

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 548.58:549.211

DOI: 10.17212/2307-6879-2020-3-17-29

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ*

И.А. ИШУТИН¹, А.А. ЧЕПУРОВ², Е.И. ЖИМУЛЕВ³

¹ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, инженер-исследователь. E-mail: ilya.ishutin.96@mail.ru

² 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник. E-mail: achipurov@igm.nsc.ru

³ 630090, РФ, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3, Институт геологии и минералогии им В.С. Соболева СО РАН, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник. E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

В представленной работе были получены композиты путем спекания металл-алмазной шихты при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °С. Эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа разрезная сфера «БАРС». В качестве алмаза были использованы синтетические микрокристаллы промышленного синтеза. Исходной металлической составляющей для экспериментов были медь и железо. Было показано, что при спекании при высоком давлении кристаллы алмаза оказываются плотно упакованы в композите, при этом металлическая фаза полностью заполняла межзерновое пространство, выполняя роль матрицы. Химический анализ металлической составляющей образцов выявил присутствие следующих фаз: сплав меди с железом, оксид железа и карбид железа. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о протекании в системе алмаз–медь–железо при высоком давлении и температуре одновременно нескольких процессов, обусловленных присутствием металлического Fe, которые могут существенно повлиять на характеристики получаемого композита в целом.

Ключевые слова: алмаз, медь, железо, композит, высокое давление

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время уделяется много внимания исследованиям, направленным на получение композитов на основе алмаза. Такие композиты, например, представляют интерес в качестве теплоотводящих элементов бла-

* Статья получена 10 сентября 2020 г.

годаря высокой теплопроводности алмаза (до 2000 Вт/мК) [1]. При этом алмаз уже давно применяется в лазерных системах в виде теплоотводящих монокристалльных пластин. В экспериментальных работах, посвященных получению высокотеплопроводных композитов, чаще всего использовалась смесь алмазных микрокристаллов и металлов, таких как Cu, Al, Ag [2]. Однако существует ряд проблем, которые пока ограничивают получение высококачественных композитов. Так, слабое смачивание алмаза металлами, которые не относятся к группе переходных, является одним из главных препятствий для создания прочных композитов и более глубокого продвижения в этой теме. Касаясь вопроса о том, какие именно алмазы применялись для получения металл-алмазных композитов, большинство исследователей в мире чаще всего обращаются именно к синтетическим алмазным микропорошкам, получаемым методом синтеза при высоком давлении (НРНТ) [3], так как этот продукт в последние два десятилетия стал доступен на мировом рынке. Один из подходов, который позволяет получить высокопрочный металл-алмазный композит, который при этом может демонстрировать высокие значения теплопроводности, состоит в использовании техники высокого давления [4–6]. Цель представленной работы – изучение внутреннего строения композитов, полученных при высоком давлении спеканием микропорошка алмаза с металлами Cu и Fe.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в ИГМ СО РАН [7]. Ячейка высокого давления (ЯВД) изготавливалась из тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO и MgO с трубчатым графитовым нагревателем диаметром 11 мм. Передача электрического тока на нагреватель осуществлялась через молибденовые контакты. Схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления приведена на рис. 1. От нагревателя образец изолировали втулкой из MgO. Образцом служила смесь микрокристаллов синтетического алмаза, порошка Cu и Fe, которую засыпали внутрь втулки. Алмазы представляли собой кубооктаэдрические микрокристаллы преимущественно без включений и трещин размерной группы 200...300 мкм.

Эксперименты были проведены при давлении 4 ГПа при температуре 1300 °С. Режим опытов был следующим: подъем давления, нагрев исследуемого образца, выдержка в течение 10 минут при заданных P – T параметрах, и быстрое охлаждение. Время закалки составляло 2–3 с, что обусловлено эффективным водяным охлаждением внутренней ступени многопуансонного

аппарата БАРС. По известному положению линии равновесия графит–алмаз в P – T -координатах [8] вносили поправку на увеличение давления при последующем нагревании. Температуру в ЯВД измеряли с помощью платиновородиевой термопары. Погрешность определения давления в опытах оценивали в ± 0.25 ГПа, температуры – в ± 25 °С. Особенности конструкции аппарата и проведения опытов более детально описаны в ранних работах [9, 10].

