

УДК 621.762.04

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48

## Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу

© 2022 г. П.А. Логинов, Г.М. Марков, С.И. Рупасов

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 14.01.22 г., доработана 20.01.22 г., подписана в печать 24.01.22 г.

**Аннотация:** Исследовано влияние добавок хрома на структуру, механические свойства и адгезию сплавов, предназначенных для использования в качестве связки металлоалмазных композитов. Порошковые смеси Cu–Cr были получены методом высокоэнергетической механической обработки в планетарной центробежной мельнице. Такая обработка позволила получить двухфазные порошки в системе Cu–Cr с равномерно распределенными субмикронными частицами Cr. Компактные образцы состава Cu–X%Cr (где X = 10, 30 и 50 %) были получены методом горячего прессования. Установлено, что максимальными механическими свойствами обладали компактные образцы состава Cu–30%Cr (в 9 раз выше, чем у чистой меди). В этих сплавах реализуется упрочнение по механизму Холла–Петча. Полученные сплавы имеют однородную ультрамелкодисперсную структуру, за счет чего достигаются высокие значения предела прочности при изгибе (2330 МПа). Введение хрома в медную связку позволяет существенно повысить ее адгезию к алмазу в металлоалмазных композитах за счет химического взаимодействия хрома, находящегося в составе связки, с углеродом алмаза с образованием карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** композиционный материал, синтетический алмаз, порошковая металлургия, прочность.

**Логинов П.А.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСИС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

**Марков Г.М.** – мл. науч. сотр. лаборатории «In situ диагностика структурных превращений» НИТУ «МИСИС». E-mail: markov.sci@gmail.com.

**Рупасов С.И.** – вед. эксперт научного проекта Научно-учебного центра СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: vosapur@mail.ru.

**Для цитирования:** Логинов П.А., Марков Г.М., Рупасов С.И. Влияние добавок хрома на структуру, свойства и адгезию медной связки к алмазу. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2022. Т. 16. No. 1. С. 43–48. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48.

## Effect of chromium addition on the copper binder structure, properties and adhesion to diamond

P.A. Loginov, G.M. Markov, S.I. Rupasov

National University of Science and Technology (NUST) «MISIS», Moscow, Russia

Received 14.01.2022, revised 20.01.2022, accepted for publication 24.01.2022

**Abstract:** The study covers the effect of chromium on the structure, mechanical properties, and adhesion of alloys used as a binder for metal-diamond composites. Cu–Cr powder mixtures were obtained by high-energy ball milling in a planetary centrifugal mill. This process was used to obtain two-phase Cu–Cr powders with uniformly distributed submicron Cr particles. Cu–X%Cr compact samples (where X = 10, 30 and 50 %) were obtained by hot pressing. It was found that Cu–30%Cr compact samples showed the best mechanical properties (9 times higher as compared to pure copper). These alloys feature a hardening mechanism based on the Hall–Petch law. The resulting alloys have a homogenous ultrafine structure, which results in high ultimate bending strength (2330 MPa). Chromium addition to the copper binder considerably increases its adhesion to diamond in metal-diamond composites due to chemical interaction between chromium included into the binder and diamond carbon with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> carbide formation.

**Keywords:** composite material, synthetic diamond, powder metallurgy, strength.

**Loginov P.A.** – Cand. Sci. (Eng.), senior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4).  
E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

**Markov G.M.** – junior research scientist of the Laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of NUST «MISIS».  
E-mail: markov.sci@gmail.com.

**Rupasov S.I.** – leading expert of scientific project of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN.  
E-mail: vosapur@mail.ru.

**For citation:** Loginov P.A., Markov G.M., Rupasov S.I. Effect of chromium addition on the copper binder structure, properties, and adhesion to diamond. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 1. P. 43–48 (In Russ.).  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-1-43-48.

