## ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

На правах рукопису

## ПАНАСЮК ТЕТЯНА СЕРГІЇВНА

УДК 620.22:004.94:62-984

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ВПЛИВУ КОНФІГУРАЦІЇ І СКЛАДУ ЕЛЕМЕНТІВ КОМІРКИ ШЕСТИПУАНСОННОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ НА ЇЇ ТЕПЛОВИЙ СТАН

Спеціальність: 05.02.01. – Матеріалознавство

### Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело \_\_\_\_\_\_\_ Т. С. Панасюк

Науковий кервівник: Лєщук Олександр Олександрович, д. т. н., с. н. с.

#### АНОТАЦІЯ

Панасюк Т. С. Закономірності впливу конфігурації і складу елементів комірки шестипуансонного апарата високого тиску для вирощування монокристалів алмазу на її тепловий стан. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство (132 – матеріалознавство). Підготовка праці відбулась в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України, Київ. Подається на захист в в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України, Київ, 2018.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої науково-технічної задачі встановлення шляхом комп'ютерного моделювання закономірностей формування теплового стану комірки шестипуансонного апарата високого тиску (АВТ), призначеної для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта, в залежності від конфігурації, складу її елементів, впливу температури Актуальність навколишнього середовища. цього напрямку досліджень обумовлена прогресом в конструюванні шестипуансонних АВТ китайського виробництва (China cubic press – ССР) зі збільшеним ростовим об'ємом (до 20 см<sup>3</sup>). За продуктивністю при виробництві алмазних порошків спонтанного синтезу такі апарати є поза конкуренцією. Для їх застосування при виробництві монокристалів алмазу потрібно розробити ростову комірку, яка б дозволила вирощувати алмази методом температурного градієнта протягом 100 і більше годин.

Розглянуто науково-технічні передумови, що стали основою різних методів отримання кристалів алмазу при високих тисках та температурах. Наведено основні типи ABT, що використовують при синтезі алмазу, їх основні недоліки та переваги. Розглянуто сучасний стан методів експериментального визначення

температури і тиску в ростовій комірці АВТ. Проаналізовано існуючі роботи по визначенню розподілу температури з використанням чисельних методів.

Обгрунтовано вибір коефіцієнтів електро- і теплопровідності матеріалів конструкційних елементів АВТ: графіту, сталі, твердого сплаву, пірофіліту, доломіту, хлориду цезію, оксиду цирконію, алмазу.

Обгрунтовано використання моделі узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій для визначення ефективних значень коефіцієнтів електро- і теплопровідності композитних матеріалів окремих елементів ростової комірки.

Розрахунок розподілу температури в ростовій комірці АВТ виконано за допомогою скінченноелементного розв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності у тривимірній постановці. Постановка задачі електро- і теплопровідності для конкретної конструкції шестипуансонного АВТ ССР-типу включала в себе скінченноелементну дискретизацію <sup>1</sup>/<sub>4</sub> частини апарата, розділеного двома вертикальними площинами симетрії; формулювання умов струмопідводу до АВТ; формулювання умов теплообміну апарату з навколишнім середовищем і з системою водяного охолодження; завдання температурних залежностей коефіцієнтів електро- і теплопровідності матеріалів. Наведено рівняння зв'язаної задачі електро- і теплопровідності та граничні умови до неї.

Тривимірну задачу електро- і теплопровідності розв'язували за допомогою пакету програм ANSYS. Схему апарата розглядали в навантаженому здеформованому стані, коли під впливом стискаючого зусилля преса пуансони зблизились, матеріал контейнера витік з ростової комірки, утворивши замикаючі ущільнення.

Дискретна модель ABT включала ~30000 елементів, 60 % яких припадають на область ростової комірки, де спостерігаються максимальні градієнти електричного потенціалу і температури. Перевірено збіжність скінченноелементного розв'язку зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в залежності від ступеня дискретизації розрахункової схеми ABT.

Достовірність розробленої методики розрахунку температурних полів в шестипуансонному АВТ ССР-типу опосередковано підтверджено на прикладі моделювання його теплового стану при спонтанному синтезі алмазу. Встановлено, що температура в реакційному об'ємі розподілена практично однорідно, що відповідає оптимальним умовам даного способу отримання синтетичного алмазу. Схема спорядження ростової комірки, для якої проводили пройшла експериментальні випробування, в результаті розрахунки, яких отримано кристали алмазу розмірами до 0,5-0,6 мм, що були рівномірно розподілені в реакційному об'ємі.

Сформульовано умови оптимального розподілу температури в ростовій комірці при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнта. Проведено комп'ютерне моделювання теплового стану і проаналізовано ефективність застосування різних схем спорядження ростової комірки шестипуансонного АВТ в залежності від конфігурації і складу її елементів та збільшення температури навколишнього середовища. Встановлено, ЩО внутрішнього діаметра графітового струмопідводу від 18 до 22 мм і зовнішнього діаметра від 22 до 30 мм дозволяє знизити температуру в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу від 1280 до 1170 °С за рахунок перерозподілу зон максимального тепловиділення в нагрівачах і зниження максимальної температури в них на 147 °С. При цьому осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зменшується від 60 до 39 °C, осьовий градієнт температури – від 7,5 до 4,9 град/мм. Потужність нагрівання АВТ монотонно спадає зі збільшенням зовнішнього діаметру графітового струмовідводу (при сталому значенні його внутрішнього діаметру).

Встановлено, що зміна висоти теплоізоляційних елементів від 3 до 6 мм дозволяє знизити температуру в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу на 99 °C за рахунок її віддалення від зони максимального тепловиділення в нагрівачах. При цьому осьовий перепад температури в ростовому об'ємі знижується від 82 до 77 °C, осьовий градієнт температури – від 10,3 до

9,6 град/мм, падіння потужності нагріву АВТ досягає 2 %. Температура в характеристичних точках нижньої частини ростової комірки підвищується некритично на 14–57 °C.

Досліджено вплив конфігурації нагрівального ланцюга ростової комірки на її тепловий стан. Введення в схему спорядження ростової комірки зовнішнього графітового струмопідводу та графітових елекроконтактних дисків дозволяє додатково знизити температуру в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1000 °C.

Встановлено, що збільшення концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі від 50 до 93 % за масою призводить до суттєвого збільшення перепаду температури в ростовому об'ємі від 57 до 126 °C і збільшення градієнта температури від 7 до 16 град/мм за рахунок переміщення зони максимального тепловиділення від циліндричного до торцевого нагрівача. При цьому відбувається зменшення потужності нагріву АВТ на 3 %. Для створення в ростовому об'ємі оптимального вихідного значення осьового градієнта температури ~10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 % за масою.

Показано, що для забезпечення необхідного рівня температури в доломітовій теплоізоляційній втулці < 1200 °С мінімальна товщина внутрішньої теплоізоляційної втулки на основі хлориду цезію і графіту повинна становити 2,5 мм. Зміна товщини внутрішньої теплоізоляційної втулки від 1,5 до 3,5 мм дозволяє збільшувати осьовий перепад температури в ростовому об'ємі від 74 до 85 °C і знижувати температуру в характеристичних точках ростової комірки на 12–60 °C.

Встановлено вплив температури навколишнього середовища на тепловий стан ростової комірки АВТ. Зміна температури навколишнього середовища від 5 до 35 °C підвищує температуру в ростовій комірці на величину до 70 °C і знижує осьовий перепад температури в ростовому об'ємі на 6 °C. Для нівелювання впливу температури навколишнього середовища на тепловий стан

ростового об'єму необхідно проводити термостатування пресової установки.

Проведено розрахунки температурних полів в ростовій комірці при вирощуванні кристалів алмазу кубічного габітусу. Встановлено, що в процесі росту 21-го кристала алмазу з кінцевою масою ~ 2 карат кожний середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі значно зменшується від вихідного у 10 до 3 град/мм. При вирощуванні 5-ти кристалів з кінцевою масою ~5 карат кожний температура в характеристичних точках ростової комірки зменшується на 2–26 °C, осьовий градієнт температури зменшується від 10 до 7 град/мм за рахунок високої теплопровідності алмазу.

На основі отриманих розрахункових даних спроектовано ростову комірку ABT ССР-типу проведено <u>ïï</u> дослідно-виробниче шестипуансонного та випробування відносно вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. В результаті при температурі 1400–1470 °С та тиску ~ 5,5 ГПа отримані 66 кристалів алмазу типу Ів масою до 2 карат. Тривалість циклів вирощування становила 48-96 год. В якості сплаву-розчинника використовували сплав Fe-Ni, виготовлений вакуумно-індукційною плавкою.

Аналогічна комірка пройшла випробування при вирощуванні алмазів на п'яти затравочних кристалах. В результаті при циклі вирощування 168 год отримали п'ять кристалів розмірами 7–9 мм, масою 2,84–4,79 карата, загальною масою 18,5 карата.

### Наукова новизна отриманих результатів

1. Розроблено методику тривимірного чисельного моделювання процесу резистивного нагрівання шестипуансонного АВТ, що враховує температурну залежність коефіцієнтів електро- і теплопровідності матеріалів (в т. ч. композитних) ростових комірок і АВТ в цілому та зв'язаність визначальних рівнянь задачі електро- і теплопровідності. Визначено мінімально допустимий ступінь дискретизації розрахункової схеми АВТ (~ 30000 елементів), зменшення якого призводить до суттєвої розбіжності значень розрахункової температури в контрольній точці.

2. Вперше встановлено, що при збільшенні внутрішнього діаметра графітового струмопідводу від 18 до 22 мм і зовнішнього діаметра від 22 до 30 мм, або висоти теплоізоляційних елементів від 3 до 6 мм розрахункові значення температури у верхній частині ростової комірки (де при температурі више 1200 °C можливе небажане спонтание зародкоутворення алмазу) знижуються від 1280 до 1170 °С за рахунок відповідного зниження максимальної температури та перерозподілення зон максимального тепловиділення в нагрівачах. Зміна конфігурації схеми спорядження ростової комірки за рахунок введення в неї елекроконтактних дисків і зовнішнього графітового струмопідводу призводить до додаткового зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1000 °С, що повністю унеможливлює спонтанну кристалізацію алмазу в ростовій комірці.

3. Вперше встановлено, що збільшення концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі від 50 до 93 % за масою призводить до переміщення зони максимального тепловиділення від торцевого до циліндричного нагрівача, що дозволяє суттєво збільшити градієнти температури в ростовому об'ємі від 7 до 16 град/мм і зменшити потужність нагріву АВТ на 3 %. Показано, що для створення в ростовому об'ємі оптимального вихідного значення осьового градієнта температури ~ 10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 % за масою.

4. Встановлено, що для неперевищення рівня температури в доломітовій теплоізоляційній втулці показника у 1200 °C в конфігурацію теплоізоляційної частини ростової комірки необхідно додатково ввести внутрішню теплоізоляційну втулку на основі хлориду цезію і графіту, мінімальна товщина стінки якої має складати 2,5 мм.

5. Показано, що в процесі росту кристалів алмазу розрахункове середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі зменшується від вихідного у 10 до 3 град/мм при вирощуванні 21-го кристала масою ~ 2 карат кожний, а при вирощуванні п'яти кристалів масою ~ 5 карат кожний воно

зменшується від 10 до 7 град/мм. Таке зменшення градієнта температури обумовлене високою теплопровідністю алмазу.

### Практична цінність отриманих результатів

1. Розрахунками впливу температури навколишнього середовища на тепловий стан ростової комірки доведена необхідність термостатування ABT з метою забезпечення однорідних умов вирощування алмазу в технологічному циклі.

2. За результатами розрахунків, отриманих на основі розробленої методики, подано заявку на патент України на корисну модель «Нагрівальний ланцюг для ростової комірки високого тиску» (№ и201806301; заявл. 05.06.2018).

3. Розроблені схеми спорядження ростової комірки пройшли дослідновиробниче випробування в ТОВ «Алькор-Д» (Київ) при вирощуванні монокристалів алмазу в шестипуансонному АВТ ССР-типу. Отримані результати підтвердили розрахункові дані про доцільність використання шестипуансонних АВТ ССР-типу для вирощування монокристалів алмазу масою до 5 карат. Робота визнана перспективною для впровадження в промислову технологію отримання алмазів типу Іb.

Ключові слова: шестипуансонний апарат високого тиску, ростова комірка, ростовий об'єм, метод температурного градієнта, монокристал алмазу, тепловий стан, поле температури, комп'ютерне моделювання.

### **SUMMERY**

Panasiuk T. S. Regularities in the effect of the configuration and composition of the elements of the six-punch high-pressure apparatus cell for the growth of diamond single crystals on its thermal state. – Manuscript.

Dissertation for obtaining the scientific degree of the Candidate of Technical Sciences (Doctor of Philosophy) in the speciality 05.02.01 – Material Science (132 –

Material Science). The work is done in V. M. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation is devoted to solving an important scientific and technical problem, which consists in the determination by computer modeling of the regularities of the thermal state formation of a six-punch high-pressure apparatus (HPA) growth cell, intended for diamond single crystal growth using the temperature gradient method depending on cell elements configuration and their composition as well as ambient temperature.

The relevance of this area of research is due to the progress in the design of Chinese-made Chinese six-punch HPA (China cubic press - CCP) with an increased growth volume (up to 20 cm<sup>3</sup>). By productivity in the synthesis of diamond powders of spontaneous synthesis, such devices are out of competition. For their use in the production of diamond single crystals, it was necessary to expand the size of a diamond, and it was permitted to growth diamond using the temperature gradient method with a duration of 100 and more hours.

The scientific and technical preconditions are considered, which create the basis of different methods of obtaining crystals of diamond at high pressures and temperatures. The main types of HPA used in diamond synthesis, their main disadvantages and advantages are given. The present state of the methods of experimental determination of temperature and pressure in the growth cell of HPA is considered. The existing work on determination of temperature distribution with the use of numerical methods is analyzed.

The choice of coefficients of electric and thermal conductivity of materials of structural elements of HPA: graphite, steel, solid alloy, pyrophyllite, dolomite, caesium chloride, zirconium oxide, diamond are substantiated.

The use of the model of the generalized singular approximation of the theory of random functions for the determination of effective values of the coefficients of electrical and thermal conductivity of composite materials of separate elements of a growth cell is substantiated. The calculation of the temperature distribution in the HPA growth cell is accomplished by finite elemental solution of the connected electrical and thermal conductivity problem, in a three-dimensional formulation. The determination of the electrical and thermal conductivity problem for a specific design of a six-punch HPA CCP type included a finite-element sampling of <sup>1</sup>/<sub>4</sub> parts of the apparatus, separated by two vertical symmetry planes; formulation of the conditions of the current propulsion to the HPA; formulation of the conditions of the apparatus heat exchange with the environment and with the system of water cooling; the specifying of temperature dependencies of the coefficients of electrical and thermal conductivity problem and the boundary conditions to it are given.

The three-dimensional problem of electric and thermal conductivity was solved using the ANSYS program package. The scheme of the apparatus was considered in a loaded deformed state, when, under the influence of the compressing force of the press punches merged, the container material leaked from the growth cell, creating locking seals.

The discrete model of HPA included ~30,000 elements, 60 % of which belong to the region of the growth cell, where the maximum gradients of the electric potential and temperature are observed. The convergence of the finite-element solution of the connected electrical and thermal conductivity problem is checked, depending on the degree of discretization of the calculation scheme of the HPA system.

The reliability of the developed method for calculating temperature fields in a sixpunch CCP-type HPA indirectly confirmed by an example of modelling its thermal state with spontaneous diamond synthesis. It is established that the temperature in the reaction volume is distributed practically homogeneously, which corresponds to the optimum conditions of this method for the production of synthetic diamond. The scheme of equipment of the growth cell for which the calculations were carried out were tested experimentally, resulting in diamond crystals of sizes up to 0.5-0.6 mm that were evenly distributed in the reaction volume. The conditions for optimal temperature distribution in a growth cell during the growth of diamond crystals by the method of temperature gradient are formulated. The computer modelling of the thermal state was carried out and the efficiency of the application of various circuits of equipment of a growth cell of a six-punch HPA depending on the configuration and composition of its elements and the temperature of the environment was analyzed. It was established that the increase of the internal diameter of the graphite current feed from 18 to 22 mm and the outer diameter from 22 to 30 mm allows to reduce the temperature in the zone of probable spontaneous nucleation of the diamond from 1280 to 1170 °C due to redistribution of zones of maximum heat dissipation in the heaters and reduction of the maximum temperature in them at 147 °C. In this case, the axial temperature difference in the growth volume decreases from 60 to 39 °C, the axial temperature gradient – from 7.5 to 4.9 degrees/mm. The heating power of HPA monotonically decreases with an increase in the internal and external diameters of the graphite current feed.

It was established that the change in the height of the thermal insulation elements from 3 to 6 mm allows to reduce the temperature in the zone of probable spontaneous diamond nucleation on 99 °C due to distance increase from the zone of maximum heat dissipation in the heaters. At the same time, the axial temperature difference in the growth volume is reduced from 82 to 77 °C, the axial temperature gradient is from 10.3 to 9.6 degrees/mm, and the fall of the heating power of the HPA system reaches 2 %. The temperature at the characteristic points of the lower part of the growth cell rises uncritically at 14–57 °C.

The influence of the configuration of the heating chain of the growth cell on its thermal state is investigated. The introduction into the scheme of the equipment of the growth cell of the external graphite current feed and the graphite electric contact discs can further reduce the temperature in the zone of probable spontaneous nucleation of the diamond to 1000  $^{\circ}$ C.

It has been established that increasing the concentration of zirconia in the end heater from 50 to 93 % by weight leads to a significant increase in the temperature drop in the growth volume from 57 to 126 °C and changes in the temperature gradient from 7 to 16 degree/mm due to the movement of the maximum zone of heat dissipation from cylindrical to end heater. At the same time there is a decrease in the heating power of HPA by 3 %. To create an optimal initial value of the axial temperature gradient of  $\sim$  10 degree/mm in the growth volume, face heaters with a concentration of zirconium dioxide at 80 % by weight should be used.

It has been shown that in order to provide the required temperature level in the dolomite insulation insulator at the level of  $< 1200 \degree$  C, the minimum thickness of the internal insulating sleeve on the basis of caesium and graphite chloride should be 2.5 mm. The change in the thickness of the internal insulating sleeve from 1.5 to 3.5 mm allows to increase the axial temperature difference in the growth volume from 74 to 85 ° C and reduce the temperature at the characteristic points of the growth cell at 12–60 °C.

The influence of ambient temperature on the heat state of the HPA growth cell is established. The change in the ambient temperature from 5 to 35 °C increases the temperature in the growth cell by up to 70 °C and reduces the axial temperature drop in the growth volume by 6 °C. In order to exclude the influence of the ambient temperature on the heat state of the growth volume, it is necessary to make a thermostat of the press plant.

The calculations of temperature fields in the growth cell during the synthesis of diamond crystals of cubic gabitus are carried out. It is established that during the growth of the 21 crystals of diamond with a final mass of ~ 2 carats each, average value of the axial temperature gradient in the growth volume significantly decreases from the initial value of 10 to 3 deg/mm. When production 5 crystals with a final mass of ~ 5 carats each, temperature at the characteristic points of the growth cell decreases by 2–26 °C, the axial temperature gradient decreases from 10 to 7 deg/mm due to the high thermal conductivity of the diamond.

On the basis of the received calculation data, a growth cell of six-punch CCRtype HPA was designed and its research experiment was conducted concerning the growth of diamond single crystals by the temperature gradient method. As a result, 66 crystals of Ib diamond weighing up to 2 carats were obtained at a temperature of 1400–1470 °C and a pressure of ~5.5 GPa. Duration of growing cycles was 48–96 hours. As a solvent-based alloy, a Fe–Ni alloy was used manufactured using a vacuum-induction melting.

A similar cell was tested when growing diamonds on 5 seed crystals. As a result, during the 168 hours growing cycle, were obtained 5 crystals in the size of 7–9 mm, weighing 2.84–4.79 carats, with a total weight of 18.5 carats.

### Scientific novelty of the obtained results

1. The method of three-dimensional numerical simulation of the reciprocating heating process of a six-punch HPA, which takes into account the temperature dependence of the coefficients of electrical and thermal conductivity of materials (including composite) of growth cells and HPA in general, and the connection of the determining equations of the problem of electric and thermal conductivity, is developed. The minimum permissible degree of discretization of the calculation scheme of HPA (~ 30,000 elements) is defined, the reduction of which leads to a significant difference in the values of the calculated temperature at the control point.

2. It was first established that with an increase in the internal diameter of the graphite current feeds from 18 to 22 mm and an external diameter of 22 to 30 mm or the height of the thermal insulation elements from 3 to 6 mm, the calculated temperature values in the upper part of the growth cell (where at a temperature above 1200 °C undesirable spontaneous nucleation of diamonds is possible) are reduced from 1280 to 1170 °C due to the corresponding decrease in the maximum temperature and redistribution of zones of maximum heat dissipation in the heaters. Changing the configuration of the scheme of the outfit of the growth cell due to the introduction of electron-contact discs and external graphite current feeds leads to an additional decrease in the temperature of the probable spontaneous nucleation of the diamond zone to the level of 1000 °C, which completely prevents spontaneous crystallization of the diamond

in the growth cell.

3. It was first established that an increase in the zirconia concentration in the end heater from 50 to 93% by weight leads to the displacement of the zone of maximum heat output from the end to the cylindrical heater, which allows to significantly increase the gradients of temperature in the growth volume from 7 to 16 deg/mm and reduce the heating power of HPA by 3%. It is shown that in order to create an optimal initial value of the axial temperature gradient of ~10 deg/mm in the growth volume, face heaters with a concentration of zirconia at 80% by weight should be used.

4. It was established that in order to not exceed the temperature at 1200 °C in the dolomite insulating sleeve in the configuration of the insulating part of the growth cell, it is necessary to additionally introduce an internal insulating sleeve based on cesium and graphite chloride, with a minimum wall thickness of 2.5 mm.

5. It is shown that in the process of growth of diamond crystals, the calculated mean value of the axial gradient of temperature in the growth volume decreases from the initial value of 10 to 3 deg/mm when growing the 21 crystal weighing ~2 carats each, and when growing 5 crystals by weight ~5 carats each it decreases from 10 to 7 deg/mm. Such a decrease in the temperature gradient is due to the high thermal conductivity of the diamond.

### The practical value of the results.

1. The calculations of the influence of ambient temperature on the heat state of the growth cell have proved the necessity of thermost of HPA in order to ensure homogeneous conditions for the production of diamonds in the technological cycle.

2. Based on the calculations obtained on the basis of the developed methodology, an application for the patent of Ukraine for utility model "Heating circuit for a high pressure growth cell" (№ u201806301, application dated June 5, 2018) was submitted.

3. The developed schemes of equipment of a growth cell have been tested and tested by "Alkor-D" LLC (Kyiv) when growing diamond single crystals in a six-punch CCP type HPA. The obtained results confirmed the calculated data on the expediency of using six-punch CCP-type HPA for the cultivation of single-crystals of diamonds

weighing up to 5 carats. The work is recognized as promising for the introduction of industrial Ib technology in the production of diamonds.

**Key words:** six-punch high pressure apparatus, growth cell, growth volume, temperature gradient method, diamond single crystal, thermal state, temperature field, computer modeling.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Основні наукові результати

1. **Panasyuk T. S**., Lyeshchuk O. O., Lusakovs'kyi V. V., Kalenchuk V. A., Zanevs'kyi O. O. Modeling of temperature fields in the growth volume of the highpressure cell of the six-punch high pressure apparatus in growing of diamond crystals by *T*-gradient method. *J. Superhard Mater*. 2017. Vol. 39, No. 6. P. 390–396. *Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT при вирощуванні монокристалів алмазу в залежності від конфігурації графітового струмопідводу*.

2. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В., Ивахненко С. А., Заневский О. А., Каленчук В. А., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Компьютерное моделирование условий кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления большого объема. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев, 2013. Вып. 16. С. 251–257. Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT при спонтанній кристалізації алмазу.

3. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В., Панасюк Т.С., Каленчук В. А., Гуцу О. С., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления. *Там же*, 2014. Вып. 17. С. 209–212. *Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному АВТ при вирощуванні монокристалів алмазу*.

4. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В., Ивахненко С. А., Каленчук В. А. Моделирование температурных полей в шестипаунсонном аппарате высокого давления при изменении температуры окружающей среды. *Там же*, 2015. Вып. 18. С. 208–211. *Автором встановлено вплив температури навколишнього середовища на формування температурних полів в шестипуансонному АВТ*.

5. Панасюк Т. С., Лєщук О. О., Присяжнюк П. М. Комп'ютерне моделювання температурних полів в шестипуансонному апараті високого тиску при зміні складу композитного нагрівача. Вісн. ЖДТУ. Сер. Техн. науки. 2017.

№ 2. С. 119–123. Автором встановлено вплив концентрації компонентів нагрівача на формування температурних полів в шестипуансонному ABT.

### Апробація матеріалів дисертації

6. Панасюк Т. С., Лысаковский В. В. Расчёт распределения температуры в шестипуансонном АВД кубического типа при синтезе алмаза. Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение: Тез. докл. Седьмой конф. молодых ученых и специалистов, 27–31 мая 2013 г., пос. Морское. Киев, 2013. С. 86–87. Автором розраховано розподіл температури в шестипуансонному АВТ кубічного типу.

7. Лещук А. А., Полотняк С. Б., **Панасюк Т.** С., Ивахненко С. А., Боримский А. И., Лысаковский В. В. Математическое моделирование в технологиях получения сверхтвердых материалов при экстремальных *p*, *T*-параметрах. *Проблемы информатики и моделирования: Тез. Тринадцатой междунар. науч.- техн. конф. (23–29 сент. 2013 г.).* Харьков–Ялта, 2013. С. 44. Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT.

8. Панасюк Т. С. Комп'ютерне моделювання ефективних схем нагрівання ростового об'єму шестипуансонного АВТ кубічного типу. *Надтверді,* композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Восьмої конф. молодих вчених та спеціалістів, 28–30 трав. 2014 р., м. Київ. Київ, 2014. С. 54–55.

9. Панасюк Т. С. Комп'ютерне моделювання температурних полів в камері високого тиску шестипуансонного АВТ при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнту. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Дев'ятої конф. молодих вчених та спеціалістів, 25–27 жовт. 2016 р., м. Київ.* Київ, 2016. С. 52–54.

10. Лєщук О., Полотняк С., Псярнецька Т., Панасюк Т., Нагорний В. Комп'ютерне проектування та оптимізація в технологіях термобаричної обробки матеріалів. *Сучасні проблеми механіки та математики: Зб. наук. пр. у 3-х т. /* За

заг. ред. А. М. Самойленка та Р. М. Кушніра [Електронний ресурс]. Львів, 2018. Т. 2. С. 185. Режим доступу до ресурсу: <u>www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018</u>. *Автором запропоновано ефективні схеми нагрівання ростового об'єму шестипуансонного ABT*.

11. Лещук А. А., Лысаковский В. В., Серга М. А., Гордеев С. А., Псярнецкая Т. А., Нагорный В. В., **Панасюк Т. С.**, Каленчук В. А., Бурченя А. В., Гуцу О. С. Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева в АВД типа «тороид». *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев, 2014. Вып. 17. С. 284–291. Автором проаналізовано дані про провідні властивості матеріалів, що використовують в АВТ типу «тороїд».

n	٦.	ÆТ	0	
-≺	N/	11	(	
J	TA.	11	Č	T.