Образцы после экспериментов изучали при небольшом увеличении под оптическим биноклем МБС-10. Микрофотографирование осуществляли с помощью микроскопа MC2-Zoom с фотонасадкой и фотоаппаратом Canon EOS 1000. Для оценки структуры образцов была использована растровая электронная микроскопия. Химический анализ металлической фазы в образцах был выполнен на приборе JEOL JXA-8530F, оборудованном спектрометрами с дисперсией по длине волны и энергии (WDS и EDS).

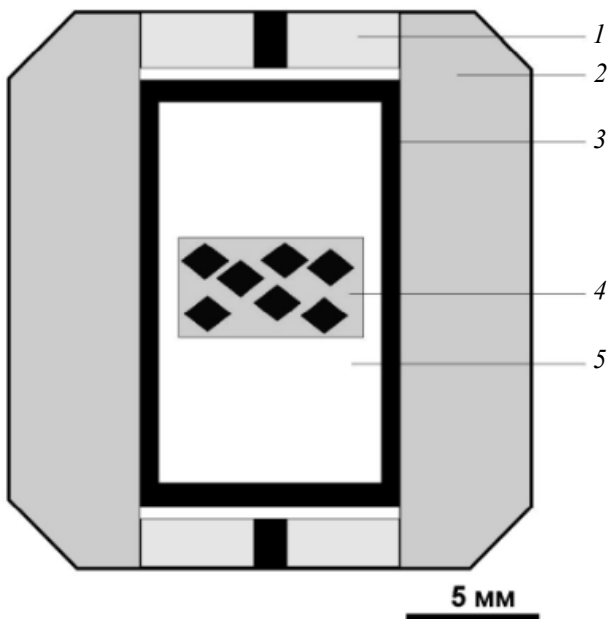


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления для проведения экспериментов:

- 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер;
3 – графитовый нагреватель; 4 – образец, синтетические микроалмазы в Cu–Fe матрице; 5 – изолирующая втулка

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов были получены образцы металл-алмазных композитов в виде шайб диаметром 8 мм. В композите зерна алмаза находились в тесном контакте с соседними алмазами, а металлическая фаза заполняла межзерновое пространство между кристаллами, формируя своеобразный «цемент». Стоит отметить, что в изучаемых образцах можно наблюдать участки, где отсутствует металлическая фаза и присутствует контакт соседних зерен алмаза, которые буквально «срастаются» друг с другом. На поверхности кристаллов алмаза в композите присутствия графита не наблюдали.

С одной стороны, можно наблюдать (рис. 2), что граница контакта между алмазом и металлом в большинстве случаев очень четкая. Это может свидетельствовать о том, что металлический сплав в этих участках не смачивал алмаз, и удержание кристаллов в композите осуществляется в значительной степени за счет металлического каркаса. С другой стороны, в образцах нередко наблюдаются участки, где четко видно обволакивание кристаллов алмаза металлической фазой, что указывает на хорошее смачивание кристаллов алмаза металлическим расплавом.

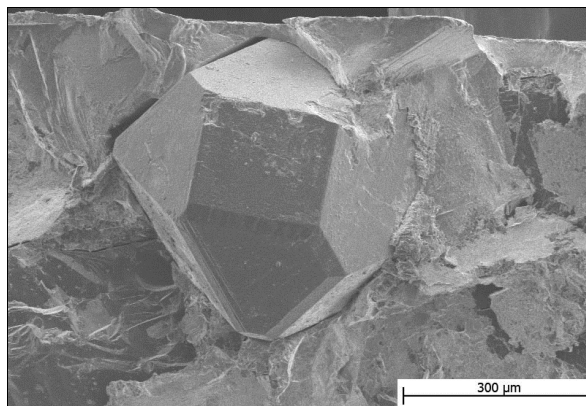


Рис. 2. Кристалл алмаза кубооктаэдрического габитуса в металлической матрице

После вскрытия композитов и извлечения алмазов было обнаружено, что в местах отпечатков граней кристаллов алмаза металл имеет неоднородную окраску, а именно: хорошо видны темные пятна (рис. 3). Более детальное микроскопическое изучение этих участков показало, что темные пятна пред-

ставляют собой тончайшие корочки, обособленно присутствующие на поверхности основной массы металла.