## Введение

Развитие и повышение мощности современных устройств, применяемых в микроэлектронике, приводит к ужесточению требований к тепло-рассеивающим материалам и их свойствам. Даже металлы с самой высокой теплопроводностью – серебро (430 Вт/(м·К)), медь (400 Вт/(м·К)) и алюминий (230 Вт/(м·К)) – не способны обеспечить надежную работу приборов высокой мощности в экстремальных условиях. Начиная с середины 1990-х годов интерес ученых во всем мире стали привлекать композиционные материалы на основе Cu–C, где углерод мог быть представлен в виде алмаза, графита или в составе DLC-покрытий [1–5]. Помимо высокой теплопроводности обеих составляющих таких композитов, к их достоинствам можно отнести высокую технологичность и возможность получения различными методами – такими, как порошковая металлургия, инфльтрация, электролитическое осаждение и др. [6–11]. Отсутствие химического взаимодействия в системе медь–углерод, с одной стороны, очень благоприятно с точки зрения сохранения алмаза и недопущения его перехода в графитовую модификацию [12], а с другой – становится недостатком в адгезии между компонентами композита. Из-за отсутствия смачиваемости алмаза медью на границе раздела могут скапливаться микроскопические дефекты, поры, которые сильно ухудшают теплофизические характеристики композитов «медь–алмаз» [13–15].

Традиционным подходом, позволяющим повысить адгезию меди к алмазу, является легирование малыми концентрациями сильных карбидообразующих металлов [16–19]. Один из наиболее подходящих компонентов для решения данной задачи – хром, так как он имеет достаточно высокую теплопроводность: 90–95 Вт/(м·К).

К недостаткам хрома можно отнести крайне низкую взаимную растворимость с медью, что затрудняет получение сплавов Cu–Cr с высоким уровнем механических свойств и равномерностью распределения компонентов. Однако данная проблема может быть решена, если матричный сплав для потенциальных металлоалмазных композитов получать методом порошковой металлургии: высокоэнергетической механической обработкой (ВЭМО) элементарных порошков в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ).

Целью данной работы являлось исследование различных концентраций хрома на структуру и механические свойства сплавов системы Cu–Cr, а также качественное сравнение адгезии разработанного сплава и чистой меди к алмазу.

## Исходные материалы и методики исследований

В качестве исходных материалов использовали порошки меди марки ПМС-1 (ОАО «Уралэлектромедь», средний размер частиц 35 мкм), хрома марки ПМ-ЭРХ (АО «Полема», средний размер частиц 40 мкм) и монокристаллического алмаза марки SDB1000 («Element Six», крупность 40/45 меш).

Смешивание металлических порошков проводили в ПЦМ «Активатор-2s» (ЗАО «Активатор», Россия) с частотой вращения барабанов 694 об/мин, отношением массы размольных тел к массе порошка 15 : 1 и продолжительностью 30 мин. Данный режим смешивания обеспечивает получение мелкозернистых порошковых смесей на основе Cu с однородной структурой [20]. Порошок алмаза вводили в полученную смесь с помощью лабораторного смесителя «Turbula» (ООО «Вибротехник», Россия).

Горячее прессование (ГП) порошковых смесей проводили на установке DSP 515 SA (Dr. Fritsch, Германия). Температура ГП составляла 950 °С, давление при максимальной температуре – 35 МПа, время выдержки – 3 мин.

Предел прочности при изгибе измеряли на универсальной сервогидравлической машине LF-100 (Walter + bai, Швейцария) с внешним цифровым контроллером (EDC). Определение значений предела прочности осуществляли с использованием программного обеспечения, позволяющего выполнять автоматическую регистрацию и статистическую обработку результатов испытания (программа «DIONPro»).