ВСТУП	Sivile 1	21	
РОЗДІЛ 1.	СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	28	
1.1. Методи синтезу надтвердих матеріалів			
1.1.1. Розвиток методів синтезу надтвердих матеріалів			
1.1.2. Метод температурного градієнту			
1.2. Апарат	ги високого тиску для вирощування монокристалів алмазу	35	
1.3. Метод	и визначення тиску і температури в ростовій комірці апарата	42	
високо	ого тиску		
1.3.1. Експ	ериментальні методи визначення тиску	42	
1.3.2. Експ	ериментальні методи визначення температури	46	
1.3.3. Teop	етичні методи	49	
1.4. Обґруг	нтування задачі дослідження	52	
РОЗДІЛ 2.	АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ ПРОВІДНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	54	
КОНСТУК	СЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ		
2.1. Матер	іали конструкційних елементів апарата високого тиску	54	
2.2. Кефіці	єнти теплопровідності	57	
2.3. Кефіці	єнти електропровідності	59	
2.4. Визнач	чення електро- і теплопровідних властивостей композиційних	61	
матері	алів		
РОЗДІЛ З.	МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО	63	
СТАНУ Ш	ЕСТИПУАНСОННОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ		
3.1. Матем	атичне формулювання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності	63	
3.2. Постан	новка задачі розрахунку теплового стану апарата високого тиску	67	
3.3. Дослід	ження збіжності розв'язку зв'язаної задачі електро- і	70	
теплог	провідності		
3.4. Тестув	ання методики: моделювання полів температури при спонтанному	74	
синтез	і алмазу		
3.5. Висно	вки до разділу 3	78	
РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ ВПЛИВУ КОНФІГУРАЦІЇ І СКЛАДУ ЕЛЕМЕНТІВ			

# РОСТОВОЇ КОМІРКИ ШЕСТИПУАНСОННОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ НА ЇЇ ТЕПЛОВИЙ СТАН

4.1. Умови оптимального розподілу температури в ростовій комірці	80
4.2. Вплив конфігурації теплоізоляційних елементів	81
4.3. Вплив розмірів елементів нагрівального ланцюга	83
4.4. Вплив розмірів теплорозподільчих елементів	86
4.5. Вплив розмірів кільцевих струмопідводів	91
4.6. Вплив розміру теплоізоляційного елементу верхньої частини ростового	96
об'єму	
4.7. Вплив складу теплоізоляційних елементів ростової комірки	98
4.8. Вплив розмірів теплоізоляційних диску і кільця	99
4.9. Вплив концентрації компонентів нагрівача	102
4.10. Вплив введення струморозподільчих дисків в конфігурацію	106
нагрівального ланцюга	
4.11. Вплив введення кільцевих струмопідводів в конфігурацію нагрівального	110
ланцюга	
4.12. Вплив розмірів теплоізолюючої втулки ростового об'єму	111
4.13. Вплив розмірів вуглецевого елемента ростового об'єму	113
4.14. Вплив температури навколишнього середовища	115
4.15. Вплив зростаючих кристалів алмазу	120
4.15.1. Кристали масою до 2 карат	120
4.15.2. Кристали масою до 5 карат	127
4.16. Експерименти з вирощування кристалів алмазу	128
4.17. Висновки до розділу 4	131
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	135
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	138
ДОДАТОК А	151
ДОДАТОК В	154

#### ВСТУП

Завдяки своїм унікальним властивостям – високим твердості та теплопровідності, оптичній прозорості, високому показнику заломлення світла, хімічній і радіаційній стійкості, а також можливості легування електрично і оптично активними домішками – алмаз є незамінним матеріалом в багатьох галузях науки і техніки. Оскільки видобуток природних алмазів є достатньо обмеженим, проблема їх штучного виробництва є надзвичайно важливою.

На сьогоднішній день існує два основні способи отримання синтетичних алмазів при високих тиску і температурі: спонтанний синтез мікро- та шліфпорошків і вирощування монокристалів на затравці. Спонтанний синтез використовують для отримання алмазних порошків з розмірами зерен від декількох мікрометрів до 0,8 мм. Для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу розміром > 1 мм застосовують метод температурного градієнта.

Найзначніших результатів у дослідженні вирощування монокристалів алмазу досягли фахівці Китаю (Y. Zhang), Південно-Африканської Республіки (R. C. Burns), Росії (Ю. Н. Пальянов), США (Н. М. Strong, R. H. Wentorf), України (С. О. Івахненко), Японії (О. Fukunaga, H. Kanda, H. Sumiya).

Найбільш ефективним методом вирощування монокристалів алмазу є запропонований Р. Венторфом і Г. Стронгом метод температурного градієнта. За цим методом в ростовому об'ємі послідовно розміщують джерело вуглецю, сплаврозчинник вуглецю і затравочний алмазний кристал. Між джерелом вуглецю, що знаходиться в зоні з вищою температурою, і затравкою, що знаходиться в зоні з нижчою температурою, створюють перепад температури в 40–80 °C. Як результат різної розчинності вуглецю в розплавленному металі, виникають його дифузійні потоки від джерела до затравочного кристала і поступовий ріст останнього.

Для забезпечення необхідних термобаричних умов вирощування алмазних кристалів (тиску 5,5–5,7 ГПа і температури 1350–1600 °С) використовують АВТ

типу «ковадел із заглибленнями», «белт», «БАРС», основним недоліком яких є малий ростовий об'єм.

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України (IHM НАН України) роботи з вирощування монокристалів алмазу було розпочато у 1984 р. і на сьогоднішній день досягнуто значних результатів: отримано кінетичні закономірності вирощування кристалів алмазу методом температурного градієнта області його термодинамічної стабільності; на затравці В встановлено закономірності зміни дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу і їх властивостей в процесі вирощування і термобаричної обробки; отримано закономірності зміни морфології і габітусу синтетичних алмазів від умов вирощування; розроблено методи вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типів Іb, IIa, IIb і технології їх отримання. Такі дослідження проводили в апаратах високого тиску (ABT) типу «тороїд» з відносно невеликим ростовим об'ємом (до 1,5 см<sup>3</sup>). Сучасні запити в різних галузях науки і техніки на використання монокристалів синтетичного алмазу з розмірами >1 мм ставлять задачу розвитку технічних засобів їх вирощування в АВТ зі збільшеним ростовим об'ємом (до 20 см<sup>3</sup>).

В спостерігається останні значний прогрес роки V розвитку шестипуансонних ABT китайського виробництва (China cubic press – CCP). Для виробництва алмазних порошків спонтанного синтезу такі апарати є поза конкуренцією. Для їх застосування при вирощуванні монокристалів алмазу градієнта потрібні методом температурного додаткові конструктивнострімкого технологічні розробки. Отже, для нарощування виробництва монокристалів синтетичного алмазу необхідно розробити ростову комірку для шестипуансонного АВТ ССР-типу, яка б дозволила вирощувати алмази методом температурного градієнта протягом 100 і більше годин.

Розподіл температури в ростовій комірці АВТ має виключне значення в процесі вирощування кристалів алмазу, однак його експериментальне визначення є доволі складним і довготривалим. Для вирішення такого завдання актуальною є задача проведення комп'ютерного моделювання процесу резистивного нагрівання

шестипуансонного ABT та встановлення закономірностей формування теплового стану його ростової комірки, призначеної для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. Комп'ютерне моделювання дозволить оптимізувати параметри теплового стану ростової комірки і суттєво скоротити матеріальні затрати і час при проектуванні нових ефективних схем її спорядження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано в ІНМ НАН України в рамках науково-дослідної теми ІІІ-7-16 «Закономірності кристалізації та кінетики росту монокристалів алмазу масою до 10 карат» (№ ДР 0115U006577, 2016–2018 рр.) та контракту № К13/47 з Shandong BEST Environment Technology Co., Ltd., Цзинань, Китай (2011–2016 рр.).

**Метою роботи** є встановлення шляхом комп'ютерного моделювання закономірностей впливу конфігурації і складу елементів комірки шестипуансонного ABT CCP-типу, призначеної для вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта, на її тепловий стан.

Для досягнення поставленої мети вирішували наступні задачі:

– розробити методику тривимірного чисельного моделювання процесу резистивного нагрівання ростової комірки шестипуансонного ABT. Провести тестування розробленої методики на прикладі моделювання температурних полів в реакційній комірці шестипуансонного ABT CCP-типу, призначеній для спонтанної кристалізації алмазу;

– провести комп'ютерне моделювання процесів резистивного нагрівання шестипуансонного ABT CCP-типу і встановити закономірні залежності розподілу температури в ростовій комірці від потужності нагріву ABT, конструктивних параметрів її елементів, температури навколишнього середовища;

 визначити конфігурацію і склад елементів ростової комірки, що забезпечують необхідний для вирощування монокристалів алмазу тепловий стан в ростовому об'ємі та температуру в характеристичних точках;

 провести експериментальну перевірку розробленої на основі проведених розрахунків ростової комірки щодо вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта в шестипуансонному АВТ ССР-типу. **Об'єкт дослідження** – процес резистивного нагрівання ростових комірок шестипуансонного ABT CCP-типу для вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта.

**Предмет дослідження** – закономірності формування теплового стану ростових комірок шестипуансонного ABT ССР-типу для вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта в залежності від конфігурації і складу їх елементів, температури навколишнього середовища і визначення конструкції комірки для вирощування кристалів алмазу масою до 5 карат.

Методи дослідження. Для розрахунків теплового стану шестипуансонного ABT використовували чисельну методику аналізу термоелектричних процесів на основі методу скінченних елементів (програмний комплекс ANSYS). Експеримент з визначення ефективності розробленої комірки для вирощування монокристалів алмазу проводили в шестипуансонному ABT CCP-типу.

### Наукова новизна отриманих результатів.

1. Розроблено методику тривимірного чисельного моделювання процесу резистивного нагрівання шестипуансонного ABT, що враховує температурну залежність коефіцієнтів електро- і теплопровідності матеріалів (в т. ч. композитних) ростових комірок і ABT вцілому, та зв'язаність визначальних рівнянь задачі електро- і теплопровідності. Визначено мінімально допустимий ступінь дискретизації розрахункової схеми ABT (~ 30000 елементів), зменшення якого призводить до суттєвої розбіжності значень розрахункової температури в контрольній точці.

2. Вперше встановлено, що при збільшенні внутрішнього діаметра графітового струмопідводу від 18 до 22 мм і зовнішнього діаметра від 22 до 30 мм, або висоти теплоізоляційних елементів від 3 до 6 мм розрахункові значення температури у верхній частині ростової комірки (де при температурі вище 1200 °C можливе небажане спонтанне зародкоутворення алмазу) знижуються від 1280 до 1170 °C за рахунок відповідного зниження максимальної

температури та перерозподілення зон максимального тепловиділення в нагрівачах. Зміна конфігурації схеми спорядження ростової комірки за рахунок введення в неї елекроконтактних дисків і зовнішнього графітового струмопідводу призводить до додаткового зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1000 °C, що повністю унеможливлює спонтанну кристалізацію алмазу в ростовій комірці.

3. Вперше встановлено, що збільшення концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі від 50 до 93 % за масою призводить до переміщення зони максимального тепловиділення від циліндричного до торцевого нагрівача, що дозволяє суттєво збільшити градієнти температури в ростовому об'ємі від 7 до 16 град/мм і зменшити потужність нагріву АВТ на 3 %. Показано, що для створення в ростовому об'ємі оптимального вихідного значення осьового градієнта температури ~10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 % (за масою).

4. Встановлено, що для неперевищення рівня температури в доломітовій теплоізоляційній втулці показника у 1200 °C в конфігурацію теплоізоляційної частини ростової комірки необхідно додатково ввести внутрішню теплоізоляційну втулку на основі хлориду цезію і графіту, мінімальна товщина стінки якої має складати 2,5 мм.

5. Показано, що в процесі росту кристалів алмазу розрахункове середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі зменшується від вихідного у 10 до 3 град/мм при вирощуванні 21-го кристала масою ~2 карат кожний, а при вирощуванні п'яти кристалів масою ~5 карат кожний, воно зменшується від 10 до 7 град/мм. Таке зменшення градієнта температури обумовлене високою теплопровідністю алмазу.

### Практична цінність отриманих результатів

1. Розрахунками впливу температури навколишнього середовища на тепловий стан ростової комірки доведена необхідність термостатування АВТ з

метою забезпечення однорідних умов вирощування алмазу в технологічному циклі.

2. За результатами розрахунків, отриманих на основі розробленої методики, подано заявку на патент України на корисну модель «Нагрівальний ланцюг для ростової комірки високого тиску» (№ и201806301; заявл. 05.06.2018).

3. Розроблені схеми спорядження ростової комірки пройшли дослідновиробниче випробування в ТОВ «Алькор-Д» (Київ) при вирощуванні монокристалів алмазу в шестипуансонному АВТ ССР-типу. Отримані результати підтвердили розрахункові дані про доцільність використання шестипуансонних АВТ ССР-типу для вирощування монокристалів алмазу масою до 5 карат. Робота визнана перспективною для впровадження в промислову технологію отримання алмазів типу *Ib*.

Особистий внесок здобувача полягає в розробці методики тривимірного чисельного моделювання резистивного нагрівання шестипуансонного ABT, проведенні розрахунків його теплового стану, встановленні оптимальної схеми нагрівання ростової комірки для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. Здобувачем встановлено закономірні залежності параметрів теплового стану ростової комірки від конфігурації та складу її елементів, науково обґрунтовані ефективні практичні рекомендації.

Дисертаційну роботу виконано у відділі «Фізико-механічних досліджень та нанотестування матеріалів» ІНМ НАН України під керівництвом д-ра техн. наук О. О. Лєщука, разом з яким було визначено завдання досліджень і шляхи їх вирішень. Експериментальні дослідження з кристалізації алмазів в шестипуансонному АВТ виконано спільно із співробітниками ІНМ НАН України чл.-кор. НАН України С. О. Івахненком та канд. техн. наук В. В. Лисаковським.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертаційної роботи були представлені на Сьомій конференції молодих вчених та спеціалістів «Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение» (Морське, АР Крим, 2013 р.), XVI–XVIII Міжнародних конференціях «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент –

техника и технология его изготовления и применения» (Морське, АР Крим, 2013 р.; Трускавець, 2014–2015 рр.), Тринадцятій міжнародній науково-технічній конференції «Проблемы информатики и моделирования» (Ялта, 2013 р.), Восьмій та Дев'ятій конференціях молодих вчених та спеціалістів «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (Київ, 2014, 2016 рр.), Міжнародній науковій конференції «Сучасні проблеми механіки та математики» (Львів, 2018 р.).

Дисертаційна робота в повному обсязі доповідалась та схвалена на XX Міжнародній конференції «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения» (Трускавець, 2017 р.) та на семінарі відділу «Реологічних та фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів» Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України (Київ, 2018 р.).

Публікації. За матеріалами роботи опубліковано 11 наукових праць: 1 стаття у виданні, що індексується наукометричною базою даних Scopus [1]; 4 статті у фахових виданнях [2–5]; 5 публікацій за матеріалами міжнародних конференцій [6–10]; 1 стаття у збірнику наукових праць [11].

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (135 найменувань), додатків. Повний обсяг складає 154 сторінки, включаючи 1 таблицю і 99 рисунків.

### РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПИТАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

У розділі розглянуто основні методи отримання синтетичних алмазів; наведено огляд розвитку техніки високого тиску, що використовують при вирощуванні кристалів алмазу; розглянуто експериментальні методи визначення температури і тиску в ABT; проаналізовано роботи з чисельного моделювання температурних полів в ABT.

### 1.1. Методи синтезу надтвердих матеріалів

1.1.1. Розвиток методів синтезу надтвердих матеріалів

Надтвердими називають матеріали, мікротвердість яких вища за 40 ГПа по Кнупу. На сьогоднішній день відомі лише два матеріали з такими властивостями: алмаз, мікротвердість якого 90 ГПа і кубічний нітрид бору з мікротвердістю ~48 ГПа.

У 1694 р. флорентійські вчені Аверані та Тарджіоні продемонстрували, що алмаз горить, якщо його нагріти до достатньо високої температури, і утворює при згорянні діоксид вуглецю, як і графіт. У 1797 р. англійський хімік Теннант остаточно довів, що алмаз складається з вуглецю. Він спалив алмаз в чистому кисні і виміряв кількість утвореного при цьому діоксиду вуглецю. Виявилось, що вуглець в залишку дорівнює по масі спаленому алмазу. Як тільки стало зрозуміло, що дорогоцінний камінь має той же склад, що і звичайний графіт, почались пошуки методів перетворення графіту в алмаз, які тривали більше 100 років [1]. Лабораторне вирощування кристалів алмазу стало можливим лише після теоретичного розрахунку в 1939 р. лінії термодинамічної рівноваги графіт–алмаз радянським фізиком О. Й. Лейпунським (рис. 1.1) [2].

Розрахунки О. Й. Лейпунського дозволили припустити, що мінімальна температура, необхідна для синтезу алмазів, становить 1750 °С при тиску 6 ГПа, оскільки саме при таких умовах алмаз стабільніший за графіт. Вже в перших

експериментальних роботах вказувалось на можливість значного зниження тиску, в порівняні з прямим переходом графіт–алмаз, якщо використовувати метали в якості розчинників вуглецю. Крива рівноваги графіт–алмаз в подальшому неодноразово уточнювалась і доповнювалась: Р. Берманом і Р. Сімоном в 1955 р. [3], Ф. Банді в 1963 р. [4] та ін. [5–8]. Ф. Банді побудував більш повну діаграму фазового стану вуглецю (рис. 1.2). Із діаграми стану вуглецю слідує, що алмази можуть бути отримані в широкому інтервалі тисків і температур.



Рис. 1.1. Лінія рівноваги графіт– Рис. 1.2. Фазова діаграма стану вуглецю алмаз: 1 – дані Кеннеді [5]; 2 – лінія при надвисоких тисках по Ф. Банді [4]: 1 Бермана- Сімона [3]; 3 – дані – графіт; 2 – алмаз; 3 – розплав; 4 – П. Густафсона [6]. вуглець-3 (металевий вуглець);

Перші в світі кристали алмазу були отримані на спеціальній пресовій установці при статичному тиску 83000 атм. у Швеції 16 лютого 1953 р. експериментатором Е. Лундблатом під керівництвом Х. Ліандера в лабораторії фірми ASEA. Автори сподівались покращити свій результат і не розголошували про своє досягнення. Через півтора року, незалежно від них, в США група дослідного центру фірми «Дженерал електрик» в складі Т. Холла, Г. Стронга, Ф. Банді, Р. Вентрофа та інших, успішно синтезувала кристали алмазу в АВТ типу «белт». У СРСР перші синтетичні кристали алмазу були отримані в 1960 р. в Інституті фізики високих тисків АН СРСР під керівництвом Л. Ф. Верещагіна, а організація промислового синтезу алмазів біла здійснена в 1961 р. на основі розробок Інституту надтвердих матеріалів АН УРСР під керівництвом В. М. Бакуля. Помітний внесок в розвиток методів вирощування монокристалів алмазу на затравці внесли також українські вчені: О. І. Боримський, М.Я Коцай, М. В. Новіков, О.Й. Пріхна, О. О. Шульженко. Російські вчені: В.М. Бутузов, Б.В. Дерягін, Ю.О. Литвин, Д.В. Федосєєв.

Методи синтезу надтвердих матеріалів можна розділити на наступні групи [9]: синтез при високому статичному тиску; синтез при високому динамічному тиску; синтез методом ізостатичного гарячого пресування і спікання при високому тиску; синтез із іонізованих газових середовищ; синтез в лазерному випромінюванні; плазменний синтез; синтез з розчинів в розплавах.

1.1.2 Метод температурного градієнту

В лабораторних умовах алмаз можна отримати наступними способами:

1) хімічний синтез із газової фази при низькому тиску (CVD метод). При цьому методі, вуглецевмісний газ пропускається через затравочні кристали нагріті до температури приблизно 1000 °C. Тиск в робочій камері повинен бути порядку 0,1 атмосфери. Процес росту відбувається шляхом додавання атомів вуглецю на існуючу кристалічну решітку затравочних кристалів [10]. Історичні аспекти розвитку CVD методу отримання кристалів алмазу можна знайти в ряді оглядів [11–13]. З початку 1990-х років CVD метод синтезу алмазів набув широкого використання, однак промислові обсяги виробництва алмазної продукції CVD методом значно менші в порівнянні з виробництвом методом при високому тиску і температурі. Сучасний стан розвитку технології отримання кристалів алмазу CVD методом описаний в ряді статей та книг [14–17];

2) прямий перехід графіт – алмаз. Перехід графіт – алмаз можливий при тиску більше 10 ГПа і температурі вище 1000 °С.

 динамічний синтез при надвисокому тиску і температурі, які створюються за рахунок вибуху. Кристали отримані таким способом безколірні, чисті, прозорі але дуже мілкі (30–50 мкм). Це самий дешевий спосіб отримання кристалів алмазу;

4) статичний синтез при високому тиску і температурі з металамирозчинниками:

*а*) спонтанна кристалізація в області, стабільній для алмазу, в системі метал – графіт під впливом високого статичного тиску і високої температури протягом часу від декількох мікросекунд до десятків хвилин [18, 19]. Відомі методи отримання напівпровідникових, високо теплопровідних, електропровідних і термостійких алмазів [20]. Існують методи легування кристалів, які дозволяють варіювати вміст азоту і бору в межах 10<sup>16</sup>–10<sup>21</sup> ат/см<sup>-3</sup> [21];

б) метод температурного градієнту – основний метод вирощування кристалів алмазу при високому тиску і температурі, був розроблений співробітниками фірми «General Electric» H. M. Strong i R. H. Wentorf [22, 23] в 1971 році, які вперше виростили за його допомогою кристали алмазу більше 1 карата.

Найзначніших результатів у дослідженні вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта досягли фахівці Китаю (Y. Zhang), Південно-Африканської Республіки (R. C. Burns), Росії (Ю. Н. Пальянов), США (H. M. Strong, R. H. Wentorf), України (С. О. Івахненко), Японії (О. Fukunaga, H. Kanda, H. Sumiya).

Основна ідея даного методу полягає в тому, що в ростовому об'ємі послідовно розміщують джерело вуглецю, сплав-розчинник вуглецю і затравочний алмазний кристал (рис. 1.3). Між джерелом вуглецю, що знаходиться в зоні з вищою температурою, і затравкою, що знаходиться в зоні з нижчою температурою, створюють градієнт температури в 5–10 град/мм [24–26]. Як результат різної розчинності вуглецю в розплавленному металі, виникають його дифузійні потоки від джерела до затравочного кристалу і поступове його зростання.



Рис. 1.3. Загальна схема вирощування кристалів алмазу методом температурного градієнту: *1* – джерело вуглецю; *2* – затравочний кристал; *3* – зростаючий кристал; *4* – металевий сплав – розчинник; *5* – трубчатий нагрівач (графіт); *6* – теплоізоляційний диск; *7* – теплоізоляційна підкладка; *8* – захисна втулка; *9* – фольга, що запобігає розчиненню затравки.

З діаграми стану вуглецю (рис. 1.4) видно, що для зростання кристалів алмазу в ростовому об'ємі потрібно забезпечити дію тиску 5,0–6,5 ГПа і температури 1300–1500 °C. При цьому область росту високоякісних кристалів знаходиться в температурному інтервалі, що не перевищує 50 °C.



Рис. 1.4. Області росту високоякісних кристалів алмазу типу Іb: *А* – розміром до 0,2 мм; *В* – розміром до 5 мм [27].

Такі обставини вказують на достатньо високу прецизійність створення температурного поля в ростовому об'ємі.

В якості джерела вуглецю, як правило, використовуються графіт, алмазні порошки і суміш алмазних порошків з графітом. Використання металів розчинників вуглецю дозволяє знизити тиск і температуру росту кристалів алмазу порівнянні з прямим переходом графіт–алмаз. В якості розчинників В використовують такі метали як: Fe, Ni, Co, Ru, Th, Pb, Os, Ir, Pt Mn, Cr, Ta та їх сплави [28, 29], також було показано ефективність використання розплавів багатьох інших матеріалів, таких як карбонати, гідриди, оксиди, різні силікати, та інші [30, 31]. Механізм взаємодії розплавленого металу і вуглецю в результаті якого відбувається зростання алмазу до кінця не зрозумілий. Існує ряд гіпотез, жодна з яких в повній мірі не може врахувати і пояснити все різноманіття явищ, що спостерігаються. Найпростіша з них полягає в наступному: при високих р, Тпараметрах більш термодинамічно стабільною формою вуглецю стає алмаз. При таких умовах розчинність вуглецю в системі графіт-метал вища в порівнянні з системою алмаз-метал. В результаті чого в зоні з більш високою температурою відбувається розчинення графіту, а в зоні з більш низькою температурою зростання алмазу.

Розчинення затравочного кристалу на початкових стадіях росту, до насичення сплаву–розчинника вуглецем уникають використанням захисної плівки, яка захищає затравку від контакту з ненасиченим розплавом до насичення його вуглецем. Товщина ізоляційного шару повинна бути такою, щоб часу, за який вона розчиняється, було достатньо для насичення розплаву вуглецем. В якості ізоляції від розчинення, звичайно, використовують платинову фольгу (найкраще), паладій, родій, іридій, осмій, молібден, тантал, а також їх сплави [32]. Загальна схема вирощування кристалів алмазу методом температурного градієнту зображена на рис. 1.3.

Перепад температури в 40–80 град дозволяє отримувати монокристали високої якості із середньою швидкістю росту 3–4 мг/год. Звичайно, в якості затравки використовують кристали розміром 0,3–0,5 мм отримані методом

спонтанної кристалізації з графіту. Важливо підтримувати температурний градієнт на оптимальному рівні, оскільки занадто високе його значення призводить до спонтанної кристалізації і росту кристалів із значними дефектами, а низьке значення перепаду температури приводить до зниження швидкості росту кристалів.

Вплив тиску і температури на габітус вирощуваних кристалів зображено на рис. 1.5 [33]. З зростанням температури, при сталому тиску, форма кристалів змінюється від кубічної до октаедральної. В залежності від складу сплавурозчинника і умов росту отримують кристали кубічної і кубічно–октаедричної форми [34, 35], або при більш високих температурах октаедричної форми [36, 37]. Форма кристалів також залежить від швидкості росту. Склад сплаву-розчинника і присутність в ньому домішок, також помітно впливають на форму кристалів алмазу [38].



Рис. 1.5. Діаграма, яка демонструє залежність габітусу синтетичних алмазів від температури: *1* – лінія плавлення металу – розчинника; *2* – лінія рівноваги графіт– алмаз [33].

Вирощені алмази завжди мають включення сплаву–розчинника, з якого вони росли. Включення можуть мати різні розміри, форму та склад. Розташування включень в кристалі, як правило, має закономірний характер. Найбільш часто захват включень відбувається на призатравочній області кристалів та контурах ребер кристалу. В роботах [7, 39–41] досліджено методи контролю включень в кристалах і вплив температури на форму кристалів.

Експериментально встановлено, що число центрів кристалізації пропорційне тиску. Для оптимальних умов росту повинно бути створено такий тиск, при якому кристали будуть зароджуватися на відстані достатньо великій для їх вільного розвитку. Реальне створення таких умов задача технічно складна.

На протікання процесу кристалізації має велике значення склад компонентів шихти. Експерименти показали, що додавання до шихти таких металів як In, Ti, Sn призводить до зменшення швидкості росту кристалів. Додавання B, Al навпаки, збільшує швидкість росту кристалів. При додаванні до шихти таких металів, як B, Ge, In спостерігається часткове придушення центрів кристалоутворення [42]. Таким чином, склад вихідної шихти має велике значення в процесі вирощування кристалів.

Найбільш значні результати отримані фірмами «General Electric» (США), «Sumitomo» (Японія) і «De Beers» (Англія). В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України роботи по вирощуванню монокристалів алмазу методом температурного градієнта на затравці в області його термодинамічної стабільності проводяться з 1984 р. На сьогоднішній день отримано кінетичні закономірності вирощування кристалів алмазу; встановлено закономірності зміни дефектно-домішкового складу монокристалів алмазу і їх властивостей в процесі вирощування і термобаричної обробки; отримано закономірності зміни морфології і габітусу синтетичних алмазів від умов вирощування; розроблено методи і технології вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу типів Іb, IIa, IIb масою до 6 карат з розмірами до 10 мм. Такі роботи проводились на апаратах типу «Тороїд-40» [43–46].

