热扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $C_p$  为比热容,  $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ ;  $\rho$  为复合材料密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

复合材料的比热容通过差热分析测得;用阿基米德方法测定复合材料的密度,并通过材料的理论密度换算相对密度;利用 402-NETZSCH 热膨胀仪,在氮气保护下测定复合材料在  $25 \sim 250^\circ\text{C}$  下的线膨胀系数,升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,热膨胀系数的计算公式为:

$$\alpha_L = \frac{\Delta L}{L \Delta T} \quad (2)$$

式中:  $\alpha_L$  为复合材料线膨胀系数,  $L$  为试样的原始长度,  $\Delta T$  为温度间隔,  $\Delta L$  为试样在  $\Delta T$  温度区间的长度增加量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒镀层分析

图 1 为盐浴镀后金刚石颗粒表面的 SEM 形貌。从图 1 可以看出, 金刚石颗粒表面的镀层均匀、致密且镀层与颗粒结合良好。对金刚石颗粒表面镀层进行 XRD 衍射分析, 衍射图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 表面镀层中除了 Cr 还有  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  相, 表明在  $900^\circ\text{C}$  的盐浴镀温度下镀覆 30min 后, Cr 与金刚石表面的 C 发生了反应生成了  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 。这是因为: Cr 是强碳化物形成元素, 在较高温度下, Cr 和金刚石颗粒表面的 C 发生了碳化反应; 由于碳化反应的产物  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  与金刚石表面为冶金结合, 所以镀层表现出较好的结合强度。

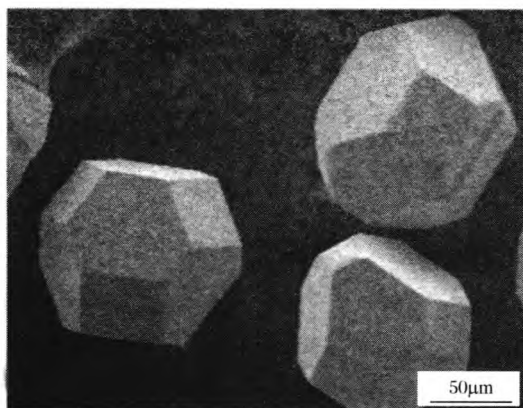


图 1 盐浴镀后金刚石颗粒的表现形貌 SEM 图

Fig. 1 SEM image of the morphology of diamond particles after salt bath plating

根据 Cr-C 二元相图<sup>[13]</sup>, 共有 3 种热力学稳定的 Cr-C 化合物  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  和  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , 表 1 列出了这 3 种碳化物的吉布斯自由能表达式。可以看出, 在镀覆温度  $900^\circ\text{C}$  ( $1\,127\text{K}$ ) 下,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  比  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的吉布斯自由能更低, 所以反应生成了  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的 Cr-C 化合物。从表 1 中还可以看出,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的吉布斯自由能甚至低于  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , 但是试验中并未检测到  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的存在。根据文献[14]的报道, 本文作者分析, 这可能与 Cr-C 化合物的晶体结构有关。由于  $\text{Cr}_7\text{C}_3$

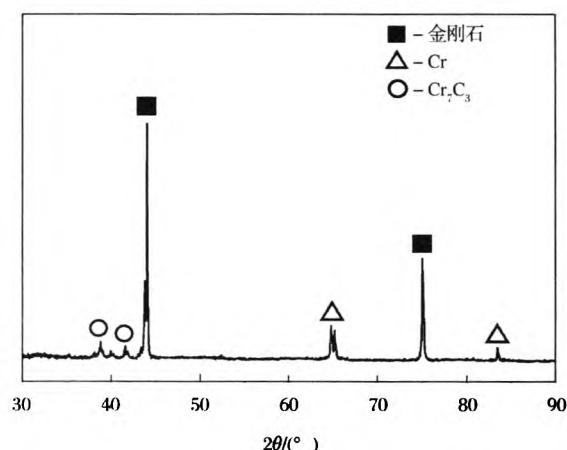


图 2 表面镀 Cr 金刚石的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of the coated diamond particles

有着和金刚石相似的晶体结构, 所以  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  优先在金刚石颗粒表面生成; 而  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  和金刚石的晶体结构相差较大, 所以不利于  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的生成。

