

Przewodnictwo cieplne kompozytów o osnowie metalowej zbrojonych węglem

Thermal conductivity of carbon-reinforced metal-matrix composites

Marta Homa<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Odlewnictwa, Centrum Badań Wysokotemperaturowych, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

<sup>1</sup> Foundry Research Institute, Centre for High-Temperature Studies, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

E-mail: marta.homa@iod.krakow.pl

Received: 29.06.2016. Accepted in revised form: 31.12.2016.

© 2016 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2016.22

Streszczenie

Abstract

Praca przedstawia krytyczną analizę obecnego stanu wiedzy na temat właściwości termofizycznych metalowych materiałów kompozytowych, w których zastosowano różne typy zbrojącej fazy węglowej: grafit, diament, włókna węglowe, nanorurki węglowe, fulleren, grafen, tlenek grafenu. Materiały te musi cechować wysokie przewodnictwo cieplne (powyżej  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ), rozszerzalność cieplna zbliżona do materiału, z którego ciepło jest odprowadzane ( $4-9 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ), niskie przewodnictwo elektryczne, duża odporność na działanie erozyjne łuku elektrycznego, niska i stabilna rezystancja zestykowa. Zastosowanie różnych typów zbrojenia węglowego o strukturze typu 2D, jak nanorurki węglowe, fullereny, grafen czy tlenek grafenu otwiera nowe możliwości w zakresie kształtowania właściwości termofizycznych, w tym przewodności cieplnej. Niestety, zaawansowane metalowe kompozyty zbrojone fazą węglową o strukturze 2D są nadal rzadko stosowane ze względu na nierozwiązane dotąd problemy technologiczne łączenia matrycy metalowej z fazą węglową typu 2D, co przekłada się na niezadawalającą przewodność cieplną tych materiałów oraz skomplikowany proces produkcji i ich cenę.

The paper presents a critical analysis of the current state-of-the-art thermo-physical properties of metal composite materials, in which different types of carbon reinforcing phase have been used: graphite, diamond, carbon fibres, carbon nanotubes, fullerene, graphene and graphene oxide.

These materials must possess high thermal conductivity (above  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ), thermal expansion similar to that of the material from which the heat is removed ( $4-9 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ), low electric conductivity, high erosion resistance of the electric arc, as well as low and stable contact resistance. The application of various types of carbon reinforcement with a structure of the 2D type, such as carbon nanotubes, fullerenes, graphene or graphene oxide, opens new possibilities in the field of the formation of thermo-physical properties, including thermal conductivity. Unfortunately, advanced metal composites reinforced with a 2D type carbon phase are still rarely used, due to the unsolved technological problems connected with joining the metal matrix with the 2D type carbon phase, which results in unsatisfactory thermal conductivity of these materials as well as a complicated production process and a high price.

Słowa kluczowe: kompozyty metalowe, węglowa faza zbrojąca, przewodnictwo cieplne

Keywords: metal-matrix composites, carbon reinforcement, thermal conductivity

1. Wstęp

Postępująca miniaturyzacja układów elektronicznych wymusza na producentach stosowanie coraz bardziej wydajnych elementów odprowadzających ciepło (radiatorów) w zaawansowanych technologiach elektronicznych. Coraz bardziej wyrafinowane materiały kompozytowe mają zapobiec uszkodzeniu lub rozwarstwieniu

1. Introduction

The progressing miniaturization of electronic systems forces the producers to apply more and more efficient heat removing elements (radiators) in advanced electronic technologies. The increasingly sophisticated composite materials are to prevent damage or delamination of these types of devices, caused by operating thermal stresses [1].

tego typu urządzeń na skutek działających naprężeń termicznych [1].

Główne wymagania stawiane tej grupie materiałów to przewodnictwo cieplne (TC), nie mniejsze niż  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , współczynnik rozszerzalności cieplnej (CTE) zbliżony do materiału, z którego ciepło jest odprowadzane ( $4-9 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ), niskie przewodnictwo elektryczne, duża odporność na działanie erozyjne łuku elektrycznego, niska i stabilna rezystancja zestykowa oraz niska cena [1].

Kompozyty o osnowie metalowej (MMCs) charakteryzują się wysokim przewodnictwem cieplnym, a wprowadzenie faz ceramicznych umożliwia poprawienie właściwości kompozytu oraz dopasowanie (zmniejszenie) CTE do wymagań stawianych układom scalonym [2].

W przemyśle elektronicznym do tej pory stosowano materiały, takie jak: Cu-Mo, Cu-W, Al-SiC oraz MMCs zbrojone węglem w postaci grafitu ( $C_{gr}$ ) [3], takie jak: Ag-C, Cu-C oraz Ag-W-C [1]. Rozwój elektroniki zainspirował jednak badaczy do wykorzystania jako zbrojenia w MMCs innych postaci węgla, jak włókna węglowe ( $C_F$ ) [4], diament ( $C_d$ ) [1,2,4,5] oraz węgla o strukturze typu 2D, np. nanorurek węglowych ( $C_{CNT}$ ) [6], wielościennych nanorurek węglowych ( $C_{MWCNT}$ ) [6], fullereny ( $C_{60}$ ) [7] czy grafenu ( $C_{Gn}$ ) [8,9]. Spodziewano się, że takie kombinacje materiałowe łączące w sobie zarówno niski CTE, jak i wysokie TC (tab. 1) dałyby duże możliwości w zakresie kształtowania właściwości termofizycznych.

Charakterystyki TC oraz CTE wybranych materiałów zawarto w tabeli 1 [3-9].

The main requirements for this group of materials are: thermal conductivity (TC) not lower than  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , coefficient of thermal expansion (CTE) similar to that of the material from which the heat was removed ( $4-9 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ), low electric conductivity, high erosion resistance of the electric arc and low and stable contact resistance as well as a low price [1].

Metal-matrix composites (MMCs) are characterized by high thermal conductivity, and introducing ceramic phases makes it possible to improve their properties and adjust (reduce) their CTE to the requirements made for integrated circuits [2].

So far, the electronic industry has applied materials such as: Cu-Mo, Cu-W, Al-SiC as well as MMCs reinforced with carbon in the form of graphite ( $C_{gr}$ ) [3], e.g.: Ag-C, Cu-C and Ag-W-C [1]. The development of electronics has, however, inspired researchers to use other carbon forms as reinforcement in MMCs, such as carbon fibres ( $C_F$ ) [4], diamond ( $C_d$ ) [1,2,4,5] and carbon of a 2D structure, e.g. carbon nanotubes ( $C_{CNT}$ ) [6], multiwalled carbon nanotubes ( $C_{MWCNT}$ ) [6], fullerene ( $C_{60}$ ) [7] or graphene ( $C_{Gn}$ ) [8,9]. It was expected that such combinations of materials, with both low CTE and high TC (Tab. 1) would provide great potential in the formation of thermo-physical properties.

The TC and CTE characteristics of selected materials are included in Table 1 [3-9].

Tabela 1. Wartości TC oraz CTE wybranych materiałów [3-9]

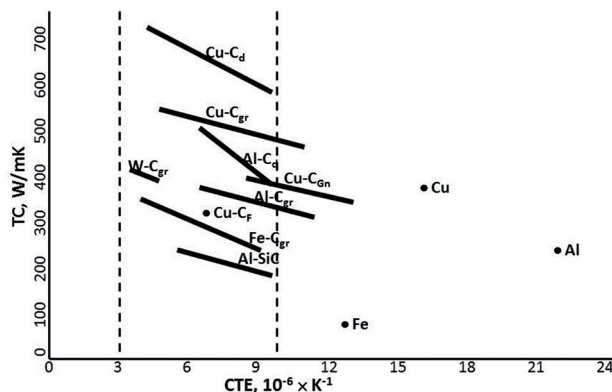
Table 1. TC and CTE values for selected materials [3-9]

Symbol materiału / Material symbol	TC, $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	CTE, $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	Symbol materiału / Material symbol	TC, $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	CTE, $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$
Al	240	22	$\text{Cr}_7\text{C}_3$	27	–
Au	315	–	TiC	36,4	7,74
Ag	420	19,8	InP	68	4,3
Cu	380	16,5	$\text{B}_4\text{C}$	67	4,5
Si	153	3,8	SiC	280-400	3,8
B	27	5	AlN	285	–
Cr	94	4,9-8,2	CaC	270	–
Ti	22	8,4	$\text{Cr}_3\text{C}_2$	19	11,7
GaAs	55	5,9	$C_{gr}$	1700-2000	-0,5-27
Al-Si	$\lambda_{\text{Me-X}} < \lambda_{\text{Me}}$	–	$C_F$	1000-2000	-1-0
Ag-Cu		–	$C_{MWCNT}$	1800-6000	-1-0
Cu-B, Al, Cr, Ti		250-650	–	$C_{Gn}$	4000
AlN	285	4,3	$C_d$	1000-2200	1-1,2

Legenda/Key:  
 $C_d$  – diament/diamond,  $C_{gr}$  – grafit/graphite,  $C_{Gn}$  – grafen/graphene,  $C_F$  – włókno węglowe / carbon fibre,  $C_{MWCNT}$  – wielościenna nanorurka węglowa / multiwalled carbon nanotube

Na tle dotychczas stosowanych materiałów właściwości cieplne kompozytów zbrojonych węglem w postaci  $C_d$ ,  $C_F$  czy  $C_{gr}$  (rys. 1) wypadają lepiej, przy czym wprowadzenie do osnowy Cu syntetycznego  $C_d$  uplasowało ten materiał na najwyższej pozycji [3]. Wprowadzenie  $C_d$  niesie jednak ze sobą spadek współczynnika CTE do wartości porównywalnej do półprzewodników i izolatorów ceramicznych (CTE  $C_d$  wynosi  $2,3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ).

In the background of the materials applied so far, the thermal properties of materials reinforced with carbon in the form of  $C_d$ ,  $C_F$  or  $C_{gr}$  (Fig. 1) perform better, while the introduction of synthetic  $C_d$  into the Cu matrix has placed these materials at the highest level [3]. However, the introduction of  $C_d$  causes a drop of the CTE coefficient to a value similar to those of semi-conductors and ceramic insulators (CTE  $C_d$  equals  $2.3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ ).



Rys. 1. Zestawienie TC oraz CTE materiałów typu Me-C [3]

Fig. 1. Compilations of TC and CTE of Me-C type materials [3]

Kompozyty o osnowie metalowej zawierające  $C_{gr}$  wykazują nieco niższe wartości TC od wzmacnianych  $C_d$  [3], ale nadal wartość ta jest większa od materiału czystej osnowy (Cu, Al). Podobnie jak dla materiałów zbrojonych  $C_d$ , wprowadzenie  $C_{gr}$  powoduje spadek CTE.

Zbrojenie kompozytów metalowych fazą  $C_F$  nie zmienia znacząco ich TC w stosunku do materiału osnowy, co widać na przykładzie materiału Cu- $C_F$ .

Biorąc jednak pod uwagę właściwości cieplne faz węglowych o strukturze typu 2D, takich jak  $C_{Gn}$ , którego TC wynosi  $\sim 4000 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  (tab. 1) oczekiwano, że materiały zbrojone taką strukturą wykażą przewodnictwo wyższe niż te wzmacniane  $C_d$ . Wprowadzenie grafenu jednak do tej pory nie spełniło w zakresie TC oczekiwań, jakie przed nimi stawiano. Obniżył on CTE osnowy, co jest zachętą do dalszych badań nad innowacyjnymi rozwiązaniami metod produkcji tej grupy materiałowej w celu sprostania oczekiwaniom stawianym przez przemysł.

## 2. Modele matematyczne stosowane do obliczenia TC kompozytów o osnowie metalowej

Kształtowanie właściwości termofizycznych, w tym TC, opiera się na doświadczalnym wyznaczaniu współczynników przewodności temperaturowej i cieplnej oraz obliczaniu ich teoretycznych wartości zgodnie z modelem matematycznym.

Wśród modeli matematycznych stosowanych do obliczania TC ( $\lambda_c$ ) kompozytów, otrzymanych metodą

Metal-matrix composites containing  $C_{gr}$  exhibit slightly lower TC values than those reinforced with  $C_d$  [3], yet this value is still higher than that of the material of the pure matrix (Cu, Al). Just like in the case of materials reinforced with  $C_d$ , introducing  $C_{gr}$  causes a drop of CTE.

Metal composites with a  $C_F$  phase does not significantly change their TC in respect of the matrix material, which is clearly visible in the example of the Cu- $C_F$  material.

However, considering the thermal properties of carbon phases with a 2D type structure, such as  $C_{Gn}$ , whose TC equals  $\sim 4000 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  (Tab. 1), it was expected that materials reinforced with such a structure will exhibit thermal conductivity which is higher than that of the ones reinforced with  $C_d$ . Yet, so far, introducing graphene has not fulfilled the expectations in respect of TC. It has lowered the CTE of the matrix, which is an encouragement for further research of innovative solutions in the methods of producing this group of materials, with the purpose to fulfill the expectations posed by the industry.

## 2. Mathematical models for TC calculation of metal-matrix composites

The formation of thermo-physical properties, including TC, is based on the experimental determination of the coefficients of temperature and thermal conductivity as well as calculation of their theoretical values according to the mathematical model.

Among the mathematical models used to calculate the TC ( $\lambda_c$ ) of composites obtained by the method of infiltration of porous preforms, the Maxwell model is fre-

infiltracji porowatych preform, często stosowany jest model Maxwella (1) [5]. Model ten zakłada, że cząstki zbrojenia posiadają kształt kulisty, a ich udział objętościowy w osnowie nie jest duży. Niestety, model Maxwella pomija oporność termiczną na granicy cząstek zbrojenia, jak również niekulisty kształt i jest stosowany, gdy udział objętościowy cząstek zbrojenia jest duży, co w konsekwencji daje zawyżone wartości TC.

$$\lambda_c = \lambda_m \left[ \frac{2V_d \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 \right) + \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)}{V_d \left( 1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_d} \right) + \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)} \right] \quad (1)$$

gdzie:

$\lambda_m$  – TC ciągłej matrycy (metal),

$\lambda_d$  – TC materiału zbrojenia ( $C_d$ ,  $C_{CNT}$  itp.),

$V_d$  – udział objętościowy kulistych cząstek zbrojenia.