### 1.2. Апарати високого тиску для вирощування монокристалів алмазу

Синтез надтвердих матеріалів потребує надвисокого тиску і температури. Їх промислове виробництво відбувається при тисках 4–10 ГПа та температурі

порядку 1200–2500 °С [20]. Для створення таких екстремальних значень *р*, *Т*-параметрів застосовують спеціальні апарати високого тиску (ABT) різних конструкцій. На теперішній час зареєстровано більше 400 виробів, які відносять до ABT. До основних характеристик ABT відносяться:

– розмір камери високого тиску (порожнина в якій створюється високий тиск);

– розмір ростової комірки (об'єм, який заповнюють шихтою для синтезу надтвердих матеріалів); діапазон робочих тисків і температур; ефективність створення тиску; маса і габарити; вартість виготовлення; вихід надтвердих матеріалів за один робочій цикл; собівартість виробництва [20].

Одні з найперших і найпростіших АВТ це апарат типу «поршень – циліндр» (рис. 1.6, *a*). Тиск створюється за рахунок одновісного стискання камери високого тиску. В апаратах «поршень – циліндр» стискання речовини може бути як завгодно великим, максимальний тиск обмежується лише міцністю конструкційних матеріалів. Такі апарати здатні створювати тиск ~ 3–5 ГПа. Використовуються, в основному, в наукових дослідах через великий об'єм камери високого тиску (від 1 до 100 см<sup>3</sup>) і зручність вимірювання температури [47–49];



Рис. 1.6. Схема АВТ типу *a*) «поршень–циліндр»; *б*) «наковальні Бріджмена» [50]: *a*) загальний вигляд: 1 – наковальні; 2 – робочі поверхні наковалень; 3 – скріплюючі кільця.
В АВТ типу наковальні Бріджмена [50–52] тиск створюється в тонкій прокладці в формі диску, розташованій між двома плоскими торцями наковалень, які стискаються одновісним пресом (див. рис. 1.6,  $\delta$ ). Апарати такого типу здатні створювати тиск до 15 ГПа [52]. Недоліком таких апаратів є малий об'єм камери високого тиску, порядку ~  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  см<sup>3</sup>.

Апарати типу «белт» – найбільш розвинені і найбільш розповсюджені в світі АВТ (рис. 1.7). Ефективна система термоізоляції комірки високого тиску і система охолодження дозволяють проводити експерименти по вирощуванню кристалів алмазу протягом до 10 днів. Саме на АВТ типу «белт» проводили перші експерименти по синтезу кристалів алмазу в «General Electric» і було вирощено перші кристали алмазу методом температурного градієнту [53]. Такі апарати здатні створювати тиск до 10 ГПа і широко використовуються при синтезі кристалів алмазу фірмами «De Beers» і «Sumitomo» [54].



Рис. 1.7. Схема АВТ типу «белт» [28].

В 1958 р. в СРСР було створено сімейство апаратів «наковальня з заглибленням». Конструкція камери апарату «наковальня з заглибленням» типу «чечевиця» (рис. 1.8) дозволяє створювати тиск до 8 ГПа при температурі до 2000 °С, які можуть підтримуватись протягом довгого періоду часу. Існує декілька конструкцій камери «чечевиця» з різними об'ємами: з діаметрами заглиблення від 15 до 50 мм. Саме на таких апаратах вперше в СРСР, в 1960 р.,

було синтезовано кристали алмазу. Апарати такого типу мають робочі параметри близькі до камери типу «белт», однак вони значно дешевші в використанні і простіші в експлуатації.



Рис. 1.8. АВТ типу «ковадла з заглибленням»: модифікація «чечевиця» [55]: 1 – матриця; 2, 3 – блок скріпляючих кілець; 4 – комірка високого тиску, А – центральна частина.

Наступним кроком в розвитку АВТ стали апарати типу «тороїд» (рис. 1.9), розроблені в ІФВТ ім. Л. Ф. Верещагіна РАН [56]. Камери такого типу відрізняються від попередньої конструкції наявністю заглиблення у формі тора навколо центральної частини на робочій поверхні пуансонів. Тиск, що генерується в області тора дозволяє знизити величину зсувних напружень в тілі пуансона, що дозволяє збільшити граничне напруження і ресурс камери. Максимальний тиск, який вдалося досягти в апаратах типу «тороїд», становить 15 ГПа і температуру до 2500 °С в об'ємі до 0,3 см<sup>3</sup> при виготовленні ковадл із твердого сплаву [56].

АВТ типу «тороїд-40» здатні створювати тиск до 6–6,5 ГПа, максимальна температура ростовій комірці становить 1800 °С. Основний недолік таких апаратів – це відносно невеликий ростовий об'єм – до 1,5 см<sup>3</sup>.



Рис. 1.9. АВТ типу «ковадла з заглибленням»: модифікація «тороїд»: *1* – підкладні плити; *2*, *3* – опорні плити; *4* – обойми охолодження; *5* – комірка для вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта.

Перші багатопуансонні АВТ з чотирма і більше пуансонами були сконструйовані в період з кінця 1950-х до початку 1960-х років. У багатопуансонних апаратах робочі поверхні декількох пуансонів формують об'єм високого тиску у формі кубу (рис. 1.10). Пуансони розташовуються на кінцях плунжерів, які приводяться в дію чотирма окремими гідравлічними циліндрами. В якості опори для гідравлічних циліндрів служать масивні плити, які зв'язані між собою стяжними шпильками, що створюють жорсткий каркас. Об'єм камери високого тиску таких апаратів значно більший ніж у одновісних апаратів, таких як «белт» або «наковальня з заглибленням». Ще одна перевага таких апаратів в тому, що напружений стан в комірці високого тиску набагато більш рівномірний, незважаючи на те, що тиск передається з багатьох напрямків. Крім того, масса кожного з пуансонів зменшується по мірі зростання їх кількості, що зменшує негативний вплив масштабного фактору на механічні характеристики. Остання перевага особливо суттєва при створенні АВТ з великим ростовим об'ємом. Детальний огляд історії розвитку апаратів такого типу зроблено в роботі Лібермена [57].



Рис. 1.10. Багатопуансонний апарат кубічного типу: схематичне зображення центральної частини [58] (*a*), загальний вигляд [57] (*б*).

На початку 80-х років в СРСР було створено безпресовий апарат з гідравлічним приводом типу «розрізна сфера» – БАРС [59]. Апарати типу «БАРС» (рис. 1.11) широко використовують для мінералогічних досліджень та вирощування великих (до 6 карат) ювелірної якості кристалів алмазу. Апарати типу БАРС мають камеру високого тиску об'ємом 8–20 см<sup>3</sup>, здатні створювати тик 5,5–7,5 ГПа і температуру до 2600 °С [60].

Значний прогрес в конструюванні багатопуансонних АВТ кубічного типу було досягнуто китайськими вченими. Вони створили одноступеневий апарат з гібридними наковальнями в основу якого покладено конструкцію багатопуансонного апарату Холла. В апаратах такого типу шість наковалень у формі усічених пірамід, приводяться в дію трьома парами гідравлічних пресів. Як правило три сусідні наковальні нерухомі, в той час як інші три здатні рухатись і створювати тиск. АВТ китайського виробництва здатні створювати тиск до 10 ГПа [58, 61–64].

В порівнянні з іншими АВТ китайські АВТ кубічного типу мають ряд переваг, а саме: високу швидкість збільшення і зменшення тиску, порівняно простий монтаж установки для експерименту та відносно великий об'єм ростової комірки. У кубічних апаратів китайського виробництва зростання тиску до 5,5 ГПа займає 2 хв, тоді як АВТ типу «белт» для досягнення такого тиску потрібно 90 хв.



Рис. 1.11. Двоступеневий безпресовий апарат «розрізна сфера» (БАРС) [63]: *а*) загальний вигляд: *1* – розсувний муфтовий засув; *2* – верхній і нижній напівкорпуса гідростату; *3* – сферичний багатопуансонний блок; *б*) внутрішня частина; *4* – вісім стальних пуансонів зовнішньої ступені; *5* – шість твердосплавних пуансонів внутрішньої ступені; *6* – робоча камера в формі куба.

В даній роботі використовувався китайський шестипуансонний прес марки CS-VII з діаметром плунжера 560 мм і кубічним контейнером зі стороною 58 мм, навантаженням 6×28 МН, потужністю нагріву ~ 5 кВт. Апарат включає наступні блоки: систему стальних силових матриць, пуансони з твердих сплавів карбіда вольфрама, комірку високого тиску з внутрішніми нагрівачами електроопором, систему вимірювання тиску, систему автоматичного регулювання і вимірювання температури, охолоджуючу систему (рис. 1.12). Такі апарати здатні створювати в ростовому об'ємі тиск 5,5–5,7 ГПа і температуру – до 2000 °C. Основна відмінність шестипуансонного апарату від апарату типу «тороїд-40» – значно більший ростовий об'єм (~ 20 см<sup>3</sup>) і нижча питома потужність нагріву (0,25 кВт/см<sup>3</sup>).

В світі таких апаратів, за даними 2011 року, приблизно 6000. Вони використовуються в основному в Китаї для синтезу алмазних порошків. За

даними 2013, в Китаї, АВТ кубічного типу було синтезовано приблизно 151·10<sup>9</sup> карат алмазних порошків, що становить приблизно 90 % світового виробництва [64].

Досить проста технологія створення високого тиску і обслуговування, їх низька, в порівнянні, вартість, робить АВТ такого типу привабливими для застосування з метою вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта.



Рис. 1.12. Загальний вигляд шестипуансонного преса високого тиску ССР типу з маслостанцією, гідравлічним шкафом і панеллю управління; виробництво Guilin Metallurgical Machinery General Factory (КНР).

- 1.3. Методи визначення тиску і температури в ростовій комірці апарата високого тиску
- 1.3.1. Експериментальні методи визначення тиску

Доступний на теперішній час інтервал тисків розділяють на дві частини. В першій від 2–3 ГПа, однаковий тиск з усіх боків забезпечує рідина і такий тиск називається гідростатичним. При більш високих тисках, вище 3 ГПа, в якості середовища для передачі тиску доцільно використовувати тверді пластичні

речовини: пірофіліт, тальк, хлористе срібло, нітрид бору, для низьких температур – фторопласт.

Традиційно, необхідний тиск задається по попередньо отриманим при кімнатній температурі залежностям між зусиллям установки та тиском в реакційній зоні (рис. 1.13). Для отримання таких залежностей проводять калібровочні експерименти. Камери АВТ калібруються по реперним точкам елементів, які змінюють свій електричний опір при певних значеннях тиску. Фіксуючи тиск, при якому відбувається фазовий перехід із зміною опору, його співвідносять з зусиллям пресу. Деякі відомі на сьогоднішній день реперні речовини наведені в табл. 1.1. Схематичне зображення реперної точки наведено на рис. 1.14.



Рис. 1.11. Калібровочна крива [65].

Реперна точка представляє собою проволоку з реперного метала змонтовану на діелектричному матеріалі, кінці проволоки притискаються до електропровідних елементів камери. Фіксується тиск, яркий відповідає початку різкої зміни електричного опору реперного матеріалу. В ході калібровочного експерименту збільшення тиску повинно відбуватися поступово для точного визначення тиску при якому почався фазовий перехід. Рідше використовуються мікродатчики виконані у вигляді плівки реперних металів вісмута і талія товщиною 10–15 мкм нанесених на підкладку методом конденсації в вакуумі [66]. Виготовлення таких датчиків потребує спеціальної апаратури і технології, що ускладнює їх використання.

В роботі [67] авторами запропоновані датчики у вигляді тонкої фольги реперного металу, такий датчик можна стиснути лише в одному напрямку, що дозволяє визначити не лише величину ефективного тиску в кожній точці, але й нормальні компоненти тензора напружень і отримати більш повну картину розподілу напружень в ABT.



Рис. 1.14. Схематичне зображення комірки високого тиску для калібрування АВТ по реперним точкам [65]. *1* – комірка високого тиску; *2* – електроди; *3* – реперний матеріал.

В роботі [68] авторами запропонована така конструкція датчика коли реперний метал розташований в ізоляційній оболонці з паперу, який під впливом тепла в початковий момент нагріву обвуглюється і перетворюється в провідник. Після чого паперовий диск починає проводити тепло і дає можливість проводити нагрів в звичайному режимі.

Всі методи основані на різкій зміні фізичних властивостей реперних металів при фазових переходах мають ряд недоліків, а саме:

– число реперних матеріалів обмежене, за їх допомогою можна фіксувати лише
 ті значення тиску, що відповідають тиску їх фазового переходу. Тиск, відмінний від
 реперного, визначають екстраполяцією, що знижує точність результатів;

– тиск в камері визначається досить приблизно, тому що калібровка проводиться при кімнатній температурі, тоді як температура синтезу значно вища – в діапазоні 1400–2000 °C. Високотемпературні датчики для твердофазних апаратів відсутні. Поправки визначаються експериментально за допомогою кривих рівноваги з відомими тисками і температурами рівноваги. В якості таких реперних кривих використовуються фазові діаграми кварц–коесит при тиску 3,1 ГПа [69, 70], графіт–алмаз [7, 69–71], гранат–перовскіт при 6,9 ГПа [72], коесит–шишовит при 9,2 ГПа [73], та інші, параметри рівноваги яких можуть бути узгоджені на основі методичної літератури.

<i>Р</i> , ГПа	<i>T</i> , °C	Матеріал	Посилання
2,55	25	Bi (I–II)	[74]
3,68	25	Ti (II–III)	[74]
4,3	25	PbSe	[32]
5,5	25	Ba (I–II)	[74]
7,7	25	Bi (III–V)	[74]
9.4	25	Sn (I–II)	[74]
12.3	25	Ba	[74]
13,4	25	Pb (I–II )	[74]
14.9	25	CoO	[65]
15.6	25	ZnS	[65]
17,5	25	GaAs	[32]
18.3	25	GaAs	[65]
22	25	GaP	[65]
33	25	$Zr(\omega-\beta)$	[65]
49	25	CoO	[65]
60	25	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[32]

Таблиця 1.1. Реперні речовини і значення тиску фазового переходу

До того ж, при використанні таких датчиків, виникає проблема захисту деталей ABT від агресивного впливу розплавлених реперних металів, для чого між датчиком і деталями камери встановлюють диск з тугоплавкого металу, наприклад, молібдену, що ускладнює конструкцію камери високого тиску.

Акустичний метод дозволяє визначати тиск в діапазоні від 0,5 до 2,55 ГПа. Суть методу полягає в реєстрації акустичної емісії, що свідчить про поліморфне перетворення речовини датчика, і супроводжується генерацією пружних хвиль, які розповсюджуються в твердому середовищі ростової комірки і металевих частинах апарату. Розташований в контакті з зовнішньою частиною апарату п'єзометр фіксує пружні хвилі, у вигляді пакету імпульсів. Недоліками такого методу є те що перехід реперної речовини відбувається поступово і реєструється як ряд імпульсів в розтягнутому інтервалі зусиль пресу, що знижує точність визначення тиску [75].

### 1.3.2. Експериментальні методи визначення температури

Розподіл температури в ростовому об'ємі АВТ є дуже нерівномірним і в радіальному, і в горизонтальному напрямках. Однак розподіл температури по ростовому об'єму має надзвичайно важливе значення при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнту. Вимірювання і контроль температури в камері високого тиску одна з найбільш складних технологічних задач. Найбільш розповсюдженим є метод прямого вимірювання за допомогою хромель алюмінієвих та платино – платинородієвих термопар. Робота термопар при атмосферному тиску вивчена досить добре, однак їх поведінка в умовах високого тиску досліджена ще не достатньо. Тому на сьогоднішній день найбільш широко застосовується метод, коли температуру вимірюють за допомогою термопар, а потім вносять поправки. Вперше метод вимірювання температури за допомогою термопар біло випробувано Ф. Банді в 1962 році. Графітовий нагрівач розташували на лінії, що з'єднує середини протилежних двох сторін

чотиригранного пірофілітового контейнера. Електричний струм подавався на нагрівач через ковадла та металеві проволоки які розташовані на ребрах тетраедра. Загальний вигляд стандартної комірки високого тиску ДЛЯ вимірювання температури зображено на рис. 1.15 [65]. R.E Hanneman i H.M Strong [76] дослідили вплив тиску на показання термопар при температурі до 1300 °С і тиску до 5 ГПа і встановили, що відхилення в показаннях термопар пропорційні величіні тиску. Вони рекомендували вносити поправку в 40 °С для Pt/Pt10% термопар і 10 °С для хромель – алюмінієвих термопар при тиску до 5 ГПа і температурі до 1000 °С. Однак пізніше величини поправок були дещо знижені І.С. Getting i G.C. Kennedy [77]. J. Li з співавторами [78] дослідили поведінку W/W-Re термопар, які найбільш часто використовуються для багатопуансонних АВТ. Вони встановили, що показання температури зроблені за допомогою термопари W5%Re/W26%Re і термопари Pt/Pt10% при тиску до 15 ГПа і температурі до 1800 °С відрізняються на величину до 35 °С.



Рис. 1.15. Схематичне зображення комірки високого тиску для вимірювання температури: 1, 2 – нагрівач (графіт); 3 – деформівний контейнер (пірофіліт); 4 – тепло ізолятор (оксид магнію); 5 – зразок; 6 – електроізолятор; 7 – термопара; 8 – провід [65].

Найвища температура яка може бути виміряна за допомогою термопар становить 2300 °C. Вища температура прогнозується екстраполяцією відношень температури і потужністю нагріву отриманих при нищих температурах.

Використання термопар має ряд недоліків, а саме: введення в реакційний об'єм камери термопари збільшує тепловідвід з її робочої зони, що призводить до значного спотворення температурного поля. Крім того, використання даного методу для одночасного вимірювання температури в багатьох точках камери високого тиску представляє складну в технічному виконанні задачу. По одиничним вимірюванням, враховуючи складність і різноманіття спорядження контейнера камери, складно охарактеризувати температурне поле у всьому об'ємі комірки високого тиску.

Метод, який дозволяє за один дослід визначити розташування і форму декількох ізотермічних поверхонь в камері високого тиску полягає в застосуванні матеріалу-свідка з фазовим переходом в *p*, *T*-параметрах, що відповідають параметрам досліджуваного процесу. В роботах [79, 80], в якості матеріалу-свідка було використано базальт, але може бути використаний будь-який матеріал, здатний при гартуванні утворювати прозоре скло без гартівних фаз. При температурах нижчих температури повністю плавлення зразок рекристалізується. Таким чином, в зразку видержаному поблизу точки плавлення, після охолодження з'являться ізотермічні лінії, які відповідають температурі плавлення, у вигляді прозорих і непрозорих ділянок. Варіюючи температуру витримки можна зафіксувати все температурне поле в комірці високого тиску і зафіксувати локальні відхилення температури від середнього значення.

W. Westrenen із співавторами [81] запропонували метод визначення температури і тиску, який базується на взаємопроникненні оксидів MgO і  $Al_2O_3$  які реагують один з одним при високих тиску і температурі утворюючи чітко виражений шар шпінелі MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Авторами запропоновано формулу, яка пов'язує швидкість зростання пограничного шару шпінелі з температурою і тиском при яких відбувалась реакція. Даний спосіб дозволяє визначати температуру в інтервалі від 1200–2000 °C і тиск від 1 до 4 ГПа. Якщо тиск і тривалість експерименту відомі, даний спосіб дозволяє визначити температуру з точністю до декількох градусів в будь якій точці ростового об'єму, де MgO і  $Al_2O_3$  контактують, простим вимірюванням товщини шару шпінелі.

Ще одним з методів, що дозволяє розширити діапазон вимірюваних температур і підвищити їхню точність, являється метод з використанням опромінених алмазів. Суть метода полягає в тому, що у опромінених в ядерному реакторі алмазів розширюється кристалічна решітка і утворюються дефекти. Під впливом високих температур дефекти в опромінених алмазах ліквідуються, а решітка відновлюється. Після проведення досліду, по значенню залишкового розширення решітки і тиску можна, за допомогою графіка, визначити шукану температуру випробування [82].

В вочевидь ні один експериментальний метод не дозволяє виміряти температуру в усій досліджуваній області. До того ж експериментальне визначення температури потребує великих матеріальних і часових затрат і спотворює реальні значення похибками приладів для вимірювання.

#### 1.3.3. Теоретичні методи

На сьогоднішній день, комп'ютерне моделювання з використанням чисельних методів набуло широкого використання для обчислення температурних полів ростовому об'ємі. На відміну від експериментальних методів комп'ютерне моделювання має низьку собівартість і високу швидкість проведення. До того ж, цей метод дозволяє отримати загальну картину розподілу температури в ABT в цілому.

Розглянемо, стисло, розвиток методів комп'ютерного моделювання. В роботах Федосєєвої та Семенової-Таньшанської [83, 84] запропонована лінійна модель температурного поля і досліджено вплив неоднорідності нестаціонарного температурного поля на зростання кристалу алмазу.

Перші роботи по моделюванню теплових полів в АВТ в ІНМ ім. В. М. Бакуля було зроблено О. А. Будяком в яких метод моделювання теплового поля АВТ було ускладнено до осесиметрична випадку. В роботах [85– 89] розглядається розв'язок незв'язаних лінійних стаціонарних задач електро- і теплопровідності. На першому етапі методом електроаналогій на сітковому інтеграторі розв'язується рівняння Лапласа для електричного потенціалу і визначається щільність джерел тепла. На другому етапі вирішується рівняння Пуасона для визначення розподілу температури. О. А. Будяк із співавторами [90] визначили стаціонарне температурне поле в ростовому об'ємі АВТ при умові повного переходу графіту в алмаз в зоні його можливого синтезу. Недоліком такого методу є неможливість розв'язання нестаціонарних задач і велика трудоємкість роботи по розв'язанню нелінійних задач.

В роботах М. В. Новікова, В. И. Левітаса, О. О. Лещука та інших для вирішення зв'язаної нестаціонарної, нелінійної задачі електро – теплопровідності АВТ типу ковадла з заглибленням і задачі термопружності для отримання стаціонарного поля температур застосовувалась скінчено-елементна просторова і скінчено – різницева часова апроксимація. В якості базового використовувався комплекс програм «Термопружність» [91]. З метою вдосконалення цього комплексу була створена підпрограма, яка реалізувала ітераційну процедуру розв'язання нелінійної задачі теплопровідності з урахуванням залежності теплофізичних констант від температури, при чому, при чисельному інтегруванні по об'єму враховувалось несталість теплофізичних констант в об'ємі. Авторами було розроблено алгоритм і програмне забезпечення, яке реалізувало процедуру розв'язання МСЕ зв'язаних нелінійних задач електро-теплопровідності з урахуванням залежності електро- і теплофізичних констант від температури [92, 93]. Дана методика пройшла випробування при вирішенні великого числа як тестових задач [94], так і прикладних задач [95–97]. За її допомогою проводились розрахунки полів температури, тиску, зон кристалізації алмазів в ростовому об'ємі АВТ типу «ковадла з заглибленням» [98], «поршень – циліндр» [99], при спонтанному синтезі кристалів алмазу [100–105], кубічного нітриду бора [106] та при обробці зразків високотемпературних надпровідників [101].

Серед закордонних авторів можна виділити роботу Y. Kawashima з співавторами, які використовуючи метод різниць розробили методику і розрахували розподіл температури в середині кубічної комірки багатопуансонного ABT [107]. Розрахували розподіл температури в ABT кубічного типу для різних розмірів елементів системи нагріву [108].

Сучасними авторами розглядається тривимірна модель, так в роботі R. Li зі співавторами [109] розраховано, за допомогою чисельних методів, розподіл тиску в комірці високого тиску виготовленій з пірофіліту.

В роботі J. Hernlund зі співавторами [110] запрограмували методику чиленьного моделювання на мові Visual Basic яка враховує вплив композитів і температурні залежності теплопровідності, досліджено, як вибір складу і розмірів компонентів ростової комірки впливає на температурний градієнт в середині ростового об'єму. Запропоновано чисельну модель розрахунку розподілу температури при спонтанному синтезі кристалів.

В роботі Е. Стоянова із співавторами [111] проведено розрахунок величини температурного градієнту в ростовому об'ємі, використовуючи методику розроблену J. Hernlund із співавторами [110] порівняли чисельні результати з експериментальними. Розрахунки проводили для ABT, розробленого Каваї, з об'ємом комірки високого тиску 152 і 387 мм<sup>3</sup>.

В роботі L. Zhan-Chang [112] зі співавторами наведена методика моделювання поля температури в ростовій комірці шестипуансонного ABT, яка враховує зміну теплопровідності в залежності від температури і теплопровідність композитів. Схему спорядження ростової комірки і систему резистивного нагріву автори не розкривають. В статі досліджується зміна поля температури в ростовому об'ємі, під час росту одиничного кристалу алмаза протягом 23 год. Розподіл температури досліджено, як з використанням чисельних методів так і «іп situ» вимірювання за допомогою термопари. Розрахункові результати показують, що під час росту кристалу температура в центральній частині ростового об'єму зменшується приблизно на 30 °C. Експериментальні данні добре співвідносяться з розрахунковими.

В роботі X. Gu зі співавторами [113] метод скінченних елементів використовується для підрахунку поля температури при спонтанному синтезі алмазів в шестипуансонному ABT. Встановлено, що додавання в графітові нагрівачі 4–14 % оксиду магнію (MgO) дозволяє знизити потужність нагріву ABT на 30% при мінімальній зміні розподілу температури в середині ростового об'єму, ~ 1 °C.

B зі співавторами статті **O**. Zhang [64] поле температури в шестипуансонному АВТ розраховувалось з використанням методу скінченних елементів і проводились «in situ» вимірювання. Досліджувався механізм формування пустотних областей при спонтанному синтезі. Встановлена неможливість повністю позбавитись пустотних областей в ростовому об'ємі і що кристали найвищої якості формуються в центральній області ростового об'єму. Схему спорядження ростової комірки автори не розкривають.

В роботі R. Lia зі співавторами [114] досліджуються три схеми спорядження комірки високого тиску для спонтанного синезу кристалів алмазу. За допомогою методу скінченних елементів проведена візуалізація температурних полів кожної з них. Базуючись на отриманих результатах аналізуються закономірності умов спонтанного синтезу алмазу.

В роботі Занга зі співавторами [64] досліджено вплив пірофілітових ущільнень на температурне поле ABT.

1.4. Обґрунтування задачі дослідження

З огляду літератури випливає, що на сьогоднішній день найбільш ефективним методом вирощування крупних монокристалів алмазу є метод температурного градієнта.

На сучасному етапі для стрімкого нарощування виробництва крупних кристалів синтетичного алмазу актуальною є задача розробки удосконаленої комірки високого тиску для шестипуансонного ABT кубічного типу, яка б дозволила вирощувати монокристали алмазу методом температурного градієнта протягом 100 годин і більше.

Експериментальне визначення температури в середині ростового об'єму – складний і трудоємкий процес який потребує багато часу, зусиль та матеріальних ресурсів. Тому доцільно визначати розподіл температури в середині ABT з використанням чисельних методів, а саме методу скінченних елементів.

Звідси слідують наступні задачі дослідження:

1. Розробити методику трьохвимірного чисельного моделювання нагрівання процесу резистивного ростової комірки при вирощуванні монокристалів алмазу на затравці в області його термодинамічної стабільності методом температурного градієнта. Провести тестування методики на прикладі моделювання температурних полів в реакційній комірці шестипуансонного АВТ кубічного типу при спонтанній кристалізації алмазу.

2. Провести комп'ютерне моделювання процесів нагрівання шестипуансонного ABT кубічного типу і встановити закономірні залежності розподілу температури в комірці високого тиску від потужності нагрівання ABT, конструкційних параметрів її елементів, температури навколишнього середовища.