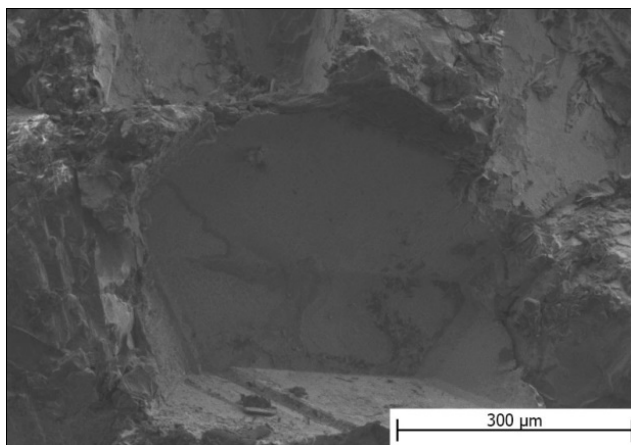


Рис. 3. Отпечаток грани кристалла алмаза в металлической матрице. На поверхности металла наблюдаются темные пятна неправильной формы

При детальном изучении металлической составляющей композитов в виде шлифованных образцов было выявлено, что металл в объеме имеет неоднородное строение. Вдоль границы контакта кристаллов алмаза в металле наблюдаются главным образом включения преимущественно округлой формы, имеющие резкие границы с основной массой металла и отличающиеся по цвету от основной массы (рис. 4).

Химический анализ металлической составляющей образцов после извлечения алмазов выявил присутствие следующих фаз: сплав Cu и Fe, оксид железа и карбид железа. Представительные анализы образцов приведены в таблице. В данном случае (рис. 4) светло-серая фаза представляет собой однородный сплав Cu–Fe, который заполняет большую часть пространства. Примечательно, что этот сплав содержит 1,34...2,86 мас. % Fe. Темные включения представляют собой оксид Fe с примесью около 3 мас. % Cu. Идентифицированный в образцах сплав Fe–Cu содержит всего 2,72...6,31 мас. % Cu. Он представлен в подчиненном количестве в виде узких каемок светло-серого цвета с неявными границами вокруг темно-серых включений оксида железа. Повсеместно обнаруженный в образцах карбид железа (рис. 5) находится преимущественно вдоль границ с алмазными зернами. Выделения карбида характеризует специфическая структура. В данном случае карбид формирует свое-

образные ячейки, промежутки между которыми заполнены тончайшей сетью сплава Cu–Fe.

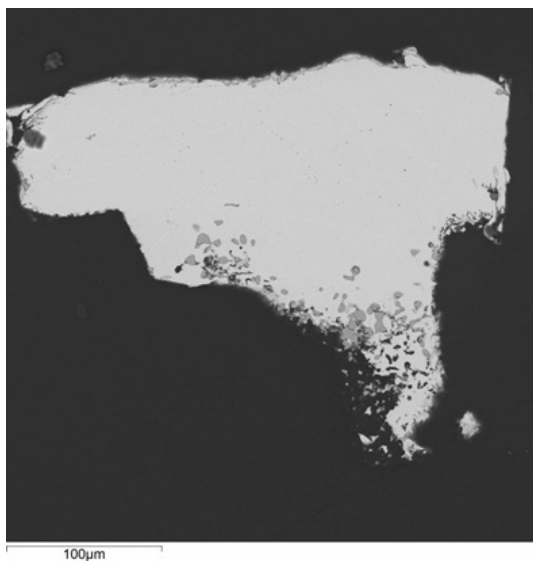


Рис. 4. Микрофотография (РЭМ) металлической составляющей композита после извлечения кристаллов алмаза. Многочисленные темно-серые включения вдоль границы металла – оксид Fe. Снимок сделан с использованием детектора обратно-рассеянных электронов

Представительные химические анализы металлических образцов композитов

Номер анализа	Компонент, мас. %					Фаза
	Cu	Fe	O	C	Сумма	
1	2.43	75.93	22.01	0	100.38	Оксид Fe
2	2.81	75.40	22.79	0	100.01	
3	2.91	75.89	21.46	0	100.26	
4	4.91	74.07	21.51	0	100.49	
5	3.08	75.05	22.71	0	100.85	
6	2.55	75.45	22.12	0	100.11	
7	2.56	75.31	22.47	0	100.35	
8	2.22	75.03	22.64	0	99.89	