Model, który uwzględni wzrost udziału objętościowego cząstek zbrojenia, zaproponował Bruggeman [5]:

$$1 - V_d = \frac{\lambda_d - \lambda_c}{\lambda_d - \lambda_m} \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Model Bruggemana został zmodyfikowany przez Wanga i innych [5]. Uwzględniono w nim kształt cząstek osnowy oraz oporność termiczną:

$$(1 - V_d)^n = \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right) \left( \frac{\lambda_c - \lambda_d(1 - \beta)}{\lambda_m - \lambda_d(1 - \beta)} \right)^n \quad (3)$$

gdzie:

$\beta = \frac{R_K}{R}$  – promień cząstki zbrojenia,

$R_K$  – promień Kapitza,  $R_K = R_b \lambda_m$ ,

$R_b$  – oporność termiczna granicy faz zbrojenie-osnowa.

Hasselman i Johnson wprowadzili natomiast zmiany do równania Maxwella uwzględniające oporność termiczną granicy faz zbrojenie-osnowa [5]. Równanie to przyjęło postać:

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{2 \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 - \frac{\lambda_d}{rG} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 + 2 \frac{\lambda_d}{rG}}{\left( 1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{\lambda_d}{rG} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 + 2 \frac{\lambda_d}{rG}} \quad (4)$$

gdzie:

$r$  – promień kulisty cząstek wzmocnienia,

requently applied (1) [5]. This model assumes that the reinforcement particles have a spherical shape, and their volume fraction in the matrix is not high. Unfortunately, the Maxwell model neglects the thermal resistance on the boundary of the reinforcement particles, as well as the non-spherical shape, and it is used when the volume fraction of the reinforcement particles is high, which in consequence gives excessive values of TC.

$$\lambda_c = \lambda_m \left[ \frac{2V_d \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 \right) + \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)}{V_d \left( 1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_d} \right) + \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)} \right] \quad (1)$$

where:

$\lambda_m$  – TC of continuous matrix (metal),

$\lambda_d$  – TC of reinforcement material ( $C_d$ ,  $C_{CNT}$  etc.),

$V_d$  – volume fraction of spherical reinforcement particles.

A model which considers the increase of the volume fraction of the reinforcement particles has been proposed by Bruggeman [5]:

$$1 - V_d = \frac{\lambda_d - \lambda_c}{\lambda_d - \lambda_m} \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right)^{1/3} \quad (2)$$

The Bruggeman model has been modified by Wang et al. [5]. It considered the shape of the matrix particles and the thermal resistance:

$$(1 - V_d)^n = \left( \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right) \left( \frac{\lambda_c - \lambda_d(1 - \beta)}{\lambda_m - \lambda_d(1 - \beta)} \right)^n \quad (3)$$

where:

$\beta = \frac{R_K}{R}$  – radius of a reinforcement particle,

$R_K$  – Kapitza radius,  $R_K = R_b \lambda_m$ ,

$R_b$  – thermal resistance of the reinforcement-matrix interface.

Hasselman and Johnson introduced changes into the Maxwell equation, which considered the thermal resistance of the reinforcement-matrix interface [5]. The equation has assumed the following form:

$$\lambda_c = \lambda_m \frac{2 \left( \frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 - \frac{\lambda_d}{rG} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 + 2 \frac{\lambda_d}{rG}}{\left( 1 - \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + \frac{\lambda_d}{rG} \right) V_d + \frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 + 2 \frac{\lambda_d}{rG}} \quad (4)$$

where:

$G$  – oporność termiczna granicy faz zbrojenie-osnowa.

Hamilton i Crosser ponownie zmodyfikowali model Maxwella i ostatecznie przyjęli on postać [5]:

$$(1 - V_d)^n = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c}\right) \left(\frac{\lambda_c - \lambda_d(1 - \beta)}{\lambda_m - \lambda_d(1 - \beta)}\right)^n \quad (5)$$

gdzie:

$n$  – współczynnik dla sferycznych cząstek,  $n = \frac{1}{\Psi}$ ,

$\Psi$  – współczynnik sferyczności,  $\Psi = 1$  dla cząstek kulistych.

Dla określenia oporności termicznej na granicy dwóch faz kompozytów polikrystalicznych wykorzystywany jest model AMM (ang. *Acoustic Mismatch Model*) lub DMM (ang. *Diffuse Mismatch Model*) [1]. Oba modele oparte są tylko na transporcie fononów, gdzie oporność termiczna jest wynikiem transportu energii wzdłuż granicy rozdziału. Transport energii zachodzi pomiędzy fononami o wyższej energii materiału o wyższej temperaturze do fononów o niższej energii materiału o niższej temperaturze, tworząc strumień ciepła:

$$\tau_{AMM} = \frac{4z_1z_2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2)}{(z_1 \cos(\theta_1) + z_2 \cos(\theta_2))^2} \quad (6)$$

gdzie:

$z$  – oporność akustyczna matrycy i zbrojenia.

### 3. Przewodność cieplna kompozytów o osnowie metalowej zbrojonych węglem

Właściwości cieplne kompozytów powiązane są z materiałem osnowy metalowej, rodzajem, ilością i ułożeniem fazy zbrojącej (równoległe czy prostopadłe do kierunku pomiaru TC), jak również budową granicy rozdziału Me/zbrojenie. Modyfikując granicę rozdziału poprzez rodzaj zastosowanego metalu osnowy, obróbkę powierzchniową cząstek fazy zbrojącej, wprowadzanie dodatków „aktywnych” lub poprzez dobór odpowiednich parametrów technologicznych, można w ograniczony sposób sterować TC otrzymywanego kompozytu.

#### 3.1. Rodzaje fazy węglowej i jej wpływ na właściwości cieplne TC oraz CTE

W zależności od typu zbrojenia węglowego kompozyty o osnowie metalowej wykazują różne właściwości termofizyczne [1–9].

$r$  – spherical radius of reinforcement particles,

$G$  – thermal resistance of reinforcement-matrix interface.

Hamilton and Crosser modified the Maxwell model again, which assumed the following form [5]:

$$(1 - V_d)^n = \left(\frac{\lambda_m}{\lambda_c}\right) \left(\frac{\lambda_c - \lambda_d(1 - \beta)}{\lambda_m - \lambda_d(1 - \beta)}\right)^n \quad (5)$$

where:

$n$  – coefficient for spherical particles,  $n = \frac{1}{\Psi}$ ,

$\Psi$  – sphericity coefficient,  $\Psi = 1$  for spherical particles.

For the determination of the thermal resistance on the boundary of two phases of polycrystalline composites, the AMM (Acoustic Mismatch Model) or DMM (Diffuse Mismatch Model) models are applied [1]. Both models are based only on the transport of phonons, where the thermal resistance is a result of the energy being transported along the phase boundary. The energy transport takes place from the phonons of a higher energy material having a higher temperature to the phonons of a lower energy material having a lower temperature, thus forming a heat stream:

$$\tau_{AMM} = \frac{4z_1z_2 \cos(\theta_1) \cos(\theta_2)}{(z_1 \cos(\theta_1) + z_2 \cos(\theta_2))^2} \quad (6)$$

where:

$z$  – acoustic resistance of the matrix and the reinforcement.

### 3. Thermal conductivity of carbon-reinforced metal-matrix composites

The thermal properties of composites are related to the metal matrix material, the type, amount and orientation of the reinforcing phase (parallel or perpendicular to the direction of the TC measurement), as well as the construction of the Me/reinforcement interface. The modification of the interface by way of applying a specific type of matrix material, surface treatment of the reinforcement phase particles, and introduction of “active” additions or the selection of appropriate technological parameters, can, to a limited extent, regulate the TC of the obtained composite.

TC oraz CTE kompozytów zbrojonych proszkiem  $C_{gr}$  otrzymanych metodą iskrowego spiekania w plazmie (SPS) z proszków zależy od rodzaju osnowy (tendencja do tworzenia węglików), ułożenia (anizotropia) oraz udziału objętościowego fazy zbrojącej (wzrost zawartości  $C_{gr}$  powoduje wzrost TC) [3]. TC kompozytu o osnowie Cu zawierającego 60% obj.  $C_{gr}$  osiąga wartość  $\sim 550 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  przy CTE  $\sim 6 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$  (Cu nie tworzy węglika), podczas gdy dla osnowy Al (50% obj.  $C_{gr}$ ) TC nie przekroczyła  $300 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ . Dla kompozytów o osnowie Fe i W TC wyniosły odpowiednio  $\sim 340 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (Fe + 60% obj.  $C_{gr}$ ) i  $400 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (W + 60% obj.  $C_{gr}$ ).

Zmiana metody wytwarzania kompozytów zbrojonych  $C_{gr}$  na metodę ciekło-fazową nie wpływa na poprawę wartości TC. Kompozyty wytworzone metodą infiltracji ciśnieniowej stopem AlSi12 ( $750^\circ\text{C}$ , Ar, 2,5 MPa) posiadały TC zbliżone do kompozytów metalowo-diaamentowych ( $294\text{--}390 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ), przy czym materiały te są dużo tańsze i łatwo obrabialne (cięcie, polerowanie) [10].

Innym rodzajem zbrojenia węglowego stosowanego w kompozytach o osnowie metalowej są włókna węglowe ( $C_F$ ) [4, 11]. CT materiałów zbrojonych  $C_F$  zależy również od rodzaju osnowy. W przypadku Cu, która nie reaguje z C, kompozyty charakteryzuje duża oporność cieplna na granicy metal/ $C_F$ . Według Geffroya i innych [11] TC kompozytu zależy od metody otrzymywania  $C_F$ , ponieważ otrzymane różnymi technikami włókna różnią się TC.

Istotnym parametrem jest rozmiar  $C_F$ , kierunek ułożenia w kompozycie (prostopadły czy równoległy), obróbka cieplna włókien oraz ich ilość (Tabela 2) [11]. Wprowadzenie już 5% obj.  $C_F$  do osnowy Cu powoduje znaczący wzrost TC kompozytu ( $450 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ), a dalsze wprowadzanie fazy węglowej (do 50% obj.) obniża TC do  $180 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ .

### 3.1. Types of carbon phase and their effect on thermal properties TC and CTE

Depending on the type of carbon reinforcement, metal-matrix composites exhibit different thermo-physical properties [1–9].

The TC and CTE of composites reinforced with  $C_{gr}$  powder, obtained by the method of spark plasma sintering (SPS) from powders, depends on the matrix type (tendency to form carbides), the orientation (anisotropy) and the volume fraction of the reinforcing phase (an increase of the  $C_{gr}$  content causes an increase of TC) [3]. The TC of a composite with a Cu matrix containing 60% vol.  $C_{gr}$  reaches the value of  $\sim 550 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  with CTE  $\sim 6 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$  (Cu does not form a carbide), whereas, for an Al matrix (50% vol.  $C_{gr}$ ), the TC does not exceed  $300 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ . For composites with a Fe and W matrix, the TC equals  $\sim 340 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (Fe + 60% vol.  $C_{gr}$ ) and  $400 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (W + 60% vol.  $C_{gr}$ ), respectively.

Changing the method of producing  $C_{gr}$  reinforced composites for the liquid-phase method does not improve the value of TC. Composites produced by the pressure infiltration method with alloy AlSi12 ( $750^\circ\text{C}$ , Ar, 2.5 MPa) exhibit a TC similar to that of metal-diamond composites ( $294\text{--}390 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ), whereas these materials are much less expensive and easily treatable (cutting, polishing) [10].

Another type of carbon reinforcement used in metal matrix composites are carbon fibres ( $C_F$ ) [4, 11]. The CT of materials reinforced with  $C_F$  also depends on the matrix type. In the case of Cu, which reacts with C, the composites are characterized by high thermal resistance on the metal/ $C_F$  interface. According to Geffroy et al. [11], the TC of a composite depends on the method of obtaining  $C_F$ , as fibres obtained by different techniques differ in their TC.

Some other important parameters are: the size of  $C_F$ , the direction of orientation in the composite (perpendicular or parallel), the thermal treatment of the fibres and their amount (Table 2) [11]. Introducing 5% vol.  $C_F$  into the Cu matrix causes a significant increase of the composite's TC ( $450 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ), and a further introduction of a carbon phase (up to 50% vol.) lowers the TC to  $180 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ .

Tabela 2. Wpływ ilości włókien węglowych na przewodność cieplną kompozytów o osnowie Cu otrzymanych metodą metalurgii proszków [11]

Table 2. Effect of the carbon fibre amount on the thermal conductivity of Cu-based composites obtained with the powder metallurgy method [11]

Ilość fazy węglowej ( $C_F$ ), % obj. / Amount of carbon phase ( $C_F$ ), % vol.	5	10	20	30	40	50
TC, $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	450	270	230	260 $\perp$ 180 $\parallel$	220 $\perp$ 160 $\parallel$	180 $\perp$ 120 $\parallel$
Legenda: ułożenie włókien do kierunku pomiaru przewodności cieplnej: $\perp$ prostopadłe, $\parallel$ równoległe / Key: Orientation of the fibres in respect of the thermal conductivity measurement direction: $\perp$ perpendicular, $\parallel$ parallel						

Podobną zależność TC od ilości wprowadzonej fazy węglowej materiałów otrzymywanych na drodze spiekania  $C_F$  pokrytych elektrolitycznie Cu ( $1000^\circ\text{C}$ ,  $N_2$  + 8% obj.  $H_2$ , 25 MPa, 20 min) opisał Kuniya i inni [12]. TC kompozytów malała wraz ze wzrostem udziału fazy węglowej (35, 45, 54% obj.) (pomiar dla ułożenia równoległego włókien: 220, 173, 125  $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , a dla ułożenia prostopadłego: 175, 120, 75  $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ) i nie zależała od kierunku prowadzenia pomiaru.