3. Визначити конфігурації, склад резистивних та теплоізолюючих елементів комірки високого тиску, що забезпечують необхідні розподіли температури в ростовому об'ємі та її характеристичних точках.

4. Провести експериментальну перевірку розроблених на основі проведених розрахунків комірок високого тиску щодо вирощування монокристалів алмазу на затравці в шестипуансонному АВТ кубічного типу.

# **РОЗДІЛ 2.** АНАЛІЗ І УЗАГАЛЬНЕННЯ ПРОВІДНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНСТУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ

Розділ присвячено аналізу і узагальненню літературних даних з температурних залежностей провідних властивостей матеріалів конструктивних елементів ABT. Обґрунтовано вибір коефіцієнтів електро- і теплопровідності різних марок графіту, сталі, твердого сплаву, пірофіліту, доломіту, хлориду цезію, діоксиду цирконію, алмазу. Показано, що температурні залежності провідних властивостей вказаних матеріалів є суттєво нелінійними, що враховано в методиці моделювання теплового стану ABT.

2.1. Матеріали конструкційних елементів апарата високого тиску

Наковальні для ABT, в більшості випадків, виготовляють з вольфрам – кобальтових твердих сплавів. Марки сплавів цієї групи розрізняють по вмісту в них кобальта, розмірам зерен карбіду вольфраму та технологією виготовлення.

Частина деталей ABT виготовлена з різних марок сталей. Існує більше ніж 20 класів сталей і більше 400 марок. Сталі, які містять окрім заліза лише вуглець, мають теплопровідність вищу ніж сталі які містять ще інші домішки окрім вуглеця. Теплопровідність сталей, як правило, тим нижча чим більше в ній домішок і складніший склад. З підвищенням температури теплопровідність перлітних сталей понижується, а сталей аутенситного класу підвищується [115].

Матеріали, що використовуються для виготовлення комірки високого тиску повинні відповідати наступним вимогам [116]:

 мати низький коефіцієнт внутрішнього тертя, для забезпечення високої гідростатичності тиску;

 добре стискатись для ефективного створення тиску і надійності його утримання;

- мати низьку теплопровідність;

- низьку електропровідність;

- хімічну інертність;

 відсутність фазових перетворень при високих *p*, *T* – параметрах, оскільки такі перетворення можуть привести до зміни об'єму ростового об'єма, а отже і зміни тиску.

Вибір таких матеріалів обмежений, це: графіти, оксид магнію, оксид цирконію, хлорид цезію, хлорид натрію, літографський камінь, пірофіліт (алюмосилікат магнія) та деякі інші.

Для здійснення синтезу кристалів алмазу необхідно щоб температура в ростовому об'ємі досягала щонайменше 1400 °С. Нагрів АВТ відбувається шляхом пропускання електричного струму і виділенням джоулева тепла. Широко використовуються нагрівачі з графіту, хромит лантану LaCrO<sub>3</sub>, композиту з хлориду титана і алмазного порошку і металів з високою температурою плавлення, таких як Pt, Ta i Re. За допомогою цих металів графітові нагрівачі добре працюють при температурах до 2700 °С і тиску до ~11 ГПа. Максимально досяжні температури із застосуванням різних нагрівальних матеріалів становлять близько 2100, 2200, 2900, і 3200 °С для Pt, Ta, Re i LaCrO<sub>3</sub> відповідно.

Структурно досконалий графіт в якості джерела вуглецю забезпечує найбільшу швидкість росту кристалів алмазу. Можливо виростити кристали алмазу і з інших вуглецевмісних речовин з менш впорядкованою стуктурою, але процес росту кристалів займе набагато більше часу.

При використанні графіту в якості нагрівача виникають деякі складності пов'язані з його реакцією на інші матеріали і високу температуру. У випадку контакту графітових деталей з стальними, або нікелевими деталями графіт починає перетворюватись на алмаз втрачаючи свої електропровідні властивості. Він також починає вступати у взаємодію з пірофілітом при високих температурах, щоб запобігти таких збоїв і уникнути втрат тепла потрібно ізолювати графітові деталі від пірофіліту цирконієвими прокладками. У роботі S. К. Bhaumik [117] демонструється як розплавлений пірофіліт не впливає на нагрівач, оскільки він був захищений прокладкою із оксиду цирконія.

Матеріали, які використовуються в якості передаючих тиск середовищ, повинні бути досить пластичними, щоб деформуючись і стискаючись, забезпечувати зближення деталей ABT при генерації тиску. Такі матеріали повинні мати низькі значення коефіцієнтів внутрішнього і поверхневого тертя для забезпечення запирання порожнини ABT, в якій створюється тиск. В якості передаючих тиск середовищ використовують: пірофіліт, літографський камінь, хлористий натрій і хлористий цезій, а також гексагональний нітрид бору [116].

Матеріали конструкційних елементів контейнеру, розробленого для апарату ССР типу CS-VII, можна умовно розділити на три складові відносно цілей їх використання: забезпечення, підтримка і стабілізація тиску, теплоізоляційні матеріали ростового об'єму, резистивна система нагріву реакційної шихти.

Контейнер для багатопуансонних ABT китайського виробництва виготовляють з пресованого пірофіліту, який добре деформується і за рахунок фрикційних властивостей при стисканні забезпечує формування прокладки по контуру комірки високого тиску, надійно запираючи ростовий об'єм і виконуючи бокову підтримку твердосплавних пуансонів.

В якості теплоізоляції пірофілітового контейнеру від перегріву, при температурі 800-1000 °C, використовують спресований порошок доломіту. Електроізоляція реакційного об'єму виготовляється з мілкодисперсного окису магнію, яка формується з додаванням водного розчину SiO<sub>2</sub>.

Резистивна система електронагріву ростового об'єму пірофілітового контейнера складена з дисків і кілець заданої конфігурації, виготовлених з графіту (природного лускатого і терморозширеного прокатаного) з токопідводами із сталі які, запобігають контакту графіту з твердим сплавом.

Градієнт температури забезпечується варіюванням геометричних розмірів деталей комірки високого тиску, або процентним співвідношенням компонентів, які входять до складу елементів нагріву і теплоізоляції конструкції. Ефективні електро –, теплофізичні властивості композиційних матеріалів визначались по моделі узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій [118, 119].

### 2.2. Кефіцієнти теплопровідності

Для комп'ютерного моделювання розподілу температури в ABT потрібно задати значення теплопровідності матеріалів, які використовуються в конструкційних елементах ABT. Тому були систематизовані літературні дані з температурних залежностей коефіцієнтів теплопровідності матеріалів, що використовують в ABT. Як видно, значення коефіцієнтів теплопровідності суттєво змінюються в діапазоні робочих температур ABT.

Теплопровідність пірофіліту в літературі знайти не вдалося, замість нього використовувались данні для літографського каменю (рис. 2.1). Теплопровідність графітів представлено на рис. 2.2, теплопровідність твердих сплавів – на рис. 2.3, сталі – на рис. 2.4. Теплопровідність хлориду цезія брали рівною 3,6 Вт/(м °C) [120], доломіту – 1,7 Вт/(м·°C) [121], алмазу –500 Вт/(м·°C) [115], оксиду цирконію 1,8 Вт/(м·°C) [120]. Теплопровідність для твердого сплаву ВК 9 в літературі знайти не вдалося, тому за його теплопровідність було прийнято середнє арифметичне двох найближчих по властивостям марок з відомою теплопровідністю, а саме ВК 6 і ВК 10.



Рис. 2.1. Теплопровідність пірофіліту (літографського каменю, пресованого)[122].



Рис. 2.2. Теплопровідність графітів [115].



Рис. 2.3. Теплопровідність твердих сплавів [123].



Рис. 2.4. Теплопровідність сталей [124].

### 2.3. Кефіцієнти електропровідності

Для комп'ютерного моделювання процесу резистивного нагріву ABT потрібно задати значення електропровідності матеріалів, які використовуються в конструкційних елементах ABT. Тому були систематизовані літературні дані з температурних залежностей коефіцієнтів електропровідності матеріалів, що використовують в ABT.

Графіки електропровідності основних марок твердих сплавів представлено на рис. 2.5, графіту – на рис. 2.6 і сталей – на рис. 2.7.

Як видно, має місце суттєва зміна значень коефіцієнтів електро- і теплопровідності в діапазоні температур, при яких функціонують елементи ABT, що обумовлює суттєву нелінійність і зв'язаність визначальних рівнянь задачі електро- і теплопровідності.



Рис. 2.5. Електропровідність твердих сплавів [123].



◇ -PΓ (ΓΤΜ); ⊲ -PΓ-Б; ▷ -CY-2000, CY-2500; ○ -CΓ-M; ★ - CΓ-T

Рис. 2.6. Електропровідність графітів [115].



Рис. 2.7. Електропровідність сталей [125].

## 2.4. Визначення електро- і теплопровідних властивостей композиційних матеріалів

Для виготовлення деталей комірки високого тиску використовують композитні матеріали (графіт і оксид цирконія для нагрівачів, оксид цирконія і хлорид цезія для теплоізоляції). Для визначення ефективних характеристик композиційних елементів скористаємось формулами узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій [118]. Згідно з цією моделлю деякий представницький об'єм розглядуваного матеріалу повинен містити статистично рівномірно розподілену велику кількість частинок всіх фаз. Тоді властивості композиту залежать від властивостей різних фаз і їх концентрації.

Тоді для *N*-компонентної суміші коефіцієнт теплопровідності визначається по наступній формулі [118]:

$$\lambda^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V \left(\lambda_i + 2\lambda_c\right)^{-1}\right]^{-1} - 2\lambda_c, \qquad (2.1)$$

де  $x_i^v$  – об'ємна концентрація *i*-ї фази,  $\lambda_i$  – коефіцієнт теплопровідності *i*-ї фази;  $\lambda_c$  – коефіцієнт теплопровідності тіла порівняння. В загальному випадку  $\lambda_c$  змінюється від 0 до  $\infty$  що призводить до вилки  $\langle 1/\lambda \rangle^{-1} \leq \lambda^* \leq \langle \lambda \rangle$  (кутовими дужками позначено операцію статистичного осередння:  $\langle \lambda \rangle = \sum_{i=1}^{N} x_i^V \lambda_i$ ). Якщо замість  $\lambda_c$  вибрати найменьше  $\lambda_{\min}$  і найбільше  $\lambda_{\max}$  значення  $\lambda_i$ , тоді можна отримати вужчу вилку значень  $\lambda^*$  [118]:

$$\left[\sum_{i=1}^{N} x_i^V \left(\lambda_i + 2\lambda_{\min}\right)^{-1}\right]^{-1} - 2\lambda_{\min} \le \lambda^* \le \left[\sum_{i=1}^{N} x_i^V \left(\lambda_i + 2\lambda_{\max}\right)^{-1}\right]^{-1} - 2\lambda_{\max}.$$
 (2.2)

Для практичних цілей  $\lambda^*$  можна вибрати як среднє значення з інтервалу (2.2). Разом з тим в монографії [119] для визначення  $\lambda^*$  зернистого композиту по теорії стохастичних неоднорідних матеріалів отримано вираз, аналогічний (2.1), з якого слідує, що  $\lambda_c = \langle \lambda \rangle$ . В подальшому будем приймати:

$$\lambda^* = \left[\sum_{i=1}^N x_i^V (\lambda_i + 2\langle \lambda \rangle)^{-1}\right]^{-1} - 2\langle \lambda \rangle.$$
(2.3)

Оскільки явища теплопровідності, електропровідності описуються рівнянням одного і того ж типу, то обчислення ефективного значення питомої електропровідності композита  $\gamma^*$  підраховується за формулою для ефективної теплопровідності (2.3) при заміні  $\lambda$  на  $\gamma$ .

Таким чином, були систематизовані літературні дані з провідних властивостей матеріалів, що використовують в АВТ. Наведені температурні залежності провідних властивостей матеріалів (в т. ч. композитних) свідчать про суттєву температурну залежність коефіцієнтів електро- і теплопровідності в діапазоні температур, при яких функціонують елементи АВТ, що обумовлює суттєву нелінійність і зв'язаність визначальних рівнянь задачі електро- і теплопровідності.

Обґрунтовано використання моделі узагальненого сингулярного наближення теорії випадкових функцій для визначення ефективних значень коефіцієнтів електро- і теплопровідності композитних матеріалів окремих елементів ростової комірки.

## **РОЗДІЛ З**. МЕТОДИКА ЧИСЕЛЬНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО СТАНУ ШЕСТИПУАНСОННОГО АПАРАТА ВИСОКОГО ТИСКУ

Розділ присвячено розробці методики чисельного моделювання теплового стану шестипуансонного АВТ. Наведено математичне формулювання зв'язаної електро- і теплопровідності і постановка задачі компьютерного задачі моделювання теплового стану АВТ з використанням програмного комплексу збіжність розв'язку зв'язаної ANSYS. Досліджено задачі електроi теплопровідності в залежності від ступеня дискретизації розрахункової схеми АВТ. Проведено опосередковане тестування розробленої методики на прикладі моделювання полів температури при спонтанному синтезі алмазу. Проведено експериментальну перевірку результатів комп'ютерного моделювання.

## 3.1. Математичне формулювання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності

Як відомо, розрізняють три види передачі тепла: теплопровідністю, конвекцією і випроміненням. В твердих тілах спостерігається передача тепла теплопровідністю – це перенос теплової енергії від однієї частинки до іншої в результаті коливання, без їх переміщення одна відносно одної.

Передача тепла конвекцією відбувається тільки в рідинах і газах шляхом перемішування їх частинок. Конвекція завжди супроводжується передачею тепла теплопровідністю.

Передача тепла випромінюванням відбувається в прозорому середовищі переносом енергії у вигляді електромагнітних хвиль. В даній роботі передача тепла конвекцією і випромінюванням не враховується.

Математичне формулювання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності в стаціонарній постановці включає [126]:

1) рівняння теплопровідності

$$\operatorname{div}[\lambda(T, x, \mathbf{r})\operatorname{grad} T] + \gamma(T, x, \mathbf{r})|\operatorname{grad} \varphi|^2 = 0, \qquad (3.1)$$

Для розв'язання задачі теплопровідності на поверхні ABT  $S=S_T+S_h+S_{\alpha}$  необхідно задати граничні умови:

- на частині поверхні S<sub>T</sub> задається температура

$$T(\mathbf{r}_{S_{\tau}}) = f(\mathbf{r}_{S_{\tau}}), \qquad (3.2)$$

де f – відома функція;

- на частині поверхні S<sub>h</sub> задається тепловий потік

$$h_n(\mathbf{r}_{S_k}) = -\mathbf{n} \cdot \lambda(T, \mathbf{r}_{S_k}) \operatorname{grad} T, \qquad (3.3)$$

де  $h_n$  – проекція вектора теплового потоку на зовнішню нормаль **n** до  $S_h$ ;

– на частині поверхні S<sub>α</sub> задається умова конвективного теплообміну з навколишнім середовищем за законом Ньютона

$$h_n(\mathbf{r}_{S_a}) = \alpha(T, \mathbf{r}_{S_a})[T - \theta(\mathbf{r}_{S_a})], \qquad (3.4)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі, θ – температура навколишнього середовища;

2) рівняння електропровідності

$$\operatorname{div}[\gamma(T, x, \mathbf{r})\operatorname{grad}\varphi] = 0, \qquad (3.5)$$

де γ – питома електропровідність, φ – потенціал електричного поля.

Для розв'язання задачі електропровідності на поверхні ABT  $S=S_{\varphi}+S_{i}$  задаються наступні граничні умови:

– на частині поверхні S<sub>\u03c0</sub> задається розподіл потенціалу

$$\varphi(\mathbf{r}_{S_{\varphi}}) = f(\mathbf{r}_{S_{\varphi}}); \tag{3.6}$$

- на частині поверхні S<sub>i</sub> задається густина струму

$$i_n(\mathbf{r}_{S_i}) = -\mathbf{n} \cdot \gamma(T, \mathbf{r}_{S_i}) \operatorname{grad} \varphi, \qquad (3.7)$$

де **n** – вектор зовнішньої нормалі до *S*<sub>i</sub>.

Таким чином, стаціонарний розподіл температури у суцільному середовищі, що нагрівають електричним струмом, визначається із сукупного вирішення рівнянь (3.1) і (3.5) за граничних умов (3.2)–(3.4), (3.6), (3.7). Зв'язаність рівнянь (3.1) і (3.5) обумовлена залежностями відповідно потужності джерел джоулевого тепла від градієнта електропотенціалу і електропровідності матеріалів від температури. Аналітичний розв'язок рівнянь (3.1) і (3.5) для складних систем, якою є шестипуансонний АВТ, неможливий в зв'язку зі складністю геометрії та граничних умов. Тому використовують чисельні методи, наприклад, метод скінченних елементів (МСЕ).

МСЕ дозволяє отримувати наближені розв'язки для фізичних процесів, які формулюються у вигляді диференційних рівнянь. Історично МСЕ розвинувся з методу сил і методу переміщень в будівельній механіці, які використовували дискретизацію. Основна ідея процедури МСЕ була вперше використана Курантом в 1943 р. при розв'язку задачі про скручування стержня. З прогресом в розвитку обчислювальної техніки почався стрімкий розвиток МСЕ і його практичне використання в авіації, космонавтиці та інших напрямках науки і техніки.

Основна ідея МСЕ полягає в заміні безперервної на деякій області функції  $\Phi$  сукупністю дискретних функцій, що дорівнюють шуканій лише в певних точках області. Для побудови дискретного аналогу потрібно розбити фізичну область задачі на частини (скінченні елементи). Апроксимувати неперервну функцію  $\Phi$  на кожному елементі поліномом коефіцієнти якого визначаються за допомогою значень функції  $\Phi$  в вузлових точках (тоді значення функції  $\Phi$  в вузлових точках будуть невідомими).

МСЕ включає способи отримання систем алгебраїчних рівнянь і алгоритми їх розв'язку. Дискретний аналог диференційного рівняння можна отримати безліччю способів, в МСЕ найчастіше використовуються: варіаційний метод, метод зважених нев'язок і метод енергетичного балансу. Отримана в результаті система лінійних алгебраїчних рівнянь з урахуванням граничних умов буде мати єдиний розв'язок – вектор значень температури в вузлових точках. Порядок системи рівнянь дорівнює числу вузлів сітки. Для її розв'язку використовуються як прямі так і ітераційні методи розв'язку систем рівнянь.

Прямі методи дозволяють отримати точний розв'язок. Найбільш популярні прямі методи: метод виключення невідомих Гауса та метод квадратного кореня.

Принцип ітераційних методів полягає в наступному: спочатку задається деяке наближене значення невідомих які в процесі розв'язку, за допомогою певних алгоритмів, уточнюються. Найбільш популярними ітераційними методами є: метод Гауса-Зейделя, градієнтні методи найскорішого спуску, метод послідовної верхньої релаксації і метод прямої ітерації.

Розглянемо процедуру побудови розв'язку нелінійних задач стаціонарної теплопровідності МСЕ (рис. 3.1).



Рис. 3.1. Алгоритм розв'язку зв'язаної нелінійної стаціонарної задачі електро- і теплопровідності.

Для відшукання поля температури в області V з граничною поверхнею S потрібно розв'язати зв'язану задачу електро-, теплопровідності. Для чого послідовно розв'язується спочатку задача електропровідності і визначається поле

електропотенціалу; далі визначається поле густини джерел джоулевого тепла; потім, з урахуванням потужності внутрішніх джерел тепла, розв'язується задача теплопровідності і визначається поле температури. У відповідності до отриманого поля температури уточнюються електро- і теплопровідні властивості матеріалів і відбувається перехід до наступної ітерації. Задача розраховується поки не буде виконана умова збіжності.

### 3.2. Постановка задачі розрахунку теплового стану апарата високого тиску

Основна проблема при розробці комірок високого тиску полягає в відшуканні такої схеми резистивного нагріву, яка б забезпечувала необхідний розподіл температури в ростовому об'ємі. Експериментальне визначення температури можливе лише в деяких місцях, до того ж потребує багато часу та зусиль. Тому, доцільним є використання методів комп'ютерного моделювання. За допомогою чисельного аналізу можна достатньо ефективно моделювати розподіл температури при вирощуванні монокристалів алмазу методом температурного градієнту. Розрахунки температурних полів проводились методом скінченних елементів з використанням програмного комплексу ANSYS. Для цього в програмі ANSYS: встановлюється фізичний тип задачі; створюється модель ABT; вибираються типи скінченних елементів і створюється дискретна модель досліджуваного об'єкту. Вибираються матеріал конструкційних елементів АВТ. Наступним етапом задаються граничні умови. Виберається метод роз'язку системи рівнянь МСЕ і числа ітерацій. В результаті розв'язку системи рівнянь формується файл результатів, який містить знайдені температури в вузлових точках. Далі проводять аналіз результатів розрахунку. Для зв'язаної задачі електро- і теплопровідності можливе представлення розподілу температури, щільність джерел джоулева тепла, поле електропотенціалу та інше.

Згідно логіки методу, в програмі SOLIDWORKS була створена тривимірна модель шестипуансонного ABT CCP-типу з діаметром плунжера 560 мм, яка потім була експортована і доповнена в ANSYS Workbench [127] для подальшого

аналізу. Розглядалась лише центральна частина АВТ яка включала в себе комірку високого тиску, пуансони, опорні плити поунжерів. Схему апарату розглядали в деформованому стані, коли під впливом потрібного стискаючого зусилля пресу, при якому пуансони зближаються, контейнер із пірофіліту деформується, ущільнення. Внаслідок утворюючи замикаючі симетрії ABT відносно вертикальних площин доцільно розглядати 1/4 його частину (рис. 3.2, б), що знизити час розрахунку і підвищити його точність. Розміри дозволить здеформованих елементів комірки високого тиску були визначені після експериментів при тиску 5.5 ГПа: довжина сторони пірофілітового контейнеру становила 55 мм (до експерименту 58 мм), довжина замикаючих ущільнень -12 мм.

Розглядали випадок стаціонарного розподілу температури в АВТ.

Нагрівання апарату відбувається за рахунок виділення джоулевого тепла в елементах комірки високого тиску при проходженні через них електричного струму. При цьому, нехтували перехідним електричним і тепловим опором в місцях контакту деталей ABT.

Граничні умови для задачі електропровідності: між торцевими поверхнями *A* (див. рис. 3.2, *a*) верхнього і нижнього пуансонів задавали різницю електричного потенціалу, що забезпечує розрахункову температуру ~1400 °C в центральній точці затравочної поверхні (експериментально встановлене оптимальне значення за умови вирощування кристалів алмазу при тиску 5,7 ГПа); на всіх інших поверхнях ABT – нульове значення густини електричного струму

Граничні умови для задачі теплопровідності: на торцевих повехнях *A* всіх пуансонів (див. рис. 3.2, *a*) задавали постійну температуру – 40 °C.

Поверхня ABT охолоджується завдяки природній конвекції повітря і циркуляції води в порожнистих каналах, які огортають шість скріпляюючих кілець, тому на ділянках де поверхня апарату контактує з повітрям (див. рис. 3.2, *a*, поверхні *B*) – конвективний теплообмін з повітрям:  $h_n = \alpha(T - \theta) (h_n - \theta)$ 

проекція вектору теплового потоку на зовнішню нормаль до граничної поверхні,  $\alpha = 25 \text{ Bt} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{°C}^{-1}$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $\theta = 22 \text{ °C}$  – температура повітря).

На поверхнях *C* порожнистих каналів внутрішньої системи водяного охолодження (див. рис. 3.2,  $\delta$ ) – конвективний теплообмін з водою:  $h = \alpha(T-\theta)$ , де h – щільність теплового потоку;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі; T – шукана температура;  $\theta = 20$  °C – температура води.



Рис. 3.2. Схема шестипуансонного ABT CS-VII: загальний вигляд (*a*), вигляд в розрізі площинами вертикальної симетрії (б). 1 – опорна плита (сталь); 2 – підкладна плита плунжера преса (сталь); 3 – охолоджуючо-скріплююче кільце (сталь); 4 – пуансон (твердий сплав); 5 – ростова комірка; A – торці пуансонів; B – поверхні контакту ABT з повітрям; C – канали системи водяного охолодження.

При цьому α розраховували за формулою для коефіцієнту конвективної тепловіддачі, яка враховує вимушений рух текучого середовища в порожнистих трубах і каналах різної форми [128]:

$$\alpha = 0.023\lambda \mathrm{Re}^{0.8} \mathrm{Pr}^{0.33} / D$$

де  $\lambda = 0,602 \cdot \text{Bt/(M} \cdot \text{°C})$  [129] – теплопровідність води; Re =  $\rho VD/\mu$  – число Рейнольдса;  $\rho = 998,2 \text{ кг/m}^3$  [129] – густина води; V – швидкість води;

D = 2wh/(w+h) – еквівалентний діаметр поперечного розрізу каналу з водою; w = 0,007 M – ширина поперечного розрізу каналу; h = 0,014 M – висота поперечного розрізу каналу;  $\mu = 0,0010015 \text{ Па·с } [129]$  – динамічний коефіцієнт в'язкості води; Pr = 6,96 [129] – число Прандтля. Розраховані значення  $\alpha$ становлять: 9041 Вт·м<sup>-2</sup>·°С<sup>-1</sup> – в каналах верхнього і нижнього пуансонів, в яких  $V = 2,6 \text{ м·c}^{-1}$ ; 4871 Вт·м<sup>-2</sup>·°С<sup>-1</sup> – в каналах бічних пуансонів, в яких  $V = 1,2 \text{ м·c}^{-1}$ ); на поверхнях симетрії АВТ – нульові значення теплового потоку.

Електро-, теплофізичні властивості конструкційних матеріалів ABT в залежності від температури брались з довідників і детально наведені в розділі 2. В розрахунках використовувались значення електро-, теплофізичних властивостей, які відповідають температурі експерименту, що визначалась експериментально за допомогою термопар. Оскільки температурної залежності теплопровідності літографського каменю знайти в літературі не вдалось, то використовувались данні пірофіліту, для якого теплопровідність при кімнатній температурі співпадає з теплопровідністю літографського каменю при аналогічних умовах.

## З.З. Дослідження збіжності розв'язку зв'язаної задачі електро- і теплопровідності

Як відомо, точність розв'язку зв'язаної задачі електро- і теплопровідності залежить від величини елементів дискретизації. Проведемо дослідження впливу зміни розмірів елементів на значення розподілу температури. Для цього виконаємо дискретизацію комп'ютерної моделі на скінченні елементи. Загальних правил для побудови дискретної моделі не існує, а використання рівномірної дискретизації призводить до небажаного зростання часу розрахунків. Тому, бажано, використовувати нерівномірну дискретизацію, яка дозволяє ефективно навантажувати обчислювальну машину і скорочувати час розрахунку. Величина елементів дискретизації повинна бути пов'язана з характером зміни температури в розрахункових областях. В тих областях, де температура змінюється стрімко число елементів дискретизації повинно бути високим. Відразу можна сказати, що це будуть теплоізоляційні і нагрівальні елементи. В областях, де температура зміюється повільно, допустимо використовувати дискретизацію на елементи великих розмірів. Це плунжери, опорні плити і скріпляючі кільця. Для вибору найбільш оптимальної скінчено-елементної сітки, при розв'язку зв'язаної задачі електро- і теплопровідності необхідно прорахувати декілька варіантів однієї задачі при різній величині дискретизації і дослідити вплив величини елементів дискретизації на значення температури в характерній точці. Використання мінімального числа елементів, яке забезпечує прийнятні значення температури, дозволить значно скоротити час розрахунку на ЕОМ.

Для перевірки впливу ступеня дискретизації на точність розв'язку розглянемо задачу спонтанного синтезу для різних варіантів скінченноелементної розбивки. Для цього виконаємо розрахунки теплового стану при схемі спорядження ростової комірки, що використовується при спонтанному синтезі кристалів алмазу. Схема спорядження і матеріали елементів показані на рис. 3.3.



