

Qingzhu Ge^{1,*}, Meng Yan², Yang Jiang¹, Yonghong Wang¹, Junwu Liu¹

¹Department of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei, P.R. China

²State Key Laboratory of Solidification Processing,
Center of Advanced Lubrication and Seal Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi, P.R. China

*804806306@qq.com

Характеризація хромового покриття, отриманого методом розплавленої солі, на частинках алмазу мікронного масштабу

Досліджено вплив технологічних параметрів на структуру та морфологію хромового покриття, отриманого методом розплавленої солі на частинках алмазу мікронного масштабу, яке використовували для модифікації топографії їхньої поверхні. Характеристики покриття досліджували за допомогою сканувальної електронної мікроскопії, енергетичної дисперсної спектроскопії, рентгенівської дифракції, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії та атомно-силового мікроскопа. Показано, що розплавлена сіль забезпечує високу швидкість осадження хрому на поверхні алмазу. Комплексне покриття утворюється, коли вміст хрому досягає 6 % (за масою) і час перебування в сольовій ванні перевищує 40 хв. Підвищення температури до 950 °C у разі застосування методу розплавленої солі знижує ймовірність появи тріщин на поверхні покриттів. За температури нагрівання 1050 °C можна виявити в покритті графіт. Додавання до сольової суміші 6–10 % (за масою) хрому та нагрівання до 950 °C дозволяє досягти інтегрованого покриття з міцним з'єднанням з поверхнею частинок алмазу. Товщина отриманого покриття становить від 312 до 826 нм.

Ключові слова: метод розплавлених солей, частинки алмазу, хромове покриття, міжповерхневе зчеплення, товщина покриття.

ВСТУП

Збільшення рівня потужності високоінтегрованих пристроїв привело до підвищення вимог щодо покращення характеристик терморегулюючих матеріалів [1–4]. Композити з металевою матрицею, армованою алмазами, завдяки високій теплопровідності, низькому коефіцієнту розширення, високому модулю пружності та відмінній зносостійкості стали предметом досліджень як високопродуктивні конструктивні матеріали нового покоління для електроніки [5–9]. Однак слабке міжповерхневе зчеплення та високий термічний опір завжди були найбільш негативними факторами для металевих матричних композитів, армованих алмазами, через погане змочування металом алмазу. Можливим вирішенням проблеми є металізація поверхні алмазних частинок [10–16], яка може покращити змочування алмазу і металевою матриці, що значно підвищує теплопровідність композитів.

Існує кілька методів металізації поверхні алмазу, включаючи вакуумне напилювання [17], метод дифузії [18] і метод розплавленої солі [19, 20]. Метод розплавленої солі використовували для формування якісного комбінованого покриття на поверхні алмазу, оскільки можна контролювати морфологію та товщину покриття шляхом регулювання параметрів процесу. Крім того, порівняно з іншими методами, використання методу розплавленої солі не потребує складного обладнання. Даний метод зручний в експлуатації – під час експерименту немає хімічних відходів, хлорид і алмаз у продукті можна розділити, а хлорид можна переробити та повторно використати, тому метод є екологічно чистим і недорогим способом металізації алмазу [21–23]. Карбідоутворюючі елементи, такі як Мо [29, 30], W [31], Ti [32, 33], Zr [34] і Cr [24], можна застосовувати для металізації поверхні алмазу для покращення змочування між металом і алмазом. Повідомляли, що застосування Cr як матеріалу покриття може ефективно покращити теплопровідність композитів [24–28]. Теплопровідність 810 Вт/(м·К) було досягнуто в композитах з мідною матрицею, армованою покритими хромом алмазними частинками [37]. Карбідоутворюючі елементи, такі як Мо [29, 30], W [31], Ti [32, 33], Zr [34] і Cr [24], сприяють покращенню змочування та міжповерхневому зчепленню між частинками алмазу та мідною матрицею.

Карбідоутворюючі елементи реагують з вуглецем, утворюючи карбідне покриття на поверхні алмазу, і це покриття відіграє важливу роль у теплопровідності армованих алмазами металевих матричних композитів. Фактори, що впливають на теплопровідність композитів, включають міжповерхнєве зчеплення, товщину покриття, фазовий склад покриття [35–38] тощо. Теоретичну теплопровідність λ матеріалу можна виразити наступним чином [39]:

$$\lambda = \lambda_{\text{алмаз-карбід}} + K/d + \lambda_{\text{карбід-метал}}, \quad (1)$$

де $\lambda_{\text{алмаз-карбід}}$ і $\lambda_{\text{карбід-метал}}$ є міжфазною теплопровідністю алмаз-карбід і карбід-метал, d і K є товщиною та теплопровідністю перехідної зони. З рівняння видно, що чим менша товщина перехідної зони, тим вища теплопровідність композитів [26, 40–42]. Однак в експерименті, коли товщина шару Cr_7C_3 була менше 0,5 мкм, теплопровідність композитів покритий хромом алмаз-мідна матриця значно впала. Це може бути результатом слабкого міжфазного зчеплення між хромом і алмазом [16], і тому необхідне подальше вивчення морфології, суцільності, мікроструктури та товщини карбідного покриття на частинках алмазу.

У цьому дослідженні покриті хромом частинки алмазу розміром 74–80 мкм були отримані методом розплавленої солі. Еволюцію структури, топографії та товщини хромового покриття інтенсивно вивчали за допомогою регулювання параметрів процесу, таких як концентрація хрому і температура процесу. Крім того, було досліджено механізм утворення покриття з карбідів хрому.

ЕСПЕРИМЕНТ

Матеріали та обробка поверхні

В якості вихідних матеріалів використовували частинки синтетичного алмазу типу MBD8 (розмір частинок – 180–200 меш (75–80 мкм)), виробництва “Henan Huanghe Whirlwind Co.”, Китай, і порошок хрому (чистоти 99,99 % (за масою)) із середнім розміром частинок 3 мкм. Суміш хлоридних солей (мольне співвідношення $\text{NaCl}:\text{KCl} = 1:1$), виробник “Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.”, Китай, використовували як проточне реакційне середовище. Частинки алмазу було попередньо оброблено з метою підвищення активності

алмазної поверхні. Розчин HCl (30 мл/л) готували з використанням 37 %-ної HCl (чистої для аналізу) і монодистильованої води. Частинок алмазу занурювали в розчин HCl, кип'ятили і перемішували за температури 100 °C протягом 30 хв, потім промивали ацетоном (чистоти 96,4 %, "Sinopharm Chemical Reagent Co.", Ltd., Китай) для видалення домішок і тричі промивали монодистильованою водою. Після того частинки алмазу сушили у вакуумній сушильній печі ("Nanjing Huaao drying equipment Co., Ltd.", Китай) за температури 120 °C протягом 60 хв.

