

- center in diamond single crystals grown in magnesium-based systems]. *Porodorazrushaushchii I metalloobrabatyvaushchii instrument – tekhnika I tekhnologiya ego izgotovleniia I primeneniia – Rock-cutting and metal-working tools - equipment and technology for their manufacture and use*, 15, 268–271 [in Russian].
9. Ivakhnenko, S., Lysakovskiy, V., Savitskiy, O., Burchenia, A. (2019). Determining high quasi-hydrostatic pressure up to 7 GPa at temperature to 1400 °C using resistive sensors. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 99, 3/5, 13–21.
  10. Burchenia, A. V., Ivakhnenko, S. O., Lysakovskiy, V. V. (2021). Vykorystannia dyferentsiinoho metodu vyznachennia kvazihidrostatychnykh tyskiv v komirkakh shestypuansonnnykh presiv [Using of the differential method for determining quasi-hydrostatic pressures in six-punch presses cells]. *Nadtverdi materialy – Superhard materials*, 2, 15–24 [in Ukrainian].
  11. Chepurov, A. I., Yelisseyev, A. P., Zhimulev, E. I., et al. (2008). High-Pressure, High-Temperature Processing of Low-Nitrogen Boron-Doped Diamond. *Inorganic Materials*, 4, 4, 377–381.
  12. Novikov N. V. (Eds.) (1987). *Physical properties of diamond: a reference*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
  13. Kluiev, Yu. A., Nepsha, V. I., Bezrukov, G. N. (1972). Infrakrasnye spektry sinteticheskikhalmazov [Infrared spectra of synthetic diamonds]. *Almazy – Diamonds*, 5, 5–10 [in Russian].
  14. Nachalnaya, T. A., Podzerei, G. A., Prikhna, A. I., et. al. (1981). Spektroskopicheskie issledovaniia polikristallov, spechennykh iz almaznykh mikroporoshkov [Spectroscopic studies of polycrystals sintered from diamond micropowders]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, 3, 23–27 [in Russian].
  15. Sobolev, E. V., Litvin, Yu. A., Samsonenko, N. D., et. al. (1971). O sostoianii primesnogo azota v iskusstvennom almaze [On the state of impurity nitrogen in artificial diamond]. *FTT – PhSS*, 10, 7, 2266–2268 [in Russian].
  16. Chrenko, R. M., Strong, H. M., Tuft, R. E. (1971). Dispersed paramagnetic nitrogen content in large laboratory diamond. *Phil. Mag.*, 23, 182, 313–318.

УДК 004.942:621.921.34:62-987

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-147-152

**В. В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **С. О. Гордєєв**, м.н.с.; **С. О. Івахненко**, чл.-кор. НАН України; **О. О. Заневський**, канд. хім. наук; **О. В. Савіцький**, м.н.с.

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074. м. Київ, e-mail: sioz@ismv13.kiev.ua

### НТНР-КРИСТАЛІЗАЦІЯ АЛМАЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТАЛІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ ВУГЛЕЦЮ, ОДЕРЖАНИХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

У роботі досліджена можливість компактування заготовок вихідних зразків сплавів-розчинників при використанні принципів порошкової металургії для отримання циліндричних заготовок діаметром більше 30 і заввишки понад 16 мм. Застосування попереднього формування заготовок із суміші порошків Fe і Co, які в початковому стані мають певні співвідношення компонентів і значення розмірів зерен, і подальше термобаричне спікання при 4–4,5 ГПа і температурі, що складає 0,8 від температури плавлення сплаву при атмосферному тиску, дозволили отримати вихідні заготовки з пористістю менше 2 %.

*Випробування сплавів-розчинників, отриманих методом порошкової металургії, показало їх високу ефективність для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типу Ib і масою до 2 карат, а також перспективність використання для промислового виробництва алмазів.*

**Ключові слова:** сплави-розчинники, порошкова металургія, монокристали алмазу, високі тиску.

Металічні сплави-розчинники визначають якість та дефектно-домішковий склад при вирощуванні монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності; розчин-розплавна кристалізація з використанням металів-розчинників при високих тисках і температурах (НТНР-кристалізація) базується на первинних засадах, обґрунтованих О. І. Лейпунським [1], і на сьогодні є основним методом вирощування алмазів як шляхом спонтанного зародкоутворення, так і при стимуляції процесу росту від затравок.