Рис. 3.3. Схема спорядження ростової комірки: 1 – стальний струмовідвід; 2 – пірофілітове кільце; 3 – доломітове кільце; 4 – доломітовий диск; 5 – графітовий струморозподільчий диск; 6 – переклазовий ізолятор; 7 – теплоізоляційний диск (*CsCl*); 8 – реакційний об'єм (суміш графіту ГМЗ із сплавом-розчинником Fe-Ni); 9 – графітовий циліндр; 10 – теплоізоляційна втулка (доломіт); 11 – деформівний контейнер (пірофіліт).

Варіант №1. Виконали розбивку комірки високого тиску елементами розміром 2 мм, а стальних і твердосплавних деталей АВТ розміром 40 мм. Сітка складається з 5500 елементів і вузлів, розв'язок представлено на рис. 3.4, *а*. Значення температури в центрі ростового об'єму становить 1411 °С.

Варіант №2. Виконали розбивку комірки високого тиску елементами розміром 1 мм, а стальних і твердосплавних деталей АВТ розміром 20 мм. Сітка налічує 27000 елементів, розв'язок представлено на рис. 3.4, *б*. Значення температури в центрі ростового об'єму становить 1398 °C.



Рис. 3.4. Дискретна схема шестипуансонного АВТ: *а* – загальний вигляд; *б* – центральна частина (5500 елементів); *в* – загальний вигляд; *г* – центральна частина (27000 елементів); *д* – загальний вигляд; *е* – центральна частина (77000 елементів).

е

ж

д
Варіант №3. Виконали розбивку комірки високого тиску елементами розміром 0.5 мм, а стальних і твердосплавних деталей АВТ розміром 10 мм. Для цього варіанту скінченно-елементна сітка складається з 77000 вузлів. Відповідний розподіл температури представлений на рис. 3.4, *в*. Значення температури в центрі ростового об'єму становить 1395 °C.

Аналіз залежності температури від кількості елементів (рис. 3.5) свідчить про значний вплив кількості елементів на точність розрахункового значення в точці *H*. Це пов'язано з наявністю значних градієнтів температури в елементах ABT, точність обрахунку яких в значній мірі визначає результат. Так, при збільшенні кількості елементів з 5500 до 77 000 температура в центральній точці комірки високого тиску знижується на 13 С. Подальше збільшення кількості елементів дискретизації майже в чотири рази, з 27000 до 77000, знижує результуюче значення температури в центрі ростового об'єму на величину ~ 3 °C.



Рис. 3.5. Зміна температури в ростовій комірці в залежності від кількості елементів дискретизації: 5500 (*a*) 27000 (*б*), 77000 (*в*) елементів.

Отже, значення розрахункової температури в центрі комірки високого тиску при збільшенні числа елементів понад 30000 одиниць відрізняються не більше, ніж на 5 °C. Тому, виходячи з міркувань часу і точності розрахунків в

подальшому дискретна модель нараховувала ~ 3·10<sup>4</sup> елементів і 2·10<sup>5</sup> вузлів, 60 % цих елементів припадає на область комірки високого тиску.



Рис. 3.6. Збіжність розв'язку задачі теплопровідності.

## 3.4. Тестування методики: моделювання полів температури при спонтанному синтезу алмазу

Перевірку адекватності розробленої методики виконано на прикладі моделювання температурного поля в АВТ при спонтанному синтезі алмаза, коли оптимальним є практично однорідний розподіл температури в реакційному об'ємі. Проведено розрахунки температурного поля для комірки, що успішно використовують в промисловості при спонтанному синтезі алмаза (див. рис. 3.3).

Різниця потенціалів на торцях пуансонів АВТ підбиралась таким чином щоб температура в контрольній точці становила 1400±5 °C. Контрольна точка знаходилась в центрі комірки високого тиску.

На рис. 3.7 представлено поле електропотенціалу для схеми спорядження комірки високого тиску, що розглядали, та поле джерел джоулевого тепла. Як бачимо, значення електропотенціалу в струмопровідному ланцюгу рівномірно спадає від верхньої до нижньої основи ростової комірок. Максимальне значення джерел джоулевого тепла спостерігається в нагрівачах.

На рис. 3.8, *а* наведено загальне поле температури для шестипуансонного ABT. Як видно, є суттєва неоднорідність, особливо в центральній частині ABT. Так, в опорних плитах температура змінюється від 40 до 50 °C. В скріплюючиохолоджуючих кільцях від 22 °C (температура оточуючого ABT повітря) до 60 °C, а в підкладній плиті від 50 до 60 °C. В пуансонах температура змінюється від 60 до 400 °C. Найбільші градієнти температури спостерігаються в комірки високого тиску, де в теплоізоляційних елементах температура змінюється від 400 до 1523 °C, а температурні максимуми розташовані в нагрівачах.



Рис. 3.7. Поле електропотенціалу, В (*a*) і джерел джоулевого тепла, Вт/мм<sup>3</sup> (б) в ростовій комірці.

На рис. 3.4, *в* було наведено температурне поле в реакційній комірці, що використовується при спонтанному синтезі алмаза. Максимальна температура, як і очікувалось, знаходиться в нагрівачі і дорівнює 1513 °C. В реакційному об'ємі температура розподілена майже рівномірно, температурний максимум сформувався в центрі ростового об'єму, а радіальний і аксіальний перпад температури становить 6 °C [131].

Потрібно мати на увазі, що комірка високого тиску нагрівається не рівномірно, чотири температурних максимуми розташовані в площинах, які проходять між боковими пуансонами (рис. 3.8, *б*, *в*). Максимальна температура спостерігається в місцях де під час роботи АВТ формуються конструкційні порожнини і близько розташоване повітря спрацьовує як теплоізолятор. В цих площинах немає тепловідводу на пуансони і зовнішню частину АВТ, тому температура в характеристичних точках тут буде вищою на 1–5 °C.



Рис. 3.8. Схема шестипуансонного АВТ в розрізі площиною вертикальної симетрії (*a*), площиною під кутом 45° в якій розташована зона максимальної температури (б) та нагрівач із зоною максимального тепловиділення (*в*).

Наведена на рис. 3.3 схема спорядження комірки високого тиску пройшла експериментальні випробування при спонтанному синтезі алмазу. Експерименти проводили з використанням шестипуансонного ABT кубічного типу при тиску в реакційному об'ємі 5,7–5,8 ГПа і температурі 1400 °C. Тиск визначали по калібровочній кривій комірки, побудованій по фіксованим точкам фазових переходів у вісмуті, талії, барії, а також у селеніді і телуріді свинцю. Нагрів комірки високого тиску здійснювали змінним струмом, що пропускався через систему резистивних елементів, з'єднаних з верхнім і нижнім пуансонами пресу. Потужність нагріву підтримувалась по програмі за допомогою системи управління пресової установки CS-VII. Рівень потужності нагріву змінювали від 6,1 до 6,2 кВт на початку циклу вирощування до 5,8–5,9 кВт перед вимкненням нагріву в кінці циклу. Тривалість циклу синтезу становила 20–25 хв.

В результаті проведених експериментів були отримані кристали алмазу, що були рівномірно розподілені в реакційному об'ємі. На рис. 3.9 представлено фрактограми осьового перетину реакційного об'єму і його збільшені фрагменти. Видно, що щільність кристалів спонтанного синтезу приблизно однакова по всьому зламу реакційного об'єму.



Рис. 3.9. Розподіл кристалів алмаза спонтанного синтезу на зламі реакційного об'єму.

Розмір синтезованих кристалів алмаза становив 0,3–0,6 мм, габітус кристалів – кубооктаедричний (рис. 3.10).



Рис. 3.10. Кристали алмаза, отримані спонтанним синтезом в системі Fe–Ni–C (ціна ділення шкали – 1 мм).

### 3.5. Висновки до розділу 3

1. Розроблено методику тривимірного чисельного моделювання процесів резистивного нагрівання ростової комірки для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта в шестипуансонному АВТ ССЗ-типу.

визначено коефіцієнти тепловіддачі в охолоджуючих каналах пуансонів
ABT за моделлю Крейта, що враховує вимушений рух рідини в порожнинах різної форми;

– досліджено збіжність скінченно–елементного розв'язку задачі електро- і температуропровідності при моделюванні процесу резистивного нагрівання шестипуансонного АВТ. Обґрунтовано вибір мінімально допустимого ступеня дискретизації розрахункової схеми АВТ (~30 000 елементів), зменшення якого призводить до суттєвої розбіжності значень розрахункової температури в контрольній точці.

 Проведено тестування розробленої методики на прикладі моделювання температурних полів в ростовій комірці шестипуансонного ABT при спонтанному синтезі алмазів. Встановлено, що градієнт температури в реакційному об'ємі складає ~0,2 град/мм, що задовольняє умові оптимального розподілу температури в реакційному об'ємі при спонтанному синтезі алмазу.

2. Схема спорядження ростової комірки, для якої проводили розрахунки її теплового стану пройшла експериментальні випробування при спонтанному синтезі алмазу. В результаті проведених експериментів отримано кристали алмазу, що були рівномірно розподілені в реакційному об'ємі. Отже, експериментально підтверджено використання розробленої методики для моделювання теплового стану ростової комірки.

# **РОЗДІЛ 4.** АНАЛІЗ ВПЛИВУ КОНФІГУРАЦІЇ І СКЛАДУ ЕЛЕМЕНТІВ РОСТОВОЇ КОМІРКИ ШЕСТИПУАНСОННОГО АПАРАТА ВИСОКОГО `ТИСКУ ДЛЯ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ НА ЇЇ ТЕПЛОВИЙ СТАН

Розділ присвячено аналізу впливу конфігурації і складу елементів ростової комірки шестипуансонного АВТ для вирощування монокристалів алмазу на її тепловий стан, а саме впливу:

- розмірів і конфігурації нагрівального ланцюга;
- складу компонентів композитного нагрівача;
- розмірів внутрішньої теплоізоляції ростового об'єму;
- розмірів і конфігурації зовнішньої теплоізоляції ростового об'єму;
- розмірів джерела вуглецю;
- температури навколишнього середовища;
- розмірів зростаючих кристалів алмазу.

В результатів розрахунків встановлено схему спорядження ростової комірки, що забезпечує необхідні умови нагрівання при вирощуванні монокристалів алмазу методом температурного градієнта.

Проведено експерименти щодо вирощування кристалів алмазу в шестипуансонному ABT і отримано монокристали алмазу масою до 5 карат.

4.1. Умови оптимального розподілу температури в ростовій комірці

Для створення оптимального розподілу температури в комірці шестипуансонного ABT при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнта керувались наперед заданими критеріальними умовами:

– розподіл ізоліній температури в ростовому об'ємі повинен мати горизонтальний характер;

 максимальне значення температури в місцях контакту твердосплавних пуансонів з ростовою коміркою має не перевищувати 400 °C; – в місцях контакту стальних і графітових деталей для уникнення в них спонтанного зародкоутворення алмазів, а також в доломітових деталях для уникнення в них фазових перетворень температура має не перевищувати 1200 °C;

– в центральній точці затравочної поверхні температура повинна складати величину 1400±5 °C, що відповідає оптимальним експериментально встановленим умовам вирощування кристалів алмазу за тиску 5,7 ГПа;

– осьовий перепад температури в ростовому об'ємі має бути в межах 40–80 °С (під осьовим перепадом температури будемо мати на увазі різницю температури між центрами нижньої основи джерела вуглецю і затравочної поверхні). Градієнти температури, відповідно, мають знаходитись в межах 4–10 град/мм (оптимальним початковим значенням градієнта є 10 град/мм).

Величина осьового градієнта температури впливає на швидкість росту кристалів і їх якість. При його великих значеннях кристали алмазу будуть рости занадто швидко із захопленням домішок. При малих значеннях осьового градієнта температури кристали будуть більш якісними, але швидкість їх росту буде меншою.

### 4.2. Вплив конфігурації теплоізоляційних елементів

Досліджено тепловий стан ростової комірки, зображеної на рис. 4.1. Постановка задачі розрахунку теплового стану АВТ аналогічна наведеній в п. 3.1. Різницю електропотенціалів на торцях пуансонів підбирали таким чином, щоб розрахункова температура в центрі поверхні з затравочними кристалами становила  $1400 \pm 5$  °C.

Матеріали елементів ростової комірки наведені на рис. 4.1.

Розраховано два варіанти схеми спорядження ростової комірки:

– варіант №1: диски 14, 15 виконано з графіту;

– варіант №2: диски 14 виконано з хлориду цезія, а диски 15 із графіту.

Було виконано дискретизацію схеми АВТ на 29900 елементів, 190000 вузлів, 60% яких припадає на область ростової комірки.



Рис. 4.1. Фронтальний розріз здеформованої ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 8, 9, 11, 15, 19 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 7, 14, 18 – теплоізолюючі диски (CsCl); 10 – теплоізолююче кільце (CsCl); 12 – струмопровідне кільце (графіт); 13 – стальний стакан; 16 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 17 – теплоізолююча втулка (CsCl); 20 – теплоізолююча втулка (доломіт).

Результати комп'ютерного моделювання температурних полів наведені на рис. 4.2. Проаналізувавши їх, бачимо, що ці схеми спорядження непридатні для експериментальної перевірки, оскільки температура всередині ростової комірки занадто висока в обох варіантах і перевищує 2000 °C. Для варіанту №1 перепад температури становить 218 °C, градієнт температури 27 град/мм. Температура в доломітовій втулці становить 1600 °C, що перевищує максимально допустиму на 400 °C. Температура майже у всіх характеристичних точках ростової комірки перевищує допустиму.



Рис. 4.2. Поля температури та її значення в характеристичних точках A-F(a - Bapiant No1; 6 - Bapiant No2).

Для варіанту № 2 перепад температури в ростовому об'ємі становить 92 °С, градієнт температури 11,5 град/мм, що дещо перевищує верхню межу його ізолінії оптимального значення, температури розподілені майже горизонтально, що пояснюється достатньою ізоляцією ростового об'єму від області дії максимальної температури. Температура в доломітовій втулці становить 1950 °C і перевищує максимально допустиму на 750 °C. Температура в усіх характеристичних точках ростової комірки перевищує допустиму.

4.3. Вплив розмірів елементів нагрівального ланцюга

Дослідили тепловий стан ростової комірки, зображеної на рис. 4.3. Матеріали елементів ростової комірки наведені на рис. 4.1.

Розглядали 3 варіанти схеми спорядження ростової комірки, що відрізнялись розмірами елементів нагрівального ланцюга:

- варіант № 1 – товщина кілець *11* і 23 – 1 мм, діаметри дисків 7 і 21 – 6 мм;

– варіант № 2 – товщина кілець 11 і 23 – 1 мм, діаметр диску 7 – 6 мм, діаметр диску 21 –9 мм;

– варіант № 3 – товщина кілець 11 і 23 – 3 мм, діаметр диску 7 – 6 мм, діаметр диску 21 - 9 мм;



Рис. 4.3. Схема спорядження ростової комірки з позначеним нагрівальним ланцюгом: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 7, 9, 12, 18, 21, 24 – електро- і топлорозподільчі диски (графіт); 8, 10, 13, 19, 22 – теплоізолюючі диски (CsCl); 11, 17, 23 – струмопровідні кільця (графіт); 14 – джерело вуглецю (графіт); 15 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 16 – теплоізоляційний стакан (CsCl); 20 – теплоізоляційна втулка (доломіт).

Було виконано дискретизацію схеми АВТ на 30000 елементів, 200000 вузлів, 60% яких припадає на область ростової комірки.

Результати комп'ютерного моделювання представлені на рис. 4.4. Проаналізувавши їх, бачимо, що максимальні градієнти температури спостерігаються в деталях з хлориду цезію з низькою теплопровідністю, а максимальна температура – в графітових нагрівачах.



Рис. 4.4. Поля температури та її значення в характеристичних точках A-F ( $a - \Delta d$  кілець 11 і 23 – 1 мм, діаметри дисків 7 і 21 – 6 мм;  $6 - \Delta d$  кілець 11 і 23 – 1 мм, діаметр диску 7 – 6 мм, діаметр диску 21 – 9 мм;  $e - \Delta d$  кілець 11 і 23 – 3 мм, діаметр диску 7 – 6 мм, діаметр диску 21 – 9 мм).

З аналізу температурного поля для варіанту № 1 (рис. 4.4, *a*) випливає, що при однакових діаметрах графітових дисків 7 і 21 формуються ізолінії температури непридатної для метода температурного градієнта, форми і до того ж вектор градієнта температури змінює напрямок. В порівнянні з двома іншими варіантами максимальна температура в ростовій комірці найнижча і різниця потенціалів, яка задавалась на торцях пуансонів для досягнення 1400 °C в центрі затравочної поверхні, теж найнижча.

З аналізу температурних полів для варіантів № 2 і № 3 випливає, що із збільшенням діаметру графітових кілець 11 і 23 від 1 до 3 мм (рис. 4.4  $\delta$ ,  $\epsilon$ ) загальний максимум температури підвищується на 37 °C, температура в характеристичних точках ростової комірки підвищується на 2–17 °C і відбувається незначне збільшення перепаду температури в ростовому об'ємі на

3 °С. Ізолінії температури в ростовому об'ємі не мають горизонтальної форми, необхідної для вирощування кристалів методом температурного градієнта. Для досягнення температури в 1400 °С в центрі затравочної поверхні для варіанту №3 на торцях пуансонів необхідно прикласти більшу різницю електропотенціалу. Очевидно з цим пов'язана і вищі значення температури в ростовій комірці.

### 4.4. Вплив розмірів теплорозподільчих елементів

Проведемо розрахунки поля температури для схеми спорядження ростової комірки, зображеній на рис. 4.5, і дослідимо вплив висоти нижнього графітового диску на її тепловий стан.

Результати комп'ютерного моделювання представлені на рис. 4.6. З аналізу полів температури видно, що зі збільшенням висоти нижнього графітового теплорозподільного диску (який складається з 1–4 графітових дисків висотою 0,64 мм кожний) максимальна температура в ростовій комірці збільшується на 239 °C (рис. 4.7), в характеристичних точках A-C температура підвищується на 47–227 °C. Це пов'язано зі збільшенням теплових втрат через графітовий диск 15 і необхідним додатковим нагрівом комірки для забезпечення контрольної температури в 1400 °C. В характеристичних точках нижньої частини ростової комірки D-F температура знижується на 66 – 238 °C (рис. 4.8). за рахунок від зони дії максимальної температури. Перепад температури в ростовому об'ємі збільшується від 11 до 71 °C (рис. 4.9), а температура в більшості характеристичних точок перевищує допустиму.

Теплоізоляційні диски ростового об'єму грають важливу роль в формуванні температурного поля в ньому. На прикладі попередньої схеми спорядження ростової комірки з 4 графітовими дисками проведемо дослідження впливу зміни розмірів внутрішньої теплоізоляції ростової комірки на її тепловий стан. Для цього розглянемо наступні варіанти, в яких послідовно змінюються розмір одного з трьох елементів внутрішньої теплоізоляції ростового об'єму: 8, 13, 14 (див рис. 4.5).



Рис. 4.5. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 15 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 7 – металевий стакан (сталь); 8, 14 – теплоізолюючі диски (CsCl); 9 – джерело вуглецю (графіт); 10 – графітовий нагрівач; 11 – теплоізолююча втулка (доломіт); 12 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 13 – теплоізолююча втулка (CsCl);



Рис. 4.6. Поля температури та її значення в характеристичних точках A-F (a - h=0.85 мм, 6 - h=1.28 мм, e - h=1.92 мм, e - h=2.56 мм).



Рис. 4.7. Залежність максимальної температури в ростовій комірці від висоти теплорозподільчого диску.

Рис. 4.8. Залежність температури в характеристичних точках ростової комірки від висоти теплорозподільчого диску.

Рис. 4.9. Залежність осьового перепаду температури в ростовому об'ємі від висоти теплорозподільчого диску.

Розглянемо наступні варіанти:

варіант № 1 – товщина бокової втулки 13 - 2 мм, висота теплоізолюючого диску 8 - 1,9 мм, висота нижнього теплоізолюючого диску 14 - 1,425 мм. Це еталонний варіант, з яким порівнюються всі інші;

варіант № 2, а – висота теплоізолюючого диску 8 – 2,9 мм;

варіант № 2, б – висота теплоізолюючого диску 8 – 3,9 мм;

варіант № 3, *а* – товщина теплоізолюючої втулки 13 – 3 мм;

варіант № 3, б – товщина теплоізолюючої втулки 13 – 4 мм;

варіант № 4, а –висота нижнього теплоізолюючого диску 14 – 2,425 мм;

варіант № 4, б –висота нижнього теплоізолюючого диску 14 – 3,425 мм;

Розрахункові поля температури для варіантів № 1, № 2, *a*, № 2, *б* зображене на рис. 4.10 *a*, *б*, *в*. З аналізу результатів видно, що із збільшенням висоти теплоізолюючого диску 8 відбувається підвищення максимальної температури в ростовій комірці на 46 °C і підвищення температури в характеристичних точках верхньої частини комірки на 11–35 °C. Перепад температури в ростовому об'ємі зменшується на 4 °C. Температура в характеристичних точках нижньої частини ростової комірки підвищується на величину до 2 °C. Це пов'язано з тим, що із збільшенням висоти теплоізолюючого диску 8, виготовленого з хлориду цезію з низькою теплопровідністю, теплоізоляція зон максимального тепловиділення покращилась і для досягнення в центральній точці затравочної поверхні необхідного значення температури в 1400 °C потрібно підвищити потужність нагріву. Тому максимальна температура в нагрівачі і температура в верхній частині ростової комірки зростає, а в нижній частині ростової комірки, яка із збільшенням висоти телоізолюючого диску стає краще теплоізольованою від зони максимального тепловиділення, майже не підвищується.

Розрахункове поле температури для варіантів № 1, № 3, *a*, № 3, *б* зображене на рис. 4.10 *г*, *д*, *e*. 3 аналізу результатів видно, що із збільшенням товщини бокової теплоізоляційної втулки значення максимальної температури в ABT зростає на 5 °C (рис. 4.11), перепад температури в ростовому об'ємі зростає на 4 °C (рис. 4.12). Температура в характеристичних точках верхньої частини ростової комірки зростає на 1–6 °C (рис. 4.13). В характеристичних точках нижньої частини ростової комірки температура знижується на 4 – 21 °C. При цьому відбувається незначне зниження потужності нагріву ABT.

Розрахункове поле температури для варіантів № 1, № 4, a, № 4,  $\delta$  зображене на рис. 4.10 ж, з, *i*. З аналізу результатів бачимо, що збільшення висоти теплоізоляційного диску *14* виготовленого з хлориду цезію максимальна температура знижується на 78 °C (див. рис. 4.11). При цьому, найбільш суттєве зниження температури на 31–125 °C відбувається в характеристичних точках A–C, розташованих в нижній частині ростової комірки. В характеристичних точках E–F, розташованих в верхній частині комірки температура знижується на 13–67 °C (див. рис. 4.13). Помітно зменшується при цьому і потужність нагріву АВТ. Осьовий перепад температури зменшується на 33 °C (див. рис. 4.12), і стає меншим за нижню межу оптимального перепаду температури в 40–80 °C. Таке падіння температури в характеристичних точках ростової комірки і осьового перепаду температури в ростовому об'ємі можна пояснити переміщенням затравочної поверхні блище до зон максимального тепловиділення і, як наслідок, зниженням потужності нагріву АВТ.







Рис. 4.10. Поля температури та її значення в характеристичних точках A-F при зміні розмірів теплоізолюючих елементів ростової комірки (*a*, *c*,  $\mathcal{H}$  – варіант № 1; *б*, *в* – варіант № 2; *д*, *e* – варіант № 3, *з*, *i* – варіант № 4).

Загальним недоліком для всіх трьох варіантів є те, що температура в точці контакту стальних струмопідводів з графітовим струморозподільчим диском, а також в доломітовій теплоізолюючій втулці занадто висока (досягає 1500 °С).







Рис. 4.11. Залежність максимальної температури в АВТ від висоти верхнього теплоізоляційного диску (■), нижнього теплоізоляційного диску (●) та товщини бокової втулки (▲).

Рис. 4.12. Залежність осьового перепаду температури в ростовому го теплоізоляційного диску (■), нижнього теплоізоляційного диску (•) та товщини бокової втулки (▲).

Рис. 4.13. Залежність температури в характеристичних точках ростової об'ємі від висоти верхньо- комірки від різних значень висоти нижнього теплоізоляційного диску (●).

### 4.5. Вплив розмірів кільцевих струмопідводів

При аналізі та обробці попередньо проведених експериментів було помічено, що температура в елементах резистивної системи нагрівання ростової комірки, виготовлених з графіту і контактуючих з металевими деталями, занадто висока і відповідає умові термодинамічної рівноваги графіт–алмаз, внаслідок чого в них відбувається спонтанна кристалізація алмазів, що негативно впливає на хід експерименту.

Метою дослідження було проведення комп'ютерного моделювання розподілу температури при зміні розмірів кільцевих графітових струмопідводів системи нагрівання ростової комірки шестипуансонного АВТ. Необхідно було встановити, як зміна розмірів цих елементів впливає на тепловиділення при пропусканні електричного струму і дозволяє коригувати поле температури з необхідними значеннями його осьового та радіального градієнтів у ростовому об'ємі.

В результаті визначено розподіл температури та її зміну в характеристичних точках ростової комірки при варіюванні розмірів струмопідвідного графітового кільця 8 (рис. 4.14), внутрішній діаметр *d* якого змінювали в межах 18÷22 мм, а зовнішній діаметр *D* в межах 22÷30 мм.

В результаті визначено розподіл температури та її зміну в характеристичних точках ростової комірки при варіюванні розмірів струмопідвідного графітового кільця 8 (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 12, 18 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 7, 11, 17 – теплорозподільчі диски (CsCl); 8 – кільцевий струмопідвід (графіт); 9 – теплоізолююче кільце (CsCl); 10 – торцевий графітовий нагрівач; 13 – джерело вуглецю (графіт); 14 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 15 – теплоізолююча втулка (CsCl); 16 – циліндричний графітовий нагрівач; 19 – теплоізолююча втулка (доломіт).



Рис. 4.15. Розподіл температури і її значення в ростовій комірці: *a*) *d* = 18 мм, *D* = 22 мм; *б*) *d* = 18 мм, *D* = 24 мм; *в*) *d* = 18 мм, *D* = 26 мм; *c*) *d* = 20 мм, *D* = 24 мм; *d*) *d* = 20 мм, *D* = 26 мм; *e*) *d* = 20 мм, *D* = 28 мм; ж) *d* = 22 мм, *D* = 26 мм; *з*) *d* = 22 мм, *D* = 28 мм; і) *d* = 22 мм, *D* = 30 мм;

З розподілу температури (рис. 4.15) видно, що її максимальне значення може змінюватись в залежності від співвідношень d і D і знаходитись як в зоні торцевого, так і в зоні циліндричного графітових нагрівачів. Зі збільшенням зовнішнього і внутрішнього діаметрів струмопідвідного кільця максимальне значення температури в ростовій комірці знижується на 152 °С (рис. 4.16), значення температури в її характеристичних точках А – С (рис. 4.17, а), розташованих в верхній частині ростової комірки (де при температурі вище 1200 °С можливе небажане спонтание зародкоутворения алмазу) монотонно зменшуються на 18-117 °С (від 1280 до 1170 °С) (див. рис. 4.17, *a*). Натомість в окремих характеристичних точках D - F ростової комірки, що розташовані в її нижній частині, температура підвищується на 10-50 °С (рис. 4.17, б), що обумовлено переміщенням зони максимального тепловиділення до цієї частини. Зa характеристичній точці В рахунок зменшення температури В струморозподільного графітового диску до ~1170 °С її значення стає таким, що унеможливлює спонтанну кристалізацію алмазів в цій зоні.