Покриття розплавленими солями

Частинок алмазу та порошок хрому змішували (масове співвідношення C_d:Cr коливається від 96:4 до 90:10), потім поміщали в тигель з оксиду алюмінію, покритий сумішшю хлоридних солей, тигель поміщали в трубчасту піч і обробляли нагріванням за заданої температури (від 900 до 1050 °C) протягом попередньо визначеного часу нагрівання (від 20 до 60 хв) у потоці азоту N₂ (швидкість потоку становила 2000 см³·хв⁻¹), а потім охолоджували до кімнатної температури. Оброблений порошок кип'ятили і тричі промивали в монодистильованій воді, після чого частинки алмазу з покриттям сушили в цифровій доменній печі ("Nanjing Huaao drying equipment Co., Ltd.", Китай) за температури 120 °C протягом 90 хв. Частиною зразків подрібнювали для дослідження покриття.

Характеристика

Методом рентгенівської дифракції (XRD, "SmartLab3", Японія) досліджено фазову структуру алмазних частинок, покритих хромом. Рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS, "Thermo", США) було використано для подальшої характеристики станів хімічного зв'язку Cr і C. Топографію та товщину покриття було охарактеризовано за допомогою автоемісійного скануючого електронного мікроскопа ("Zeiss Sigma-300", Німеччина, тип детектора – внутрішньолінзовий, робоча відстань – 8,5 мм, робоча напруга – 15 кВ). Методом енергодисперсної спектроскопії (EDS, Оксфорд, Велика Британія) охарактеризовано елементний склад покритих хромом алмазних частинок. Морфологію покриття характеризували за допомогою атомно-силового мікроскопа (AFM, "Bruker", Німеччина).

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Фазовий склад покритих хромом алмазних частинок

На рис. 1 показано вільну енергію Гіббса (ΔG) реакції утворення Cr₃C₂ і Cr₇C₃ за різної температури, а відповідні термодинамічні дані отримано з попередніх досліджень [43]. Cr₃C₂ і Cr₇C₃ можуть утворюватися в результаті реакції хрому з алмазом за температур 25–1227 °C. Для підвищення швидкості реакції, температуру нагрівання встановили на рівні 900–1050 °C.

На рис. 2, а показано рентгенограми 8 % (за масою) Cr/алмаз після термічної обробки за температури від 900 до 1050 °C. Можна побачити, що покриття складається з Cr₃C₂ і Cr₇C₃, а пікова інтенсивність дифракції карбідів хрому дуже слабка порівняно з алмазом. З підвищенням температури інтенсивність дифракційного піку Cr₃C₂ і Cr₇C₃ залишається відносно стабільною без явних змін, що вказує на те, що коли час нагрівання становив 60 хв, хром і алмаз повністю прореагували, а хром був весь витрачений. Пік графіту можна спостерігати в покритому хромом алмазі за температури 1050 °C, яка є занадто висока і спричиняє графітизацію алмазу. На рис. 2, б показано рентгенограми покритих хромом алмазних частинок з різним вмістом хрому. Інтенсивність дифракційного піку карбідів хрому поступово зростає зі збіль-

шенням вмісту хрому, що вказує на те, що кількість карбідів хрому збільшується разом зі збільшенням вмісту хрому.

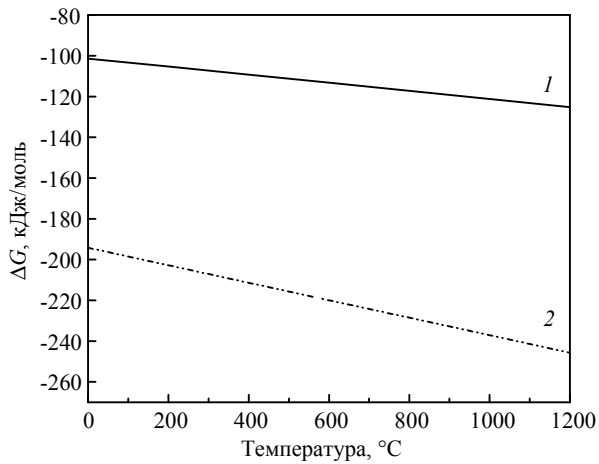


Рис. 1. Значення вільної енергії Гіббса ΔG для реакцій утворення Cr_3C_2 (1) і Cr_7C_3 (2) за різних температур.

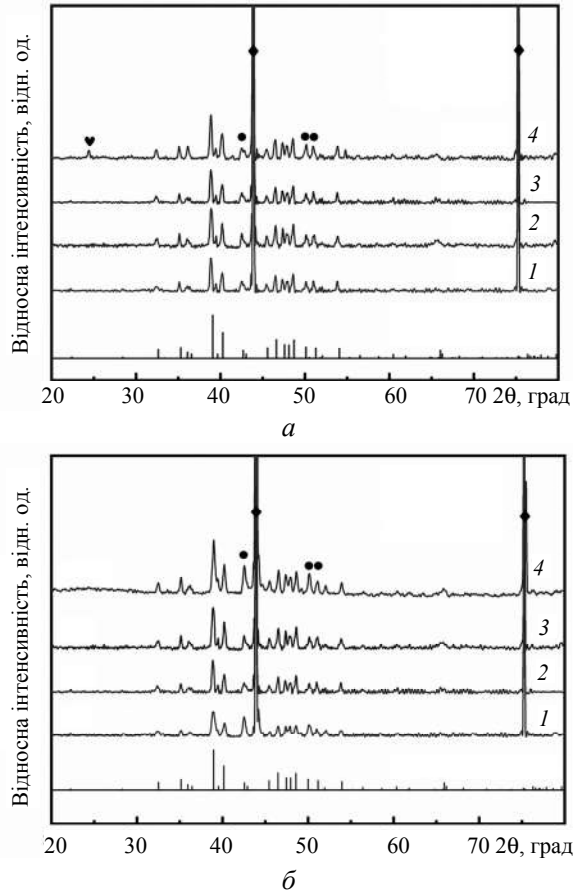


Рис. 2. Рентгенограми покритих хромом частинок алмазу: *a* – тривалість сольової ванни 60 хв за різної температури (900 (1), 950 (2), 1000 (3), 1050 (4) °C із вмістом хрому 8 % (за масою); *б* – сольова ванна з різним вмістом хрому (4 (1), 6 (2), 8 (3), 10 (4) % (за масою) за температури 950 °C; алмаз (♦), Cr_7C_3 (●), графіт (♥).