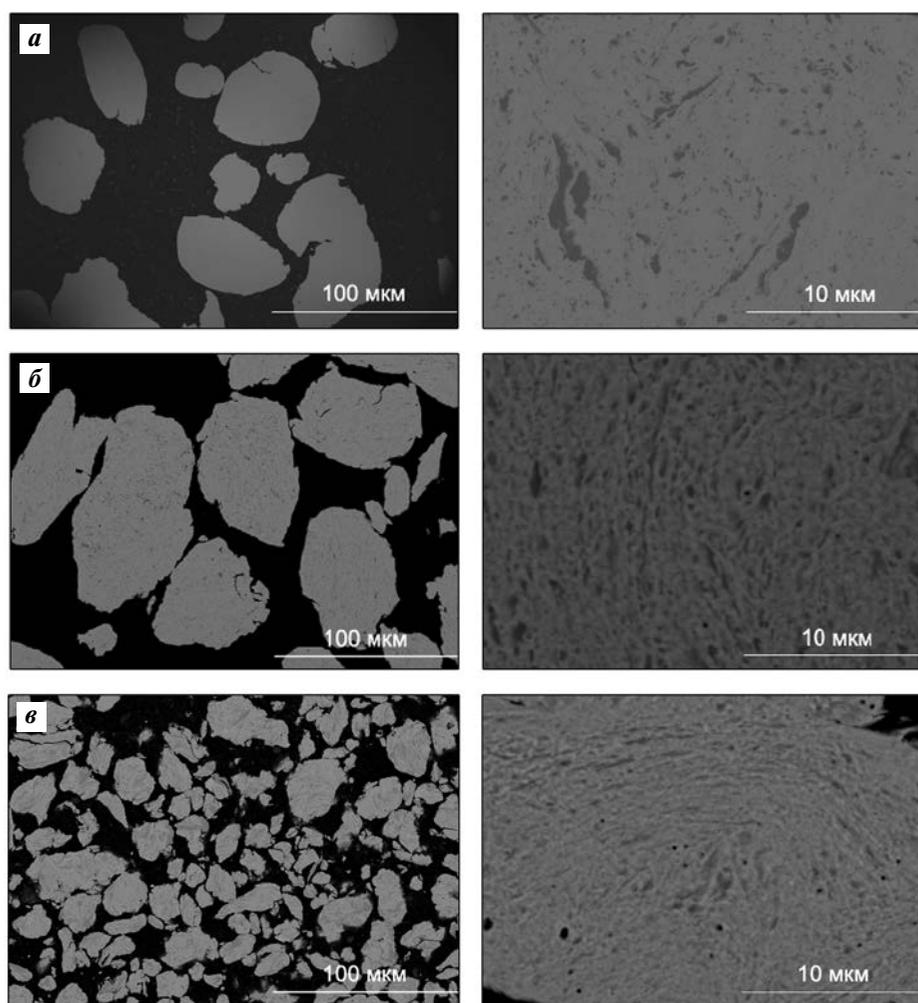
Микроструктуру порошковых и ГП-образцов исследовали на сканирующем электронном мик-

роскопе S-3400N (Hitachi, Япония). Для определения фазового состава с помощью дифрактометра «Bruker B8 Phaser» (Bruker, США) были сняты рентгенограммы образцов в Cu-излучении. Обработку рентгенограмм и идентификацию фаз проводили с помощью программы «Diffrac.Eva» (Bruker, США).

## Результаты экспериментов и их обсуждение

Для оценки распределения легирующих компонентов исследовали структуру и фазовый состав порошковых смесей после обработки в ПЦМ.

При ВЭМО порошковых смесей происходило деформирование исходных частиц меди и хрома с формированием композиционных гранул



**Рис. 1.** Структуры порошковых смесей Cu–Cr после ВЭМО  
Содержание Cr, % – 10 (а), 30 (б) и 50 (в)

**Fig. 1.** Structures of Cu–Cr powder mixtures after high-energy ball milling  
Cr content, % – 10 (a), 30 (b) and 50 (v)

размером 30–100 мкм в результате протекания процессов холодной сварки, что характерно для пластичных металлов [21]. Частицы порошковой смеси Cu–10%Cr характеризовались большим количеством равномерно распределенных хромовых прослоек толщиной 1–10 мкм (рис. 1, а). С увеличением концентрации хрома композиционные гранулы приобретали более однородную мелкозернистую структуру (рис. 1, б, в). При анализе фазового состава (рис. 2) было установлено, что взаимного растворения компонентов при ВЭМО не было. Интенсивности пиков, соответствующих фазам Cu и Cr, зависели от концентрации компонентов в смеси.

Из полученных порошковых смесей методом ГП были изготовлены компактные образцы и определены значения прочности при изгибе (см. таблицу). Сравнение прочности проводили с чи-

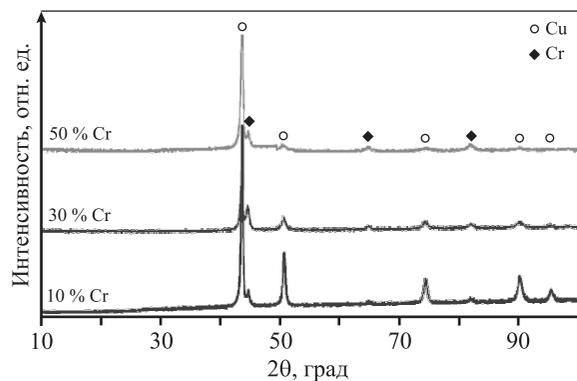


Рис. 2. Рентгенограммы порошковых смесей Cu–X%Cr после ВЭМО

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cu–X%Cr powder mixtures after high-energy ball milling