Рис. 4.16 Залежність максимальної температури в комірці високого тиску від розмірів струмопідвідного кільця:  $\blacksquare - d = 18$  мм,  $\bullet - d = 20$  мм,  $\blacktriangle - d = 22$  мм.

Очевидно, що при цьому треба враховувати факт зменшення осьового перепаду температури в ростовому об'ємі на 18 °C (рис. 4.18) та збільшення горизонтального перепаду температури на 3 °C (осьовий градієнт температури в ростовому об'ємі зменшується на 2 град/мм, а радіальний збільшується на

0,17 град/мм). Зменшення осьового градієнту температури в ростовому об'ємі призводить до зменшення швидкості росту кристалів і навпаки. При збільшенні радіального градієнта температури напрямок потоку вуглецю до центральної точки нижньої основи сплаву-розчинника змінюється, внаслідок чого кристали в цій зоні зростають структурно недосконалими [132].



Рис. 4.17. Залежність температури в характеристичних точках A-F ростової комірки від розмірів струмопідвідного кільця:  $\blacksquare - d = 18$  мм,  $\bullet - d = 20$  мм,  $\blacktriangle - d = 22$  мм; a -точки  $A, B, C; \delta -$ точки D, E, F.





Щодо потужності нагрівання ABT, слід відзначити її монотонне спадання зі збільшенням зовнішнього діаметра графітового струмопідводу (рис. 4.19), що безумовно є позитивним фактором з точки зору енергоефективності процесу. Не дивлячись на те, що потужність нагрівання зменшується несуттєво, це призводить до значних змін перепадів температури в ростовому об'ємі (див. рис. 4.18).

Отже, зміна розмірів кільцевого графітового струмопідводу дозволяє змінювати значення градієнтів температури в ростовому об'ємі в широких межах без зміни конфігурації схеми резистивного нагрівання АВТ.

## Вплив розміру теплоізоляційного елементу верхньої частини ростового об'єму

Розглянемо три варіанти спорядження ростової комірки, зображеної на рис. 4.20:

варіант № 1: висота теплоізолюючого диску *11* = 2 мм, висота теплоізолюючого диску *17* = 5,5 мм;

варіант № 2: висота теплоізолюючого диску *11* = 3 мм, висота теплоізолюючого диску *17* = 4,5 мм;

варіант № 3: висота теплоізолюючого диску *11* = 4 мм, висота теплоізолюючого диску *17* = 3,5 мм;

Результати компьютерного моделювання теплового стану ростової комірки представлено на рис. 4.21. З їх аналізу видно, що збільшення висоти теплоізоляційного диску 11 з 2 до 4 мм призводить до несуттєвого збільшення температури в ростовій комірці (рис. 4.21). Так, максимальна температура зростає на 16 °C, а температура в характеристичних точках – на 1–18 °C. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі при цьому знижується на 2 °C (від 50 до 48 °C).

Відзначимо, що при такій схемі спорядження ростової температура в місцях контакту твердосплавних пуансонів та стальних токопідводів < 400 °C, а в місцях

контакту стальних струмопідводів і графітових дисків ~1200 °C. Температура в доломітовій втулці все ще залишається занадто високою і перевищує 1200 °C.



Рис. 4.20. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 10, 19 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 7, 11, 16, 18 теплоізолюючі диски (CsCl); 8, 14 – кільцеві струмопідводи (графіт); 9 – теплоізолююче кільце (CsCl); 12 – джерело вуглецю (графіт); 13 – теплоізолююча втулка (CsCl); 15 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 17 – теплорозподільчий диск (графіт); 20 – теплоізолююча втулка (доломіт).

### 4.7. Вплив складу теплоізоляційних елементів ростової комірки

Як відомо, елементи комірки виготовлені з пірофіліту не можуть експлуатуватися при температурах > 750 °C, за яких в них відбуваються фазові перетворення, що супроводжуються небажаним падінням тиску. В ІНМ розроблені нові дисперсно-композиційні матеріали на основі дрібнозернистих сумішей діоксиду цирконію і хлориду цезію, що дозволяють підвищити допустиму температуру в елементах комірки до рівня 1500 °C.



Рис. 4.21. Розподіл температури та її значення в характерисичних точках ростової комірки для випадків: a – варіант № 1;  $\delta$  – варіант № 2; e – варіант № 3; e – варіант № 4.

Проведемо дослідження, як зміниться поле температури в ростовій комірці при заміні матеріалу в усіх деталях з хлориду цезію на його суміш з діоксидом цирконію (1:1 за масою). Для розрахунків використаємо попередню схему спорядження ростової комірки (див. рис. 4.20).

Результати комп'ютерного моделювання наведено на рис. 4.21 г. Як видно, максимальна температура підвищилась на 19 °C, а температура в характеристичних точках знизилась на 6–36 °C, що пов'язано із меншою теплопровідністю  $ZrO_2$  в порівнянні з CsCl і, як наслідок, покращенням теплоізоляції зон максимального тепловиділення в нагрівачах.

#### 4.8. Вплив розмірів теплоізоляційних диску і кільця

Метою даного дослідження було проаналізувати як розміри теплоізолюючих диску 7 і кільця 9 (рис. 4.22) впливають на поле температури в ростовій комірці.

Розподіл температури розраховували для чотирьох значень висоти елементів 7–9, що становили 3, 4, 5 і 6 мм.



Рис. 4.22. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 10, 17 – електро- і топлорозподільчі диски (графіт); 7 – теплоізолюючий диск; 8, 13 – кільцеві струмопідводи (графіт); 9 – теплоізолююче кільце (CsCl); 11, 16 – теплоізолюючі диски (CsCl); 12 – джерело вуглецю (графіт); 14 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 15 – теплоізолююча втулка (CsCl); 18 – теплоізолююча втулка (доломіт).

На рис. 4.23 наведено результати комп'ютерного моделювання температурних полів в ростовій комірці шестипуансонного АВТ за різної висоти теплоізоляційних диску і кільця. Аналіз результатів показує, що варіювання конфігурації теплоізоляційних елементів дозволяє знизити температуру в т. *В* ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу на 99 °C за рахунок віддалення цієї точки від зони максимального тепловиділення в нагрівачах. При цьому,

осьовий перепад та градієнт температури в ростовому об'ємі знижуються несуттєво – відповідно від 82 до 77 °С (рис. 4.24) та від 10,3 до 9,6 град/мм.



Рис. 4.23. Розподіл температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки:  $a - h_{6-8} = 3$  мм,  $\delta - h_{6-8} = 4$  мм,  $e - h_{6-8} = 5$  мм,  $2 - h_{6-8} = 6$  мм.

Температура в характеристичних точках *А–С*, розташованих в верхній частині ростової комірки знижується на 30–147 °C. Натомість в точках *D–F* температура підвищується некритично на 14–57 °C (рис. 4.25).



Щодо потужності нагріву ABT, слід відзначити її монотонне зниження на 2 % (рис. 4.26).

Метою наступного дослідження було встановити як варіювання розмірів теплоізоляційного диску *11* (див. рис. 4.22) від 1 до 5 мм впливає на поле температури в ростовій комірці.

Було виконано дискретизацію схеми АВТ на 34766 скінченних елементів, та 200000 вузлів. Результати комп'ютерного моделювання наведено на рис. 4.27.



Рис. 4.27. Поля температури та її значення в характеристичних точках A-F ростової комірки:  $a - h_{11} = 1$  мм,  $\delta - h_{11} = 3$  мм,  $e - h_{11} = 5$  мм.

З аналізу результатів слідує, що із збільшенням висоти внутрішнього теплоізоляційного диску 11 від 1 до 5 мм максимальна температура в ростовій комірці зростає на 97 °C, температура в характеристичних точках зростає на 10– 87 °C (рис. 4.28). Таке явище пояснюється тим, що із збільшенням висоти диску 11 покращується теплоізоляція торцевого нагрівача по відношенню до ростового об'єму і для досягнення температури 1400 °C в центральній точці затравочної поверхні потрібно збільшувати потужність нагріву АВТ. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зменшується на 9 °C (рис. 4.29). З отриманих даних слідує, що значення висоти теплоізоляційного диску 11 в 1–2 мм є оптимальним у відповідності до умов розподілу температури в ростовій комірці







Рис. 4.28. Залежність температури в характеристичних точках *А*–*F* ростової комірки від висоти теплоізоляційного диску *11*.

Рис. 4.29. Залежність осьового перепаду температури в ростовому об'ємі від висоти теплоізоляційного диску *11*.

### 4.9. Вплив концентрації компонентів нагрівача

Метою даного дослідження було встановлення впливу концентрації компонентів композитного нагрівача на основі графіту і діоксиду цирконію на тепловий стан ростової комірки.

З попередніх міркувань зрозуміло, що більший вміст діоксиду цирконію в нагрівачі забезпечує більший його електричний опір, в результаті чого відбувається більший розігрів ростової комірки. Електричний нагрівач з більшим вмістом графіту забезпечує нижчу температуру в ростовій комірці.

Розглянемо випадок, коли нагрівач 10 (рис. 4.30) виготовлено з шихти, що містить порошки графіту від 3 до 50 % за мас. і діоксиду цирконію 50–97 % за масою.



Рис. 4.30. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 17 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 7, 11, 16 – теплоізолюючі диски (CsCl); 8, 13 – кільцеві струмопідводи (графіт); 9 – теплоізолююче кільце (CsCl); 10 – композитний нагрівач; 12 – джерело вуглецю (графіт); 14 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 15 – теплоізолююча втулка (CsCl); 18 – теплоізолююча втулка (доломіт).

Отримані в результаті чисельного ровв'язання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності поля температури в ростовій комірці представлені на рис. 4.31.

Аналіз розрахунків свідчить про наступне. При збільшенні концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі від 50 до 70 % максимум температури в ростовій комірці зростає несуттєво (на 3 °C). При подальшому збільшенні концентрації діоксиду цирконію від 70 до 93 % максимальна температура стрімко зростає від 1658 до 2384 °C (рис. 4.32). Температура в характеристичних точках A-C, що розташовані в верхній частині ростової комірки, підвищується, в точках D-F, що розташовані в нижній частині ростової комірки – знижується (рис. 4.33),

що відбувається за рахунок їх відповідного наближення та віддалення від зони максимального тепловиділення в нагрівачах [133].



Рис. 4.31. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при вмісті діоксиду цирконію в графіті 50 (*a*), 60 (*б*), 70 (*в*), 80 (*г*), 90 (*д*), 93 (*е*) % за масою.

При збільшенні концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зростає від 58 до 126 °C (рис. 4.34), осьовий градієнт температури змінюється від 7 до 16 град/мм. Таке явище пояснюється тим, що при збільшенні концентрації діоксиду цирконію в нагрівачі зона температурного максимума переміщується від циліндричного графітового (див. рис. 4.31, а) до торцевого композитного нагрівача (див. рис. 4.31, е). При цьому форма ізоліній температури в ростовому об'ємі стає більш сприятливою для вирощування структурно досконалих кристалів алмазу (див. рис. 4.31, г). Як видно з рис. 4.34 для підтримання бажаного осьового градієнта температури ~10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 %.



Рис. 4.32. Залежність максимальної температури в ростовій комірці від концентрації діоксиду цирконію в нагрівачі.



Рис. 4.33. Залежність температури в характеристичних точках *А*–*F* ростової комірки від концентрації діоксиду цирконію в нагрівачі.

Збільшення концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі призводить до зменшення потужності нагріву АВТ на 3 % (рис. 4.35) при умові підтримання температури 1400 °С в центрі затравочної поверхні.





Рис. 4.34. Залежність осьового перепаду температури в ростовому об'ємі від концентрації діоксиду цирконію в нагрівачі.

Рис. 4.35. Залежність потужності нагріву АВТ від концентрації діоксиду цирконію в нагрівачі.

# Вплив введення струморозподільчих дисків в конфігурацію нагрівального ланцюга

Метою дослідження було встановити вплив наявності струморозподільчих графітових дисків в системі нагріву ростової комірки шестипуансонного ABT на її тепловий стан.

Для цього розрахували три варіанти схеми спорядження ростової комірки (рис. 4.36):

- варіант № 1 – з одним струморозподільчим диском *10 а* висотою 0,8 мм;

- варіант № 2 – з одним струморозподільчим диском *10 а* висотою 1,6 мм;

варіант № 3 – з двома струморозподільчими дисками 10 а і 10 б висотою
0,8 мм кожний.

Розрахункове поле температури для варіанту №1 представлене на рис. 4.37, а. З аналізу результатів розрахунків видно, що наявність в ростовій комірці одного електроконтактного диску *10 а*, в порівнянні з попередньою оптимальною схемою спорядження ростової комірки (див. рис. 4.31, *г*),

призводить до незначного зростання температурного максимуму (на 8 °C), температура в характеристичних точках A-C знижується на 5–32 °C, водночас в характеристичних точках D-F вона зростає на 42–49 °C, що пов'язано зі зміною положення точки максимуму, яка переміщується від торцевого композитного нагрівача до циліндричного графітового нагрівача 14 (рис. 4.37, *a*). Осьовий перепад температури зменшується від 68 до 56 °C, а радіальний – від 14 до 3°C.



Рис. 4.36. Схема спорядження ростової комірки зі струморозподільчими дисками: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4 – електроконтактий елемент (сталь); 5 – теплоізолюючий диск (доломіт); 6, 10 а, 10 б, 18 – електро- і топлорозподільчі диски (графіт); 7, 12, 17 – теплоізолюючі диски (CsCl); 8 – кільцевий струмопідвід (графіт); 9 – теплоізолююче кільце (CsCl); 11 – композитний нагрівач; 13 – джерело вуглецю (графіт); 14 – нагрівач (графіт); 15 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 16 – теплоізолююча втулка (CsCl); 19 – теплоізолююча втулка (доломіт).

Розрахункове поле температури для варіанту №2 представлене на рис. 4.37, *б*. 3 аналізу результатів видно, що збільшення висоти диску *10а* до 1,6 мм призводить до зниження максимальної температури в ростовій комірці на 4 °C. Температура в характеристичних точках, розташованих в верхній частині ростової комірки, знижується на 6–22 °С. В характеристичних точках, розташованих в нижній частині ростової комірки, температура підвищується на 9–33 °С. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі знижується на 6 °С.



Рис. 4.37. Поле температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки для варіантів № 1–3 наявності електроконтактних дисків 8.

Розрахункове поле температури для варіанту №3 представлене на рис. 4.37, в. 3 другого аналізу результатів наявності видно, ЩО при струморозподільчого диску 106 максимум температури знижується на 3 °C, температура в характеристичних точках *А*–*С* знижується на 15–32 °С, водночас в точках D-F – зростає на 4–37 °C. Оскільки зниження температури в точках A-Cбільш важливе, ніж підвищення в точках D-F, то в цілому додавання струморозподільчих дисків в конструкцію ростової комірки має позитивний ефект.

Отже, з аналізу розрахунків бачимо, що два струморозподільчі диски висотою по 0,8 мм сильніше впливають на поле температури в ростовій комірці, ніж один висотою 1,6 мм.
Таким чином, проведене комп'ютерне моделювання засвідчило, що поле температури, представлене на рис. 4.37, *в*, є оптимальним з огляду зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення до рівня 1100 °С.

## 4.11. Вплив введення кільцевих струмопідводів в конфігурацію нагрівального ланцюга

Метою дослідження було проведення комп'ютерного моделювання розподілу температури при наявності зовнішніх кільцевих струмопідводів в системі нагрівання ростової комірки шестипуансонного ABT.

Для цього в конфігурацію нагрівального ланцюга попередньої ростової комірки додали зовнішній кільцевий струмопідвід *4* (рис. 4.38). Розглядали випадки коли товщина струмпідводу складає 1 і 2 мм.



Рис. 4.38. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4, 9 – кільцеві струмопідводи (графіт); 5 – електроконтактий елемент (сталь); 6 – теплоізолюючий диск (доломіт); 7, 11, 19 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 8, 13, 18 – теплоізолюючі диски (CsCl); 10 – теплоізолююче кільце (CsCl); 12 – композитний нагрівач; 14 – джерело-вуглецю (графіт); 15 – циліндричний нагрівач (графіт); 16 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 17 – теплоізолююча втулка (CsCl); 20 – теплоізолююча втулка (доломіт).

Результати комп'ютерного моделювання наведені на рис. 4.39. З їх аналізу випливає, що додавання в схему комірки зовнішніх струмопідводів 4 товщиною 1 мм підвищує максимальну температуру в ростовій комірці, в порівнянні з варіантом без зовнішніх струмопідводів (див. рис. 4.37, в), на 46 °C. Водночас, температура в усіх характеристичних точках, крім A і F, знижується на 24–99 °C, а в точках A і F зростає на 38–39 °C. При цьому осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зростає на 21 °C, а радіальний на 9 °C.

Подальше збільшення товщини зовнішнього струмопідводу до 2 мм (див. рис. 4.39,  $\delta$ ) призводить підвищення максимальної температури на 65 °C, температура в характеристичних точках *A* і *F* підвищюється на 32–40 °C і стає вищою за максимально допустиму для твердого сплаву (400 °C). Температура в точках *B*, *C*, *D*, *E* знижується на 3–62 °C. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі збільшується на 15 °C, радіальний – на 9 °C.



Рис. 4.39. Поля температури і її значення в окремих точках ростової комірки, при товщині зовнішнього графітового струмопідводу 1 мм (*a*) та 2 мм (*б*).

4.12. Вплив розмірів теплоізолюючої втулки ростового об'єму

При температурі 1200 °С в доломітових деталях можуть відбуватися фазові перетворення і пов'язане з цим падіння тиску. З попередніх розрахунків видно,

що максимальне значення температури в доломітовій втулці значно вище допустимого і сягає 1300–1700 °С (див. рис. 4.39). Щоб забезпечити рівень температури в теплоізолюючій втулці 21 (рис. 4.40) з доломіту <1200 °С, в схему спорядження ростової комірки було введено композитну (хлорид цезію + графіт) теплоізолюючю втулку 18 і досліджено вплив її товщини на поле температури в ростовій комірці. Для цього провели комп'ютерне моделювання полів температури для трьох варіантів товщини теплоізолюючої втулки 18: 1,5; 2,5; 3,5 мм.



Рис. 4.40. Схема спорядження ростової комірки: 1 – деформівний контейнер (пірофіліт); 2 – теплоізолююче кільце (пірофіліт); 3 – теплоізолююче кільце (доломіт); 4, 9 – кільцеві струмопідводи (графіт); 5 – електроконтактий елемент (сталь); 6 – теплоізолюючий диск (доломіт); 7, 11, 20 – електро- і теплорозподільчі диски (графіт); 8, 13, 19 – теплоізолюючі диски (CsCl); 10 – теплоізолююче кільце (CsCl); 12 – композитний нагрівач; 14 – теплоізолююча втулка (CsCl); 15 – джерело вуглецю (графіт); 16 – циліндричний нагрівач (графіт); 17 – сплав-розчинник (Fe–Ni); 18 – композитна теплоізолююча втулка (CsCl+графіт); 21 – теплоізолююча втулка (доломіт).

Результати комп'ютерного моделювання теплового стану ростової комірки наведені на рис. 4.41. З їх аналізу видно, що при товщині внутрішньої

теплоізоляційної втулки 1,5 мм температура в зовнішній теплоізоляційній втулці досягає температури в 1400 °С. При товщині внутрішньої теплоізоляційної втулки 2,5 мм температура в зовнішній теплоізоляційній втулці стає нищю за 1400 °С, а при її значенні — 3,5 мм вона знижується до рівня 1100 °С. Водночас з цим загальний максимум температури зростає на 24 °С (рис. 4.42), а температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 12–60 °С (рис. 4.43), осьовий перепад температури в ростовому об'ємі збільшується від 74 до 85 °С (рис. 4.44) а радіальний зменшується на 5 °С. Щодо потужності нагріву, то спостерігається її монотонне зменшення із збільшенням товщини внутрішньої теплоізоляційної втулки (рис. 4.45).



Рис. 4.41. Поля температури і її значення в окремих точках комірки високого тиску при товщині теплоізоляційної втулки *18*: *a*-1,5 мм; *б*-2,5 мм; *в*-3,5 мм.

Отже, для неперевищення рівня температури в доломітовій теплоізоляційній втулці показника у 1200 °С в конфігурацію теплоізоляційної частини ростової комірки необхідно додатково ввести внутрішню теплоізоляційну втулку на основі хлориду цезію і графіту, мінімальна товщина стінки якої має складати 2,5 мм (див. рис. 4.41,  $\delta$ ).





Рис. 4.42. Залежність максимальної температури в ростовій комірці від товщини стінки теплоізолюючої втулки.

Рис. 4.43. Залежність температури в характеристичних точках *А*–*F* від товщини стінки теплоізолюючої втулки.



Рис. 4.44. Залежність осьового перепаду Рис. 4.45. Залежність потужності температури в ростовому об'ємі від нагрівання АВТ від товщини товщини теплоізолюючої втулки. теплоізолюючої втулки.

Поле температури, наведене на рис. 4.42, *б*, оптимально відповідає технологічним умовам вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. Так, температура в точках контакту твердосплавних пуансонів з коміркою не перевищує 420 °C. Максимальна температура в

доломітовій втулці не перевищує 1200 °С. В місцях контакту стальних і графітових елементів температура не перевищує 1050 °С. Отримане середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі становить 10 град/мм, радіального – 1,2 град/мм.

4.13. Вплив розмірів вуглецевого елемента ростового об'єму

При вирощуванні кристалів алмазу методом тепературного градієнта велике занчення має величина перепаду температури в ростовому об'ємі. Під час росту кристалу висота джерела вуглецю зменьшується в з'язку з тим, що його частина витрачається на збільшення маси зростаючих кристалів алмазу. В даному підрозділі досліджено вплив висоти джерела вуглецю на температурний стан ростової комірки.

Результати комп'ютерного моделювання для випадків висоти джерела вуглецю 6, 4, 2 мм наведені на рис. 4.46.



Рис. 4.46. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки за сталої потужності нагріву ABT і різної висоти джерела вуглецю: a - 6 мм, 6 - 4 мм, 6 - 2 мм.

Аналіз розрахункових полів температури показує, що область дії високої температури розташована в циліндричних нагрівачах. При зменьшенні висоти джерела вуглецю з 6 до 2 мм, при сталій потужності нагріву, осьовий перепад температури в ростовому об'ємі збільшується. При цьому температура в зоні контакту джерела вуглецю і сплаву–розчинника практично не змінюється, а на поверхні з затравочними кристалами вона знижується на 12 °C (рис. 4.47).



Рис. 4.47. Залежність температури в точках *E*, *O* ростового об'єму (див. рис. 4.46, *a*) від висоти джерела вуглецю.

Якщо підбирати перепад електропотенціалу в АВТ таким чином, щоб температура в центрі затравочної поверхні становила 1400 °С, поле температури в ростовій комірці матиме вигляд, наведений на рис. 4.48. Як бачимо, із зменшенням висоти джерела вуглецю від 6 до 2 мм максимальна температура в ростовому об'ємі зростає на 10 °С, температура в характеристичних точках ростової комірки зростає на 4–27 °С. При цьому осьовий перепад температури зростає з 79 до 92 °С. Градієнт температури в ростовому об'ємі від 9,9 до 11,5 град/мм.

На рис. 4.49 наведено графік зміни потужності нагріву АВТ для підтримки температури 1400 °С в центрі поверхні із затравочними кристалами.



Рис. 4.48. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки за сталої температури в центрі затравочної поверхні і різної висоти джерела вуглецю: *a* – 6 мм; *б* – 4 мм; *в* – 2 мм.



Рис. 4.49. Залежність потужності нагріву АВТ від висоти джерела вуглецю.

## 4.14. Вплив температури навколишнього середовища

При практичному використанні шестипуансонних ABT спостерігається значний вплив температури навколишнього середовища на процес вирощування кристалів алмазу. Для встановлення ступеня такого впливу задачу електро- і теплопровідності розв'язували з видозміненими граничними умовами: на поверхнях АВТ, що контактують з повітрям, з метою підвищення точності розрахунків задавали замість граничних умов 3-го умови 1-го роду, тобто на зовнішній поверхні АВТ задавали експериментально виміряну температуру, яка корелювала з температурою навколишнього середовища, що оточує пресову установку. Так, при температурі повітря 5 °C температура на поверхні АВТ становила 30 °C, при температурі повітря 35 °C температура на поверхні АВТ може досягати 80 °C.

Результати комп'ютерного моделювання поля температури в ростовій комірці в залежності від температури навколишнього середовища наведено на рис. 4.50. Потужність нагріву у всіх випадках задавали сталою із умови отримання в центрі затравочної поверхні 1400 °C за навколишньої температури 22 °C.



Рис. 4.50. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища  $a - 5 \,^{\circ}$ C,  $\delta - 22 \,^{\circ}$ C,  $e - 35 \,^{\circ}$ C та сталій потужності нагріву;

З аналізу результатів розрахунків слідує, що температура в центральній точці затравочної поверхні знижується на 36 °C зі зниженням температури

навколишнього середовища від 22 до 5 °C і підвищується на 33 °C з підвищенням температури навколишнього середовища від 22 до 35 °C (рис. 4.51). При зниженні температури навколишнього середовища від 22 до 5 °C температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 35–42 °C. При підвищенні температури навколишнього середовища від 22 до 35 °C температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 33–41 °C. Осьовий і радіальний перепади температури в ростовому об'ємі не змінюються.

Якщо підібрати напругу таким чином, щоб температура в центральній точці затравочної поверхні у всіх випадках була сталою – 1400 °C (рис. 4.52), то з підвищенням температури навколишнього середовища від 5 до 35 °C максимальна температура в ростовій комірці знижується від 1736 до 1712 °C (рис. 4.53), осьовий перепад температури зменшується на 6 °C (рис. 4.54), радіальний залишається незмінним, потужність нагріву АВТ зменшується на 3 % (рис. 4.55). Чим вища температура навколишнього середовища і чим менший тепловідвід з поверхні АВТ, тим менша потужність нагріву АВТ потрібна для досягнення температури 1400 °C в центральній точці затравочної поверхні [134].



Рис. 4.51. Зміна температури в точках *G*, *H* ростового об'єму при зміні температури навколишнього середовища.



Рис. 4.52. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища  $a - 5^{\circ}$ C;  $\delta - 22^{\circ}$ C;  $e - 35^{\circ}$ C при фіксованій температурі в центральній точці затравочної поверхні.

В цілому, підвищення температури навколишнього середовища призводить до підвищення температури в різних зонах ростової комірки на величину до 70 °С (рис. 4.56).



 Рис. 4.53. Залежність максимальної
 Рис. 4.54. Залежність осьового перепаду

 температури
 в нагрівачах
 від

 температури
 в нагрівачах
 від

 температури
 навколишнього
 температури

 навколишнього
 середовища.





Рис. 4.55. Залежність потужності нагріву АВТ від температурі навколишнього середовища.

Рис. 4.56. Залежність температури в характерних точках ростової комірки від температурі навколишнього середовища.

Для нівелювання впливу температури навколишнього середовища на тепловий стан ростового об'єму необхідно проводити цілорічне термостатування пресової установки.

4.15. Вплив зростаючих кристалів алмазу

4.15.1. Кристали масою до 2 карат

Оскільки стабільність температури в ростовій комірці є надзвичайно важливим фактором при вирощуванні монокристалів алмазу високої якості, були проведені дослідження зміни поля температури в ростовій комірці при зростанні кристалів алмазу.