Фазовий склад покриття алмазних частинок, нанесених за температури 950 °С впродовж 60 хв, аналізували методом XPS. На рис. 3 показано підгонку спектрів до смуги Cr $2p_{3/2}$. Піки за 574,3 і 577,02 eВ відносяться до зв'язків Cr–C і Cr–O відповідно, співвідношення зв'язків Cr–C і Cr–O становить 96,7 і 3,3 % (за масою) відповідно. Хоча під час нагрівання як захисний газ використовували азот, утворилася невелика кількість Cr₂O₃. Фазу Cr₂O₃ можна виявити поверхнево-чутливими методами, такими як XPS, але неможливо виявити методом XRD [25]. Зв'язок Cr–C є карбідом хрому і за допомогою XRD можна визначити, що це є суміш Cr₃C₂ і Cr₇C₃ [44].

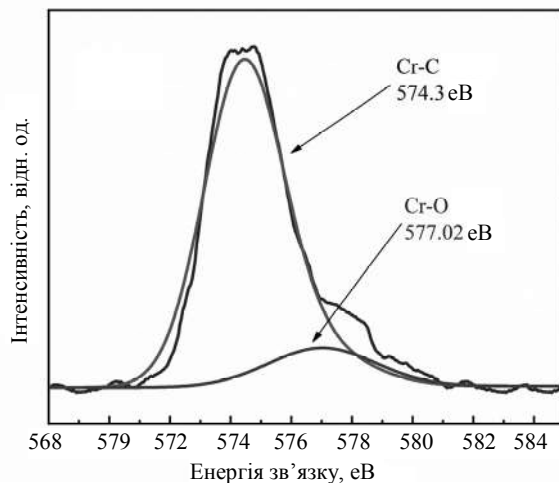


Рис. 3. Результат підгонки XPS-спектрів покриття Cr $2p_{3/2}$.

Морфологія покриття з карбідів хрому на поверхні алмазних частинок

На рис. 4 показано SEM-зображення частинок алмазу, покритих карбідами хрому за різної температури, видно, що покриття є суцільним і однорідним за температур 900–1050 °С. За температури 900 °С на поверхні покриття з'являються такі дефекти, як тріщини та незначні пори. У разі підвищення температури дрібні пори і тріщини зникають, коефіцієнт теплового розширення алмазу становить $5,67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а коефіцієнт теплового розширення покриття з карбідів хрому – $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Через велику різницю в коефіцієнтах теплового розширення покриття і алмазу залишкова напружка на межі розділу є великою, що призводить до розтріскування покриття. За великого збільшення можна побачити, що покриття складається з безлічі дрібних частинок, за підвищеної температури вуглець реагує з хромом, утворюючи карбіди хрому (Cr₇C₃, Cr₃C₂), що осідають у вигляді крапок на поверхні алмазу, кількість яких зростає, утворюючи щільне покриття. Потім атом вуглецю з алмазу проходить через покриття і вступає в реакцію з хромом, у такій спосіб товщина покриття постійно збільшується. Покриття та алмаз хімічно з'єднані великою силою зв'язку. З попереднього аналізу видно, що покриття та алмаз поєднані міцним хімічним зв'язком.

На рис. 5 показано вплив температури реакції на шорсткість поверхонь алмазу, покритих хромом. Можна спостерігати, що поверхня покриття гладка за температури 900 °С. Середня шорсткість поверхні покриття збільшується з підвищенням температури. Це пояснюється тим, що на покриття впливає швидкість дифузії атомів. Вуглець дифундує назовні покриття та реагує з хро-

мом. З підвищенням температури збільшення швидкості дифузії приводить до збільшення швидкості реакції. Осадження карбідів хрому на поверхні алмазу відбувається швидше, в результаті чого поверхня покриття стає шорсткою.