Для практичного використання сплавів-розчинників важливою задачею є створення рівномірного розподілу компонентів, який визначає рівень структурної досконалості кристалів. Класичні методи одержання розчинників на основі сплавів заліза з використанням вакуумного лиття при виготовленні злитків великих розмірів призводять до неоднорідності складу в ростовому об'ємі за рахунок процесів ліквідації при їх кристалізації, а також виникнення раковин безпосередньо всередині злитку, які в більшості випадків містять велику кількість шлакових включень. Через хімічну ліквідацію злитків сплаву-розчинника виникає проблема забезпечення необхідних умов для одержання монокристалів алмазу з необхідними властивостями, оскільки зразки сплавів-розчинників, що застосовуються, можуть суттєво відрізнятися один від одного в межах одного злитку та, як наслідок, можуть мати відмінний один від одного фазовий склад ростових систем. Використання ж сплавів з прихованими раковинами може призводити до утворення спонтанних зародків на поверхні тугоплавких шлакових включень та подальшим порушенням ростових умов для кристала, що вирощується. Можливим способом вирішення проблем ліквідації є зменшення розмірів одержуваних злитків, однак такий підхід обмежуватиме розмір монокристалів, що отримуються; крім того, він не вирішує проблеми утворення раковин всередині злитку.

Використання принципів та засад порошкової металургії дозволяють уникнути вищеперелічених проблем, оскільки можливо одержувати зразки сплавів-розчинників шляхом використання порошків з заздалегідь визначеним елементним складом і мінімальними відхиленнями від нього при вирощуванні за рахунок ліквідації компонентів.

Проблеми ліквідації по об'єму і утворення раковин в злитках можливо вирішити використанням попередньої термобаричної обробки з формуванням заготовок порошків визначеного хімічного складу з конфігурацією форми для безпосереднього використання у ростовому процесі. З метою одержання зразків сплаву-розчинника з високою густиною було розроблено методику, яка подібна до відомого варіанту гарячого ізостатичного пресування (ГП) [2]. Послідовність операцій одержання зразків сплавів-розчинників з порошків була наступна:

1. Процес виготовлення шихти для формування сплаву-розчинника, що включав в себе змішування порошків заліза та кобальту з чистотою 99,99%, розміром 0,03–0,05 мм у співвідношенні 60:40, до яких з метою забезпечення процесу очищення від оксидних плівок, що могли утворитись на поверхні в процесі зберігання, було додано 1% дрібнодисперсного графіту (фракції -0,08 мкм) чистотою 99,998 %. Тривалість змішування з використанням обладнання типу «п'яна діжка» складала 4 години (частота обертання 60 об/хв).

2. Компактування заготовок окремих зразків сплаву-розчинника у вигляді циліндрів висотою 15–16 мм та діаметром 37 мм в прес-формах при кімнатній температурі.

3. Компактування зразків до високої щільності шляхом стиснення в апараті високого тиску при квазіідростатичних умовах; параметри обробки: тиск 4–4,5 ГПа та температура  $T =$

$0,8 T_{пл}$ , де  $T_{пл}$  – температура плавлення відповідного сплаву при нормальних умовах. Нагрівання забезпечувалось резистивним графітовим елементом контейнера після квазігідростатичного навантаження сформованого сплаву-розчинника. Завдяки дії високих тисків та температур забезпечується досягнення високого ступеню щільності заготовки.

Проведення операцій 1–3, що перелічені вище, дозволило забезпечити спікання порошкової заготовки в умовах високих квазігідростатичних тисків, усадку заготовки на 29,8 % та одержання зразків сплаву-розчинника з густиною  $8,056 \text{ г/см}^3$ . Пористість була визначена в результаті порівняння отриманої величини з розрахунковою пористістю  $8,22 \text{ г/см}^3$  і дорівнювала 1,995 %.

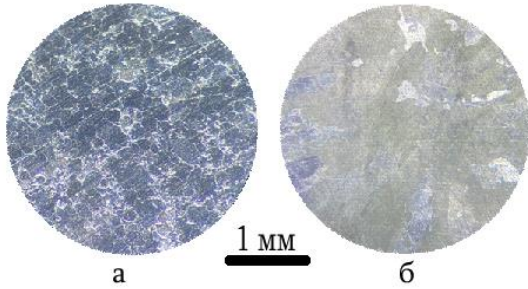


Рис. 1. Мікроструктури сплавів системи Fe–Co: а – сплав-розчинник, одержаний спіканням під дією високих тисків окремо частки заліза і кобальта; б – сплав-розчинник, одержаний способом лиття а-твердого розчину Fe–Co