Досліджено зміну температурного поля в ростовому об'ємі ABT під час росту 21-го кристала алмазу кубічного габітусу з кінцевою масою до 2 карат кожний (розміри кристала –  $5 \times 5 \times 5$  мм). Розрахунки проведили для трьох варіантів розмірів зростаючих кристалів:  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$  і  $5 \times 5 \times 5$  мм. Останній варіант з

розмірами 5×5×5 мм дещо ідеалізований, оскільки на практиці, як буде показано далі, лише кристали в центральній зоні ростового об'єму мають такі розміри (кристали на периферії дещо меншоі). Під час росту кристалів частина маси джерела вуглецю (графіту) переходить в масу кристалів і сумарний об'єм сплаву розчинника і кристалів зростає. В розрахунках враховували зменшення висоти джерела вуглецю під час росту кристалів по формулі

$$h_{\rm B}' = h_{\rm B} - \frac{n \cdot \rho_a \cdot h_a^3}{\rho_{\rm B} \cdot \pi \cdot r_{\rm B}^2},$$

де  $h_{e}$  – висота джерела вуглецю з урахуванням переходу його частини в алмаз,  $h_{e}$  – початкова висота джерела вуглецю, n – кількість зростаючих кристалів алмазу,  $\rho_{a}$  – густина алмазу,  $\rho_{e}$  – густина вуглецю,  $h_{a}$  – довжина ребра кристала алмазу,  $r_{e}$  – радіус спресованого диску джерела вуглецю.

В розрахунковій схемі розмістили 8 кристалів алмазу, так як показано на рис. 4.57.

Результати моделювання теплового стану ростової комірки при наявності 21-го кристала алмазу розмірами  $0 \times 0 \times 0$ ,  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$  і  $5 \times 5 \times 5$  мм за температури навколишнього середовища 5 °C і сталої потужності нагріву ABT представлено на рис. 4.58. Їх аналіз показує, що зі збільшенням розмірів кристалів підвищується температура в центрі затравочної поверхні, а завдяки високій теплопровідності алмазу підвищується і температура на поверхні центрального кристала. Фронт кристалізації зміщується в зону з більш високою температурою.



Рис. 4.57. Схема розташування 8-ми кристалів алмазу в <sup>1</sup>/<sub>4</sub> частині ростового об'єму.

Із збільшенням розмірів кристалів росте температура в центрі затравочної поверхні а завдяки високій теплопровідності алмазу підвищується і температура на поверхні центрального кристалу, що призводить до зміщення фронту кристалізації в зону з більш високою температурою.

Так, результати моделювання (рис. 4.58) свідчать, що при температурі навколишнього середовища 5 °C і сталій потужності нагріву ABT (при якій в ростовій комірці без кристалів і температурі навколишнього середовища 20 °C температура в центрі затравочної поверхні становить 1400 °C) зростаючі кристали з розмірами  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$  і  $5 \times 5 \times 5$  мм призводять до зниження температури на поверхні центрального кристалу на 49, 47, 29 і 17 °C відповідно. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі становить 85 °C без кристалів, 77 °C при розмірах кристалів  $1 \times 1 \times 1$  мм, 60 °C при розмірах  $3 \times 3 \times 3$  мм і 27 °C при розмірах  $5 \times 5 \times 5$  мм. Радіальний перепад температури збільшується від 2 °C при розмірах кристалів  $1 \times 1 \times 1$  до 14 °C при  $5 \times 5 \times 5$  мм.



Рис. 4.58. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 5 °C, і сталій потужності нагріву АВТ без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$ мм (*г*).

Максимальна температура в ростовій комірці знижується на 6 °С. Температура в характеристичних точках, що розташовані в верхній частині ростової комірки знижується на 1–7 °С. У характеристичних точках розташованих в нижній частині ростової комірки температура змінюється в інтервалі 2–19 °С, що пов'язано з високою теплопровідністю алмазу.

Результати моделювання теплового стану ростової комірки при наявності 21- го кристалу алмазу розмірами  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$ ,  $5 \times 5 \times 5$  мм за температури навколишнього середовища 20 °C і сталій потужності нагріву ABT представлено на рис. 4.59.

Встановлено, що із ростом кристалів максимальна температура в ростовій комірці знижується на 6 °C, температура на поверхні центрального зростаючого кристала підвищується на 3, 17 і 27 °C. Температура в характеристичних точках ростової комірки, в порівнянні з розподілом температури без кристалів, змінюється в інтервалі 1–6 °C. Зі збільшенням розмірів зростаючих кристалів осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зменшується з 83 °C до 27 °C. Водночає радіальний перепад змінюється в межах 2–14 °C



Рис. 4.59. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 20 °C, і сталій потужності нагріву АВТ без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$ мм (*г*).

Результати моделювання поля температури при наявності 21-го кристала алмазу з розмірами  $1 \times 1 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 3$ ,  $5 \times 5 \times 5$  мм при температурі навколишнього середовища 35 °C і сталій потужності нагріву представлено на рис. 4.60. З їх аналізу видно, що максимальна температура в ростовій комірці знижується на 6 °C. Температура на поверхні центрального кристалу підвищуюється до 51 °C. Осьовий перепад температури в ростовому об'ємі знижується від 84 до 27 °C, а радіальний перепад температури змінюється в межах 1–14 °C. Температура в характерних точках комірки високого тику підвищується на 1–9 °C.

Отже, якщо не проводити коригування потужності нагріву відповідно до температури навколишнього середовища і розмірів кристалів, то температура в центральній точці затравочної поверхні змінюється від 1351 °C (при температурі навколишнього середовища 5 °C і ростовій комірці без кристалів алмаза) до 1451 °C (при температурі навколишнього середовища 35 °C і розмірах кристалів  $5 \times 5 \times 5$  мм), тобто на 100 °C.



Рис. 4.60. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 30 °C, сталій потужності нагріву АВТ без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$ мм (*г*).

Якщо підібрати потужність нагріву АВТ таким чином, щоб температура на поверхні центрального зростаючого кристала дорівнювала 1400 °C, тоді при рості

кристалів до розмірів  $5 \times 5 \times 5$  мм і температурі навколишнього середовища 5 °С (рис. 4.61) максимальна температура в ростовій комірці знижується на 45 °С, температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 4–25 °С, осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зменшується від 88 до 28 °С, радіальний змінюється в межах від 1 до 16 °С.

При температурі навколишнього середовища 20 °C і фіксованій температурі на поверхні центрального зростаючого кристалу (рис. 4.62) максимальна температура в ростовій комірці знижується на 42 °C, температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 3–23 °C, осьовий перепад температури в ростовій комірці зменшується від 83 до 26 °C, середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі суттєво зменшується за рахунок високої теплопровідності алмазу. Так, у разі росту кристалів до розмірів  $5 \times 5 \times 5$  мм осьовий градієнт температури зменшується від 10 до 3 град/мм (рис. 4.63). Для підтримання на поверхні зростаючого кристала температури ~1400 °C необхідно проводити регулювання потужності нагріву відповідно її монотонного зменшення (див. рис. 4.64).



Рис. 4.61. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 10 °C, фіксованій температурі в центрі затравочної поверхні без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$ мм (*г*).



Рис. 4.62. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 20 °C, фіксованій температурі в центрі затравочної поверхні без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$ мм (*г*).



Рис. 4.63. Залежність осьового градієнта Рис. 4.64. Залежність потужності температури в ростовому об'єм від нагріву АВТ від висоти зростаючого висоти зростаючого кристала алмаза. кристала алмаза.

При температурі навколишнього середовища 35 °C і фіксованій температурі (1400 °C) на поверхні центрального кристалу (рис. 4.65) максимальна температура в ростовому об'ємі знижується на 44 °C, температура в характеристичних точках ростової комірки знижується на 4–24 °C, осьовий перепад температури зменшується з 82 до 26 °C, радіальний змінюється в межах від 1 до 14 °C.



Рис. 4.65. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при температурі навколишнього середовища 30 °C, фіксованій температурі в центрі затравочної поверхні без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $5 \times 5 \times 5$  мм (*г*).

Отже, в процесі росту кристалів при зміні температури навколишнього середовища від 5 до 35 °C спостерігається зменшення осьового перепаду температури в ростовому об'ємі на 6 °C лише в ростовій комірці без кристалів алмазу, при наявності 21 кристалу спостерігається суттєве зменшення осьового перепаду температури але він залишається сталим не залежно від температури оточуючого середовища. Відбувається зниження максимальної температури в ростовій комірці на 5 °C.

4.15.2. Кристали масою до 5 карат

Особливий інтерес представляє вирощування кристалів алмазу масою до 5 карат. Оскільки об'єм джерела вуглецю дозволяє виростити 5 кристалів масою 4,8 карата кожний, дослідили вплив їх зростання до кінцевих розмірів 6,5×6,5×6,5 мм на тепловий стан ростової комірки. Кристали алмазу були розташовані в ростовому об'ємі так, що один з них знаходився в центрі затравочної поверхні, а чотири інші на осях її симетрії. На поверхнях контакту АВТ з повітрям задавали температуру 50 °С, що відповідає температурі навколишнього середовища, оточуючого пресову установку, в 22 °С.

Результати розрахунків представлені на рис. 4.66.



Рис. 4.66. Поля температури і її значення в характеристичних точках ростової комірки при сталій температурі в центрі затравочної поверхні без кристалів (*a*) і з кристалами розмірами  $1 \times 1 \times 1$  мм (*б*);  $3 \times 3 \times 3$  мм (*в*);  $6,5 \times 6,5 \times 6,5$  мм (*г*).

Як видно, з результатів компьютерного моделювання із збільшенням розмірів кристалів від  $1 \times 1 \times 1$  до  $6,5 \times 6,5 \times 6,5$  мм максимальна температура в ростовій комірці знижується на 64 °C, температура в характеристичних точках знижується на 2–26 °C, осьовий перепад температури в ростовому об'ємі зменьшується від 87 до 31 °C (відповідно осьовий градієнт температури знижується від 10 до 7 град/мм), радіальний змінюється від 2 до 26 °C.

4.16. Експерименти з вирощування кристалів алмазу

Експериментальну частину дослідження проводили в ІНМ ім. В.М Бакуля НАН України у відділі монокристалів надтвердих матеріалів. Експерименти проводились на шестипуансонному АВТ ССР-типу марки CS-VII з діаметром плунжера 560 мм та зусиллям 27 МН на кожний плунжер. Контейнер у вигляді кубу зі стороною 58 мм і циліндричним отвором діаметром 42 мм для розміщення ростового об'єму із зовнішніми стальними електропідводами виготовляли з пресованого пірофіліту. Процес вирощування проводили методом температурного градієнта при тиску ~5,5 ГПа та температурі 1400–1470 °C. В якості розчинника вуглецю використовували сплав Fe–Ni, виготовлений вакуумно-індукційною плавкою. Затравочна система складалась з 21–23 кристалів, орієнтованих гранню куба до сплаву-розчинника і ізольованих платиновою фольгою товщиною ~0,025 мм.

В якості затравочних кристалів використовували кристали алмазу отримані при спонтанному синтезі.

В експериментах тиск і температуру коригували по спеціально розробленій програмі, яка забезпечувала підвищення зусилля стискання ABT в процесі росту кристалів з метою компенсації зміни величини тиску за рахунок фазового переходу графіт–алмаз. Після закінчення циклу росту кристалів алмазу і зниження температури прес розвантажували, ростову комірку вилучали з ABT і кристали алмазів досліджувалися візуально в площині затравочної поверхні ростового об'єму, після чого їх вилучали з ростового об'єму за допомогою хімічної обробки. Після очистки кристали досліджували за допомогою оптичного мікроскопу, гоніометра ГД-1, та растрового електронного мікроскопа.

Експерименти проводили при різних часових циклах вирощування алмазів. Так, при циклі вирощування 48 год отримали 23 кристали розмірами 1,4–3,6 мм, масою 0,13–0,45 карата, загальною масою 6,3 карата (рис. 4.67, *a*). Всі отримані кристали не містили включень сплаву-розчинника. Габітус кристалів – кубооктаедричний, співвідношення граней куба і октаедра – приблизно однакове. Три кристали, що розташовані в центральній частині затравочної поверхні, поблизу свого зовнішнього контуру містили включення сплаву-розчинника розміром до 0,5 мм.

При циклі вирощування 72 год отримали 21 кристал розмірами 2,1–5,7 мм, масою 0,28–0,93 карата, загальною масою 11,3 карата (рис. 4.67, б). Кристал,

розташований в центрі, був найбільшим за масою і містив включення сплавурозчинника розміром ~2 мм. Сім кристалів, розташованих навколо центрального, містили включення сплаву-розчинника розмірами до 0,5 мм. Інші вирощені кристали відрізнялись високою структурною досконалістю (деякі з них містили включення розмірами до 0,05 мм).

При циклі вирощування 96 год отримали 22 кристали розмірами 4,3–7,2 мм, масою 0,45–1,36 карата, загальною масою 18,2 карата (рис. 4.67, *в*). Кристали, вирощені в центральній частині затравочної поверхні, містили багато великих (розмірами до 2 мм) включень сплаву-розчинника, утворених на різних стадіях росту. Всі інші кристали були високої структурної досконалості і не містили включень розмірами, більшими за 0,1 мм. Такі результати щодо розподілення включень пов'язані із змінюванням напрямку потоку вуглецю в процесі росту кристалів алмазу і відповідним захопленням домішок. Скоригувати потік вуглецю можна за рахунок розміщення більшого числа затравок в центральній зоні. В цьому разі кристали будуть досконалішими за структурою, але меншими за розміром [135].



Рис. 4.67. Вигляд монокристалів алмазу типу *Ib*, вирощених у шестипуансонному ABT CCP-типу: *a* – за 48 год., *б* – за 72 год., *г* – за 96 год.

Аналогічна комірка пройшла випробування при вирощуванні алмазів на п'яти затравочних кристалах. В результаті при циклі 168 год отримали п'ять монокристалів розмірами 7–9 мм, масою 2,84–4,79 карата, загальною масою 18,5 карата (рис. 4.68).



Рис. 4.68. Вигляд монокристалів алмазу типу Іb (1–5), вирощених за 168 год у шестипуансонному АВТ ССР-типу масою відповідно 2,84, 3,39, 3,63, 3,85 та 4,79 карата.

На підприємстві «Алькор–Д» були проведені роботи по дослідновиробничому випробуванню рекомендованої в роботі схеми спорядження ростової комірки шестипуансонного АВТ ССР-типу з відповідним коригуванням потужності його нагріву. Отримані результати засвідчили доцільність використання шестипуансонних апаратів для вирощування монокристалів алмазу масою до 5 карат. Робота визнана перспективною для впровадження в промислову технологію вирощування монокристалів алмазу типу Іb на підприємстві «Алькор-Д».

4.17. Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що при збільшенні внутрішнього діаметра графітового струмопідводу від 18 до 22 мм і зовнішнього діаметра від 22 до 30 мм розрахункові значення температури у верхній частині ростової комірки (де при температурі вище 1200 °C можливе небажане спонтанне зародкоутворення алмазу) знижуються від 1280 до 1170 °C за рахунок відповідного зниження

максимальної температури та перерозподілення зон максимального тепловиділення в нагрівачах.

2. Встановлено, що при зміні розмірів верхнього теплоізолюючого диску в інтервалі 1÷5 мм підвищується максимальна температура в нагрівачах на 16 – 97 °C і температура в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу на 1–87 °C (величина зміни температури відрізняється для різних схем спорядження ростової комірки).

3. Встановлено, що при зміні розмірів бокової теплоізолюючої втулки відбувається незначне підвищення температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу (на 1–6 °C).

4. Встановлено, що зміна розмірів нижнього теплоізолюючого диску призводить до значного зниження осьового перепаду температури в ростовому об'ємі. Так при зміні розмірів верхнього теплоізолюючого диску від 1,42 до 3,425 мм осьовий перепад температурив ростовому об'ємі зменшується від 71 до 38 °C, що пояснюється переміщенням центральної точки затравочної поверхні, в якій підбирається температура 1400 °C, блище до зони максимального темпловиділення.

5. Встановлено, що зміна висоти зовнішніх теплоізолюючих елементів від 3 до 6 мм дозволяє знизити температуру в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу на 99 °C за рахунок її віддалення від зони максимального тепловиділення в нагрівачах. При цьому осьовий перепад температури ростовому об'ємі знижується від 82 до 77 °C, осьовий градієнт температури – від 10,3 до 9,6 град/мм, падіння потужності нагріву АВТ досягає 2 %. Температура в характеристичних точках нижньої частини ростової комірки підвищується некритично на 14–57 °C.

6. Встановлено, що додавання в теплоізоляційні едементи з хлориду цезія додали 50 % за масою діоксиду цирконія призводить до зниження температури в характеристичних точках ростової комірки на 6–36 °C, що обумовлено зменшенням теплопровідності даних елементів.

7. Зміна конфігурації схеми спорядження ростової комірки за рахунок введення в неї елекроконтактних дисків призводить до зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1100 °C.

8. Зміна конфігурації схеми спорядження ростової комірки за рахунок введення в неї зовнішнього графітового струмопідводу призводить до додаткового зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1000 °С, що повністю унеможливлює спонтанну кристалізацію алмазу в ростовій комірці.

9. Встановлено, що збільшення концентрації діоксиду цирконію в торцевому нагрівачі від 50 до 93 % за масою призводить до переміщення зони максимального тепловиділення від торцевого до циліндричного нагрівача, що дозволяє суттєво збільшити градієнти температури в ростовому об'ємі від 7 до 16 град/мм і зменшити потужність нагріву АВТ на 3 %. Показано, що для створення в ростовому об'ємі оптимального вихідного значення осьового градієнта температури ~10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 % за масою.

10. Встановлено, що для неперевищення рівня температури в доломітовій теплоізоляційній втулці показника у 1200 °С в конфігурацію теплоізоляційної частини ростової комірки необхідно додатково ввести внутрішню теплоізоляційну втулку на основі хлориду цезію і графіту, мінімальна товщина стінки якої має складати 2,5 мм.

11. Встановлено, що зміна температури навколишнього середовища в інтервалі 5÷35 °С призводить до підвищення температури в різних зонах ростової комірки на величину до 70 °С і зменшення осьового перепаду температури в ростовому об'ємі на 6 °С. Для нівелювання впливу температури навколишнього середовища на тепловий стан ростового об'єму необхідно проводити термостатування пресової установки.

12. Показано, що в процесі росту кристалів алмазу розрахункове середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі зменшується від

вихідного у 10 до 3 град/мм при вирощуванні 21-го кристала масою ~2 карат кожний, а при вирощуванні 5-ти кристалів масою ~5 карат кожний воно зменшується від 10 до 7 град/мм. Таке зменшення градієнта температури обумовлене високою теплопровідністю алмазу.

13. Показано, що в процесі росту кристалів при зміні температури навколишнього середовища від 10 до 30 °С відбувається зниження максимальної температури ростовій комірці на 5 °С і зменшення осьового перепаду температури в ростовому об'ємі на 6 °С.

14. Проведені експерименти з вирощування монокристалів алмазу масою до 5 карат методом температурного градієнта підтвердили ефективність застосування методів комп'ютерного моделювання при проектуванні ростових комірок шестипуансонного АВТ ССР-типу.

15. Результати роботи пройшли дослідну перевірку в ТОВ «Алькор-Д» (Київ). Рекомендована схема спорядження ростової комірки отримала позитивну оцінку для наступного промислового впровадження.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У роботі, за рахунок розробки методики комп'ютерного моделювання електрорезистивного нагрівання шестипуансонного ABT вирішено актуальну науково-технічну задачу встановлення закономірностей формування теплового стану ростової комірки апарату, призначеної для вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта, в залежності від конфігурації і складу її елементів, впливу температури навколишнього середовища, що, як наслідок, дозволило вдосконалити схему її спорядження та отримувати алмази типу Іb масою до 5 карат.

Основні результати роботи полягають у наступному.

1. Розроблено тривимірного методику чисельного моделювання процесів резистивного нагрівання шестипуансонного АВТ, особливостями якої є можливість: моделювати тепловий стан АВТ з урахуванням визначених температурних залежностей провідних властивостей матеріалів (в т. Ч. композитних); розраховувати умови уникнення спонтанного зародкоутворення графітових струморозподільних кристалів алмазу в елементах системи резистивного нагрівання; розраховувати і регулювати міру тепловиділення в ростовій комірці в залежності від конструктивних особливостей системи її резистивного нагрівання; варіювати значення градієнтів температури в ростовому об'ємі в залежності від вихідних технологічних умов вирощування одиничних кристалів алмазу методом температурного градієнта.

2. Вперше встановлено, що при варіюванні внутрішнього діаметру графітового струмопідводу в інтервалі 18÷22 мм і зовнішнього діаметру в інтервалі 22÷30 мм або висоти теплоізоляційних елементів в інтервалі 3÷6 мм температура у верхній частині ростової комірки знижується до рівня ~ 1170 °C за рахунок відповідного зниження максимальної температури та перерозподілення зон максимального тепловиділення в нагрівачах. Введення в схему спорядження ростової комірки елекроконтактних дисків і зовнішнього графітового

струмопідводу призводить до додаткового зниження температури в зоні ймовірного спонтанного зародкоутворення алмазу до рівня 1000 °С, що повністю унеможливлює спонтанну кристалізацію алмазу в ростовій комірці.

Вперше встановлено, що збільшення концентрації діоксиду цирконію 3. в торцевому нагрівачі від 50 до 93 % за масою змінює електро- і теплопровідність ростової комірки, що дозволяє суттєво збільшувати градієнти температури в ростовому об'ємі від 7 до 16 град/мм і зменшувати потужність нагріву АВТ на 3 % рахунок переміщення зони максимального тепловиділення 3a віл циліндричного до торцевого нагрівача. Показано, що для підтримання бажаного осьового градієнту температури ~10 град/мм потрібно використовувати торцеві нагрівачі з концентрацією діоксиду цирконію на рівні 80 % за масою.

4. Вперше встановлено, що для не перевищення рівня температури в зовнішній теплоізоляційній втулці показника у 1200 °С мінімальна товщина стінки внутрішньої теплоізоляційної втулки має складати 2,5 мм.

5. Вперше встановлено, ЩО зміна температури навколишнього середовища в інтервалі 5÷35 °С призводить до підвищення температури в різних зонах ростової комірки на величину до 70 °С і зменшення осьового перепаду температури на 6 °C. Для нівелювання впливу температури навколишнього середовища тепловий стан ростового об'єму необхідно на проводити термостатування пресової установки при сталій температурі навколишнього середовища.

6. Встановлено, що в процесі росту кристалів алмазу середнє значення осьового градієнта температури в ростовому об'ємі суттєво зменшується за рахунок високої теплопровідності алмазу і скорочення проміжку між зростаючими кристалами і джерелом вуглецю. Так, в разі росту 21-го кристалу до розмірів 5×5×5 мм осьовий градієнт температури зменшується від 10 до 3 град/мм, що задовільно відповідає умовам оптимального розподілу температури при вирощуванні одиничних кристалів алмазу.

7. На основі отриманих розрахункових даних проведено експерименти з вирощування монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта, які підтвердили ефективність застосування методів комп'ютерного моделювання при проектуванні ростових комірок шестипуансонного ABT CCPтипу та можливість отримання в них одиничних кристалів алмазу.

Результати роботи пройшли дослідну перевірку в ТОВ «Алькор-Д» (Київ). Рекомендована схема спорядження ростової комірки отримала позитивну

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mellor J. W. Comprehensive Treatise on Inorgainc and Theroetical Chemistry. Longmans Green & Co. 1924. Vol. 5.

2. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах. *Успехи химии*. 1939. Т. 8, вып. 10. С. 1519–1534.

 Berman R., Simon R. On the graphite-diamond equilibrium. *J. Electrochem. Soc.* 1955. Vol. 59, No 2. P. 333 – 338.

Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus. *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. No 3. P. 618 – 631.

5. Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamonds. *J. Geophys. Res.* 1976. Vol. 81. No 14. P. 2467 – 2470.

6. Gustafson P. An evaluation of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon. *Carbon*. 1986. Vol. 24. No 2. P. 169 – 176.

7. Strong H. M. and Hanneman R. E. Crystallization of Diamond and Graphite. *J. Chem. Phys.* 1967, Vol. 46, No 9 p. 3668 – 3676.

8. Strong H. M., Chrenko R. M. Diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. *J. Phys. Chem.* **1971**, Vol. 75. P. 1838–1843.

 Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Ред. кол.: Новиков Н. В. (отв. ред.) и др. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. 280 с.

Волков Ю. Я., Стрельницкий В. Е., Ушаков В. А. Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, плёнки, применение. *Физическая инженерия поверхности*.
 2013. Т. 11. № 1. С. 26–45.

11. Varnin V. P., Laptev V. A., Ralchenko V. G. The state of the art in the growth of diamond crystals and films. *Inorg Mater*. 2006. 42 (Suppl 1): S1.

12. Angus J. C., Hayman C. C. Low-pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science*. 1988. Vol. 241. Issue 4868. P. 913-921.

 DeVries R. C. Synthesis of Diamond Under Metastable Conditions. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1987. Vol. 17. P. 161 – 87.

14. Butler J. C. Along came a spider - weaving Web resources. *Campus-Wide Information Systems*. 1998. Vol. 15. P. 22–26.

15. May P. W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2000. Vol. 358. P. 473–495.

16. Balmer R. S., Brandon J. R., Clewes C.L., Dhillon H. K., Dodson J. M., Friel I., et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *J Phys. Condens. Matter*. 2009. Vol. 21. Art. 364221.

17. Butler J. E., Mankelevich Y. A., Cheesman A., Ma J., Ashfold M.N.R. Understanding the chemical vapor deposition of diamond: recent progress. *J. Phys. Condens. Matter.* 2009. Vol. 21. No. 36. Art. 364201.

Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр. в 6-ти т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ "АЛКОН", 2003.
 Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. 320 с.

19. Шульженко А. А. Получение сверхтвердых материалов. Инструменты из сверхтвердых материалов: Учеб. пособ. Под ред. Н. В. Новикова. Киев: ИСМ НАНУ, 2001. Гл. 2. С. 37–62

20. Шульженко А. А. О механизме образования синтетических алмазов. Сверхтвердые материалы для пром-ти. К.: ИСМ АН УССР, 1973. С. 3-6.

21. Новиков Н. В. Развитие синтеза сверхтвердых материалов и расширение их применения. Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. Киев: Наук. думка, 1983. 236 с.

22. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals *J*. *Naturwissenschften*. 1972. Vol. 59. P. 1 – 7.

23. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem.* 1971. 75, No. 12. P. 1833 – 1837.

24. Пат. 4073380, США, МКИ С 01 В 31/06. Реакционный сосуд высокого давления для качественного контроля выращивания алмаза на алмазной затравке / Х. Стронг, Р. Тафт. – Опубл. 15.07.76.

25. Пат. 4042673, США, МКИ С 01 В 31/06. Получение синтетических алмазов /
Х. Стронг. - Опубл. 15.07.76.

26. Пат. 4034066, США, МКИ С 01 В 31/06. Способ качественного контроля выращивания алмаза на алмазной затравке и реакционный сосуд высокого давления для осуществления этого способа /Х. Стронг, Р. Тафт. - Опубл. 02.11.73.

27. Han Q., Jia X., Qin J., Li R., Zhang C., Li Z., Tian Y., Ma H. FEM study on a double-beveled anvil and its application to synthetic diamonds. *High Pressure Research*. 2009. Vol 29, No 3. P. 449-456.

28. Bovenkerk H. P., Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf R. H. Jr., *Nature*. 1959. Vol. 184. P. 1094.

29. Kanda H., Akaishi M., Yamaoka S. New catalysts for diamond growth under high pressure and high temperature. *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 65. P. 784.

30. Hosomi S. Graphite – diamond conversion proceeded by the use of carburized cobalt solvent. *Mater. Res. Bull.* 1984. Vol. 19. P. 479- 484.

31. Hosomi S., Nakamura Y., Tanaka S. Diamond formation by a solid state reaction. *Science and Technology of New Diamond*, KTK Sci. Terra Sci, Tokyo, 1990. P. 239.