表 1 碳铬化合物生成的吉布斯自由能

Table 1 Gibbs free energy for the of Cr carbides generating

碳化物类别	吉布斯自由能表达式/ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	吉布斯自由能( $1\,173\text{K}$ )/ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Cr}_3\text{C}_2$	$-58\,857 - 22.34T^{[14]}$	-85.1
$\text{Cr}_7\text{C}_3$	$-92\,067 - 41.5T^{[15]}$	-140.7
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$-236\,331 - 86.2T^{[15]}$	-337.4

### 2.2 Ag/金刚石复合材料的热导率

图 3 为 Ag/金刚石复合材料热导率和相对密度随金刚石颗粒体积分数的变化曲线。

图 3(a) 为未镀 Cr 和镀 Cr 的 Ag/金刚石复合材料热导率的比较。可以看出, 未镀 Cr 金刚石复合材料的热导率均低于基体的热导率, 在颗粒含量较高时伴有较低的材料致密度。而金刚石颗粒有镀层 Ag/金刚石复合材料的热导率远远大于基体的热导率, 颗粒含量较高时复合材料也拥有较高的致密度。图 4 所示为镀 Cr 和未镀 Cr 金刚石复合材料的断口形貌。从图 4(a) 中可以看出, 未镀 Cr 金刚石与 Ag 基体存在明显的界面分离, 断裂方式为典型的沿晶断裂。这说明未镀 Cr 金刚石与 Ag 基体的润湿性差, 导致界面结合较差, 当裂纹扩展到界面处时裂纹在界面处发生偏转, 从而导致金刚石与 Ag 基体分离。颗粒-基体较差的界面结合导致界面处产生大量的孔隙, 这些孔隙大大提高了界面热阻, 使金刚石颗粒的有效热导率大幅度降低, 最终导致材料的整

体热导率下降,甚至低于 Ag 基体。与之相反,从图 4(b)中可以看出,镀 Cr 金刚石复合材料的断裂表现为穿晶断裂,裂纹在扩展至金刚石与基体金属的界面时,沿着金刚石内部扩展,说明金刚石和 Ag 基体之间的界面结合强度高于金刚石自身的强度,即复合材料有着较强的界面结合。以上结果表明,Cr

镀层作为中间层能够有效改善金刚石与 Ag 的界面结合状态,使其由原来的机械结合变成化学冶金结合,增强了界面结合力。良好的界面结合减少或消除了界面处的孔隙,大大降低界面热阻,更好地发挥了金刚石颗粒的有效热导率,最终使复合材料的整体热导率得到了大幅度提高。

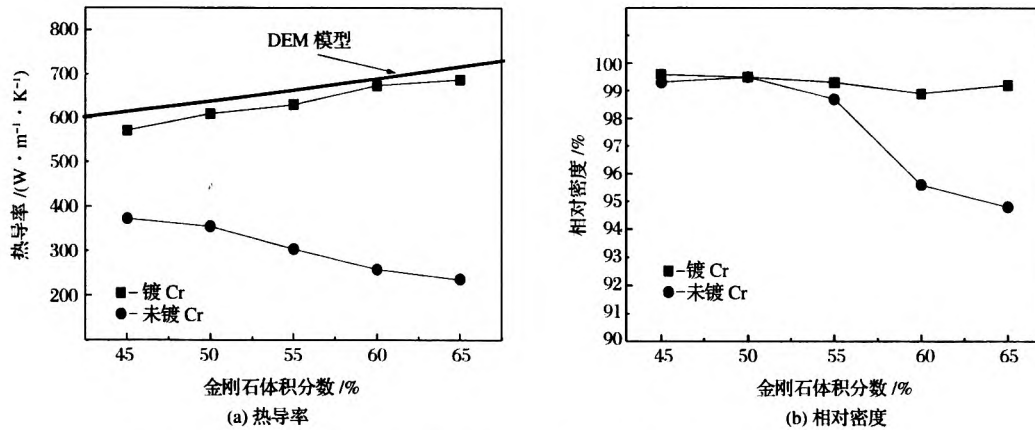
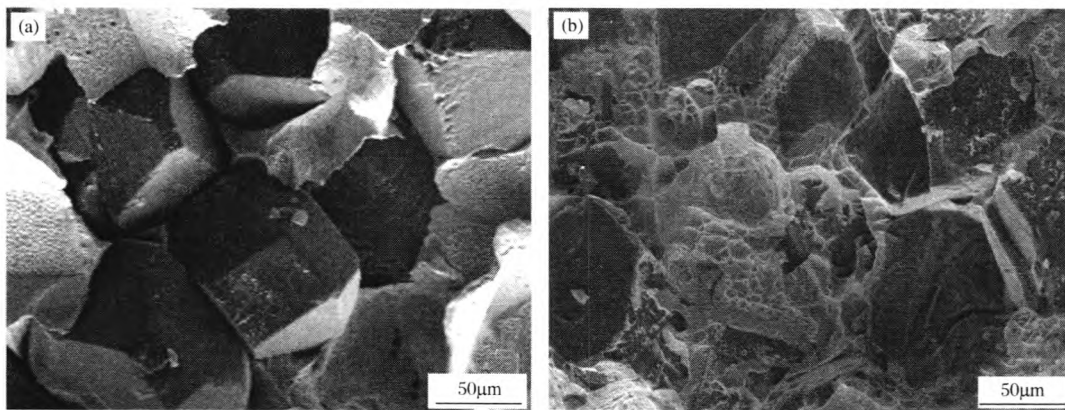