Окончание таблицы

Номер анализа	Компонент, мас. %					Фаза
	Cu	Fe	O	C	Сумма	
9	3.33	74.17	22.68	0	100.18	
10	2.59	74.79	22.63	0	100.01	
1	3.33	96.38	0	0	99.71	Сплав Fe–Cu
2	3.36	97.03	0	0	100.38	
3	6.31	93.17	0	0	99.48	
4	4.33	95.74	0	0	100.07	
5	2.72	96.86	0	0	99.58	
6	2.68	96.59	0	0	99.27	
7	4.91	94.16	0	0	99.07	
8	4.49	95.51	0	0	100.00	
9	6.27	93.69	0	0	99.78	
10	3.80	96.49	0	0	100.30	
1	96.25	2.86	0.78	0	99.89	Сплав Cu–Fe
2	97.69	1.89	0.70	0	100.27	
3	98.19	1.42	0.74	0	100.34	
4	97.88	1.61	0.61	0	100.10	
5	96.80	2.45	0	0	99.25	
6	97.42	2.40	0	0	99.82	
7	97.37	2.08	0	0	99.45	
8	97.08	1.77	0	0	98.86	
9	97.08	2.02	0	0	99.09	
10	97.74	2.11	0	0	99.84	
11	97.01	1.34	0	0	98.35	
1	1.00	90.09	0	*	91.09	Карбид Fe
2	5.82	89.55	0	*	95.59	
3	3.59	88.56	0	*	92.32	
4	3.26	88.84	0	*	92.32	
5	2.24	90.02	0	*	92.45	

Примечание. Углерод исключен из таблицы составов ввиду напыления образцов для анализа углеродом.

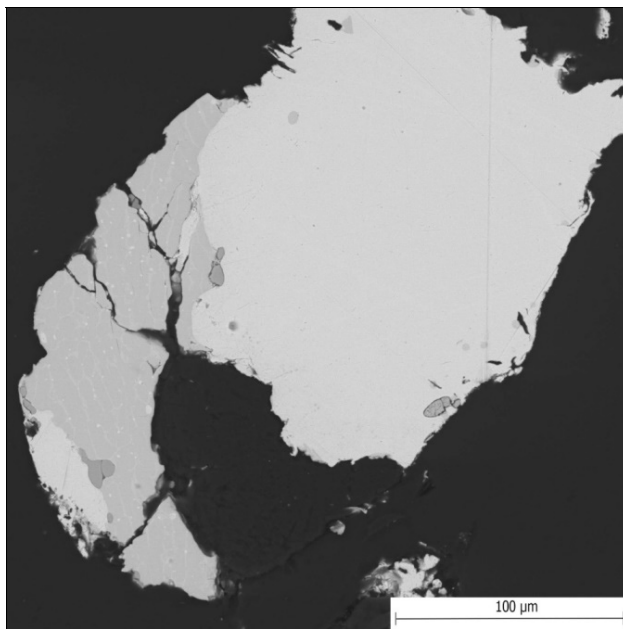


Рис. 5. Микрофотография (РЭМ) участка металлической матрицы композита после спекания при высоком давлении: светло-серая фаза – сплав Cu–Fe, более темно-серая фаза слева – карбид Fe; отдельные темно-серые округлые выделения – оксид Fe. Снимок сделан с использованием детектора обратно-рассеянных электронов

Проведенное исследование указывает на то, что значительная часть железа, введенного в систему в виде микропорошка Fe, в ходе эксперимента превратилась в оксид железа, темные микровключения которого повсеместно замечены на микрофотографиях. Такой эффект связан, вероятнее всего, с остаточным кислородом воздуха и парами воды, которые присутствуют при сборке ячейки перед опытом. При этом окисление железа означает его невозможность взаимодействовать с алмазом и растворять углерод. Скорее всего, именно по этой причине кристаллы алмаза в наших экспериментах во многих участках своей поверхности практически не имели признаков травления. Тем не менее наблюдаемое травление кристаллов алмаза всё же было обеспечено некоторой частью неокисленного железа, которое мы обнаруживаем в виде карбида, а также той части железа, которая в итоге растворилась в расплаве Cu. Уместно отметить, что наблюдаемые в отпечатках алмазов в метал-