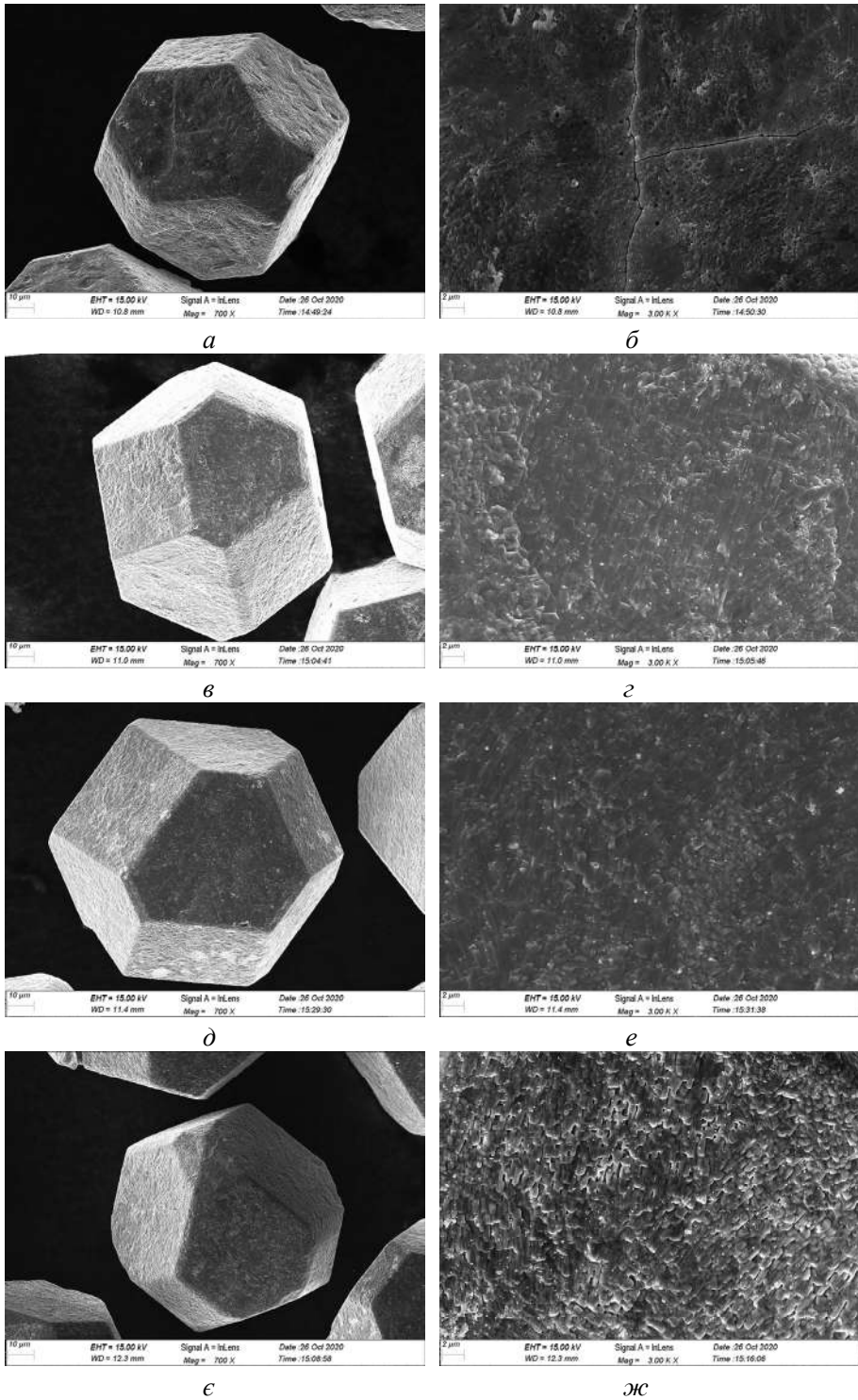


Рис. 4. СЕМ-зображення частинок алмазу, покритих карбідами хрому протягом 60 хв за різної температури: 900 (*a*, *б*), 950 (*б*, *з*), 1000 (*д*, *е*), 1050 (*е*, *ж*) °C.

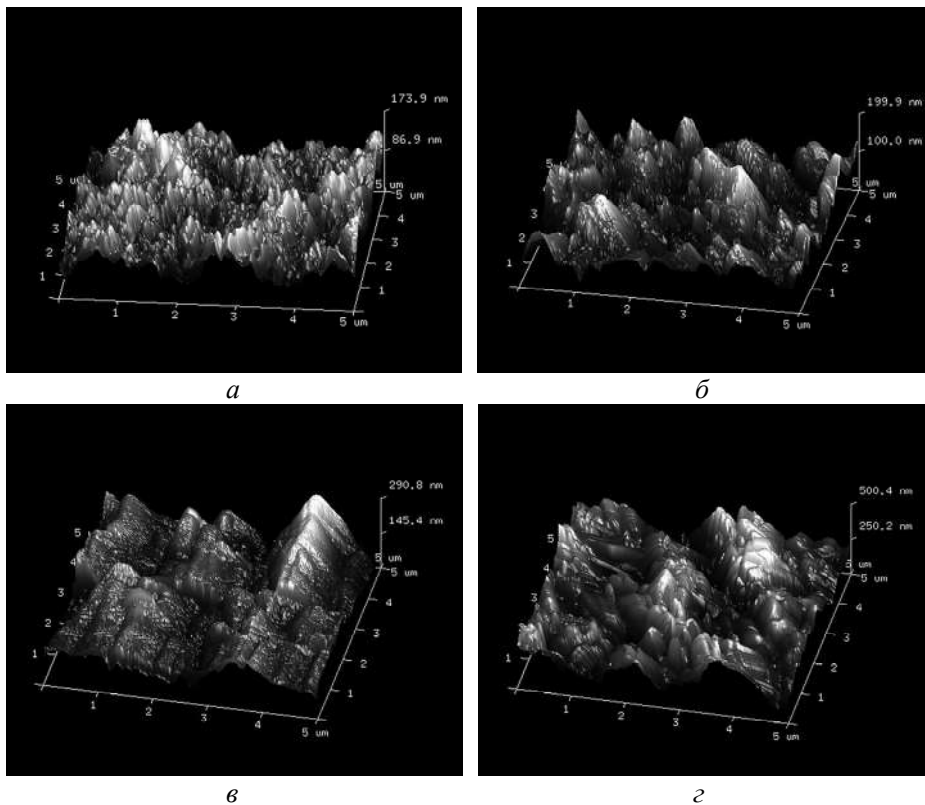


Рис. 5. АСМ-зображення поверхонь алмазу, покритих хромом протягом 60 хв за різної температури: 900 (а), 950 (б), 1000 (в), 1050 (г) °С.

На рис. 6 показано EDS-карти елементів 4 % (за масою) Cr/алмаз після термічної обробки за температури 950 °С протягом 60 хв. Коли вміст хрому становить 4 % (за масою), на поверхні алмазу є багато місць, де відсутнє покриття, це пов'язано з тим, що вміст хрому низький, і утвореного карбиду хрому недостатньо, щоб повністю покрити частинки алмазу. На рис. 7 показано SEM-зображення алмазних частинок, покритих хромом різної концентрації. Коли вміст хрому становить 6, 8 і 10 % (за масою), покриття є суцільним і добре розподіленим, тріщин не спостерігали. Вміст хрому безпосередньо впливає на цілісність і однорідність покриття. Коли збільшується вміст хрому, збільшується і його концентрація в розплавленій солі за високої температури, водночас збільшується кількість хрому, необхідного для протікання реакції, відповідно кількість утворених карбідів також збільшується і покриття стають цілісними.



Рис. 6. EDS-карти елементів 4 % (за масою) Cr/алмаз після термічної обробки за температури 950 °С протягом 60 хв.