**Прочность при изгибе ГП-образцов Cu–X%Cr**  
Bending strength of Cu–X%Cr hot-pressed compacts

Состав	$\sigma_{изг}$ , МПа
Cu [20]	250 ± 90
Cu–10%Cr	2150 ± 90
Cu–30%Cr	2330 ± 20
Cu–50%Cr	1640 ± 80

стой медью, полученной по аналогичной методике (ВЭМО + ГП) [20].

Добавка хрома приводит к значительному росту прочности. Зависимость предела прочности от концентрации хрома имеет экстремальный характер с максимумом при 30 % Cr.

На рис. 3 приведены микроструктуры ГП-образцов сплавов Cu–Cr. Области светло-серого цвета на них соответствуют медной фазе, темно-серые – хромовой фазе. В целом, при ГП наследуется микроструктура порошковых гранул, что связано с отсутствием взаимной растворимости компонентов при  $t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  и блокировкой диффузионных процессов на границах раздела Cu–Cr. Данная особенность сплавов, судя по всему, приводит к сохранению мелкозернистой структуры и многократному повышению прочности по сравнению с чистой медью по механизму Холла–Петча. В образце Cu–10%Cr зерна Cr размером 0,5–10 мкм расположены в медной матрице (см. рис. 3, а). В образцах Cu–30%Cr и Cu–50%Cr не наблюдается преобладание какой-либо структурной составляющей. Данные сплавы имеют ультрамел-

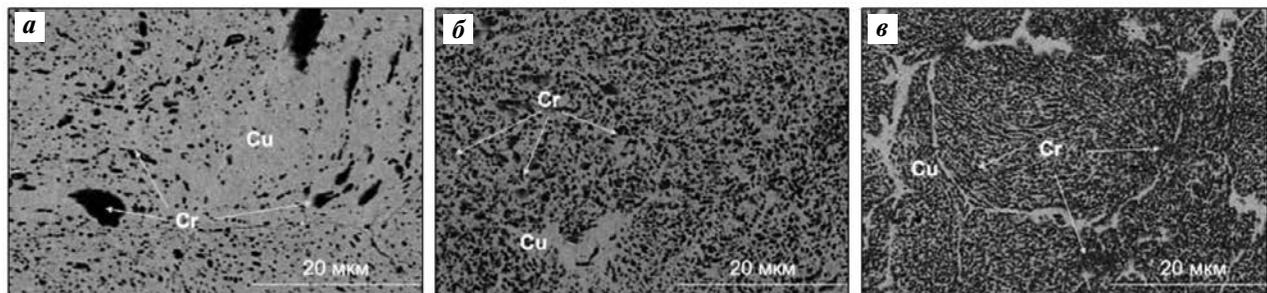


Рис. 3. Изображения микроструктуры ГП-образцов сплавов Cu–Cr. Содержание Cr, % – 10 (а), 30 (б) и 50 (в)

Fig. 3. Microstructure images of hot-pressed compacts made of Cu–Cr alloys. Cr content, % – 10 (a), 30 (b) and 50 (c)

кодисперсное строение (500–600 нм) и содержат отдельные прослойки медной фазы (см. рис. 3, б, в).

Исследование фазового состава ГП-образцов методом РФА показало наличие фаз Cu и Cr в тех

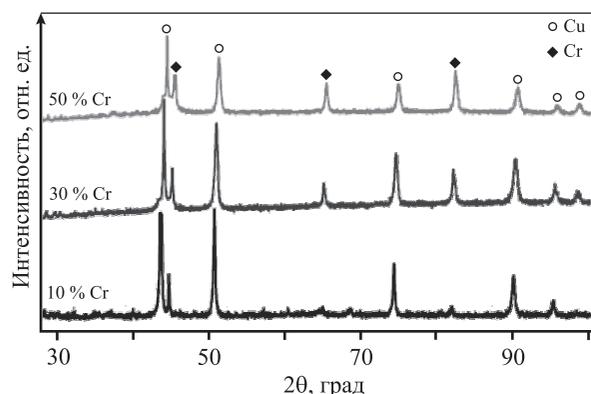


Рис. 4. Рентгенограммы ГП-образцов Cu–X%Cr

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Cu–X%Cr hot-pressed compacts