图 3 Ag/金刚石复合材料热导率和相对密度随金刚石颗粒体积分数的变化曲线

Fig. 3 Thermal conductivity and relative density of Ag/diamond composites versus particle volume fraction



(a) 未镀 Cr 金刚石; (b) 镀 Cr 金刚石

图 4 Ag/金刚石复合材料的 SEM 断口形貌

Fig. 4 SEM images of the fracture surface of Ag/diamond composites

对于颗粒增强金属基复合材料,热导率可由 Hasselman-Johnson (H-J) 模型进行预测<sup>[16]</sup>。近期, Tavangar 等<sup>[12]</sup>提出:对于金刚石/金属基复合材料,由于金刚石颗粒的热导率远大于基体的热导率,H-J 模型的预测结果偏低,而 DEM 模型的预测值更接近于试验值。DEM 模型的表达式为<sup>[12]</sup>:

$$\left(\frac{K_c}{K_m}\right)^{1/3} (1 - V_p) = \frac{K_p - K_c (1 + 2R_k K_p / d)}{K_p - K_m (1 + 2R_k K_p / d)} \quad (3)$$

式中: $K$ 为热导率,下标  $c$ 、 $m$  和  $p$  分别表示复合材料、基体和增强体; $V_p$  和  $d$  分别为金刚石颗粒的体积分数和平均粒径; $R_k$  为界面热阻。对于本文作者研究的 Ag/金刚石复合材料,材料的相关参数为: $K_m = 425 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,  $K_p = 1250 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,  $d = 110 \mu\text{m}$ 。界面热阻  $R_k$  可以通过基于声学失配理论的德拜 (Debye) 模型计算<sup>[17]</sup>:

$$R_k = \frac{2v_p^2}{\rho_m \cdot c \cdot v_m^3} \cdot \frac{(\rho_m v_m + \rho_p v_p)^2}{\rho_m \rho_p v_m v_p} \quad (4)$$

式中:  $c$  是基体的比热容;  $\rho$  是密度;  $v$  是声子速率。将基体密度  $\rho = 10\,600\text{ kg/m}^3$ , 比热容  $c = 263\text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ , 声子速率  $v_m = 2\,880\text{ m/s}$ , 金刚石密度  $\rho_p = 3\,520\text{ kg/m}^3$ , 声子速率  $v_p = 15\,200\text{ m/s}$  代入式(4), 得到 Ag/金刚石复合材料的界面热阻为  $R_k = 3.54 \times 10^{-7}\text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$ 。

图 3(a) 给出了未镀 Cr 和镀 Cr 金刚石的 Ag/金刚石复合材料热导率的试验值和理论值的比较。可以看出, 未镀 Cr 金刚石复合材料热导率的试验值远低于 DEM 模型理论值, 而镀 Cr 金刚石复合材料热导率的试验值更接近于理论值。这充分说明, 镀层的存在改善了复合材料的界面结合, 降低界面热阻, 促进了热量在基体和增强相之间的传导, 对复合材料热导率的提高起到了至关重要的作用。另一方面, 镀 Cr 层复合材料热导率的试验值与理论值仍有一定的差距, 这是由于镀层的存在引入了额外的一部分界面热阻。镀层自身的热阻可表示为:  $R(\text{Cr}) = t/K(\text{Cr})$ , 其中  $t$  为镀层厚度,  $K(\text{Cr})$  为 Cr 的本征热导率。可以看出, 使用较薄或导热性能更好的镀层对提高 Ag/金刚石复合材料热导率的效果更佳。