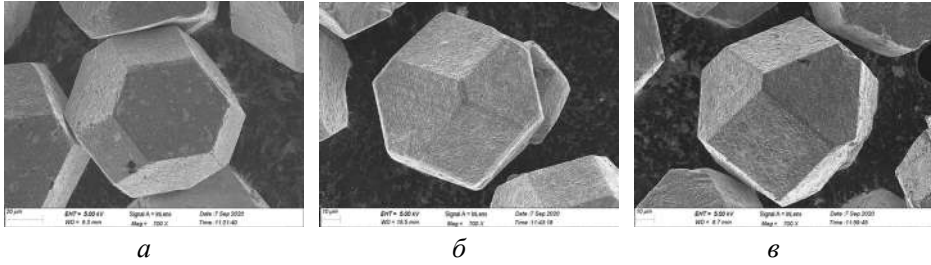


Рис. 7. SEM-зображення частинок алмазу, покритих хромом за різної його концентрації: 6 (а), 8 (б), 10 (в) % (за масою).

На рис. 8, а видно, що покриття є нецілісним, коли час нагрівання становить 20 хв, залишається багато ділянок без покриття. Це пов'язано з коротким часом реакції, багато хрому ще не прореагувало. Покриття стає цілісним і однорідним, коли час нагрівання становить 40 і 60 хв (див. рис. 8, б, 4, в).

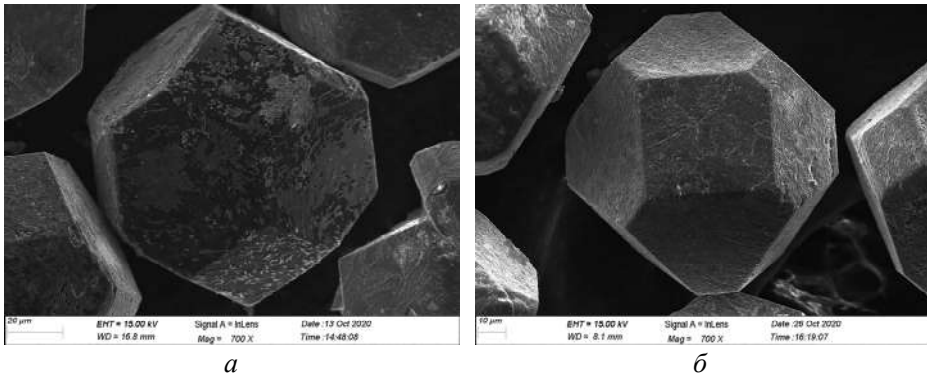


Рис. 8. SEM-зображення частинок алмазу, покритих за температури 950 °C і часу нанесення покриття 20 (а), 40 (б) хв.

Товщина хромованого покриття

Якщо припустити, що кожна частинка алмазу є правильною, то її можна розглядати як кубоктаедр, поверхня якого складається з шестикутників і чотирикутників з однаковою довжиною сторін (рис. 9, а, б). Припустимо (рис. 9, в), що довжина кожної поверхні алмазу, що не прореагувала в результаті реакції, дорівнює a_2 , довжина кожної поверхні алмазу, що також не прореагувала при цьому, – a_1 , а довжина поверхні алмазу після хромовання – a_3 , то $\sqrt{2}(a_3 - a_2)$ – товщина h шару покриття. Відношення маси алмазу до маси хрому перед реакцією позначимо A , а значення половини розміру частинок алмазу – R , де $R = \frac{\sqrt{10}}{2} a_2$. Товщина покриття виражається як

$$h = \sqrt{2}(a_3 - a_1) = \frac{2\sqrt{5}}{5} \left(3 \sqrt{\frac{0,128 + \frac{A}{3,5}}{\frac{A}{3,5} - 0,044}} - 1 \right) \cdot \sqrt[3]{1 - \frac{1}{6,5A}} R. \quad (2)$$

Якщо відсоток хрому дорівнює 6, 8 і 10 % (за масою), розрахована товщина покриття дорівнює 455, 592 і 783 нм. Ця модель розрахунку товщини покриття може мати такі похибки:

- хромове покриття на частинках алмазу містить переважно Cr_3C_2 і Cr_7C_3 , однак фаза покриття розраховується за Cr_3C_2 ;
- не всі частинки алмазу є правильними, що призводить до певної похибки в розрахованій товщині покриття;
- хром вважається таким, що повністю прореагував під час розрахунку об'єму частинки алмазу, але хром має тенденцію до випаровування і неповністю реагувати під час експерименту.

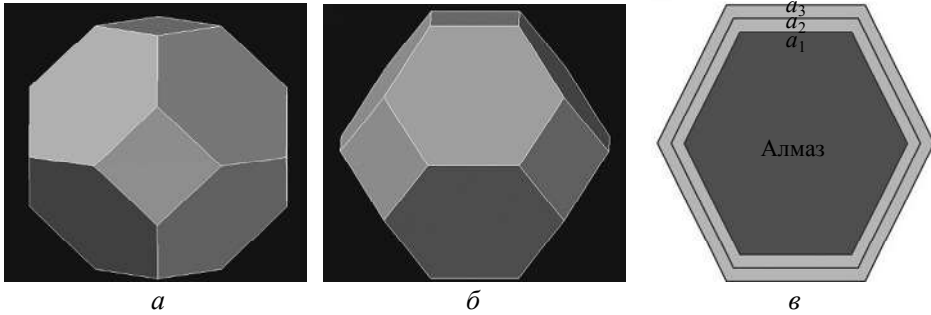


Рис. 9. Моделі частинки алмазу без покриття (*a*, *б*) і з хромованим покриттям (*в*).

Наведені вище похибки можуть спричинити відхилення розрахованої товщини покриття від фактичної.

На рис. 10 наведено EDS-аналіз лінійного сканування межі розділу алмазних частинки, покритих хромом. Вуглець і хром присутні на відстані 0–1 мкм від позиції сканування. Маса хрому більша, ніж маса вуглецю, і вміст хрому зменшується, а вміст вуглецю збільшується. На відстані 1–2 мкм від позиції сканування також присутні елементи вуглецю та хрому. Вміст вуглецю швидко зростає, а вміст хрому поступово зменшується. Вміст вуглецю набагато більший, ніж хрому, що вказує на те, що ця ділянка є алмазною поверхнею.