ле темные корочки (рис. 3), очевидно, являются смесью окисленной формы и карбида Fe. Обнаруженный в продуктах опытов карбид железа, вероятнее всего, представлен Fe_3C . Он является типичной фазой, образующейся в системе Fe–C при охлаждении ниже P – T -параметров экспериментов. Очень тесное расположение как карбида, так и оксида железа, наблюдаемое в локальных участках, равно как и присутствие в этих участках расплава меди с железом, свидетельствует о том, что в ходе экспериментов имели место несколько процессов: окисление частиц железа, растворение частицами железа части углерода алмаза, а также растворение частиц железа в расплаве меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °C были получены металл-алмазные композиты, имеющие высокую плотность упаковки кристаллов алмаза в металлической матрице, что соответствует ранее сообщавшимся экспериментам при высоких давлениях [4]. В результате исследования металлической составляющей образцов было выяснено, что часть железа, введенного в систему в виде микропорошка Fe, в ходе эксперимента превратилась в оксид Fe. Это, вероятнее всего, связано с остаточным кислородом воздуха и парами воды, которые проникают в сборку ячейки при подготовке эксперимента. При этом можно утверждать, что существенная часть Fe участвовала в реакции взаимодействия с поверхностью кристаллов алмаза – это подтверждается присутствием карбида Fe в образцах вдоль границ алмаз-металл. Взаимодействие Fe и углерода алмаза неизбежно отражается и на изменении поверхности кристаллов [11], которое приводит к обнаруженному в образцах эффекту увеличения смачивания поверхности кристаллов алмаза металлом. Такие данные указывают на возможность получения данным способом композита с высокими прочностными характеристиками. В ходе исследования микроструктуры металлической части образцов было также определено, что часть Fe реагировала с расплавом Cu, что подтверждается обнаружением сплава, структура которого может приобрести значительную неоднородность. Такая особенность была отмечена ранее в опытах с большим содержанием Fe [12]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о протекании в системе алмаз–медь–железо при высоком давлении и температуре одновременно нескольких процессов, обусловленных присутствием металлического Fe, которые могут существенно повлиять на структуру металлической составляющей композита. Это следует учитывать при разработке подходов к получению металл-алмазных композитов на основе меди с добавлением в систему железа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН № 0330-2019-0012. Микрофотографирование кристаллов алмаза было проведено с использованием оборудования ЦКП «Наноструктуры».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Field E.J.* The properties of natural and synthetic diamonds. – London: Academic Press, 1992. – 350 p.
2. *Kidalov S.V., Shakhov F.M.* Thermal conductivity of diamond composites // *Materials*. – 2009. – Vol. 2. – P. 2467–2495.
3. *Weber L., Tavangar R.* Diamond-based metal matrix composites for thermal management made by liquid metal infiltration-potential and limits // *Advanced Materials Research*. – 2009. – Vol. 59. – P. 111–115.
4. *Yoshida K., Morigami H.* Thermal properties of diamond/copper composite material // *Microelectronics Reliability*. – 2004. – Vol. 44. – P. 303–308.
5. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях / Е.А. Екимов, Н.В. Суетин, А.Ф. Попович, В.Г. Ральченко, Е.Л. Громницкая, В.П. Моденов // *Неорганические материалы*. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 275–281.
6. *Екимов Е.А., Зотеев А., Боровиков Н.Ф.* Спекание наночастиц алмаза в присутствии кобальта // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45, № 5. – С. 545–548.
7. A new type of “Split Sphere” apparatus / I.Y. Malinovsky, Ya.I. Shurin, E.N. Ran, A.A. Godovikov, A.A. Kalinin, A.M. Doroshev // *DELP International Symposium and the Second Japan–USSR Symposium*. – Misasa, Japan, 1989.
8. *Kennedy C.S., Kennedy G.C.* The equilibrium boundary between graphite and diamond // *Journal of Geophysical Research*. – 1976. – Vol. 81 (14). – P. 2467–2470.
9. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C / A.A. Tomilenko, A.I. Chepurov, V.M. Sonin, T.A. Bul’bak, E.I. Zhimulev, A.A. Chepurov, T.Yu. Timina, N.P. Pokhilenko // *High Temperatures-High Pressures*. – 2015. – Vol. 44, N 6. – P. 451–465.
10. *Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G.* Phase transformations of elements under high pressure. – Boca Raton: CRC Press, 2004. – 392 p.
11. *Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I.* The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of {100} and {110} faces of synthetic diamond // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – Vol. 12. – P. 1559–1562.

12. Zhang J., Cui X., Wang Y. Liquid phase separation in immiscible Cu–Fe alloys // International Journal of Cast Metals Research. – 2017. – Vol. 31 (2). – P. 87–92.