Stosowanie nanorurek węglowych ( $C_{\text{CNT}}$ ) lub wielościennych nanorurek węglowych ( $C_{\text{MWNT}}$ ) jako materiału o wysokim TC ( $3000\text{--}6000 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ) i ekstremalnie niskim CTE  $\sim 0,10 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$  (tab. 1) nie umożliwia otrzymania materiału kompozytowego o TC wyższym niż materiał osnowy [13]. Ma to związek z kilkoma czynnikami, w tym opornością cieplną na granicy Me/C (różnice w TC między granicami rozdziału metal/fonon). Z teorii, a także z danych doświadczalnych wiadomo [14,15], że TC faz pomiędzy dwoma przewodnikami metalicznymi Me/Me może być w zakresie od jednego do trzech rzędów wielkości wyższa niż w przypadku granicy faz metal/fonon.

Innymi czynnikami uniemożliwiającymi uzyskanie wysokich TC dla materiałów typu Me- $C_{\text{CNT}}$  lub Me- $C_{\text{MWNT}}$  (Me = Ag, Al, Cu) są porowatość powstająca w kompozytach otrzymywanych metodami proszkowymi oraz problemy pojawiające się przy wytwarzaniu kompozytów zarówno w metodach proszkowych, jak i ciekło-fazowych, tj. niejednorodne rozmieszczenie fazy zbrojącej (duża różnica gęstości, duża powierzchnia  $C_{\text{MWNT}}$ ), tworzenie aglomeratów (materiały te są powyginate), zanieczyszczenia z procesu otrzymywania fazy węglowej [13,14].

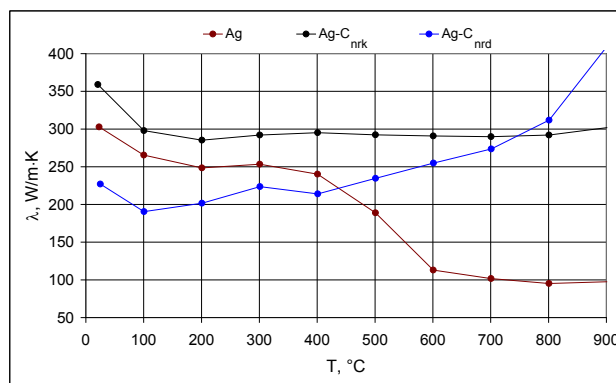
Zwiększanie zawartości fazy zbrojącej również nie eliminuje problemów technologicznych i nie wpływa pozytywnie na TC [14]. W przypadku materiałów typu Ag- $C_{\text{CNT}}$ , wprowadzając do osnowy 0–10% obj. fazy węglowej otrzymano TC  $\sim 320 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ . Przy zawartości 15% obj. TC wyniosła  $\sim 250 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ .

A similar dependence of TC on the amount of the carbon phase of materials obtained by way of sintering  $C_F$  electrolytically coated with Cu ( $1000^\circ\text{C}$ ,  $N_2$  + 8% vol.  $H_2$ , 25 MPa, 20 min) was described by Kuniya et al. [12]. The composites' TC decreased with an increase of the participation of the carbon phase (35, 45, 54% vol.) (measurement for the parallel fibre orientation: 220, 173, 125  $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , and the perpendicular fibre orientation: 175, 120, 75  $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ) and did not depend on the direction of the measurement.

The use of carbon nanotubes ( $C_{\text{CNT}}$ ) or multiwalled carbon nanotubes ( $C_{\text{MWNT}}$ ) as a material with a high TC ( $3000\text{--}6000 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ) and an extremely low CTE  $\sim 0.10 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$  (Tab. 1) does not allow to obtain a composite material with a TC higher than that of the matrix material [13]. This is connected with a few factors, such as the thermal resistance on the Me/C interface (differences in TC between the metal/phonon interfaces). It is known from the theory as well as the experimental data [14,15] that the TC of the phases between two metallic conductors Me/Me can be from one to three orders of magnitude higher than in the case of the metal/phonon interface.

Other factors making it impossible to obtain a high TC for Me- $C_{\text{CNT}}$  or Me- $C_{\text{MWNT}}$  (Me = Ag, Al, Cu) type materials are: porosity forming in composites obtained by powder methods and problems occurring during the construction of composites both by powder and liquid-phase methods, i.e. a heterogeneous distribution of the reinforcing phase (a large density difference, a large surface of  $C_{\text{MWNT}}$ ), the formation of agglomerates (the materials are bent), the impurities from the process of obtaining the carbon phase [13,14].

Increasing the content of the reinforcing phase does not eliminate the technological problems either, nor does it positively affect TC [14]. In the case of the Ag- $C_{\text{CNT}}$  type materials, after the introduction of 0–10% vol. of carbon phase into the matrix, the obtained TC was  $\sim 320 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ . With the content of 15% vol., TC equaled  $\sim 250 \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ .



Rys. 2. Temperaturowe zależności TC kompozytu Ag-0,76% wag.  $C_{\text{Gn}}$  [6]

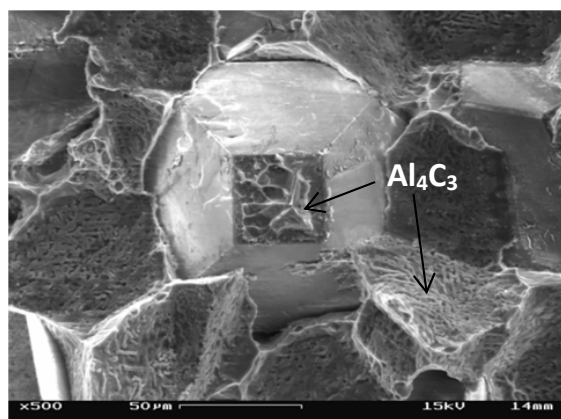
Fig. 2. TC temperature dependences of composite Ag-0.76 wt. %  $C_{\text{Gn}}$  [6]

Czynnikiem determinującym TC kompozytów zbrojonych  $C_{MWCNT}$  na osnowie Ag otrzymywanych metodą spiekania mieszaniny proszków ( $850^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ , 30 min) jest ich długość. Wprowadzenie do osnowy Ag fazy tzw. krótkich  $C_{MWCNT}$  (o długościach  $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) pozwoliło na uzyskanie TC wyższej niż materiału osnowy (rys. 2) [6].

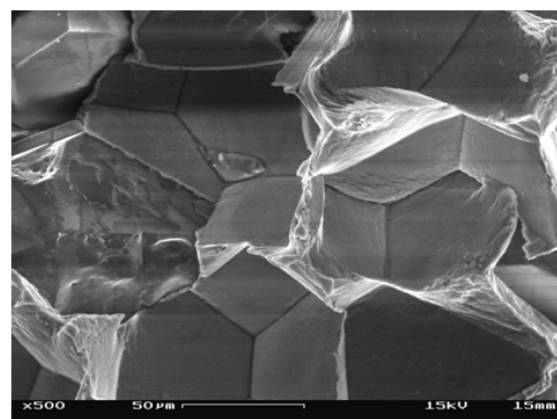
Spadek ceny produkcji syntetycznego diamentu ( $C_d$ ) miał wpływ na wykorzystanie go jako zbrojenia węglowego w kompozytach o osnowie metalowej (MMCs) [5]. Podejmowane próby wykazały, że kompozyty o osnowie Al oraz AlSi7 otrzymane metodą infiltracji pod ciśnieniem (GPI) ( $750^{\circ}\text{C}$ , 100 MPa, 20 min) charakteryzowało TC na poziomie  $670\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  i  $375\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , natomiast analogiczne materiały otrzymane metodą *squeeze casting* (SQ) ( $800^{\circ}\text{C}$ , 100 MPa, 5 s) wykazały TC odpowiednio  $131\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  i  $129\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  [16]. Wzrost TC kompozytów otrzymanych techniką (GPI) wynikał ze wzrostu adhezji na granicy rozdziału osnowa/ $C_d$  poprzez utworzenie warstwy płytkowych produktów reakcji  $\text{Al}_4\text{C}_3$  zgodnie z równaniem (7) [16]:



Obrazy SEM przełamów kompozytów Al- $C_d$  otrzymanych metodą GPI oraz SQ zaprezentowano na rysunku 3.



a)



b)

Rys. 3. Obraz SEM kompozytu Al- $C_d$  otrzymanego metodą: a) GPI, b) SQ [16]

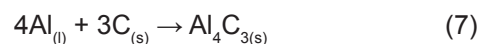
Fig. 3. SEM image of an Al- $C_d$  composite obtained by: a) GPI, b) SQ [16]

Reakcja tworzenia  $\text{Al}_4\text{C}_3$  zachodzi na płaszczyznach  $C_d \{100\}$ , na których po wytrawieniu stwierdzono jej zniszczenie, podczas gdy płaszczyzny  $\{111\}$  pozostały w dużej mierze nienaruszone. Wprowadzenie Si do osnowy Al obniżyło TC na skutek segregacji krzemu w granicy rozdziału, tym samym wprowadzając dodatkowy opór termiczny.

W literaturze spotyka się również doniesienia o zastosowaniu jako zbrojenia w MMCs fullereny ( $C_{60}$ ) [7]. Kompozyty Cu- $C_{60}$  wytworzono metodą wielokrotnego przeciągania miedzianych rurek napełnionych fazą węglową, które następnie wygrzewano ( $500^{\circ}\text{C}$ , próżnia).

A factor which determines the TC of composites reinforced with  $C_{MWCNT}$  with an Ag matrix, obtained by the method of sintering a powder mixture ( $850^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ , 30 min) is their length. Introducing a phase of the so called short  $C_{MWCNT}$  (length of  $0.5\text{--}2\ \mu\text{m}$ ) into the Ag matrix made it possible to obtain a higher TC than that of the matrix material (Fig. 2) [6].

The drop of the production price of synthetic diamond ( $C_d$ ) has had an effect on its use as carbon reinforcement in metal-matrix composites (MMCs) [5]. Experiments have shown that composites with an Al and AlSi7 matrix obtained by the pressure infiltration method (GPI) ( $750^{\circ}\text{C}$ , 100 MPa, 20 min) characterized in TC at the level of  $670\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  and  $375\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , whereas analogical materials obtained by the squeeze casting method (SQ) ( $800^{\circ}\text{C}$ , 100 MPa, 5 s) exhibit their TC equaling  $131\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  and  $129\ \text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ , respectively [16]. The increase of TC of composites obtained by the GPI technique resulted from an increase of adhesion of the matrix/ $C_d$  interface, by way of forming a layer of plate products of the  $\text{Al}_4\text{C}_3$  reaction, according to equation (7) [16]:



SEM images of Al- $C_d$  composites obtained by the GPI and SQ methods are presented in Figure 3.

The reaction of the formation of  $\text{Al}_4\text{C}_3$  takes place on the planes  $C_d \{100\}$ , where, after etching, their damage was stated, whereas planes  $\{111\}$  remained largely intact. The introduction of Si into the Al matrix lowered TC as a result of silicon segregation in the interface, thus introducing additional thermal resistance.

In the literature, one can also find reports about applying fullerene ( $C_{60}$ ) as reinforcement in MMCs [7]. Cu- $C_{60}$  composites were made by the method of multiple drawing of tubes filled with a carbon phase, which were then annealed ( $500^{\circ}\text{C}$ , vacuum). The obtained composite materials had a homogeneous distribution of the carbon



Otrzymane materiały kompozytowe posiadały jednorodne rozmieszczenie fazy węglowej w skali makro (pow.  $500\times$ ), natomiast w skali mikro (pow.  $5000-10\,000\times$ ) stwierdzono brak adhezji pomiędzy pojedynczymi cienkimi rurkami. Wyznaczony CTE wyniósł  $13,3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ . Autorzy nie badali CT.

Dużym i stale rosnącym zainteresowaniem pod względem możliwego zastosowania w kompozytach cieszy się grafen ( $C_{Gn}$ ) [8,9,17–27], który jest materiałem o atomowej grubości i idealnej strukturze 2-D przypominającej plaster miodu.  $C_{Gn}$  zbudowany jest z atomów węgla połączonych wiązaniami o hybrydyzacji  $sp^2$ . Posiada on najwyższą zmierzoną wartość TC, która według różnych danych literaturowych [17–27] waha się od  $4800 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  do  $5300 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (tab. 1). Przewyższa ona ponad dwukrotnie TC diamentu ( $1200-2000 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ).  $C_{Gn}$  charakteryzuje się dodatkowo wysokim modułem Younga (1 TPa), wysoką wytrzymałością na rozciąganie  $\sim 125 \text{ GPa}$  i bardzo wysoką ruchliwością jonów w temperaturze pokojowej ( $200\,000 \text{ cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ ) [17]. Ponadto  $C_{Gn}$ , dzięki małej rezystancji elektrycznej, jest doskonałym przewodnikiem energii elektrycznej, co stwarza ogromny potencjał aplikacyjny.

Obecnie największym wyzwaniem jest otrzymanie kompozytów zbrojonych  $C_{Gn}$  o jednorodnym rozmieszczeniu fazy zbrojącej metodami proszkowymi bez uszkodzenia fazy zbrojącej (na skutek reakcji z osnową) [8].

Wykorzystując metodę *Flake Powder Metallurgy* (*Flake PM*), otrzymano kompozyt, wprowadzając do osnowy Al płatkę grafenu ( $C_{GNNs}$ ) [17]. Mieszaninę alkoholową  $C_{GNNs}$  oraz płatków Al o konsystencji papki, wygrzewano ( $550^\circ\text{C}$ , Ar, 120 min), a następnie prasowano ( $580^\circ\text{C}$ , Ar, 120 min). Kompozyty Al- $C_{GNNs}$  charakteryzowało jednorodne rozmieszczenie  $C_{GNNs}$  w matrycy aluminiowej oraz większa wytrzymałość na rozciąganie 249 MPa w stosunku do czystego Al (154 MPa). Autorzy nie badali CT kompozytu.