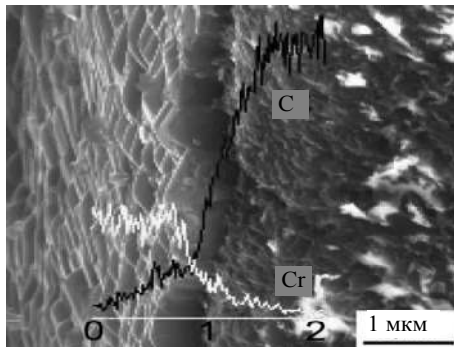


Рис. 10. Аналіз лінійним EDS-скануванням межі розділу частинки алмазу, покритих хромом.

SEM-зображення товщини покриття алмазних частинки, нанесених за різних температур протягом 60 хв, наведено на рис. 11, де показано середнє значення товщини покриття після трьох вимірювань. Під час вимірювання товщини покриття можуть бути невеликі похибки, оскільки існує певний кут між напрямком вимірювання та ділянкою покриття. На рис. 12 представлено експериментально отриману товщину та розраховану модель товщини покриття за різних температур. У разі однакового вмісту хрому із підвищенням температури товщина покриття дещо зростає в більшості випадків. Темпера-

тура забезпечує рушійну силу реакції. За температури 900 °С більша частина хрому прореагувала з вуглецем, коли температура підвищується, невелика залишкова кількість хрому реагує з вуглецем, утворюючи карбіди хрому. Тому з підвищенням температури товщина покриття дещо збільшується, що узгоджується з результатами XRD. Коли температура підвищується до 1000 °С, виміряна товщина покриття більша за розраховану, оскільки фактична площа поверхні окремих частинок алмазу менша, ніж площа абсолютно всіх звичайних частинок алмазу, із підвищенням температури буде більше карбіду хрому, що осідає на поверхні частинок алмазу. Це призводить до того, що виміряна товщина покриття перевищує розраховану товщину покриття.

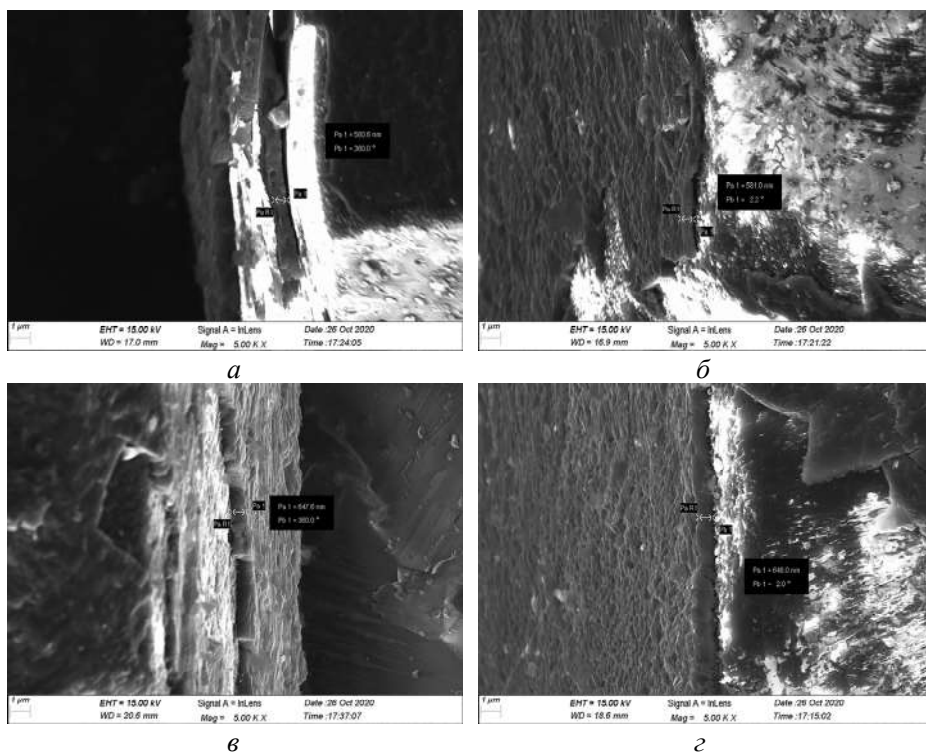


Рис. 11. SEM-зображення товщини покриття частинок алмазу, нанесених протягом 60 хв за температури 900 (а), 950 (б), 1000 (в), 1050 (з) °С.

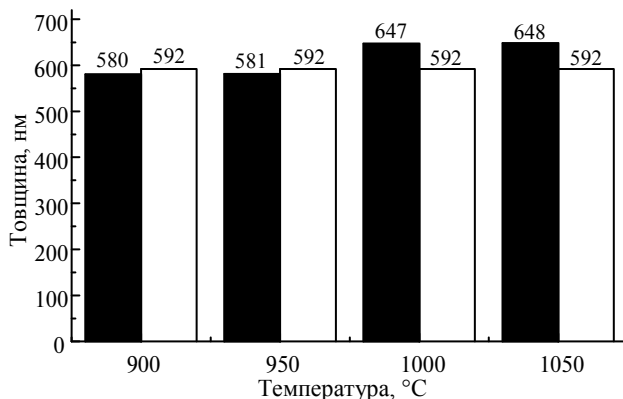


Рис. 12. Експериментальні (■) та розрахункові (□) значення товщини покриття частинок алмазу.

На рис. 13 узагальнено експериментально отримані дані про товщину покриття на поверхні алмазу та дані за розрахунковою моделлю. Можна побачити, що зі збільшенням концентрації хрому збільшується товщина покриття. Зміна вмісту хрому є найбільш прямим способом контролю товщини покриття. Від збільшення вмісту хрому залежить збільшення кількості карбідів хрому, а чим більше карбідів хрому осідає на поверхні алмазу, тим більша товщина покриття. За рівного вмісту хрому товщина покриття збільшується зі збільшенням часу нагрівання. Швидкість осадження шару хрому на поверхні алмазу є високою до 60 хв, а товщина покриття близька до теоретичного розрахункового значення через 60 хв.