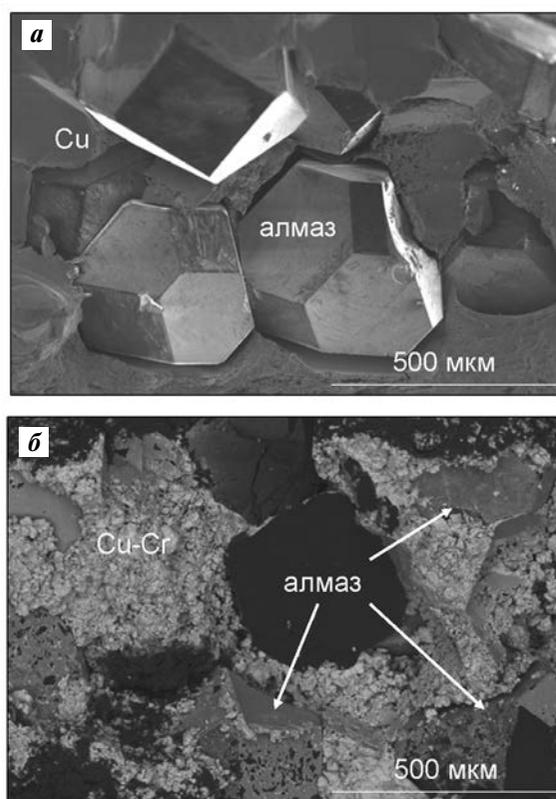


Рис. 5. Микроструктуры изломов алмазосодержащих образцов со связкой из меди (а) и сплава Cu–30%Cr (б)

Fig. 5. Fracture microstructures of diamond-containing samples with a binder composed of copper (а) and Cu–30%Cr alloy (б)

же соотношениях, что и в порошковых смесях после ВЭМО (рис. 4).

Для оценки влияния хрома на адгезию связки к алмазу были изготовлены алмазосодержащие ГП-образцы со связкой из меди и сплава Cu–30%Cr и исследованы микроструктуры их изломов (рис. 5). Алмазные монокристаллы в медной связке характеризовались гладкой поверхностью, что в совокупности с имеющимися трещинами на границе раздела со связкой свидетельствует о плохой адгезии. На изломе образцов со связкой Cu–30%Cr, напротив, большая часть поверхности алмазов покрыта металлическими компонентами. Благодаря высокой прочности металлической связки, ее отслоение от алмазных зерен не наблюдается. Плотное прилегание связки к алмазу обеспечивается за счет образования на границе раздела промежуточного слоя из карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [22].

## Выводы

1. Методами ВЭМО и ГП были изготовлены компактные образцы связок Cu–X%Cr (где X = 10, 30, 50), исследованы их микроструктура и прочность. Установлено, что сплав Cu–30%Cr характеризуется однородной ультрамелкодисперсной структурой и значением предела прочности при изгибе 2330 МПа, что почти на порядок выше, чем у образцов чистой меди, изготовленных по аналогичной технологии.

2. Введение хрома в медную связку позволяет существенно повысить ее адгезию к алмазу в металлоалмазных композитах. Это достигается благодаря химическому взаимодействию хрома, находящегося в составе связки, с углеродом алмаза с образованием карбида Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 17-79-20384.*

**Acknowledgments:** *The research was funded by the Russian Science Foundation as part of Project № 17-79-20384.*

## Литература/References

1. Stoessel C.H., Withers J.C., Pan C., Wallace D., Loutfy R.O. Improved hollow cathode magnetron deposition for producing high thermal conductivity graphite-copper composite. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 76–77. P. 640–644.
2. Chung D.D.L. Materials for thermal conduction. *Appl. Therm. Eng.* 2001. Vol. 21. Iss. 16. P. 1593–1605.