Stosując osnowę Al (6061) oraz mechaniczną syntezę (powietrze atmosferyczne, czas mielenia: 10, 30, 60, 90 min), otrzymano kompozyt zawierający 1% wag.  $C_{Gn}$ . Mielenie 30- i 60-minutowe umożliwiło otrzymanie kompozytu o równomiernym rozmieszczeniu fazy zbrojącej bez zniszczenia płatków  $C_{Gn}$  [18].

Również wygrzewanie mieszaniny proszków Ag oraz tlenku grafenu ( $C_{GO}$ ) ( $1000^\circ\text{C}$ , powietrze atmosferyczne, 20 s) pozwoliło na wytworzenie kompozytu, z równomiernym rozkładem płatków  $C_{GO}$  na powierzchni sferycznych cząstek Ag. Kompozytu nie badano pod względem właściwości cieplnych i mechanicznych [24].

Bertolucci i inni [25] wytworzyli drobnoziarnisty kompozyt Al-0,1% wag.  $C_{Gn}$  metodą metalurgii proszków, stosując 4-etapowy proces: rozdrabnianie, wysokoenergetyczne mielenie, prasowanie techniką HIP ( $375^\circ\text{C}$ , 20 min), wytłaczanie ( $550^\circ\text{C}$ , 120 min, nacisk 5 ton). W składzie chemicznym kompozytu zidentyfikowano  $Al_4C_3$ , który obniża twardość i wytrzymałość na rozcią-

phase in the macro scale (magnification  $500\times$ ), whereas in the micro scale (magnification  $5000-10\,000\times$ ), no adhesion between thin individual tubes was observed. The determined CTE equaled  $13,3 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ . The authors did not examine CT.

A high and constantly increasing interest in respect of the possible application in composites is exhibited by graphene ( $C_{Gn}$ ) [8,9,17–27], which is a material of an atomic thickness and an ideal 2D structure, resembling a honeycomb.  $C_{Gn}$  is constructed of carbon atoms joined by bonds of  $sp^2$  hybridization. It has the highest measured value of TC, which, according to various reported literature data [17–27], varies from  $4800 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  to  $5300 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  (Tab. 1). It exceeds over two times the TC of diamond ( $1200-2000 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ ). Additionally,  $C_{Gn}$  is characterized by a high Young modulus (1 TPa), high tensile strength  $\sim 125 \text{ GPa}$  and very high ion mobility at room temperature ( $200\,000 \text{ cm}^2\cdot(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ ) [17]. Also,  $C_{Gn}$ , owing to its low electric resistance, is a perfect electric energy conductor, which creates a huge application potential.

At present, the biggest challenge is obtaining composites reinforced with  $C_{Gn}$  with a homogeneous distribution of the reinforcing phase by means of powder methods, without damaging the reinforcing phase (as a result of a reaction with the matrix) [8].

With the use of the flake powder metallurgy method (Flake PM), a composite was obtained, by way of introducing graphene flakes ( $C_{GNNs}$ ) into the Al matrix [17]. The mixture of alcohol  $C_{GNNs}$  and the Al flakes with a slurry consistency was annealed ( $550^\circ\text{C}$ , Ar, 120 min) and then pressed ( $580^\circ\text{C}$ , Ar, 120 min). The Al- $C_{GNNs}$  composite is characterized by a homogeneous distribution of  $C_{GNNs}$  in the aluminium matrix and a higher tensile strength 249 MPa as compared with pure Al (154 MPa). The authors did not examine the composite's CT.

By way of applying an Al matrix (6061) and mechanical synthesis (atmospheric air, grinding time: 10, 30, 60, 90 min), a composite was obtained, containing 1 wt. %  $C_{Gn}$ . A 30- and 60-minute grinding process made it possible to obtain a composite with a uniform distribution of the reinforcing phase without damage to the  $C_{Gn}$  flakes [18].

Also, annealing a mixture of Ag powders and graphene oxide ( $C_{GO}$ ) ( $1000^\circ\text{C}$ , atmospheric air, 20 s) made it possible to produce a composite with a uniform distribution of the  $C_{GO}$  flakes on the surface of the spherical Ag particles. The composite was not examined with respect to its thermal and mechanical properties [24].

Bertolucci et al. [25] created a fine-grained composite, Al-0.1 wt. %  $C_{Gn}$ , with the use of the powder metallurgy method, by introducing a 4-stage process: size reduction, high-energy grinding, pressing by HIP ( $375^\circ\text{C}$ , 20 min), stamping ( $550^\circ\text{C}$ , 120 min, thrust 5 tons). In the chemical composition of the composites,  $Al_4C_3$  was identified, which lowers the hardness and the

ganie. Zbadana wytrzymałość kompozytu Al-0,1% wag.  $C_{Gn}$  wyniosła 198 MPa, podczas gdy dla Al to 300 MPa. Autorzy nie badali CT.

Homa i inni [19] badali TC kompozytu Ag-0,76% wag.  $C_{Gn}$  otrzymanego na drodze spiekania mieszaniny proszków Ag oraz płatków  $C_{Gn}$  (850°C,  $N_2$ , 30 min). Uzyskano kompozyty o jednorodnym rozmieszczeniu fazy zbrojącej w skali makro i mezo przy niesatysfakcjonującej jednorodności w skali mikro. W strukturze kompozytu zaobserwowano występowanie porowatości w postaci aglomeratów oraz pustek w ich wnętrzu. Przewodność cieplna Ag-0,76% wag.  $C_{Gn}$  zmieniała się wraz z temperaturą (25–800°C) w granicach od  $150 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  do  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , osiągając powyżej 600°C wartość większą niż materiał osnowy.

Zastosowanie techniki SPS (950°C, próżnia, 50 MPa, 10 min) pozwoliło na zmniejszenie porowatości ( $d_{względna} \sim 99,7\%$ ) kompozytów o zbrojeniu  $C_{Gn}$  i  $C_{GO}$  [26,27]. Materiały kompozytowe wykazały TC  $\sim 380 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  oraz CTE wyższy niż materiału osnowy powyżej 200°C.

Nagata Sruti i inni [20] otrzymali kompozyty In-Ga/ $C_{Gn}$  metodą walcowania cienkich folii In lub In-Ga, na które naniesiono płatki  $C_{Gn}$ . Wytworzone pakiety były wygrzewane (100°C, Ar) i walcowane. Materiały kompozytowe charakteryzował równomierny rozkład fazy zbrojącej. Posiadały one temperaturowy współczynnik oporu (TWR)  $\sim 4,3 \times 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Tę samą metodę otrzymywania kompozytu z cienkich folii Cu zaprezentował Jagannadham [23] do otrzymywania Cu- $C_{Gn}$ , którego TC wyniosła  $460 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . W stosunku do materiału folii Cu ( $390 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ) otrzymano wzrost przewodnictwa o 35%.

### 3.2. Rola pierwiastków aktywnych

Przenoszenie ciepła w metalach odbywa się dzięki ruchowi swobodnemu elektronów, natomiast w fazie węglowej dzięki przemieszaniu się fononów [28]. Stąd w MMCs transport energii musi zachodzić pomiędzy elektronami i fononami na granicy osnowa/zbrojenie.

Aby poprawić TC na granicy Me/zbrojenie, można w strukturę granicy (warstwy pośredniej) wprowadzić materiał przewodzący elektrony (węgliki, pierwiastki aktywne). Warstwa pośrednia musi jednak wykazywać dużą siłę wiązania do węgla oraz metalu [28], więc ma ścisły związek ze zwilżalnością fazy zbrojącej metalem osnowy.

Poprawę zwilżalności fazy węglowej próbowano otrzymać poprzez wprowadzenie do metalowej osnowy tzw. pierwiastków aktywnych [5,13,28,29] lub przez powlekanie fazy węglowej cienką warstwą pośrednią, wykazującą zwilżalność w stosunku do metalu osnowy i dającą efekt rozwinięcia granicy TC [1,14,30,31].

Obie metody dzięki zwiększeniu zwilżalności fazy zbrojącej miały utworzyć granicę rozdziału Me/faza węglowa, zmniejszając tym samym opór cieplny na granicy faz.

tensile strength. The examined strength of composite Al-0.1 wt. %  $C_{Gn}$  equaled 198 MPa, whereas for Al, it was 300 MPa. The authors did not examine CT.

Homa et al. [19] tested the TC of composite Ag-0.76 wt. %  $C_{Gn}$  obtained by way of sintering a mixture of Ag powders and  $C_{Gn}$  flakes (850°C,  $N_2$ , 30 min). The obtained composites exhibited a homogeneous distribution of the reinforcing phase in the macro and mezo scale, with an unsatisfactory homogeneity in the micro scale. In the composite structure, the presence of porosity was observed in the form of agglomerates and voids. The thermal conductivity of Ag-0.76 wt. %  $C_{Gn}$  changes with temperature (25–800°C) within the range from  $150 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  to  $300 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , reaching, above 600°C, a higher value than that of the matrix material.

The use of the SPS technique (950°C, vacuum, 50 MPa, 10 min) made it possible to lower the porosity ( $d_{relative} \sim 99.7\%$ ) of the composites with  $C_{Gn}$  and  $C_{GO}$  reinforcement [26,27]. The composite materials exhibited TC  $\sim 380 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  as well as over 200°C higher CTE than that of the matrix material.

Nagata Sruti et al. [20] obtained In-Ga/ $C_{Gn}$  composites by the method of rolling thin In or In-Ga foils, on which  $C_{Gn}$  flakes were applied. The created packs were annealed (100°C, Ar) and rolled. The composite materials characterized in a uniform distribution of the reinforcing phase. They had the temperature resistance coefficient (TWR) of  $\sim 4.3 \times 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ .

The same method of preparing composites from thin Cu foils was presented by Jagannadham [23] to obtain Cu- $C_{Gn}$ , whose TC equaled  $460 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . With respect to the Cu foil material ( $390 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ), a 35% conductivity increase was obtained.

### 3.2. Role of active elements

The heat transfer in metals takes place owing to free electron movement, whereas in the carbon phase – owing to phonon shift [28]. That is why the energy transport in MMCs must take place between the electrons and the phonons on the matrix/reinforcement interface.

In order to improve TC on the Me/reinforcement boundary, one can introduce an electron conducting material (carbides, active elements) into the boundary interface structure. The intermediate layer must, however, exhibit a high bond strength to carbon and metal [28], and so it has a strict connection with the wettability of the reinforcing phase by the matrix metal.

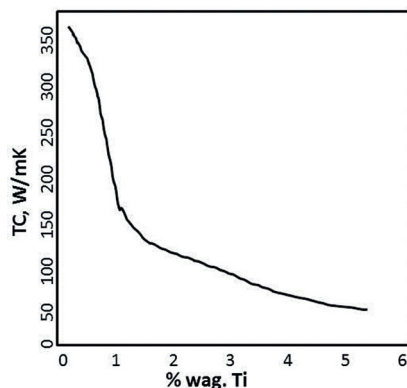
Attempts have been made at improving the wettability of the carbon phase by way of introducing the so called active materials into the metal matrix [5,13,28,29] or by way of coating the carbon phase with a thin intermediate layer, exhibiting wettability in respect of the matrix metal and giving the effect of development of the TC boundary [1,14,30,31].

Both methods, owing to the increase of wettability of the reinforcing phase, were to form a Me/carbon phase

Stężenie wprowadzanych dodatków aktywnych rozpuszczalnych w osnowie metalicznej jest jednak ograniczone, ich silnym wpływem na TC materiału osnowy. Dla Cu wprowadzenie 1% wag. Ti powoduje znaczny spadek TC, a zawartość 5% wag. Ti obniża go o 90% ( $50 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ) (rys. 4).

interface, thus reducing the thermal resistance on the phase boundary.

The concentration of the introduced active elements soluble in the metallic matrix is, however, limited by their strong effect on the TC of the matrix material. For Cu, the introduction of 1 wt. % Ti causes a significant drop of TC, and the content of 5 wt. % Ti lowers it by 90% ( $50 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ) (Fig. 4).



Rys. 4. Zależność TC czystej Cu w funkcji stężenia Ti [29]

Fig. 4. TC dependence of pure Cu in the function of Ti concentration [29]

W kompozytach Cu-Ti/ $C_{\text{CNT}}$  [13] Ti może reagować z C, tworząc TiC lub być rozpuszczony w osnowie Cu. TC kompozytów Cu-Ti/ $C_{\text{CNT}}$  nie zmienia się znacząco przy stężeniu  $C_{\text{CNT}}$  do 0,5% obj. ( $\sim 380 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ). Zwiększenie ilości fazy zbrojącej powoduje spadek TC o 35%. Zmiana stężenia Ti wykazuje podobną zależność. Wprowadzanie  $\sim 1,7\%$  obj. Ti nie zmienia znacząco TC kompozytu. Zwiększenie stężenia Ti powoduje spadek TC. Jest to prawdopodobnie skutkiem tworzenia się roztworu stałego pomiędzy Cu i Ti.