### 2.3 Ag/金刚石复合材料的热膨胀系数

图 5 为未镀 Cr 和镀 Cr 金刚石的 Ag/金刚石复合材料热膨胀系数 (CTE) 的比较。可以看出, 镀 Cr 金刚石复合材料的 CTE 明显低于未镀 Cr 金刚石复合材料的 CTE。镀 Cr 金刚石复合材料的 CTE 值在  $(6 \sim 10) \times 10^{-6}/\text{K}$  之间, 而未镀 Cr 金刚石复合材料的 CTE 高达  $(13 \sim 15) \times 10^{-6}/\text{K}$ 。理想的电子封装材料, 不仅需要较高的热导率, 而且需要与半导体芯片有着匹配的热膨胀系数  $(4 \sim 8) \times 10^{-6}/\text{K}$ 。可以看出, 本试验中镀 Cr 金刚石复合材料可以很好地满足理想电子封装材料对 CTE 的要求。在复合材料中, 界面结合对复合材料热膨胀性能有着重要影响, 界面结合强度越高, 颗粒对基体抑制膨胀的作用也就越好。在未镀 Cr 金刚石复合材料中, 由于界面结合较弱, 在基体受热膨胀的过程中, 增强体对基体界面的承载能力也会随之变差, 从而使金刚石颗粒对 Ag 基体膨胀的约束能力下降; 而在镀 Cr 金刚石复合材料中, 镀 Cr 金刚石与基体 Ag 形成较强的界面结合, 意味着增强体对基体有着较强的界面承载能力, 从而使具有低膨胀系数的金刚石对基体 Ag 的膨胀起到很好的牵制作用而有效地降低了复合材料的 CTE。复合材料的热膨胀行为主要由热膨胀引发

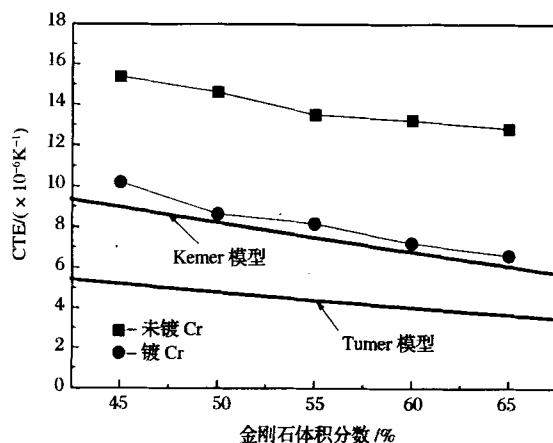


图 5 Ag/金刚石复合材料热膨胀系数 (CTE) 随金刚石颗粒体积分数的变化曲线

Fig. 5 CTE of Ag/diamond composites versus diamond volume fraction

材料内部复杂的应力分布来决定。对于由各向同性组分构成的 Ag/金刚石复合材料的 CTE, 可由 Turner 和 Kerner 模型进行理论计算<sup>[18]</sup>。Turner 模型的计算公式为:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m \lambda_m V_m + \alpha_p \lambda_p V_p}{\lambda_m V_m + \lambda_p V_p} \quad (5)$$

Kerner 模型的计算公式为:

$$\alpha_c = \alpha_m - (\alpha_m - \alpha_p) \times \frac{\lambda_p (3\lambda_m + 4G_m) V_p}{\lambda_m (3\lambda_p + 4G_m) + 4(\lambda_p - \lambda_m) G_m V_p} \quad (6)$$

式中:  $\alpha$  为热膨胀系数;  $V$ 、 $\lambda$  和  $G$  分别为体积分、体积模量和剪切模量; 下标 c、m 和 p 分别表示复合材料、基体和增强体。

图 5 给出了未镀 Cr 和镀 Cr 金刚石复合材料 CTE 试验值和与 Turner、Kerner 模型预测值的比较。可以看出, 未镀 Cr 层金刚石复合材料 CTE 的试验值远高于理论值, 而镀 Cr 层复合材料 CTE 的试验值更接近于 Kerner 理论值。这充分说明, 镀层的存在改善了复合材料的界面结合, 提高了增强体对基体的界面承载能力, 促进了金刚石颗粒对基体 Ag 的膨胀抑制作用。另外, 可以看出, 对镀 Cr 金刚石复合材料, Turner 模型的预测值明显偏低, 这是由于该模型仅考虑了材料内部每个均匀相之间的均匀应力; 而 Kerner 模型则很好地考虑了材料内部正应力和剪切应力的协同作用, 比较符合复合材料中内应力作用的真实情况, 所以 Kerner 模型可以对镀 Cr 金刚石的 Ag/金刚石复合材料热膨胀系数进行较好