32. Лисаковський В. В. Закономерности кристаллизации алмаза на затравке в раствор-расплавных системах Fe-Co-Ti(Zr)-C: дис. канд. техн наук: 05.02.01. Киев. 2008. С. 136.

33. Liu X. B, Jia X. P, Guo X. K, Zhang Z. F. Experimental evidence for nucleation and growth mechanism of diamond by seed-assisted method at high pressure and high temperature. *Cryst Growth Des.* 2010. V.10. P. 2895–900.

34. Sumiya H, Toda N, Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J Cryst Growth*. 2002. P. 237-239.

35. Sumiya H, Toda N, Satoh S. Development of high-quality large-size synthetic diamond crystals. *SEI Tech. Rev.* 2005.Vol. 60. P.10–15.

36. Abbaschian R, Zhu H, Clarke C. High pressure-high temperature growth of diamond crystals using split sphere apparatus. Diam. Relat. Mater. 2005. Vol. 14. P. 1916–1919.

37. Khokhryakov A. F., Palyanov Y. N., Kupriyanov I. N., Borzdov Y. M., Sokol A.
G., Hartwig J. Crystal growth and perfection of large octahedral synthetic diamonds. *J Cryst Growth*. 2011. Vol. 317. P. 32–38.

38. Palyanov Y. N., Borzdov Y. M., Khokhryakov A. F., Kupriyanov I. N., Sokol A.
G. Effect of nitrogen impurity on diamond crystal growth processes. *Cryst. Growth. Des.* 2010. Vol. 10. P. 3169 – 3175.

39. Liang Z. Z., Kanda H, Jia X, Ma H. A, Zhu P. W, Qing-Feng G. Synthesis of diamond with high nitrogen concentration from powder catalyst–C-additive NaN3 by HPHT. *Carbon.* 2006. Vol. 44. P. 913 – 917.

40. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D., Mel'nik N. N., Curro N.J., Thompson J.D. Superconductivity in diamond. *Nature* 2004. Vol. 428. P. 542–545.

41. Li H. S, Qi Y.X, Gong J. H, Wang M, Li M. S. High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009 Vol. 27. P. 564–570.

42. Безруков Г. Н. Основные проблемы синтеза алмазов. Алмазы. 1971. Вып. 10.С. 1–6.

43. Спосіб синтезу монокристалів алмазу на затравці: пат. № 1374 Україна.
№ 4450404/SU; заявл. 27.06.1988; опубл. 25.03.1994, Бюл. № 1/1994. 4 с.

44. Ивахненко С. А., Новиков Н. В. Выращивание крупных монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. *Сверхтвердые материалы*. *Получение и применение: Моногр. в 6 т.* Киев, 2003. Т. 1: *Синтез алмаза и подобных материалов*. Гл. 6. С. 179–198.

45. Ивахненко С. А., Новиков Н. В. Алмаз синтетический, монокристаллы. Неорганическое материаловедение: Энциклоп. изд. в 2 т. / Под ред. Г. Г. Гнесина,

В. В. Скорохода. Киев, 2008. Т. 2, кн. 1: *Материалы и технологии: А-О.* С. 41-46.

46. Ивахненко С. А., Новиков Н. В. Термобарическая обработка алмазов. Там же, кн. 2: *Материалы и технологии: П−Э*. С. 405–410.

47. Boyd F. R., England J. L. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50 kilobars and temperatures up to 1750 °C, *J. Geophys. Res.* 1960. Vol 65. P. 741–748.

48. Liu X., O'Neill H. St. C. Partial melting of spinel lherzolite in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>  $\pm$  K<sub>2</sub>O at 1.1GPa, *J. Petrol.* 2004. Vol. 45. P. 1339–1368.

49. Spandler C., Yaxley G., Green D. H., Rosenthal A. Phase relations and melting of anhydrous K-bearing eclogite from 1200–1600°C and 3–5GPa. *J. Petrol.* 2008. Vol. 49. P. 771–795.

50. Балабанов П. А. Аппараты одноосного сжатия для создания давлений более 10 ГПа. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев, 2011. Вып. 14. С. 229–235.

51. Bridgman P. W. Explorations toward the Limit of Utilizable Pressures. *J. Appl. Phys.* 1941.Vol. 12. P. 461–469.

52. Masaki B. A., Yamazaki T. Bridgman Anvil with a Sintered Diamond Core for Phase Trasformation Studies at High Pressures and High Temperatures. *Proc. Japan Acad.* 1991.Vol. 67. Ser. B. P. 61–65.

53. Strong H. M., Chrenko R. M., Further Studies on Diamond Growth Rates and Physical Properties of Laboratory-Made Diamond. *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. P.1838–1843

54. Wentorf R. H. Modern very-high-pressure research. Brit. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18. P. 865–882.

Pat. 4290741 USA, 103 B 30 B 11/32. Device for building up high pressure A. K.
 Kolchin, V. I. Veprintsev, L. I. Klachko. – Publ. 22.09.81.

56. Tsiok O. B., Khvostantsev L. G., Phase Transitions in Cerium at High Pressures (up to 15 GPa) and High Temperatures. J. Exper. Theor. Phys. 2001. Vol. 93. P. 1245–1249.

57. Liebermann R. C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Press Res.* 2011. Vol. 31. P. 493–532.

58. Liu X., Chen J., Tang J., He Q., Li S., Peng F., He D., Zhang L., Fei Y. A large volume cubic press with a pressure-generating capability up to about 10 GPa. High Press. Res. 2012, Vol. 32. P. 1–16.

59. Чепуров А. И. Беспрессовые аппараты «разрезная сфера» (БАРС): история создания и перспективы применения. Синтез, спекание и свойства сверхтвёрдых материалов: сб. науч. Тр. отв. Ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко. К.: Ин-т сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины., 2011. С. 72 76. (серия материаловедение).

60. Sokol A. G., Palyanov Yu. N., Surovtsev N. V. Incongruent melting of gallium nitride at 7.5 GPa. *Diam Relat Mater*. 2007. Vol. 16. P. 431–434.

61. Haikuo Wang, Duanwei He, Ning Tan, Wendan Wang, Jianghua Wang. Note: An anvil-preformed gasket system to extend the pressure range for large volume cubic presses. *Rev. Sci. Instrum.* 2010. Vol. 81. Art. 116102.

62. Han Q., Ma H., Zhou L., Zhang C., Tian X., Li J., Li R. Finite element design of double bevel anvils of large volume cubic high pressure apparatus. *Rev. Sci. Instrum.* 2007. Vol. 78. art. 113906.

63. Новиков Н. В., Балабанов П. А., Лысаковский В. В. Многопуансонные аппараты высокого давления с гидравлическим приводом. Породоразру-шающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев: Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. Вып. 17. С. 191–204.

64. Zhang Q., Li R., Gu X., Qin J., Jia X., Ma H. Thermal analysis of the growth process of synthetic diamond in the large volume cubic press apparatus with large deformation of high pressure cell. J. Cryst. Growth 2015. 420. 80–83.

65. Ito E. Multi-anvil cells and high-pressure experimental methods. In: Schubert G, editor. *Treatise on geophysics*. 2nd ed. Vol. 2. Amsterdam: Elsevier, 2015. P. 233–261.

66. Клебанов Ю. Д., Розанов Б. В., Сумароков В. Н. Пленочные микродатчики для измерения сверхвысокого давления. *Синтет. алмазы.* 1972. Вып. 1. С. 7–9.

67. Шульпяков Ю. Ф., Коломийцев А. И., Олюнина Т. В., Соловьева Т. Н. Определение нормальных компонент напряжений в твердофазовой ячейке высокого давления. Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978. С. 185–188. 68. Герасимович А. В., Вишневский Э.Б., Ляшенко А.Ф. Ячейка для измерения сверхвысоких давлений. *Синтет. алмазы.* 1973. № 3. С. 4–7.

69. Brey G. P, Weber R., Nickel K. G., Calibration of a belt apparatus to 1800°C and 6 GPa. *J Geophys Res.* 1990. Vol. 95. P. 15603–15610.

70. Bose K., Ganguly J. Quartz-coesite transition revisited: Reversed experimental determination at 500–1200 °C and retrieved thermochemical properties. *American Mineralogist*. 1995. Vol. 80. P. 231–238.

71. Fukunaga O., Ko Y.S., Konoue M., Ohashi N., Tsurumi T. Pressure and temperature control in flat-belt type high pressure apparatus for reproducible diamond synthesis. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 2036–2042.

72. Susaki J., Akaogi M., Akimoto S., Shimomura O. Garnet-perovskite transformation in CaGeO<sub>3</sub>: in-situ X-ray measurements using synchrotron radiation. *Geophys. Res. Lett.* 12, 1985. 729–732.

73. Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann, R. CIn situ X-ray observation of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1996. Vol. 23. P. 1–10.

74. Bean V. E, Akimoto S, Bell P.M, et al. Another step toward an international practical pressure scale. *Physica*. 1986. Vol. 139. P. 52–54.

75. Карасев В. В., Литвин Ю. А., Бронников А. Д., Лившиц Л. Д. Акустические датчики давления. *Современная техника и методы экспериментальной минералогии*. М.: Наука, 1985. С. 241–243.

76. Hanneman R. E., Strong H. M. Pressure Dependence of the Emf of Thermocouples to 1300°C and 50 kbar. *J. Appl. Phys.* Vol. 36. P. 523–528.

77. Getting I. C., Kennedy G. C. Effect of pressure on the emf of chromel–alumel and platinum–platinum 10% rhodium thermocouples. *J. Appl. Phys.* 1970. Vol. 41. P. 4552–4562.

78. Li J., Hadidiacos C., Mao H-K., Hemley R.J. Behavior of thermocouples under high pressure in a HPA. *High Press. Res.* 2003. Vol. 23. P. 389–401.

79. Бокий Г. Б., Семенова-Тян-Шанская А. С. Температурное поле в камере высокого давления. Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 4. С. 850–852.
80. Ишбулатов Р. А., Литвин Ю. А. Изотермический реактор для твердофазовых аппаратов и способ контроля однородности температурного поля. *Приборы и техника эксперимента*. 1976. № 6. С. 183–184.

81. van Westrenen W, van Orman J. A, Watson H., Fei Y. Assessment of temperature gradients in multianvil assemblies using spinel layer growth kinetics. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2003. Vol. 4. art. 1036.

82. Николаенко В. А., Банеева М. И. Измерение температуры в камерах высокого давления с помощью облученного алмаза. *Синтет. алмазы.* 1972. Вып. 1. С. 9–11.

83. Федосеев Д. В., Семенова-Тян-Шанская А.С. О влиянии неоднородности параметров синтеза на рост кристаллов алмаза. *Сверхтв. материалы*. 1986. № 2. С. 3–7.

84. Семенова-Тян-Шанская А. С., Федосеев Д. В., Бокий Г. Б. О динамике температурного поля при синтезе алмаза. *Докл. АН СССР*. 1978. Т. 240, № 3. С. 582–584.

85. Будяк А. А. О моделировании электрического поля при пропускании тока через реакционную смесь. *Сверхт. материалы*. 1979. № 2. С. 14–18.

86. Будяк А. А. Определение тепловой мощности электрического тока в аппаратах высокого давления методом электроаналогий. *Сверхтв. материалы*. 1981. № 4. С. 5–8.

87. Будяк А. А. О приближенном расчете поля температур в АВД. *Сверхтв. материалы.* 1982. № 2. С. 13–17.

88. Будяк А. А. О влиянии теплоизоляции реакционного объема на температурное поле аппарата высокого давления. ФТВД. 1984. Вып. 16. С. 74–77.

89. Волкогон В. М., Островская Н. Ф., Будяк А. А. Температурное поле АВД и его влияние на структурообразование материала из вюрцитного нитрида бора. *Порошковая металлургия*. 1987. № 5. С. 40–46.

90. Будяк А. А., Гетьман А. Ф., Шульженко А. А. Расчет степени превращения графита в алмаз при синтезе микропорошков. *Сверхтв. материалы*. 1985. № 2. С. 14–16.

91. Новиков Н. В., Левитас В. И., Шульженко С. И. и др. Моделирование электрических, температурных полей и полей термонапряжённых сщстояний в АВД методом конечных элементов. *Сверхтв. материалы*. 1983. № 3. С. 3–8.

92. Левитас В. И., Шестаков С. И., Лещук А. А. Конечноэлементное моделирование электрических и температурных полей в аппаратах высокого давления. ФТВД. 1984, №16. С. 39–45.

93. Новиков Н. В. Моделирование процеса синтеза алмаза в реакционной зоне аппарата высокого давления. ДАН УССР. Сер. А. 1988. №7. С. 40–43.

94. Новиков Н. В., Левитас В. И., Золотарев Р. А. и др. Тестирование пакетов программ, предназначенных для решения задач термомеханики. Докл. АН УССР. Сер. А. 1985. № 4. С. 30–35.

95. Leshchuk A. A., Novikov N. V., Maydanyuk A. P. Thermomechanical state of a HPA reaction cell at the graphite-to-diamond phase transition. *High Pressure Science and Technology*. Proc. Joint XV AIRAPT & XXXIII EHPRG Int. Conf., Warsaw, Poland, Sept. 11–15, 1995. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1996. P. 225–227.

96. Novikov N. V., Levitas V. I., Leshchuk A. A., Idesman A. V. Mathematical modeling of diamond synthesis process. *High Pres. Res.* 1991. 7. P. 195–197.

97. Новіков М. В., Боримський О. І., Лєщук О. О. та ін. Моделювання термомеханічного стану елементів апарата високого тиску для синтезу алмазів. *Сверхтв. материалы.* 2004. № 4. С. 3–15.

98. Лєщук О. О, Антонюк О. П., Пріхна Т. О., Мощіль В. Є. Моделювання полів температури та температурних напружень в апаратах високого тиску для обробки зразків високотемпературних надпровідників. *Сверхтв. материалы*. 2004. № 1. С. 3–11.

99. Новиков Н. В., Лещук А. А. Термомеханические аспекты процесса спонтанной кристаллизации алмаза. *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій* (випуск 2): В 3 т. Під заг. ред. В. В. Панасюка. Львів: Каменяр, 1999. Т. 1. С. 104–108.

100. Лещук А. А. Компьютерное моделирование областей кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления. *Прикл. механика*. 2001. 37, № 7. С. 121–127.

101. Лещук А. А., Новиков Н. В. Компьютерное моделирование физикомеханических процессов в реакционной ячейке аппаратов высокого давления при синтезе алмазов. *Пробл. прочности.* 2001. № 3. С. 108–128.

102. Новиков Н.В., Лещук А.А., Боримский А.И. Компьютерное моделиро-вание зон кристаллизации алмазов различного габитуса в АВД цилиндрического типа. *Сверхтв. материалы.* 2002. № 2. С. 3–14.

103. Новіков М. В., Лєщук О. О., Боримський О. І. Комп'ютерне моделювання зон кристалізації алмазів різного габітусу в апаратах високого тиску типу ковадла із заглибленнями. *Наук. вісті НТУУ "КПІ"*. 2002. № 2. С. 68–75.

104. Levitas V. I., Idesman A. V., Leshchuk A. A. Numerical modeling of thermomechanical processes in high pressure apparatus applied for superhard materials synthesis. *High Pressure Science and Technology*: Proc. XIth AIRAPT Int. Conf.: In 4 vol. Kiev: Naukova Dumka, 1989. Vol. 4. P. 38–40.

105. Левитас В. И., Лещук А. А. Численное моделирование процесса синтеза алмаза с учетом взаимного влияния протекающих в АВД физико-механических процессов. *Сверхтвердые материалы в народном хозяйстве*. Киев: ИСМ АН УССР, 1989. С. 7–10.

106. Боримский И. А., Лещук А. А. Исследование полей температуры в аппаратах высокого давления типа "наковальни с углублениями" при синтезе кубического нитрида бора. *Сверхтв. материалы*. 2003. № 5. С. 26–32.

107. Y. Kawashima, T. Vagi. Temperature distribution in a cylindrical furnace for high-pressure use. *Rev. Sci. Instrum.* 1988. Vol. 59. P. 259–262.

108. Kawashima Y., Tsuchida Y., Utsumi W., Yagi T. A cylindrical furnace with homogeneous temperature distribution for use in a cubic high-pressure press. *Rev. Sci. Instrum.* 1990. Vol. 61. P. 830–833.

109. Li R. et al. Simulation of pressure distribution in pyrophyllite high-pressure cell by finite-elements analysis. *High Press. Res.* 2007. Vol. 27. P. 249–257.

110. Hernlund J. A numerical model for steady-state temperature distributions in solid medium high-pressure cell assemblies. *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 295–305.

111. Stoyanov E., Haussermann U. Large-volume multianvil cells designed for chemical synthesis at high pressures. *High Press. Res.* 30:1, 175–189.

112. Zhan-Chang L., Xiao-Peng J., Guo-Feng H., Mei-Hua H. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell. *Chin. Phys. B.* 2013. Vol. 22. Art. 014701.

113. Gu X., Li R., Tian Y. Finite element simulation of the temperature field in the large volume cubic high pressure apparatus cavity. *J. Cryst. Growth.* 2014. Vol. 390.P. 109–113.

114. Lia R., Zheng G., Liu Y., Wang M., Chen P., Chen M., Zhang Q. Finite element design of a temperature field for high-pressure diamond synthesis. Diamond Relat. Mater. 2016. Vol. 69. P. 133-137.

115. *Свойства конструкционных материалов на основе углерода*: Справ. Под ред. В. П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 336 с.

116. Ивахненко С. А., Новиков Н. В. Выращивание крупных монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности. *Сверхтвердые материалы. Получение и применение*: Моногр. в 6-ти т. Под общ. ред. Н. В. Новикова. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, 2003. Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. Гл. 6. С. 179–199.

117. Bhaumik S. K., Divakar C., Mohan M., Singh A. K. A modified hightemperature cell (up to 3300 K) for use with a cubic press Rev. Sci. Instrum. 1996. Vol. 67. No. 10. P. 3679–3682.

118. Шермергор Т. Д. Теория упругости микронеоднородных сред. М.: Наука, 1977. 400 с.

119. Хорошун Л. П., Маслов Б. П. Методы автоматизированного расчета физико-механических постоянных композиционных материалов. К.: Наук. думка, 1980. 156 с.

120. Bh. N. Jha.Thermal properties of NaCl and CsCl crystals under high pressure. *Physica*. 1993. Vol. 192. P. 253-258.

121. Добрынин В. М., Вендельштейн Б. Ю., Кожевников Д. А. *Петрофизика* (Физика горных пород): под редакцией Д.А. Кожевникова. М.: Издательство «Нефть и газ». 2004, 368 с.

122. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда и их влияния на работоспособность кристаллов алмаза и свойств примесей в них: Отчет о НИР / Ин-т сверхтв. материалов АН УССР. – Киев, 1978. – Т. 1. Исследование теплофизических свойств материалов реакционного сосуда. – 213 с. 123. Туманов В. И. *Свойства сплавов системы карбид вольфрама – кобальт*: Справ. М. Металлургия. 1971. 96 с.

124. Чиркин В. С. *Теплофизические свойства материалов ядерной техники:* Справ. М. Атомиздат. 1968. 484 с.

125. Материалы для электротермических установок. Справ. Пособие. Под ред.М. Б. Гутмана. М.: Энергоатомиздат, 1987. 296 с.

126. Тихонов А. Н., Самарский А. А. *Уравнения математической физики*. 3-е изд., испр. и доп. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1966. 724 с.

127. Бруяка В. А. *Инженерный анализ в Ansys Workbench*: Уч. пособ. Ч. 1. Самар. гос. техн. ун-тю 2008. 271с.

128. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи. М.: Мир, 1983. 512 с.

129. Варгафник Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.

130. Лещук А. А., Лысаковский В. В., Серга М. А., Гордеев С. А., Псярнецкая Т. А., Нагорный В. В., Панасюк Т. С., Каленчук В. А. Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева в АВД типа «тороид». *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*: Сб. науч. тр. Киев. 2014. Вып. 17. С. 284–291.

131. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В., Ивахненко С. А., Заневский О. А., Каленчук В. А., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Компьютерное моделирование условий кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления большого объема. Там же, 2013. Вып. 16. С. 251–257.

132. Panasyuk T. S., Lyeshchuk O. O., Lusakovs'kyi V. V., Kalenchuk V. A., Zanevs'kyi O. O. Modeling of temperature fields in the growth volume of the high-pressure cell of the six-punch high pressure apparatus in growing of diamond crystals by *T*-gradient method. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, No. 6. P. 390–396.

133. Панасюк Т. С., Лещук О. О., Присяжнюк П. М. Комп'ютерне моделювання температурних полів в шестипуансонному апараті високого тиску при зміні складу композитного нагрівача. *Вісн. ЖДТУ. Сер. Техн. науки.* 2017. № 2. С. 119–123.

134. Панасюк Т.С., Лещук А.А., Лысаковский В.В., Ивахненко С. А., Каленчук В. А. Моделирование температурных полей в шести-паунсонном аппарате высокого давления при изменении температуры окружающей среды. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*: Сб. науч. тр. Киев, 2015. Вып. 18. С. 208–211.

135. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В., Панасюк Т. С., Каленчук В. А., Гуцу О. С., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления. Там же, 2014. Вып. 17. С. 209–212.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Panasyuk T. S**., Lyeshchuk O. O., Lusakovs'kyi V. V., Kalenchuk V. A., Zanevs'kyi O. O. Modeling of temperature fields in the growth volume of the highpressure cell of the six-punch high pressure apparatus in growing of diamond crystals by *T*-gradient method. *J. Superhard Mater*. 2017. Vol. 39, No. 6. P. 390–396. *Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT при вирощуванні монокристалів алмазу в залежності від конфігурації графітового струмопідводу*.

2. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В., Ивахненко С. А., Заневский О. А., Каленчук В. А., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Компьютерное моделирование условий кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления большого объема. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. Киев, 2013. Вып. 16. С. 251–257. Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT при спонтанній кристалізації алмазу.

3. Лысаковский В. В., Новиков Н. В., Нагорный В. В., Панасюк Т.С., Каленчук В. А., Гуцу О. С., Дуфу Ван, Шенлинь Ван. Кинетика роста монокристаллов алмаза в шестипуансонном аппарате высокого давления. *Там же*, 2014. Вып. 17. С. 209–212. *Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному АВТ при вирощуванні монокристалів алмазу*.

4. Панасюк Т. С., Лещук А. А., Лысаковский В. В., Ивахненко С. А., Каленчук В. А. Моделирование температурных полей в шестипаунсонном аппарате высокого давления при изменении температуры окружающей среды. *Там же*, 2015. Вып. 18. С. 208–211. *Автором встановлено вплив температури навколишнього середовища на формування температурних полів в шестипуансонному АВТ*.

5. Панасюк Т. С., Лещук О. О., Присяжнюк П. М. Комп'ютерне моделювання температурних полів в шестипуансонному апараті високого тиску при зміні складу композитного нагрівача. *Вісн. ЖДТУ. Сер. Техн. науки.* 2017.

№ 2. С. 119–123. Автором встановлено вплив концентрації компонентів нагрівача на формування температурних полів в шестипуансонному ABT.

6. Панасюк Т. С., Лысаковский В. В. Расчёт распределения температуры в шестипуансонном АВД кубического типа при синтезе алмаза. Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получение, свойства, применение: Тез. докл. Седьмой конф. молодых ученых и специалистов, 27–31 мая 2013 г., пос. Морское. Киев, 2013. С. 86–87. Автором розраховано розподіл температури в шестипуансонному АВТ кубічного типу.

7. Лещук А. А., Полотняк С. Б., **Панасюк Т.** С., Ивахненко С. А., Боримский А. И., Лысаковский В. В. Математическое моделирование в технологиях получения сверхтвердых материалов при экстремальных *p*, *T*-параметрах. *Проблемы информатики и моделирования: Тез. Тринадцатой междунар. науч.- техн. конф.* (23–29 сент. 2013 г.). Харьков–Ялта, 2013. С. 44. Автором розраховано температурні поля в шестипуансонному ABT.

8. Панасюк Т. С. Комп'ютерне моделювання ефективних схем нагрівання ростового об'єму шестипуансонного АВТ кубічного типу. *Надтверді,* композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Восьмої конф. молодих вчених та спеціалістів, 28–30 трав. 2014 р., м. Київ. Київ, 2014. С. 54–55.

9. Панасюк Т. С. Комп'ютерне моделювання температурних полів в камері високого тиску шестипуансонного АВТ при вирощуванні кристалів алмазу методом температурного градієнту. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тез. доп. Дев'ятої конф. молодих вчених та спеціалістів, 25–27 жовт. 2016 р., м. Київ.* Київ, 2016. С. 52–54.

10. Лєщук О., Полотняк С., Псярнецька Т., Панасюк Т., Нагорний В. Комп'ютерне проектування та оптимізація в технологіях термобаричної обробки матеріалів. *Сучасні проблеми механіки та математики: Зб. наук. пр. у 3-х т. /* За заг. ред. А. М. Самойленка та Р. М. Кушніра [Електронний ресурс]. Львів, 2018. Т. 2. С. 185. Режим доступу до ресурсу: <u>www.iapmm.lviv.ua/mpmm2018</u>. *Автором* 

запропоновано ефективні схеми нагрівання ростового об'єму шестипуансонного *ABT*.

11. Лещук А. А., Лысаковский В. В., Серга М. А., Гордеев С. А., Псярнецкая Т. А., Нагорный В. В., **Панасюк Т. С.**, Каленчук В. А., Бурченя А. В., Гуцу О. С. Моделирование температурных полей при изменении системы нагрева в АВД типа «тороид». *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Киев, 2014. Вып. 17. С. 284–291. *Автором проаналізовано дані про провідні властивості матеріалів, що використовують в АВТ типу «тороїд»*.

AHIA ЗАТВЕРДЖУЮ: AJIBKOPAL op

ТОВ «Алькор-Д» М. А. Плашкін 01 лютого 2018 р.

AKT

дослідно-виробничої перевірки

результатів дисертаційної роботи м.н.с. Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України Панасюк Т. С. «Закономірності впливу конфігурації і складу елементів комірки шестипуансонного апарату високого тиску для вирощування монокристалів алмазу на її тепловий стан»

м. Київ

01 лютого 2018 р.

Даний акт було складено про те, що в період з 22 серпня 2017 р. до 28 січня 2018 р. на підприємстві «Алькор-Д» було проведено роботи по дослідно-виробничому випробуванню схем спорядження комірок високого тиску шестипуансонних АВТ кубічного типу із відповідним коригуванням потужності нагріву АВТ, що було визначено в дисертаційній роботі Панасюк Т. С.

Випробування виконували в наступних умовах:

- пресове обладнання: прес ССР-типу з використанням шестипуансонного апарату високого тиску кубічного типу; контейнер виготовлено по кресленням ІНМ НАН України;

- ростова комірка: нагрівач – суміш графіту ГСМ-1 та діоксиду цирконію, джерело вуглецю кристалічний графіт ГСМ-1;

- сплав-розчинник Fe-Ni виготовлено вакуумно-індукційною плавкою.

В процесі виробничої перевірки було виготовлено 3 дослідні партії монокристалів алмазу типу Ів кількістю 66 шт., масою 0,13-1,36 карата, загальною масою 35,8 карат. При вирощуванні алмазів на 5-ти затравочних кристалах при циклі 168 год отримано 5 монокристалів масою 2,84-4,79 карата, загальною масою 18,5 карата

Отримані результати свідчать про доцільність використання шестипуансонних кубічних пресів для вирощування одиничних монокристалів алмазу масою до 5 кар. Робота є перспективною для впровадження в промислову технологію вирощування монокристалів алмазу типу Ів на підприємстві «Алькор-Д».

Віл ІНМ НАНУ:

Від ТОВ «Алькор-Д»:

с. н. с., к.х.н.

Louter О. О. Заневський

В. В. Лисаковський

заступник директора з виробництва

M. H. C. Т. С. Панасюк