що, імовірно, пов'язано з протіканням процесів кристалізації сплаву і зміненням вмісту компонентів при його виготовленні (рис. 1, б), що і є основною причиною ліквідації. Для сплаву-розчинника, одержаного шляхом спікання під дією високобаричної обробки порошкової

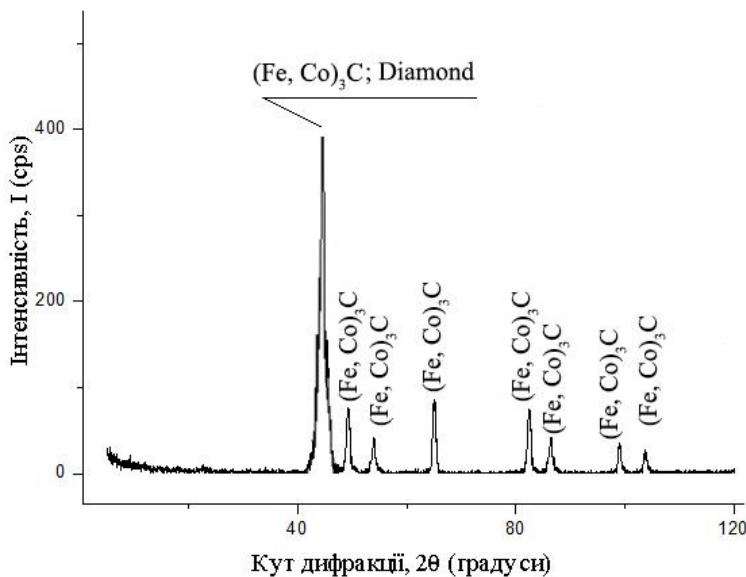


Рис. 2. Рентгенофазова дифрактограма спеченого порошкового сплаву-розчинника на базі Fe–Co після циклу вирощування

підвійного карбиду  $(\text{Fe,Co})_3\text{C}$ , яка у розплавленому стані забезпечувала масоперенесення вуглецю від джерела до зростаючого кристалу; також присутній пік від фази алмазу, що

Дослідження мікроструктури одержаного сплаву-розчинника згідно рекомендацій для металографічного аналізу структурних характеристик таких сплавів [3] показало утворення сформованої рівномірної структури із відсутністю округлих границь зерен, рис. 1 а, що свідчить про взаємну дифузію компонентів та, імовірно, є результатом утворення твердого розчину кобальту в залізі.

Аналіз мікроструктур показує, що литий сплав-розчинник має явно більш виражену нерівномірність зернової структури, що, імовірно, пов'язано з протіканням процесів кристалізації сплаву і зміненням вмісту компонентів при його виготовленні (рис. 1, б), що і є основною причиною ліквідації. Для сплаву-розчинника, одержаного шляхом спікання під дією високобаричної обробки порошкової шихти, спостерігається значно більша однорідність розподілу зерен. Структура кожного з них відтворює однаковість структури вихідного злитка.

Визначення складу спеченого сплаву-розчинника після процесу вирощування з використанням рентгенофазового аналізу показало наявність в ростовій системі фаз подвійних карбідів  $(\text{FeCo})_3\text{C}$ , рис. 2, що у рідкому стані служили провідниками дифузії вуглецю від джерела через ростовий об'єм до затравочного кристалу.

Як видно із рис. 2, переважаючою фазою є фаза

співпадає з одним із піків фази подвійного карбиду  $(\text{Fe,Co})_3\text{C}$ ; це призводить до суттєвого збільшення загальної величини спостережуваного дифракційного максимуму.

Випробування сплавів-розчинників, одержаних методами порошкової металургії для проведення процесу вирощування, було проведено при кристалізації монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнту при тиску 6,2 ГПа та температурі 1460 °С. Одержано монокристали алмазу жовтого забарвлення, рис. 3; вони були класифіковані за допомогою дослідження спектрів поглинання інфрачервоного випромінювання, рис. 4, як тип Ib.

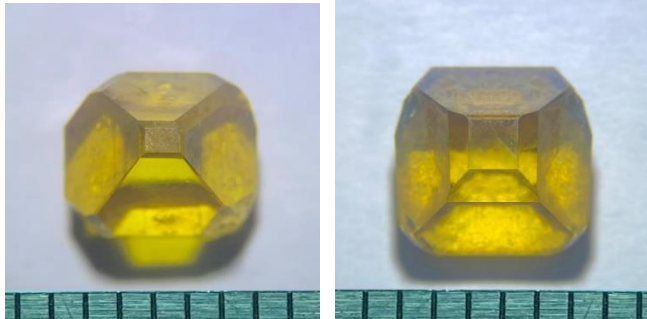


Рис. 3. Монокристали алмазу, одержані із використанням спеченого порошкового сплаву-розчинника системи Fe–Co із масами: а – 1,6 ст; б – 1,8 ст

Наявність піка в околі  $1130\text{ см}^{-1}$  потребує віднести обидва кристали до типу Ib та вказує на наявність домішкових атомів азоту у кількості більш ніж  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ .

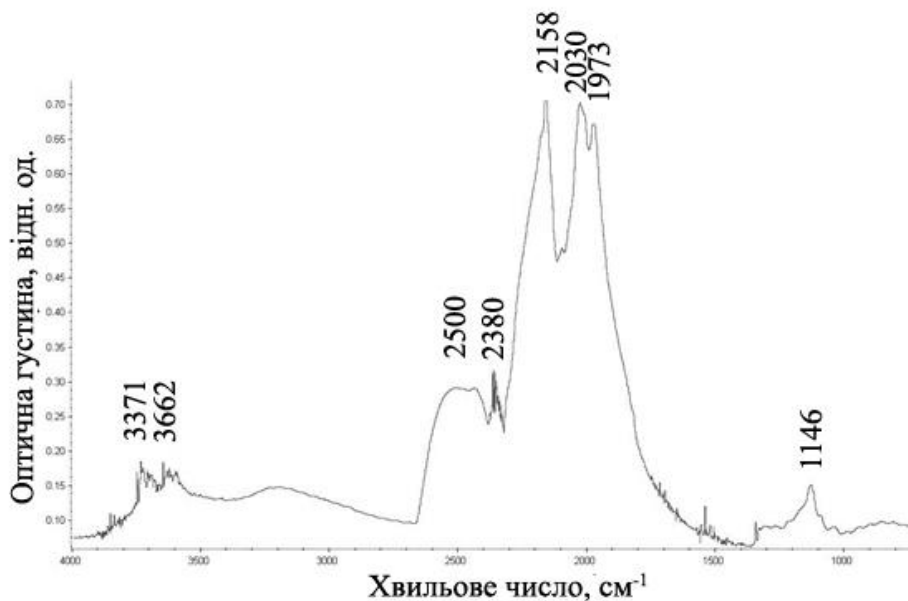


Рис.4. Спектри поглинання ІЧ випромінювання кристалом, одержаним із використанням порошкового сплаву-розчинника системи Fe–Co

## Висновки

Використання принципів та засад порошкової металургії дають можливість одержувати зразки сплавів-розчинників з визначеними елементним складом і мінімальними відхиленнями від нього зразків, передбачених для проведення процесу розчин-розплавної кристалізації. Такі сплави-розчинники дозволяють вирішити проблему ліквідації компонентів по складу, а також уникнути виникнення прихованих раковин усадки, які призводять до спонтанної нуклеації і подальшого порушення умов вирощування кристалів.

Застосовані принципи порошкової металургії для формування зразків сплавів-розчинників, що при вирощуванні служать ростовим середовищем кристалізації алмазу на затравках, дозволяють вирішити проблеми ліквідації по складу компонентів та по об'єму шляхом:

- попередньої підготовки складових розчинника, порошків сплавів заліза та кобальту, для забезпечення процесу очищення їх поверхні від оксидних плівок та подальшого приготування шихти з використанням спеціального обладнання;

- вихідного компактування приготовлених порошкових сумішей з використанням прес-форм при кімнатній температурі;

- подальшої термобаричної обробки для компактування зразків до високої щільності шляхом стиснення при квазігідростатичних умовах ( $p = 4 - 4,5$  ГПа,  $T = 0,8 T_{пл}$  при нормальних умовах).

Підготовлені вказаним способом зразки сплаву-розчинника дозволяють досягти пористості зразків, передбачених для подальшого використання, до рівня не більше 2 %. Випробування розробленого методу дозволило здійснювати вирощування структурно досконалих монокристалів алмаза типу Ib жовтого забарвлення і вмістом домішкового азоту більше  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Розроблені методи підготовки металічних розчинників вуглецю, одержаних методом порошкової металургії, відкривають перспективу широкого їх використання у промисловому виробництві.

### **Подяка**

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за фінансову підтримку роботи (проект № 2020.02/0160) та допомогу відносно матеріального забезпечення по виготовленню сплавів і проведенню експериментальних досліджень кристалізації алмаза при високих тисках і температурах.