的预测。值得说明的是,试验值与 Kerner 模型预测值的微小差别在于 Kerner 模型中没有考虑到复合材料内部残余应力的影响;残余应力在一定程度上增加了复合材料的热膨胀系数,使得试验值略高于预测值。

### 3 结论

1) 采用盐浴法,可在金刚石颗粒表面得到致密、均匀的 Cr 镀层。经 XRD 分析表明,镀层主要由 Cr 元素和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  组成, $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的存在增加了表面镀层与金刚石颗粒的结合强度。

2) 真空热压 Ag/金刚石复合材料的组织分析和热性能测试结果表明,金刚石表面的 Cr 镀层明显改善颗粒 - Ag 基体的界面结合,降低界面热阻,增强了金刚石颗粒对 Ag 基体热膨胀的抑制作用,对提高 Ag/金刚石复合材料的热性能起到了至关重要的作用。

3) 理论分析表明,未镀 Cr 金刚石复合材料热导率远低于理论值,热膨胀系数的试验值远高于理论值;而镀 Cr 金刚石复合材料热导率的试验值更接近于 DEM 模型预测值,CTE 的试验值更接近于 Kerner 模型预测值。

### 参考文献

- [1] 宋月清,夏扬,谢元锋,等. 金刚石热管理材料的研究进展. 超硬材料工程, 2010,22(1):1-8
- [2] Chu K, Jia C, Liang X, et al. The thermal conductivity of pressure infiltrated  $\text{SiC}_p/\text{Al}$  composites with various size distributions: Experimental study and modeling. Mater Design, 2009,30:3497-3503
- [3] Zweben C. Advances in high-performance thermal management materials: A review. J Adv Mater, 2007,39:3-10
- [4] Molina J, Narciso J, Weber L, et al. Thermal conductivity of Al -  $\text{SiC}$  composites with monomodal and bimodal particle size distribution. Mater Sci Eng A, 2008,480:483-488
- [5] 李信,龙剑平,胥明. 金刚石颗粒/金属基复合材料的研究进展. 特种铸造及有色合金, 2012,32:654-656
- [6] 马双彦,王恩泽,鲁伟员,等. 金刚石/铜复合材料热导率研究. 热加工工艺,2008,37:36-38
- [7] 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. Scripta Mater, 2007,57:988-991
- [8] Schubert T, Ciupinski L, Zielinski W, et al. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. Scripta Mater, 2008,58:263-266
- [9] Ren S, Shen X, Guo C, et al. Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond-Cu composites prepared by powder metallurgy. Compos Sci Technol, 2011,71:1550-1555
- [10] Shen X, He X, Ren S, et al. Effect of molybdenum as interfacial element on the thermal conductivity of diamond/Cu composites. J Alloys Compd, 2012,529:134-139
- [11] Chu K, Liu Z, Jia C, et al. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles. J Alloys Compd, 2010,490:453-458
- [12] Tavangar R, Molina J M, Weber L. Assessing predictive schemes for thermal conductivity against diamond-reinforced silver matrix composites at intermediate phase contrast. Scripta Mater, 2007, 56:357-360
- [13] Michaelsen C, Barmak K, Weihs T. Investigating the thermodynamics and kinetics of thin film reactions by differential scanning calorimetry. Journal of Physics D: Applied Physics, 1997,30:3167
- [14] Teng L, Lu K, Aune R, et al. Thermodynamic investigations of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and reassessment of the Cr-C system. Metall Mater Trans A, 2004,35:3673-3680
- [15] Anthonysamy S, Ananthasivan K, Kaliappan I, et al. Gibbs energies of formation of chromium carbides. Metall Mater Trans A, 1996,27:1919-1924
- [16] Hasselman D, Johnson L F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance. J Compos Mater, 1987,21:508-515
- [17] Swartz E, Pohl R. Thermal boundary resistance. Rev Mod Phys, 1989,61:605
- [18] 王新宇,于家康,朱晓敏. 镀 TiC 金刚石/铝复合材料的热膨胀性能. 特种铸造及有色合金,2011,31:1046-1049