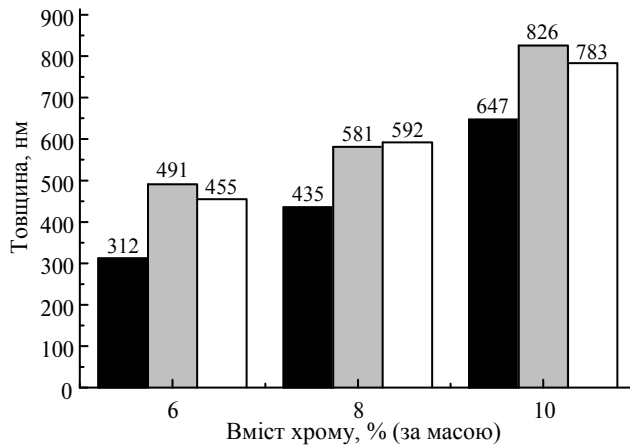


Рис. 13. Експериментальні (■, ▒) та розрахункові (□) значення товщини межі розділу частинок алмазу з нанесеним покриттям: нагрівання протягом 40 (■) і 60 (▒) хв.

ВИСНОВКИ

У разі застосування методу розплавленої солі швидкість осадження хрому на поверхні алмазу є високою.

Хромове покриття на частинках алмазу в основному містить Cr_3C_2 і Cr_7C_3 .

З підвищенням температури розплавленої солі ймовірність появи тріщин на покритті зменшується, а саме покриття стає шорстким.

Цілісне покриття формується у разі досягнення вмісту хрому 6 % (за масою) та тривалості нагрівання в сольовій ванні понад 40 хв.

Зі збільшенням часу нагрівання та вмісту хрому товщина покриття значно збільшується, а з підвищенням температури нагрівання товщина покриття збільшується незначно. Товщина покриття зразків складає від 312 до 826 нм.

Qingzhu Ge¹, Meng Yan², Yang Jiang¹, Yonghong Wang¹,
Junwu Liu¹

¹Department of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei, P.R. China

²State Key Laboratory of Solidification Processing,
Center of Advanced Lubrication and Seal Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an, Shaanxi, P.R. China
Characterization of Cr coating obtained on micrometer-scale
diamond particles prepared by molten salt method

The surface metallization can improve the wettability of the diamond particles and the metal matrix, which leads to large enhancement of the thermal conductivity of the composites. In this paper, chromium coatings obtained by molten salts method onto micrometer-scale diamond particles were used to modify the diamond's surface topography. The influence of process parameters on the structure and morphology of the coating was investigated. The characteristics of coating were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Disperse Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Atomic Force Microscope (AFM). Part of the samples were ground and the thickness of the coating was measured by scanning electron microscope. The results show that, high deposition rate of chromium on diamond surface is obtained by molten salt. Integrated coating is formed when the content of Cr reaches 6 wt % and the time of salt bath is beyond 40 min. Increasing the temperature of the molten salt method, up to 950°C, the probability of cracks on the coatings surface is reduced. Graphite can be detected when the heating temperature reaches 1050 °C. When 6–10 wt % Cr is added to salt mixture and heated to 950°C, integrated coating with excellent interface bonding can be achieved, and thickness of the coating film ranges from 312 to 826 nm.

Keywords: molten salts method, diamond particles, Cr coatings, interface bonding, coating thickness.

1. Tan Z., Chen Z., Fan G., Ji G., Zhang J., Xu R., Shan A., Li Z., Zhang D. Effect of particle size on the thermal and mechanical properties of aluminum composites reinforced with SiC and diamond. *Mater. Des.* 2016. Vol. 22. P. 845–851.
2. Xie Z., Guo H., Zhang X., Huang S. Enhancing thermal conductivity of Diamond/Cu composites by regulating distribution of bimodal diamond particles. *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 100. P. 107564–107572.
3. Yao K., Dai B., Zhu J. Diamond micropowder synthesis via graphite etching in a microwave hydrogen plasma. *Powder Technol.* 2017. Vol. 67. P. 124–130.
4. Chen C., Li X., Wen Y. Noncovalent engineering of carbon nanotube surface by imidazolium ionic liquids: A promising strategy for enhancing thermal conductivity of epoxy composites. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 125. P. 105517–105517.
5. Li N., Wang L., Dai J. Interfacial products and thermal conductivity of diamond/Al composites reinforced with ZrC-coated diamond particles. *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 100. P. 107565–107574.
6. Chu K., Wu Q., Jia C., Liang X., Nie J., Tian W., Gai G., Guo H. Fabrication and effective thermal conductivity of multi-walled carbon nanotubes reinforced Cu matrix composites for heat sink applications. *Compos. Sci. Technol.* 2009. Vol. 70. P. 298–304.
7. Chu K., Liu Z., Jia C. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles. *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 490. P. 453–458.
8. Wei Q., Yu Z.M., Ashfold M.N.R., Ye J., Ma L. Synthesis of micro- or nano-crystalline diamond films on WC–Co substrates with various pretreatments by hot filament chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 4357–4364.
9. Dai S., Li J., Lu N. Research progress of diamond/copper composites with high thermal conductivity. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 108. P. 107993–108008.
10. Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M. High thermal conductivity composites consisting of diamond filler with tungsten coating and copper (silver) matrix. *J. Mater. Sci.* 2011. Vol. 46. P. 1424–1438.
11. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material. *Microelectron. Reliab.* 2004. Vol. 44. P. 303–308.
12. 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. *Scr. Mater.* 2007. Vol. 58. P. 263–266.
13. Flaquer J., Ríos A., Martín-Meizoso A. Effect of diamond shapes and associated thermal boundary resistance on thermal conductivity of diamond-based composites. *Comput. Mater. Sci.* 2007. Vol. 41. P. 156–163.
14. Zhu C., Zhao H., Fa W., Zheng Z. Processing of diamond particle reinforced silicon (Ti) matrix composites by in-situ reactive sintering and their thermal properties. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 140. P. 7467–7472.
15. Yuan M., Tan Z., Fan G., Xiong D.-B., Guo Q., Guo C., Li Z., Zhang D. Theoretical modeling for interface design and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites. *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 81. P. 38–44.