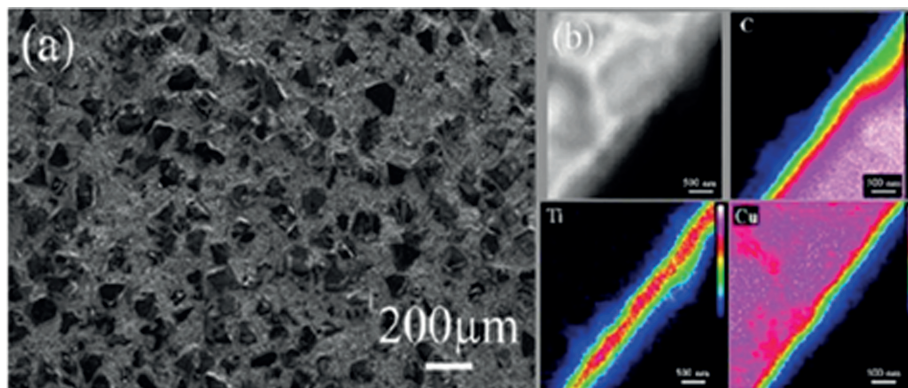
Również Lloyd [29] stosował Ti w kompozytach Cu- $C_{\text{CNF}}$ . Fazę  $C_{\text{CNF}}$  elektrolitycznie pokrytą Cu mieszano z proszkiem Ti (w ilości od 0,3% wag. do 5% wag.) i prasowano ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , 35 MPa). TC kompozytu w kierunku poprzecznym do kierunku prasowania była mniejsza niż przewodność czystej Cu i zależała od stężenia Ti. TC czystego Cu/ $C_{\text{CNT}}$  wyniosła  $255 \pm 35 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , podczas gdy dla kompozytu zawierającego 0,3% wag. Ti =  $311 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . Wprowadzenie do kompozytu 5% wag. Ti spowodowało spadek TC do wartości  $50 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . Spadek TC w kompozytach Cu- $C_{\text{CNF}}$  związany jest z tworzeniem się na powierzchni  $C_{\text{CNF}}$  warstwy TiC o grubości od 80 nm do 140 nm i konsumpcją fazy  $C_{\text{CNF}}$ . Obniżenie zawartości Ti powoduje zmniejszenie grubości warstwy węgla i nie sprzyja podniesieniu TC, gdyż zbyt cienka warstwa TiC działa jak bariera fizyczna dla przepływu ciepła.

Wprowadzanie Ti (w postaci pokrycia fazy zbrojącej) do kompozytów Cu- $C_d$  [30], otrzymanych metodą SPS ( $970^\circ\text{C}$ , 40 MPa, 10 min), powoduje wzrost TC do  $493 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  w stosunku do kompozytów z cząstkami  $C_d$  bez pokrycia. Brak dyfuzji Ti do osnowy Cu (rys. 5b)

In Cu-Ti/ $C_{\text{CNT}}$  composites [13], Ti can react with C, thus forming TiC, or dissolve in the Cu matrix. The TC of Cu-Ti/ $C_{\text{CNT}}$  composites does not change significantly with the  $C_{\text{CNT}}$  concentration of up to 0.5% vol. ( $\sim 380 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ ). Increasing the amount of reinforcing phase causes a drop of TC by 35%. A change in the Ti concentration exhibits a similar dependence. The introduction of  $\sim 1.7\%$  vol. does not change significantly the TC of the composite. Increasing the Ti concentration causes a drop of TC. This is probably a result of the formation of a solid solution between Cu and Ti.

Also, Lloyd [29] applied Ti in Cu- $C_{\text{CNF}}$  composites. The  $C_{\text{CNF}}$  phase, electrolytically coated with Cu, was mixed with Ti powder (in the amount from 0.3 wt. % to 5 wt. %) and pressed ( $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ , 35 MPa). The TC of the composite in the direction transverse to the pressing direction was lower than the conductivity of pure Cu and it depended on the Ti concentration. The TC of pure Cu/ $C_{\text{CNT}}$  equaled  $255 \pm 35 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ , whereas, for the composite containing 0.3 wt. %, Ti =  $311 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . Introducing 5 wt. % Ti into the composite caused a drop of TC to the value of  $50 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ . The TC drop in Cu- $C_{\text{CNF}}$  composites was connected with the formation of a TiC layer on the  $C_{\text{CNF}}$  surface, with the thickness from 80 nm to 140 nm and the consumption of the  $C_{\text{CNF}}$  phase. Lowering the Ti content results in a reduction of the carbide layer thickness and does not favour a TC increase, as too thin a TC layer works as a physical barrier for the heat flow.

The introduction of Ti (in the form of a coating of the reinforcing phase) into Cu- $C_d$  composites [30] obtained by the SPS method ( $970^\circ\text{C}$ , 40 MPa, 10 min) causes an



Rys. 5. a) Obraz SEM struktury kompozytu Cu-Ti/C<sub>d</sub>, b) mapa rozkładu C, Ti oraz Cu na granicy faz Cu/C<sub>d</sub>

Fig. 5. a) SEM image of the Cu-Ti/C<sub>d</sub> composite structure, b) map of C, Ti and Cu distribution on the Cu/C<sub>d</sub> interface

potwierdza brak wpływu domieszkowania Ti na przewodność cieplną kompozytów Cu-C<sub>d</sub>.

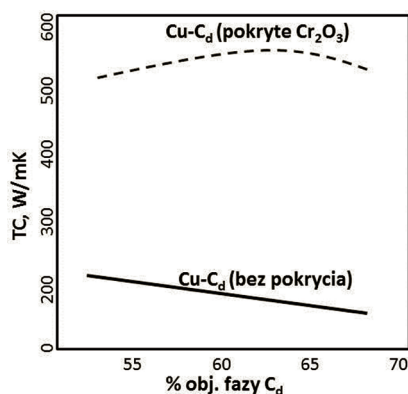
Wpływ domieszkowania Cr kompozytów Me-C<sub>d</sub> jest pozytywny, lecz mniej wyraźny i jest różny dla różnych metod otrzymywania. Kompozyty, otrzymane metodą SPS (920°C, próżnia, 30 MPa), w którym cząstki C<sub>d</sub> pokrywano 0,1 μm warstwą Cr [31–32], posiadały TC (284 W·(m·K)<sup>-1</sup>) o 47% większą niż kompozyty z niepokrytymi cząstkami C<sub>d</sub>. Obecność Cr była powodem wytworzenia poprawiającej adhezję na granicy Cu/faza zbrojąca warstwy Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kompozyty wytwarzane metodą infiltracji porowatych preform (C<sub>d</sub> pokryte Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) ciekłą Cu (1150°C, próżnia, 20 MPa, 5 min) [1] charakteryzowało dobre połączenie osnowy z fazą węglową. Warstwa Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> poprawiła zwilżanie w niezwilżanym układzie Cu/C, co wpłynęło na właściwości cieplne. Utworzenie warstwy pośredniej umożliwiło przepływ fononów, poprawiając TC, przy czym wzrost ten zależał od ilości wprowadzonej fazy węglowej. Optymalną wartość 562 W·(m·K)<sup>-1</sup> otrzymano poprzez wprowadzenie 65% obj. C<sub>d</sub> (rys. 6).

increase of TC to 493 W·(m·K)<sup>-1</sup> in respect of composites with C<sub>d</sub> particles without such coating. The lack of diffusion of Ti into the Cu matrix (Fig. 5b) is confirmed by the lack of effect of Ti doping on the thermal conductivity of Cu-C<sub>d</sub> composites.

The effect of Cr doping of Me-C<sub>d</sub> composites is positive yet less clear, and it is different for different preparation methods. The composites obtained by the SPS method (920°C, vacuum, 30 MPa), in which the C<sub>d</sub> particles were coated with a 0.1 μm layer of Cr [31–32], exhibited TC (284 W·(m·K)<sup>-1</sup>) 47% higher than that of the composites without the C<sub>d</sub> particle coating. The presence of Cr was the cause of the formation of a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer, which improved the adhesion on the Cu/reinforcing phase boundary.

The composites produced by the porous preform infiltration method (C<sub>d</sub> coated with Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>) with liquid Cu (1150°C, vacuum, 20 MPa, 5 min) [1] are characterized by good bonding of the matrix with the carbon phase. The Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> layer improved the wetting in the non-wettable Cu/C system, which affected the thermal properties. The formation of an intermediate layer enabled the phonon flow, thus improving TC, while this increase depended on the amount of the introduced carbon phase. The optimal value of 562 W·(m·K)<sup>-1</sup> was obtained by way of introducing 65% vol. C<sub>d</sub> (Fig. 6).



Rys. 6. Wykres zależności TC kompozytów Cu-C<sub>d</sub> w funkcji ilości wprowadzonej fazy węglowej [8]

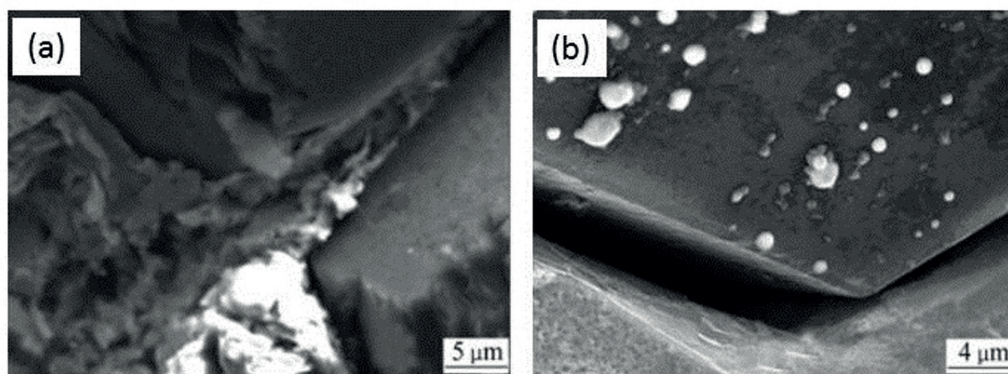
Fig. 6. Diagram of TC dependence of Cu-C<sub>d</sub> composites in the function of the amount of the introduced carbon phase [8]

Oprócz wpływu Ti oraz Cr na właściwości termofizyczne kompozytów typu Cu-C<sub>d</sub> rozpatrywano wpływ B i Si [33]. W tym celu badania morfologii i TC kompozytów otrzymywanych z mieszaniny proszków metodą SPS (1000°C, 5 min) analizowano z wynikami zwilżania w układzie Cu-X/C<sub>gr</sub> (X = 1% wag. Cr; 0,5% wag. B; 3% wag. Si). Wprowadzenie Cr czy B spowodowało zmianę układu niezwilżanego (Cu/C<sub>gr</sub>; θ = 154°) w zwilżalny (Cu-1Cr/C<sub>gr</sub>; θ = 54°), (Cu-0,5B/C<sub>gr</sub>; θ = 70°). W przypadku wprowadzenia 3% wag. Si nie zaobserwowano zmiany kąta zwilżania (Cu-3Si/C<sub>gr</sub>; θ = 150°). Wyniki zwilżania korelowały z budową wewnętrzną kompozytów. W przypadku Cu/C<sub>d</sub> adhezja pomiędzy osnową a C<sub>d</sub> była słaba i miała raczej charakter mechaniczny. Dodatek B wyraźnie poprawił wiązanie na granicy Cu/C<sub>d</sub> (rys. 7a,b).

Struktura wewnętrzna kompozytów oraz budowa granicy Me/faza węglowa była skorelowana z wartościami TC (rys. 8). Wprowadzenie Cr czy B spowodowało wzrost wartości TC, przy czym dla B wartość ta wyniosła ~300 W·(m·K)<sup>-1</sup>. Wprowadzenie 4% wag. Ti nie zmieniło TC kompozytu, a dodatek Si spowodował obniżenie tej wartości poniżej TC materiału niedomieszkowanego.

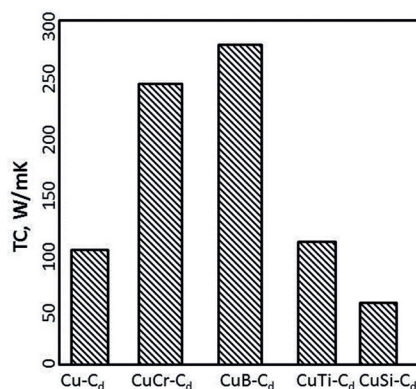
Beside the effect of Ti and Cr on the thermophysical properties of the Cu-C<sub>d</sub> type composites, the effect of B and Si was also considered [33]. To that end, the examinations results of the morphology and TC of composites obtained from a powder mixture by the SPS method (1000°C, 5 min) were compared with the wetting results in the Cu-X/C<sub>gr</sub> system (X = 1 wt. % Cr; 0.5 wt. % B; 3 wt. % Si). Introducing Cr or B caused a change of the non-wettable system (Cu/C<sub>gr</sub>; θ = 154°) into a wettable one (Cu-1Cr/C<sub>gr</sub>; θ = 54°), (Cu-0.5B/C<sub>gr</sub>; θ = 70°). In the case of introducing 3 wt. % Si, no wetting angle changes were observed (Cu-3Si/C<sub>gr</sub>; θ = 150°). The wetting results correlated with the internal structure of the composites. In the case of Cu/C<sub>d</sub>, the adhesion between the matrix and C<sub>d</sub> was weak and more mechanical in character. An addition of B significantly improved the bond on the Cu/C<sub>d</sub> interface (Fig. 7a,b).

The internal structure of the composites and the construction of the Me/carbon phase boundary was correlated with the TC values (Fig. 8). The introduction of Cr or B caused an increase of the TC value, while, for B, it equaled ~300 W·(m·K)<sup>-1</sup>. Introducing 4 wt. % Ti did not change the composite's TC, and an addition of Si caused a decrease of this value, below the TC of a non-doped material.



Rys. 7. a) i b) Obraz SEM budowy granicy rozdziału Cu-0,5B/C<sub>d</sub> [33]

Fig. 7. a) and b) SEM image of the construction of the Cu-0.5B/C<sub>d</sub> phase boundary [33]



Rys. 8. TC kompozytów Cu/C<sub>d</sub>, Cu-1Cr/C<sub>d</sub>, Cu-0,5B/C<sub>d</sub>, Cu-Ti/C<sub>d</sub>, CuSi/C<sub>d</sub> [32]

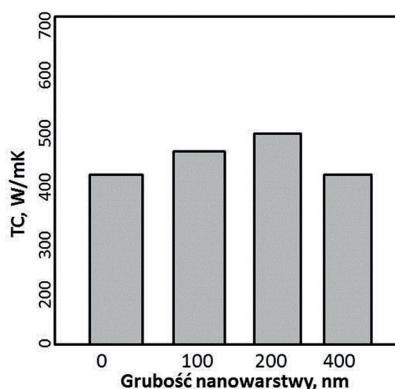
Fig. 8. TC of Cu/C<sub>d</sub>, Cu-1Cr/C<sub>d</sub>, Cu-0.5B/C<sub>d</sub>, Cu-Ti/C<sub>d</sub>, CuSi/C<sub>d</sub> composites [32]

Podobną zależność obserwowano w przypadku Cr. Wpływ Si był odmienny. W granicy faz kompozytu stwierdzono liczne pęknięcia i nieciągłości.