3. Yoshida K., Morigami H., Awaji T., Nakai T. Thermal properties of new composites of diamond and copper. *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* 2002. Vol. 4931. P. 721–726.
4. Medeliene V., Stankevicius V., Bikulcius G. The influence of artificial diamond additions on the formation and properties of an electroplated copper metal matrix coating. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 168. Iss. 2–3. P. 161–168.
5. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material. *Microelectron. Reliab.* 2004. Vol. 44. Iss. 2. P. 303–308.
6. Schubert Th., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Mat. Sci. Eng. A-Struct.* 2008. Vol. 475. Iss. 1–2. P. 39–44.
7. Schubert T., Ciupiński Ł., Zieliński W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. Iss. 4. P. 263–266.
8. Abyzov A.M., Shakhov F.M., Averkin A.I., Nikolaev V.I. Mechanical properties of a diamond–copper composite with high thermal conductivity. *Mater. Design.* 2015. Vol. 87. P. 527–539.
9. Ukhina A.V., Dudina D.V., Esikov M.A., Samoshkin D.A., Stankus S.V., Skovorodin I.N., Galashov E.N., Bokhonov B.B. The influence of morphology and composition of metal–carbide coatings deposited on the diamond surface on the properties of copper–diamond composites. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 401. Paper 126272.
10. Ukhina A.V., Dudina D.V., Samoshkin D.A., Galashov E.N., Skovorodin I.N., Bokhonov B.B. Effect of the surface modification of synthetic diamond with nickel or tungsten on the properties of copper–diamond composites. *Inorg. Mater.* 2018. Vol. 54. Iss. 5. P. 426–433.
11. Wu Y., Luo J., Wang Y., Wang G., Wang H., Yang Z., Ding G. Critical effect and enhanced thermal conductivity of Cu-diamond composites reinforced with various diamond prepared by composite electroplating. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. Iss. 10. P. 13225–13234.
12. Cho H.J., Yan D., Tam J., Erb U. Effects of diamond particle size on the formation of copper matrix and the thermal transport properties in electrodeposited copper-diamond composite materials. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 791. P. 1128–1137.
13. Jia S.Q., Yang F. High thermal conductive copper/diamond composites: state of the art. *J. Mater. Sci.* 2021. Vol. 56. P. 2241–2274.
14. Cho H.J., Kim Y.-J., Erb U. Thermal conductivity of copper-diamond composite materials produced by electrodeposition and the effect of TiC coatings on diamond particles. *Compos. Part B. Eng.* 2018. Vol. 155. P. 197–203.
15. Vincent C., Silvain J.F., Heintz J.M., Chandra N. Effect of porosity on the thermal conductivity of copper processed by powder metallurgy. *J. Phys. Chem. Solids.* 2012. Vol. 73. Iss. 3. P. 499–504.
16. Zhong Y.-S., Hsieh M.-C., Lin S.-J. Effect of Ag/Cu matrix composition on thermal properties of diamond/Ag/Cu–Ti composites fabricated by pressureless sintering. *Mater. Lett.* 2019. Vol. 254. P. 316–319.
17. Xie Z., Guo H., Zhang X., Huang S., Xie H., Mi X. Tailoring the thermal and mechanical properties of diamond/Cu composites by interface regulation of Cr alloying. *Diam. Relat. Mater.* 2021. Vol. 114. Paper 108309.
18. Wang L., Li J., Bai G., Li N., Wang X., Zhang H., Wang J., Kim M.J. Interfacial structure evolution and thermal conductivity of Cu–Zr/diamond composites prepared by gas pressure infiltration. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 781. P. 800–809.
19. Ekimov E.A., Suetin N.V., Popovich A.F., Ralchenko V.G. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17. Iss. 4–5. P. 838–843.
20. Loginov P.A., Vorotilo S., Sidorenko D.A., Lopatina Y.V., Okubayev A., Shvyndina N.V., Levashov E.A. Influence of Ti and TiH<sub>2</sub> additives on the structure and properties of copper alloys for diamond cutting tools. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2020. Vol. 61. Iss. 4. P. 429–435.
21. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. Iss. 1–2. P. 1–184.
22. Loginov P.A., Zhassay U.A., Bychkova M.Y., Petrzhik M.I., Mukanov S.K., Sidorenko D.A., Orekhov A.S., Rupasov S.I., Levashov E.A. Chromium-doped Fe–Co–Ni binders for diamond cutting tools: The features of the structure, mechanical properties, and adhesion to diamond. *Int. J. Refract. Met. H.* 2020. Vol. 92. Paper 105289.