16. Ren S., Shen X., Guo C., Liu N., Zang J., He X., Qu X. Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond–Cu composites prepared by powder metallurgy. *Compos. Sci. Technol.* 2011. Vol. 71. P. 1550–1555.
17. Pan Y., He X., Ren S., Wu M., Qu X. Optimized thermal conductivity of diamond/Cu composite prepared with tungsten-copper-coated diamond particles by vacuum sintering technique. *Vacuum*. 2018. Vol. 153. P. 74–81.
18. Zhang C., Wang R., Cai Z., Peng C., Feng Y., Zhang L. Effects of dual-layer coatings on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by vacuum hot pressing. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 277. P. 299–307.
19. Peining Z., Yongzhi W., Reddy M.V., Nair A.S., Shengjie P., Sharma N., Peterson V.K., Chowdari B.V.R., Ramakrishna S. TiO₂ nanoparticles synthesized by the molten salt method as a dual functional material for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.* 2012. Vol. 2. P. 5123–5126.
20. Reddy M.V., Beichen Z., Nicholette L.J., Kaimeng Z., Chowdari B.V.R. Molten salt synthesis and its electrochemical characterization of Co₃O₄ for lithium batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. Vol. 14. P. A79–A82.
21. Cherian C.T., Sundaramurthy J., Reddy M.V., Kumar P.S., Mani K., Pliszka D., Sow C.H., Ramakrishna S., Chowdari B.V.R. Morphologically robust NiFe₂O₄ nanofibers as high capacity Li-ion battery anode material. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5. P. 9957–9963.
22. Wei C., Cheng J., Li J., Chen W., Chen P., Luo L., Liu J. Tungsten-coated diamond powders prepared by microwave-heating salt-bath plating. *Powder Technol.* 2018. Vol. 338. P. 274–279.
23. Pimenov S.M., Shafeev G.A., Konov V.I. Electroless metallization of diamond films. *Diam. Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 1042–1047.
24. Zhu Y., Wang L., Yao W., Cao L. The interface diffusion and reaction between Cr layer and diamond particle during metallization. *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 171. P. 143–150.
25. Zhao C., Wang J. Enhanced mechanical properties in diamond/Cu composites with chromium carbide coating for structural applications. *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 588. P. 221–227.
26. Ciupiński Ł., Kruszewski M.J., Grzonka J. Design of interfacial Cr₃C₂ carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications. *Mater. Des.* 2017. Vol. 120. P. 170–185.
27. Weber L., Tavangar R. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu–X (X = Cr, B) diamond composites. *Scripta Mater.* 2007. Vol. 57. P. 988–991.
28. Kang Q., He X., Ren S., Zhang L., Wu M., Guo C., Cui W., Qu X. Preparation of copper-diamond composites with chromium carbide coatings on diamond particles for heat sink applications. *Appl. Therm. Eng.* 2013. Vol. 60. P. 423–429.
29. Shen X.Y., He X.B., Ren S.B., Zhang H.M., Qu X.H. Effect of molybdenum as interfacial element on the thermal conductivity of diamond/Cu composites. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 529. P. 134–139.
30. Ma S., Zhao N., Shi C., Liu E., He C., He F., Ma L. Mo₂C coating on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites. *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 402. P. 372–383.
31. Jia J., Bai S., Xiong D., Wang J., Chang J. Effect of tungsten based coating characteristics on microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by pressureless infiltration. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 10810–10818.
32. Xue C., Yu J.K. Enhanced thermal conductivity in diamond/aluminum composites: Comparison between the methods of adding Ti into Al matrix and coating Ti onto diamond surface. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 217. P. 46–50.
33. Dong Y.H., Zhang R.Q., He X.B., Qu X.H. Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration. *Mater. Sci. Eng. B.* 2012. Vol. 177. P. 1524–1530.
34. Qu X., Zhang L., Wu M., Ren S. Review of metal matrix composites with high thermal conductivity for thermal management applications. *Prog. Nat. Sci.: Mater.* 2011. Vol. 21. P. 189–197.
35. Schubert Th., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications. *Mater. Sci. Eng. A.* 2006. Vol. 475. P. 39–44.

36. Li J., Wang X., Qiao Y., Zhang Y., He. Z., Zhang H. High thermal conductivity through interfacial layer optimization in diamond particles dispersed Zr-alloyed Cu matrix composites. *Scripta Mater.* 2015. Vol. 109. P. 72–75.
37. Wang L., Li J., Che Z., Wang X., Zhang H., Wang J., Kim M.J. Combining Cr pre-coating and Cr alloying to improve the thermal conductivity of diamond particles reinforced Cu matrix composites. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 749. P. 1098–1105.
38. Wang L., Li J., Catalano M., Bai G., Li N., Dai J., Wang X., Zhang H., Wang J., Kim M.J. Enhanced thermal conductivity in Cu/diamond composites by tailoring the thickness of interfacial TiC layer. *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 2018. Vol. 113. P. 76–82.
39. Tan Z., Li Z., Xiong D.B., Fan G., Ji G., Zhang D. A predictive model for interfacial thermal conductance in surface metallized diamond aluminum matrix composites. *Mater. Des.* 2014. Vol. 55. P. 257–262.
40. Li J., Zhang H., Zhang Y., Che Z., Wang X. Microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites with Ti-coated diamond particles produced by gas pressure infiltration. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 647. P. 941–946.
41. Che Q.L., Chen X.K., Ji Y.Q., Li Y.W., Wang L.X. The influence of minor titanium addition on thermal properties of diamond/copper composites via in situ reactive sintering. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. Vol. 30. P. 104–111.
42. Liu X., Sun F., Wang L., Wu Z., Wang X., Wang J., Kim M.J., Zhang H. The role of Cr interlayer in determining interfacial thermal conductance between Cu and diamond. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 515. P. 146046–166052.
43. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed. New York: Crc Pr I Llc, 2006. 47 p.
44. Zhao Y., Wei L., Yi P., Peng L. Influence of Cr–C film composition on electrical and corrosion properties of 316L stainless steel as bipolar plates for PEMFCs. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016. Vol. 41. P. 1142–1150.

Надійшла до редакції 22.12.21

Після доопрацювання 26.04.22

Прийнята до опублікування 28.04.22