Pozytywny wpływ W na TC kompozytów Al-C<sub>d</sub> wynikał z poprawy wiązania na granicy C<sub>d</sub>/Al oraz obniżenia oporu cieplnego (rys. 9). Kompozyty wytwarzano z proszków Al oraz cząstek C<sub>d</sub> pokrytych dendrytyczną nanowarstwą W (200 nm) na drodze spiekania (650°C, 67 MPa, 90 min) [34]. Dla zawartości 40% obj. fazy zbrojącej TC = 382 W·(m·K)<sup>-1</sup>, a dla 50% obj. C<sub>d</sub> TC = 599 W·(m·K)<sup>-1</sup>.

A similar dependence was observed in the case of Cr. The effect of Si was different. In the phase boundary of the composite, numerous cracks and discontinuities were observed.

The positive effect of W on the TC of Al-C<sub>d</sub> composites resulted from the improvement of the bond on the C<sub>d</sub>/Al interface and the lowering of the thermal resistance (Fig. 9). The composites were made from Al powders and C<sub>d</sub> particles coated with a dendritic W nanolayer (200 nm) by way of sintering (650°C, 67 MPa, 90 min) [34]. For the 40% vol. content of the reinforcing phase, TC = 382 W·(m·K)<sup>-1</sup>, and for 50% vol. C<sub>d</sub> TC = 599 W·(m·K)<sup>-1</sup>.



Rys. 9. Zależność TC w funkcji zawartości fazy zbrojącej kompozytów Al-C<sub>d</sub> domieszkowanych W [34]

Fig. 9. TC dependence in the function of the reinforcing phase content for W-doped Al-C<sub>d</sub> composites [34]

Rola Si w TC oraz właściwościach termicznych kompozytów metalowych zbrojonych fazą węglową jest szeroko opisywana w literaturze [5,10,16,35,37]. Si może być stosowany jako materiał dystansowy w kompozytach ze zbrojeniem C<sub>gr</sub> [10], jako składnik modyfikujący temperaturę topienia i leżność [36], ale również jako czynnik wpływający na TC (tab. 1) [16].

Ilość wprowadzanego Si do osnowy Al w przypadku kompozytów zbrojonych C<sub>d</sub> jest ograniczona, ponieważ dochodzi do segregacji Si w granicy rozdziału, zwiększenia jej oporu termicznego i w konsekwencji spadku TC [16]. Dla kompozytów AlSi7-C<sub>d</sub> otrzymanych metodą infiltracji ciśnieniowej (750°C, Ar, 8 MPa, 20 min) TC wyniosła 375 W·(m·K)<sup>-1</sup>, podczas gdy dla Al-C<sub>d</sub> wartość ta była na poziomie 670 W·(m·K)<sup>-1</sup> [16].

Si można również wprowadzać do kompozytu w postaci SiC, przy czym ilość wprowadzanego węgla jest również ograniczona. Najbardziej optymalne wartości TC dla kompozytów wytworzonych przez infiltrację Cu (740°C, Ar, 1 MPa, 30 min) otrzymano, stosując preformy C<sub>d</sub> z 50–60% wag. SiC (400 W·(m·K)<sup>-1</sup>) [35].

Wpływ Co, Ni oraz Mo na TC oraz CTE kompozytów typu Ag-C<sub>MWCNTs</sub> badał Edtmaier i inni [14]. Kompozyty otrzymano poprzez dwuetapowe spiekanie proszków (etap 1: 900°C, 42 MPa, 300 min; etap 2: HIP 900°C, 130 MPa, 180 min), przy czym udział fazy węglowej wynosił od 0,15% wag. do 3% wag. Ni, Mo lub Co

The role of Si in TC and the thermal properties of metal composites reinforced with a carbon phase have been widely discussed in the literature [5,10,16,35,37]. Si can be used as a distance material in composites with a C<sub>gr</sub> reinforcement [10], and also, as a component modifying the melting point and the castability [36], as well as a factor affecting TC (Tab. 1) [16].

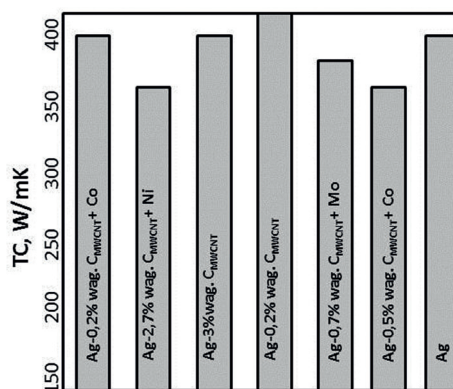
The amount of Si introduced into the Al matrix, in the case of C<sub>d</sub> reinforced composites, is limited, as we observe Si segregation in the phase boundary, as well as an increase of its thermal resistance and, in consequence, a drop of TC [16]. For AlSi7-C<sub>d</sub> composites obtained by the pressure infiltration method (750°C, Ar, 8 MPa, 20 min), TC equaled 375 W·(m·K)<sup>-1</sup>, whereas for l-C<sub>d</sub>, this value was at the level of 670 W·(m·K)<sup>-1</sup> [16].

Si can also be introduced into the composite in the form of SiC, while the amount of the introduced carbide is also limited. The most optimal TC values for composites produced by the Cu infiltration (740°C, Ar, 1 MPa, 30 min) were obtained by way of using C<sub>d</sub> preforms with 50–60 wt. % SiC (400 W·(m·K)<sup>-1</sup>) [35].

The effect of Co, Ni and Mo on the TC and CTE of Ag-C<sub>MWCNTs</sub> type composites was examined by Edtmaier et al. [14]. The composites were obtained by way of two-stage sintering of powders (stage 1: 900°C, 42 MPa, 300 min; stage 2: HIP 900°C, 130 MPa, 180 min), while the participation of the carbon phase equaled from

poprawia TC osnowy o 10%, obniżając równocześnie CTE o 6% (rys. 10).

0.15 wt. % to 3 wt. % Ni, Mo or Co improves the TC of the matrix by 10%, at the same time, lowering CTE by 6% (Fig. 10).



Rys. 10. TC oraz CTE kompozytów o osnowie Ag, do której wprowadzano  $C_{MWCNTs}$  metalizowanych Co, Ni lub Mo [15]

Fig. 10. TC and CTE of composites with an Ag matrix, into which  $C_{MWCNTs}$  was introduced, metallized with Co, Ni or Mo [15]

### 3.3. Wpływ metody wytwarzania kompozytów o osnowie metalowej na ich TC

Prowadzone na świecie prace nad materiałami kompozytowymi wykazały, że ich właściwości zależą nie tylko od różnych właściwości metalu osnowy i fazy zbrojącej, ale również od metody wytwarzania (zastosowanie proszków czy metod ciekło-fazowych). W metodach wykorzystujących proszki, np. metalurgia proszków – ang. *Powder Metallurgy* (PM), wysokotemperaturowe spiekanie w próżni – ang. *Vacuum Hot Pressing* (VHP), spiekanie w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem – ang. *High Pressure-High Temperature Sintering* (HP-HT) oraz spiekanie iskrą plazmy – ang. *Spark Plasma Sintering* (SPS) [26] czy pulsowe spiekanie plazmą – ang. *Pulse Plasma Sintering* (PPS) [2], niezwykle istotnym zagadnieniem technologicznym jest wyeliminowanie porowatości [6,19,27], wpływającej na końcowe właściwości termofizyczne materiału [5,6,19,27].

W przypadku metod ciekło-fazowych, np. ang. *Squeeze Casting* (SQ) [36], infiltracja ciekłym metalem pod ciśnieniem – ang. *Gas Pressure Infiltration* (GPI) [16,35,36], infiltracja próżniowa ciekłym metalem – ang. *Vacuum Pressure Infiltration* (VPI) [1], tworzenie się odpowiedzialnej za właściwości termofizyczne granicy faz w układzie Me/C, zależy od czynników kinetycznych procesu produkcyjnego. Granica faz między cząstkami osnowy i C odgrywa bowiem istotne znaczenie i decyduje o właściwościach kompozytu. W odniesieniu do materiałów typu Me-C granice faz mogą stanowić przeszkodę w drodze przenoszenia ciepła, ograniczając TC kompozytu.

Wpływ metody otrzymywania kompozytów zbrojonych fazą  $C_d$  na właściwości cieplne zestawiono w tabeli 3 [1,2,16,30,34,35,37].

### 3.3. Effects of MMCs production method on their TC

The research of composite materials performed on a global scale has proved that their properties depend not only on the various properties of the matrix and the reinforcing phase but also on the production method (application of powders or liquid-phase methods). In the methods applying powders, e.g. powder metallurgy (PM), vacuum hot pressing (VHP), high pressure-high temperature sintering (HP-HT), as well as spark plasma sintering (SPS) [26] and pulse plasma sintering (PPS) [2], a very important technological issue is the elimination of porosity [6,19,27], which affects the final thermo-physical properties of the material [5,6,19,27].

In the case of liquid-phase methods, e.g. squeeze casting (SQ) [36], gas pressure infiltration (GPI) [16,35,36], or vacuum pressure infiltration (VPI) [1], the formation of an interface in the Me/C system, responsible for the thermo-physical properties, depends on the kinetic factors of the production process. It is so because the phase boundary between the particles of the matrix and C plays an important role and determines the properties of the composite. With regard to the Me-C type materials, the phase boundaries can constitute an obstacle on the way of the heat transfer, thus limiting the TC of the composite.

The effects of the method of obtaining composites reinforced with a  $C_d$  phase on their thermal properties are compiled in Table 3 [1,2,16,30,34,35,37].

Tabela 3. Parametry technologiczne otrzymywania kompozytów Me-C<sub>d</sub> oraz ich TCTable 3. Technological parameters for obtaining Me-C<sub>d</sub> composites and their TC

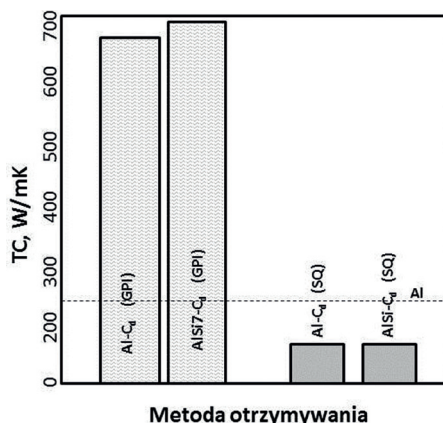
Układ/ System	Metoda/ Method	Parametry/Parameters				TC, W·(m·K) <sup>-1</sup>	Lit./Ref.
		T, °C	P, MPa	t, min	Uwagi/Notes		
Al-C <sub>d</sub>	GPI	750	8	20	Ar	670	[16]
Al-C <sub>d</sub>	SQ	800	100	0,08	Ar-6%H <sub>2</sub>	131	
AlSi7-C <sub>d</sub>	GPI	750	8	20	Ar	370	
AlSi7-C <sub>d</sub>	SQ	800	100	0,08	Ar-6%H <sub>2</sub>	129	
Al-C <sub>d</sub>	GPI	740	1	30	Ar, 20–90% obj. C <sub>d</sub> + SiC / Ar, 20–90% vol. C <sub>d</sub> + SiC	220–580	[35]
Cu-C <sub>d</sub>	VPI	970	40	10	C <sub>d</sub> bez pokrycia / C <sub>d</sub> without a coating	280	[1]
Cu-C <sub>d</sub>	PPS	900	60	10	Próżnia, wyznaczono dyfuzyjność cieplną = 218 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> / Vacuum, determined thermal diffusion = 218 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	–	[2]
Cu-C <sub>d</sub>	SPS	970	40	10	–	~200	[30]
Cu-C <sub>d</sub>	VHP	650	67	90	30% obj. C <sub>d</sub> / 30% vol. C <sub>d</sub>	~360	[34]
Cu-C <sub>d</sub>	HP-HT	1600	8000	0,15	Rozmiar C <sub>d</sub> = 7–10 μm Rozmiar C <sub>d</sub> = 200–250 μm / Size C <sub>d</sub> = 7–10 μm Size C <sub>d</sub> = 200–250 μm	240 900	[37]

Legenda: GPI – gazowa infiltracja ciśnieniowa, SQ – prasowanie ciśnieniowe, SPS – spiekanie w plazmie, VPI – infiltracja próżniowa, PPS – pulsowe spiekanie plazmą, VHP – wysokotemperaturowe spiekanie w próżni, HP-HT – spiekanie w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem /

Key: GPI – gas pressure infiltration, SQ – squeeze casting, SPS – spark plasma sintering, VPI – vacuum pressure infiltration, PPS – pulse plasma sintering, VHP – vacuum hot pressing, HP-HT – high pressure-high temperature sintering

Szczegółowe badania roli metody otrzymywania (GPI oraz SQ) na właściwości termofizyczne kompozytów opisali Ruch i inni [16]. Kompozyt Al-C<sub>d</sub> otrzymany metodą GPI charakteryzowało TC o wartości 670 W·(m·K)<sup>-1</sup>, natomiast otrzymany metodą SQ posiadał TC = 131 W·(m·K)<sup>-1</sup>. Dla kompozytu AlSi7/C<sub>d</sub> wartości TC wyniosły dla metody GPI 375 W·(m·K)<sup>-1</sup>, podczas gdy dla SQ tylko 129 W·(m·K)<sup>-1</sup> (rys. 11).

A detailed study of the role of the obtaining method (GPI and SQ) on the thermo-physical properties of composites was presented by Ruch et al. [16]. The Al-C<sub>d</sub> composite obtained by the GPI method characterized in TC with the value of 670 W·(m·K)<sup>-1</sup>, whereas the one obtained by the SQ method exhibited TC = 131 W·(m·K)<sup>-1</sup>. For the AlSi7/C<sub>d</sub> composite, the TC values equaled 375 W·(m·K)<sup>-1</sup> for the GPI method and only 129 W·(m·K)<sup>-1</sup> for SQ (Fig. 11).