Ишутин Илья Андреевич, инженер-исследователь Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук. E-mail: ilya.ishutin.96@mail.ru

Чепуров Алексей Анатольевич, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук. E-mail: achipurov@igm.nsc.ru

Жимулев Егор Игоревич, доктор геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук. E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

DOI: 10.17212/2307-6879-2020-3-17-29

Features of the internal structure of high-pressure metal-diamond composites*

I.A. Ishutin¹, A.A. Chepurov², E.I. Zhimulev³

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Koptyuga Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, Research Engineer IGM SB RAS. E-mail: ilya.ishutin.96@mail.ru

² V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Koptyuga Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD, PhD, IGM SB RAS. E-mail: achipurov@igm.nsc.ru

³ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Koptyuga Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, Russian Federation, PhD, PhD, IGM SB RAS. E-mail: ezhimulev@igm.nsc.ru

In the present work, composites were obtained by sintering a metal-diamond charge at a pressure of 4 gpa and a temperature of 1300°C. the experiments were carried out on a high-pressure apparatus of the split sphere “bars” type. Synthetic microcrystals of industrial synthesis were used as a diamond. The initial metal component for the experiments was copper and iron. it was shown that when sintering at high pressure, diamond crystals are tightly packed in the composite, while the metal phase completely fills the intergranular space, acting as a matrix. chemical analysis of the metal component of the samples revealed the presence of the following phases: copper-iron alloy, iron oxide and iron carbide. the results obtained indicate that

* Received 10 September 2020.

several processes occur simultaneously in the diamond-copper-iron-oxygen system at high pressures and temperatures, which can significantly affect the characteristics of the resulting composite as a whole.

Keywords: diamond, copper, iron, composite, high pressure

REFERENCES

1. Field E.J. *The properties of natural and synthetic diamonds*. London, Academic Press, 1992. 350 p.
2. Kidalov S.V., Shakhov F.M. Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2009, vol. 2, pp. 2467–2495.
3. Weber L., Tavangar R. Diamond-based metal matrix composites for thermal management made by liquid metal infiltration-potential and limits. *Advanced Materials Research*, 2009, vol. 59, pp. 111–115.
4. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material // *Microelectronics Reliability*. – 2004. – Vol. 44. – P. 303–308.
5. Ekimov E.A., Suetin N.V., Popovich A.F., Ralchenko V.G., Gromnitskaya E.L., Modenov V.P. Vliyanie mikrostruktury i razmera zerna na teploprovodnost' almaznykh kompozitov, poluchennykh pri vysokikh davleniyakh [Influence of microstructure and grain size on thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*, 2008, vol. 44, no. 3, pp. 275–281.
6. Ekimov E.A., Zoteev A., Borovikov N.F. Spekanie nanochastits almaza v prisutstvii kobal'ta [Sintering of diamond nanoparticles in the presence of cobalt]. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 5, pp. 545–548.
7. Malinovsky I.Y., Shurin Ya.I., Ran E.N., Godovikov A.A., Kalinin A.A., Doroshev A.M. A new type of “Split Sphere” apparatus. *DELP International Symposium and the Second Japan–USSR Symposium*, Misasa, Japan, 1989.
8. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*, 1976, vol. 81 (14), pp. 2467–2470.
9. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C. *High Temperatures-High Pressures*, 2015, vol. 44, no. 6, pp. 451–465.
10. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. *Phase transformations of elements under high pressure*. Boca Raton, CRC Press, 2004. 392 p.
11. Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of {100} and {110} faces of synthetic diamond. *Diamond and Related Materials*, 2003, vol. 12, pp. 1559–1562.

12. Zhang J., Cui X., Wang Y. Liquid phase separation in immiscible Cu–Fe alloys. *International Journal of Cast Metals Research*, 2017, vol. 31 (2), pp. 87–92.

Для цитирования:

Ишутин И.А., Чепуров А.А., Жимулев Е.И. Особенности внутренней структуры металл-алмазных композитов, полученных при высоком давлении // Сборник научных трудов НГТУ. – 2020. – № 3 (98). – С. 17–29. – DOI: 10.17212/2307-6879-2020-3-17-29.

For citation:

Ishutin I.A., Chepurov A.A., Zhimulev E.I. Osobennosti vnutrennei struktury metallalmaznykh kompozitov, poluchennykh pri vysokom davlenii [Features of the internal structure of high-pressure metal-diamond composites]. *Sbornik nauchnykh trudov Novosibirskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = *Transaction of scientific papers of the Novosibirsk state technical university*, 2020, no. 3 (98), pp. 17–29. DOI: 10.17212/2307-6879-2020-3-17-29.