**V. V. Lysakovskiy, S.O. Gordeev, S. O. Ivakhnenko, O.O. Zanevskiy, O.V. Savitskiy**

*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine*

### **DIAMOND HTHP-CRYSTALLIZATION USING METALLIC CARBON SOLVENTS OBTAINED BY POWDER METALLURGY**

*The paper explores the possibility of compacting the blanks of the initial of solvent alloys samples using the principles of powder metallurgy to obtain cylindrical blanks with diameter of more than 30 and height of more than 16 mm. The use of pre-molding of blanks from a mixture of Fe and Co powders, which in the initial state have certain ratios of the components and the values of grain size, and the subsequent thermobaric sintering at 4–4,5 GPa and a temperature of 0.8 from the melting point of the alloy at atmospheric pressure allowed getting source blanks with porosity less than 2 %.*

*Tests of solvent alloys obtained by powder metallurgy showed their high efficiency for growing structurally perfect diamond single-crystals of type Ib and weighing up to 2 carats, as well as the prospect of use for industrial diamond production.*

**Key words:** *solvent alloys, powder metallurgy, diamond single crystals, high pressure.*

**В. В. Лысаковский, С. А. Гордеев, С. А. Ивахненко, А. А. Заневский, А. В. Савицкий**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины*

### **НТНР-КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

*В работе исследована возможность компактирования заготовок исходных образцов сплавов-растворителей при использовании принципов порошковой металлургии для получения цилиндрических заготовок диаметром более 30 и высотой более 16 мм. Применение предварительного формования заготовок из смеси порошков Fe и Co, которые в исходном состоянии имеют определенные*

соотношения компонентов и значения размеров зерен и последующее термобарическое спекание при 4 – 4,5 ГПа и температуре, составляющей 0,8 от температуры плавления сплава при атмосферном давлении, позволили получить исходные заготовки с пористостью меньше 2 %.

Испытания сплавов-растворителей, полученных методом порошковой металлургии, показало их высокую эффективность для выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза типа Ib и массой до 2 карат, а также перспективность использования для промышленного производства алмазов.

**Ключевые слова:** сплавы-растворители, порошковая металлургия, монокристаллы алмаза, высокие давления.

### Література

1. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Вып. 8. – С. 1519–1534.
2. Степанчук А.М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів. К.: ЗАО «ВІПОЛ», 2012. – 321 с.
3. Физическое металловедение: В 3-х т., 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Кана Р.У., Хаазена П. // Т. 2: Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1987. – 624 с.

Надійшла 28.06.21

### Reference

1. Leypunsii, O.I. (1939). Ob iskustvennikhalmazakh [About synthetic diamonds]. *Uspekhi khimii – Successes of chemistry*, 8, 1519–1534 [in Russian].
2. Stepanchuk, A.M. (2012). *Teoriia i tekhnolohiia presuvannia poroshkovykh materialiv [Theory and technology of pressing powder materials]*. Kyiv.: ЗАО «VIPOЛ» [in Ukrainian].
3. Kan R.U., Haazen P. (Ed.). (1987). *Fazovie prevracheniiia v metallakh i splavakh i splavi s osobimi fizicheskimi svoistvami. Fizicheskoe metallovedenie. V. II. (Vols. 1–3; Vol. 2)*. Moscow: Metallurgiiia [in Russian].

УДК 548.736

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-152-159

**А.В. Бурченя**, канд. техн. наук; **В.В. Лисаковський**, д-р техн. наук; **С.О. Івахненко**, член-корр. НАН України; **Т.В. Коваленко**, канд. техн. наук; **С.О. Гордєєв**, м.н.с.

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: burcheniaav@gmail.com*

## ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕМПЕРАТУРИ СЕРЕДОВИЩА НАВКОЛО ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСОВИХ УСТАНОВОК СТИСКАННЯ РОСТОВИХ КОМІРОК ВЕЛИКОГО ОБ'ЄМУ ДЛЯ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ

В роботі проведено дослідження впливу змінення температури повітря навколо шестипуансонних пресів на ростові умови для вироцування структурно досконалих алмазів на затравці методом температурного градієнта. Використано комп'ютерне моделювання з застосуванням розрахункового методу скінченних елементів. Розглянуто формування розподілу температури та її градієнтів в залежності від параметрів нагрівання електрорезистивних систем, що забезпечують створення і підтримання ростових умов при тисках 6–6,5 ГПа та температурах 1300–1600 °С, та їх залежність від коливань температури повітря, що оточує великогабаритні