Rys. 11. TC kompozytów Al/C<sub>d</sub> and AlSi7/C<sub>d</sub> wytworzonych metodą GPI oraz SQ [17]Fig. 11. TC of Al/C<sub>d</sub> and AlSi7/C<sub>d</sub> composites obtained by the GPI and SQ method [17]



Kompozyty wytworzone metodą SQ charakteryzowało słabe połączenie pomiędzy Al a  $C_d$  w przeciwieństwie do wytworzonych metodą GPI.

Według autorów [17] wysoką adhezję na granicy metal-diamond zapewnia metodą GPI, w której czas kontaktu w trakcie infiltracji jest dwa lub trzy rzędy dłuższy niż w metodzie SQ i zapewnia tworzenie się  $Al_4C_3$ . Zastosowanie kilkusekundowych czasów infiltracji w metodzie SQ, pomimo temperatury wyższej o  $50^\circ C$  niż zastosowanej w GPI, nie sprzyja reakcji Al z  $C_d$ .

Oprócz wpływu metody otrzymywania Monje i inni [36] badali wpływ czasu kontaktu i temperatury infiltracji ciekłego Al z  $C_d$  na TC kompozytów Al/ $C_d$  otrzymanych metodą GPI ( $760^\circ C$ ,  $850^\circ C$ , 5 bar, Ar, 0–45 min). Kompozyt otrzymany w temperaturze  $850^\circ C$  w czasie  $t = 0$  s miał  $TC = 580 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ , podczas gdy dla kompozytu wytworzonego w temperaturze  $760^\circ C$  wartość ta wyniosła  $TC = 430 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ . Wydłużenie czasu kontaktu do 15 minut infiltracji prowadzonej w niższej temperaturze skutkowało wzrostem TC do wartości  $630 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  dla  $t = 15$  min. Dalsze wydłużanie czasu spowodowało spadek TC.

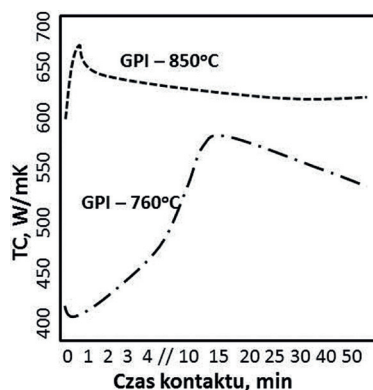
Wraz z wydłużaniem czasu kontaktu kompozyty otrzymane na drodze infiltracji w temperaturze  $850^\circ C$  charakteryzował wzrost TC (do  $t = 2$  s), po czym wartości jej malały (rys. 12).

The composites made by the SQ method are characterized by a weak bond between Al and  $C_d$ , as opposed to the ones obtained by the GPI method.

According to the authors of [17], high adhesion on the metal-diamond interface is ensured by the GPI method, in which the contact time during infiltration is two or three orders of magnitude longer than in the SQ method and it ensures the formation of  $Al_4C_3$ . The use of a few-second infiltration times in the SQ method, despite the temperature  $50^\circ C$  higher than the one applied in GPI, does not favour the reaction of Al with  $C_d$ .

Beside the effect of the obtaining method, Monje et al. [36] examined the effect of the contact time and the temperature of the liquid Al infiltration on TC of Al/ $C_d$  composites obtained by the GPI method ( $760^\circ C$ ,  $850^\circ C$ , 5 bar, Ar, 0–45 min). A composite obtained at  $850^\circ C$  for the time  $t = 0$  s exhibited  $TC = 580 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ , while, for a composite obtained at  $760^\circ C$ , this value equaled  $TC = 430 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$ . Prolonging the contact time to max. 15 minutes of infiltration performed at a lower temperature resulted in an increase of TC to the value of  $630 W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  for  $t = 15$  min. A further prolongation of the contact time caused a drop of TC.

With the prolongation of the contact time, the composites obtained by way of infiltration at  $850^\circ C$  are characterized by an increase of TC (up to  $t = 2$  s), followed by a drop of it values (Fig. 12).



Rys. 12. Wykres zależności TC kompozytów Al/ $C_d$  w funkcji czasu [36]

Fig. 12. Diagram of TC dependence of Al/ $C_d$  composites in the function of time [36]

Niemonotoniczne zachowanie TC w funkcji czasu kontaktu może wynikać z: 1) dyfuzji węgla w ciekłym Al, 2) zarodkowania oraz wzrostu  $Al_4C_3$  na powierzchni  $\{111\} C_d$  [36].

W przypadku fazy węglowej w postaci  $C_F$  czy  $C_{MWCNT}$  również rodzaj zastosowanej metody wytwarzania znajduje odzwierciedlenie w TC kompozytów (tab. 4).

Wykorzystanie techniki SPS [26] do otrzymywania kompozytów o osnowie Cu zbrojonych  $C_{MWCNT}$  umożliwia wytwarzanie kompozytów Me-C ( $C_{MWCNT}$ ) o jednorodnym rozmieszczeniu fazy węglowej w skali makro i mezo. W skali mikro zaobserwowano niesatysfakcjonującą jednorodność rozmieszczenia fazy zbroją-

The non-monotonic behaviour of TC as a function of contact time can result from: 1) the carbon diffusion in liquid Al, 2) the nucleation and growth of  $Al_4C_3$  on the surface of  $\{111\} C_d$  [36].

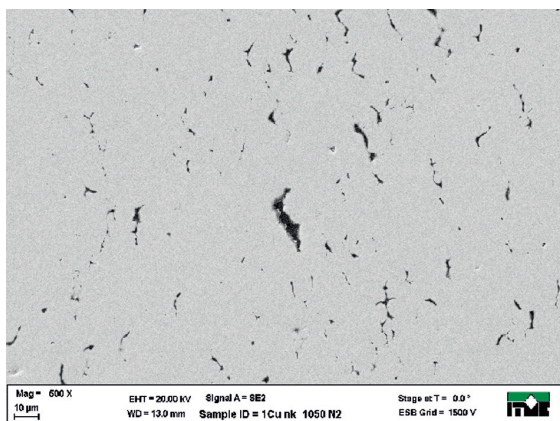
In the case of the carbon phase in the form of  $C_F$  or  $C_{MWCNT}$ , also the type of the applied obtaining method is reflected in the composites' TC (Tab. 4).

The use of the SPS technique [26] to obtain composites with a Cu matrix, reinforced with  $C_{MWCNT}$  makes it possible to produce Me-C composites ( $C_{MWCNT}$ ) of a homogeneous distribution of the carbon phase in the macro and mezo scale. In the micro scale, unsatisfactory heterogeneity of the reinforcing phase distribution was

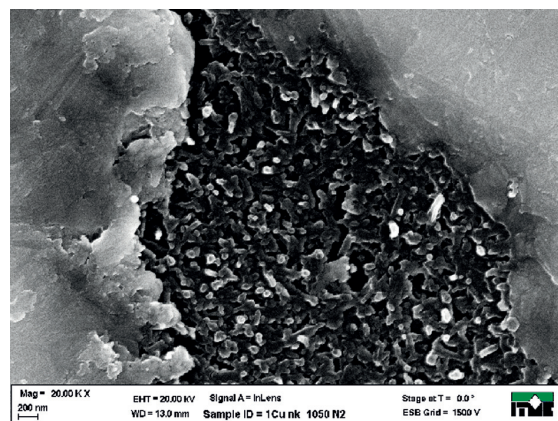
Tabela 4. Parametry technologiczne otrzymywania kompozytów Me-C<sub>F</sub> oraz Me-C<sub>MWCTN</sub> oraz ich TC  
 Table 4. Technological parameters of obtaining Me-C<sub>F</sub> and Me-C<sub>MWCTN</sub> composites and their TC

Układ/ System	Metoda/ Methods	Parametry/Parameters				TC, W·(m·K) <sup>-1</sup>	Lit./Ref.
		T, °C	P, MPa	t, min	Uwagi/Notes		
Cu-C <sub>F</sub>	PM	1000	24,5	20	N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub> , 35% obj. C <sub>F</sub> / N <sub>2</sub> -8%H <sub>2</sub> , 35% vol. C <sub>F</sub>	220	[11]
Cu-C <sub>F</sub>	PM	900-1000	35	n/p	0,2% obj. C <sub>F</sub> / 0.2% vol. C <sub>F</sub>	255	[29]
Cu-C <sub>F</sub>	ŁD	600	100	15	Próżnia, C <sub>F</sub> pokryte Cu / Vacuum, C <sub>F</sub> coated with Cu	100	[38]
Cu-C <sub>CNT</sub>	SPS	600	50	5	Próżnia, 5% obj. C <sub>CNT</sub> / Vacuum, 5% vol. C <sub>CNT</sub>	~330	[39,40]
Cu-C <sub>MWCTN</sub>	SPS	950	50	10	Próżnia, 3% obj. C <sub>MWCTN</sub> / Vacuum, 3% vol. C <sub>MWCTN</sub>	345	[26]
Cu-C <sub>MWCTN</sub>	PM	950	98	30	Ar, 0,76% wag. C <sub>MWCTN</sub> / Ar, 0.76 wt. % C <sub>MWCTN</sub>	400	[27]

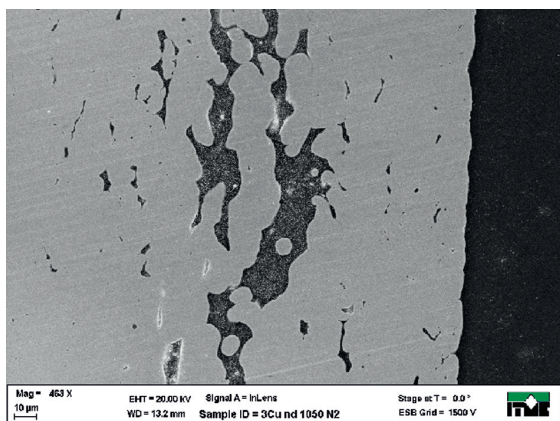
Legenda: PM – metalurgia proszków, ŁD – łączenie dyfuzyjne, SPS – spiekanie w plazmie /  
 Key: PM – powder metallurgy, ŁD – diffusion bonding, SPS – spark plasma sintering



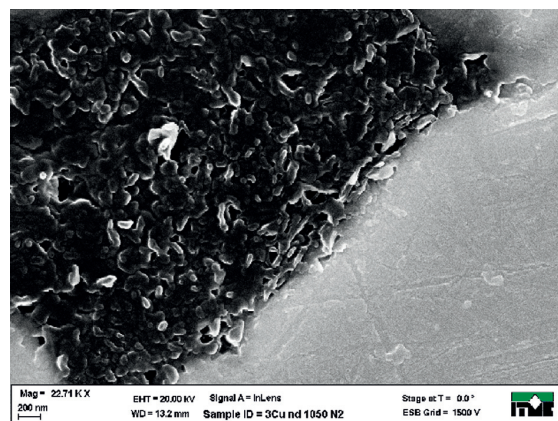
a)



b)



c)



d)

Rys. 13. Obrazy SEM poprzecznych przekrojów kształtek przy różnych powiększeniach: a–b) Cu-C<sub>nrk</sub> c–d) Cu-C<sub>nrk</sub>  
 Fig. 13. SEM images of cross-sections of profiles at different magnifications: a–b) Cu-C<sub>nrk</sub> c–d) Cu-C<sub>nrk</sub>

cej oraz występowanie aglomeratów  $C_{MWCNT}$  (rys. 13), przy czym były one większe dla nanorurek długich (5–9  $\mu\text{m}$ ) (rys. 13c–d). Nanorurki krótkie (0,5–2  $\mu\text{m}$ ) charakteryzowała TC wyższa niż materiału osnowy (rys. 13a–b) [27].

Podobne problemy z uzyskaniem wysokich wartości TC zaobserwowano w przypadku zastosowania do produkcji kompozytów metalicznego proszku Cu pokrytego grafenem  $3D^{IMP}$  w procesie CarboThermoFluid® [41]. Mimo, że zastosowana technika umożliwiła zminimalizowanie efektu aglomeracji fazy węglowej (ziarna miedzi pokrywała warstwa grafenu), wyznaczone wartości TC utrzymywały się poniżej wartości dla czystej Cu. Za efekt ten mógł być odpowiedzialny tlen, obecny w materiale kompozytu (częściowo utlenione ziarna Cu).

Wielce obiecujące obecnie pod względem wysokich TC są materiały typu Me-C (Al, Cu, Ag, Au) zbrojone nanocząstkami węgla otrzymywane w procesie „covetic” [42] opatentowanym przez Third Millennium Metals, LLC. W przypadku kompozytu Cu-C zawierającego 0,057% wag. węgla otrzymana wartość TC była na poziomie  $\sim 600 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  [43].

Generalnie, materiały te mogą bardziej wydajnie przewodzić ciepło i energię elektryczną niż w przypadku konwencjonalnych stopów metali. Nanomateriały otrzymywane metodą „covetic” są komercyjnie ważne, ponieważ mogą znaleźć zastosowanie do produkcji wysokonapięciowych przewodów elektrycznych, wysokowydajnych wymienników ciepła i silników lekkich.

#### 4. Podsumowanie

Zastosowanie w kompozytach metalowych różnych typów wzmocnienia węglowego typu 2D, takich jak nanorurki węglowe, grafen czy tlenek grafenu, otworzyło duże możliwości w zakresie kształtowania ich właściwości termofizycznych, w tym TC czy CTE. Mimo to, materiały te nadal są rzadko stosowane ze względu na niesatysfakcjonujące właściwości termofizyczne i skomplikowany proces produkcji.

W potencjalnym zastosowaniu komercyjnym tej grupy materiałowej kluczową rolę odgrywają badania podstawowe dotyczące poprawy zwilżalności w układach Me/C, badania nad możliwością sterowania budową i strukturą granicy faz, a także badania mechanizmu TC.

Pomimo, że zastosowane dotychczas metody nie pozwoliły wytworzyć materiałów  $\text{Me-C}_{Gn}$  posiadających TC wyższe niż materiał osnowy, to udało się zwiększyć ich CTE, co staje się zachętą do dalszych badań nad innowacyjnymi rozwiązaniami metod produkcji tej grupy materiałowej w celu sprostania oczekiwaniom stawianym przez przemysł.

observed as well as the presence of  $C_{MWCNT}$  agglomerates (Fig. 13), the latter being larger for long nanotubes (5–9  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 13c–d). Short nanotubes (0.5–2  $\mu\text{m}$ ) are characterized by a higher TC than that of the matrix material (Fig. 13a–b) [27].

Similar problems with obtaining high values of TC were observed in the case of applying metallic Cu powder coated with  $3D^{IMP}$  graphene in the CarboThermoFluid® process for composite production [41]. Despite the fact that the applied technique made it possible to minimize the effect of carbon phase agglomeration (copper grains covered with a graphene layer), the determined C values remained at the level below the value for pure Cu. This effect could have been caused by oxygen present in the composite material (partially oxidized Cu grains).

Me-C (Al, Cu, Ag, Au) composites reinforced by carbon nanoparticles that are fabricated in a “covetic” process [42] have already been recognized as promising materials with a high TC. The fabrication technology is patent protected by Third Millennium Metals, LCC. It has been demonstrated that Cu-C composites including 0.057 wt. % exhibit a TC of  $\sim 600 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$  [43].

Generally, these materials may conduct both heat and electricity in a more efficient way than conventional metallic alloys. The nanomaterials produced by “covetic” technology show a high commercial potential, and are now considered as candidates for high voltage electrical wires, heat exchangers or light motors.

#### 4. Conclusions

The application of different types of 2D carbon reinforcement in metal composites, such as carbon nanotubes, graphene or graphene oxide, has created new possibilities of forming their thermo-physical properties, including TC and CTE. Despite this fact, these materials are still rarely applied, due to their unsatisfactory thermo-physical properties and a complicated production process.

In potential commercial applications of this material group, the key role is played by basic research concerning the improvement of wettability in the Me/C systems, control studies on the possibilities of regulating the construction and structure of the phase boundary, as well as studies on the TC mechanism.

Although the methods used so far have not made it possible to produce  $\text{Me-C}_{Gn}$  materials with a higher TC than that of the matrix material, their CTE has been successfully increased, which becomes an incentive for further research of innovative solutions for production methods for this material group, in order to fulfill the expectations posed by the industry.

## Podziękowanie

Opracowanie wykonano w ramach projektu pt.: „GRAMCOM”, numer GRAFTECH/NCBR/10/29/2013. Autorka pragnie podziękować pani Prof. dr hab. inż. Natalii Sobczak za pomoc i cenne wskazówki otrzymane w trakcie pisania niniejszego opracowania.

## Acknowledgements

Studies have been carried out under the project entitled “GRAMCOM” No. GRAFTECH/NCBR/10/29/2013. The author would like to thank Prof. Natalia Sobczak, PhD. Eng. for her assistance and valuable insight into this study.

## Literatura/References

1. Kang Q., X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, C. Guo, W. Cui, X. Qu. 2013. „Preparation of copper-diamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications”. *Applied Thermal Engineering* 60 (1–2) : 423–429.
2. Kruszewski M., M. Rosiński, J. Grzonka, Ł. Ciupiński, A. Michalski, K.J. Kurzydłowski. 2012. „Kompozyty Cu-diamant o dużym przewodnictwie cieplnym wytwarzane metodą SPS”. *Materiały Ceramiczne* 64 (3) 333–337.
3. Hutsch T., T. Schubert, J. Schmidt, T. Weißgärber, B. Kieback. 2010. Innovative metal-graphite composites as thermally conducting materials. W *PM2010 World Congress – PM Functional Material – Heat Sinks*, www.ifam.fraunhofer.de/content/dam/.../313\_Hutsch\_no530\_final.pdf.
4. Qu X., L. Zhang, M. Wu, S. Ren. 2011. „Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications”. *Progress in Natural Science: Materials International* 21 (3) : 189–197.
5. Kidalov S.V., F.M. Shakhov. 2009. „Thermal conductivity of diamond composites”. *Materials* 2 (4) : 2467–2495, doi:10.3390/ma2042467.
6. Homa M., A. Siewiorek, A. Gazda, N. Sobczak, A. Kudyba, P. Turalska, K. Pietrzak, K. Frydman, D. Wójcik-Grzybek, A. Strojny-Nędzka. 2014. „Thermophysical properties of Ag-C composites doped with carbon nanotubes”. *Prace Instytutu Odlewnictwa* 54 (1) 29–40.
7. Nzoma E.Y., A. Guillet, P. Pareige. 2012. „Nanostructured multifilamentary carbon-copper composites: Fabrication, microstructural characterization, and properties”. *Journal of Nanomaterials* 2012, article ID 360818, doi:10.1155/2012/360818.
8. Prashantha Kumar H.G., M. Anthony Xavier. 2014. „Graphene reinforced metal matrix composite (GRMMC): A review”. *Procedia Engineering* 97 : 1033–1040.
9. Moghadam A.D., E. Omrani, P.L. Menzes, P.K. Rohatgi. 2015. „Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene – A review”. *Composites Part B: Engineering* 77 (August 2015) 402–420.
10. Prieto R., J. M. Molina, J. Narciso, E. Louis. 2011. „Thermal conductivity of graphite flakes-SiC particles/metal composites”. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42 (12) : 1970–1977.
11. Geffroy P.M., J.F. Silvain, J.M. Heintz. 2011. Elaboration and properties of carbon fibre reinforced copper matrix composites. W *Advances in Composites Materials – Ecodesign and Analysis*, ed. Brahim Attaf, 271–290. Rijeka: InTech Europe.
12. Kuniya B.K., H. Arakawa, T. Kanai, A. Chiba. 1987. „Thermal conductivity, electrical conductivity and specific heat of copper-carbon fiber composites”. *Transactions of the Japan Institute of Metals* 28 (10) 819–826.
13. Edtmaier C., T. Keppert. 2010. „About the effect of carbon nanotubes on the overall thermal conductivity in Cu-Ti/CNT composites”. *Powder Metallurgy Progress* 10 (4) : 198–206.
14. Edtmaier C., T. Steck, R.C. Hula, L. Pambaguian, F. Hepp. 2010. „Thermo-physical properties and TEM analysis of silver based MMCs utilizing metallized multiwall-carbon nanotubes”. *Composites Science Technology* 70 (5) : 783–788.
15. Hasselman D.P.H., L.F. Johnson. 1987. „Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance”. *Journal of Composite Materials* 21 (6) 508–515.
16. Ruch P.W., O. Beffort, S. Kleiner, L. Weber, P.J. Ugowitzer. 2006. „Selective interfacial bonding in Al(Si)-diamond composites and its effect on thermal conductivity”. *Composites Science and Technology* 66 (15) 2677–2685.
17. Wang J., Z. Li, G. Fan, H. Pang, Z. Chen, D. Zhang. 2012. „Reinforcement with graphene nanosheets in aluminium matrix composites”. *Scripta Materialia* 66 (8) : 594–597.
18. Bastwros M., G. Kim, C. Zhu, K. Zhang, S. Wang, X. Tang, X. Wang. 2014. „Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering”. *Composites Part B: Engineering* (April 2014) : 111–118.

19. Homa M., N. Sobczak, A. Gazda, A. Siewiorek, A. Kudyba, K. Pietrzak, K. Frydman, D. Wójcik-Grzybek, A. Strojny-Nędzka. 2015. „Termofizyczne właściwości kompozytów Ag-C”. *Materiały Ceramiczne* 67 (3) 248–256.
20. Naga Sruti A., K. Jagaannadham, 2010. „Electrical conductivity of graphene composites with In and In-Ga alloy”. *Journal of Electronic Materials* 39 (8) : 1268–1276.
21. Sahu S.R., M.M. Devi, P. Mukherjee, P. Sen, K. Biswas. 2013. „Optical property characterization of novel graphene-X (X = Ag, Au and Cu) nanoparticle hybrids”. *Journal of Nanomaterials*, article ID 232409, doi:10.1155/2013/232409.
22. Gao R., N. Hu, Z. Yang, Q. Zhu, J. Chai, Y. Su, L. Zhang, Y. Zhang. 2013. „Paper-like graphene-Ag composite films with enhanced mechanical and electrical properties”. *Nanoscale Research Letters* 8 (1) : 32, doi:10.1186/1556-276X-8-32.
23. Jagannadham K. 2012. „Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets”. *Metallurgical and Materials Transactions B* 43 (2) 316–324.
24. Zainy M., N.M. Huang, S. Vijay Kumar, H.N. Lim, C.H. Chia, I. Harrison. 2012. „Simple and scalable preparation of reduced graphene oxide-silver nanocomposites via rapid thermal treatment”. *Materials Letters* 89 (December 2012) : 180–183.
25. Bartolucci S.F., J. Paras, M.A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar. 2011. „Graphene-aluminum nanocomposites”. *Materials Science and Engineering: A* 528 (27) : 7933–7937.
26. Pietrzak K., N. Sobczak, M. Chmielewski, M. Homa, A. Gazda, R. Zybala, A. Strojny-Nędzka. 2016. „Effects of carbon allotropic forms on microstructure and thermal properties of Cu-C composites produced by SPS”. *Journal of Materials Engineering and Performance* 25 (8) : 3077–3083, DOI: 10.1007/s11665-015-1851-0.
27. Homa M., A. Gazda, N. Sobczak, K. Pietrzak, K. Frydman, D. Wójcik-Grzybek. 2016. „Thermophysical properties of Cu-C composites”. *Transactions of the Foundry Research Institute* 56 (3) : 205–220.
28. Schubert T., Ł. Ciupiński, W. Zieliński, A. Michalski, T. Weißgärber, B. Kieback. 2008. „Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sinks applications”. *Scripta Materialia* 58 (4) : 263–266.
29. Lloyd J.C., E. Neubauer, J. Barcena, W.J. Clegg. 2010. „Effect of titanium on copper-titanium/carbon nanofibre composite materials”. *Composite Science and Technology* 70 (16) : 2284–2289.
30. Zhang Y., H.L. Zhang, J.H. Wu, X.T. Wang. 2011. „Enhanced thermal conductivity in copper matrix composites reinforced with titanium-coated diamond particles”. *Scripta Materialia* 65 (12) : 1097–1100.
31. Chu K., Z. Liu, Ch. Jia, H. Chen, X. Liang, W. Gao, W. Tian, H. Guo. 2010. „Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles”. *Journal of Alloys and Compounds* 490 (1–2) : 453–458.
32. Fan Y., H. Guo, J. Xu, K. Chu, X. Zhu, Ch. Jia. 2011. „Effects of boron on the microstructure and thermal properties, of Cu/diamonds composites prepared by pressure infiltration”. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 18 (4) : 472–478, DOI: 10.1007/s12613-011-0465-2.
33. Xia Y., Y. Song, C. Lin, S. Cui, Z. Fang. 2009. „Effect of carbide formers on microstructure and thermal conductivity of diamond-Cu composites for heat sink materials”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (5) : 1161–1166.
34. Tan Z., Z. Li, G. Fan, Q. Guo, X. Kai, G. Ji, L. Zhang, D. Zhang. 2013. „Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminium composites with a tungsten interface nanolayer”. *Materials & Design* 47 (May 2013) : 160–166.
35. Molina J.M., M. Rhême, J. Carron, L. Weber. 2008. „Thermal conductivity of aluminum matrix composites reinforced with mixtures of diamond and SiC particles”. *Scripta Materialia* 58 (5) : 393–396.
36. Monje I.E., E. Louis, J.M. Molina. 2013. „Optimizing thermal conductivity in gas-pressure infiltrated aluminum/diamond composites by precise processing control”. *Composites Part A: Applied Sciences and Manufacturing* 48 (May 2013) : 9–14.
37. Ekimov A., N.V. Suetin, A.F. Popovich, V.G. Ralchenko. 2008. „Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures”. *Diamond & Related Materials* 17 (4–5) 838–843.
38. Koráb J., P. Šebo, P. Štefánik, S. Kavecý, G. Korb. Thermal conductivity of continuous carbon fibre reinforced copper matrix composites. <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM12proceedings/site/papers/pap404.pdf>.
39. Chu K., Q. Wu, Ch. Ja, X. Liang, J. Nie, W. Tian, G. Gai, H. Guo. 2010. „Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications”. *Composites Science and Technology* 70 (2) : 298–304.
40. Vincent C., J-M. Heintz, J-F. Silvain, N. Chandra. 2011. „Cu/CNF nanocomposite processed by novel salt decomposition method”. *Open Journal of Composite Materials* 1 : 1–9, doi: 10.4236/ojcm.2011.11001.
41. Babul T., M. Baranowski, N. Sobczak, M. Homa, W. Leśniewski. 2016. „Thermophysical properties of Cu-matrix composites manufactured using Cu powder coated with graphene”. *Journal of Materials and Performance* 25 (8) : 3146–3151, doi: 10.1007/s11665-016-2174-5.

42. Salamanca-Riba L., R. Isaacs, A.N. Mansour, A. Hall, D.R. Forrest, M.C. LeMieux, J. Shugart. 2012. A New Type of Carbon Nanostructure Formed Within a Metal-Matrix. W *Conference Materials "Tech Connect World"*, June 18–20 2012, Santa Clara, CA, <http://www.nanoqed.org/resources/2015/Riba.pdf>.
43. Forrest D.R. 2015. Approaches to High Performance Conductors. W *Next Generation Electric Machines Workshop NIST*, 8 September 2015, Gaithersburg, MD, [https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/pml/high\\_megawatt/Forest-2015-09-08\\_Forrest\\_NGEM\\_presentation\\_rev01.pdf](https://www.nist.gov/sites/default/files/documents/pml/high_megawatt/Forest-2015-09-08_Forrest_NGEM_presentation_rev01.pdf).