

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

Е. М. Луцак, О. І Чернієнко

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

ВПЛИВ ДОБАВКИ МІДІ ТА СПЛАВУ МІДЬ–ТИТАН НА УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗНОГО ПОРОШКУ ПРИ СПІКАННІ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ І ВИСОКОЇ ТЕМПЕРАТУРИ

Наведено результати дослідження впливу добавок міді та сплаву мідь-титан на кінетику ущільнення алмазу при створенні алмазних полікристалічних матеріалів (АПКМ) за високого тиску і високої температури. Встановлено що ущільнення порошку алмазу проходить найшвидше з додаванням міді, але з добавкою сплаву мідь-титан, рівень ущільнення алмазного каркасу вища.

Ключові слова: алмазний полікристалічний матеріал, спікання, високий тиск, густина.

Актуальною задачею залишається математичне моделювання процесів, які відбуваються при спіканні алмазних полікристалічних композиційних матеріалів (АПКМ) в умовах високих тиску і температури для створення нових алмазовмісних матеріалів з наперед заданими властивостями. Експериментальні дані для створення таких моделей наведено в роботі.

При створенні АПКМ з високими твердістю, зносостійкістю, тріщиностійкістю велике значення має те, наскільки міцними, щільними і суцільними будуть границі алмазних зерен [1]. Для експериментального дослідження процесів, які відбуваються при ущільненні алмазного порошку в умовах створення АПКМ провели три варіанти спікання: алмазного порошку без добавок; алмазного порошку в присутності рідкої металічної фази без хімічної взаємодії і за відсутності явища змочування; алмазного порошку в присутності рідкої металічної фази, яка змочує алмаз.

Одержання АПКМ здійснювали при тиску 8 ГПа та температурі 1650 °С в апараті високого тиску типу «тороїд». Тривалість спікання для кожної групи зразків становила 5, 10, 15 і 20 с. Для всіх зразків використовували алмазні порошки зернистістю 28/20 мкм. В якості інертного металу, який хімічно не взаємодіє з алмазом (карбоном) брали мідь. Як добавку, що змочує алмаз, брали сплав мідь-титан [2]. Вміст Cu в АПКМ алмаз-мідь складає 12 % об'ємних (по масі ~ 26 %). Співвідношення компонентів АПКМ алмаз-мідь-титан наведено в табл. 1

Таблиця 1. Співвідношення компонентів АПКМ алмаз-мідь-титан

Компонента	Об'ємний вміст %	Масовий вміст %
Алмаз	88	77,4
Ti	4	4,5
Cu	8	18

Густину алмазної фази розраховували шляхом вирахування масової частки добавки зі значення густини матеріалу, (табл. 2). Визначення густини АПКМ проводили методом гідростатичного зважування.

Таблиця 2. Густина алмазної фази в полікристалах з різною зв'язкою, що досягається за різної тривалості спікання

Тривалість спікання, с	Густина алмазної фази в полікристалі, г/см ³		
	Алмаз	Алмаз-мідь	Алмаз-мідь-титан
5	2,25	2,83	2,46
10	2,57	2,95	2,90
15	3,25	2,81	3,01
20	3,37	2,90	2,94

При спіканні алмазного порошку без добавок спостерігається зростання густини зі збільшенням часу спікання у всьому дослідженому часовому інтервалі. Густина алмазної фази в композиті алмаз-мідь, яка встановлюється після спікання протягом 5 секунд майже не змінюється зі збільшенням тривалості спікання до 20 с. Густина алмазної фази в композиті алмаз – мідь – титан зростає до 15 секунд, подальше спікання не веде до ущільнення частинок алмазу.

Найнижча густина алмазної фази спостерігається в композиті алмаз-мідь (середнє значення 2,87 г/см³, що складає 93 % від теоретичної густини). Композит алмаз – мідь – титан має дещо вищу густину алмазного каркасу (3,01 г/см³, що складає 95 %). Це вказує, що добавка сплаву мідь-титан діє більш активно на процес спікання. Полікристал на основі алмазного порошку без добавок має густину 3,37 г/см³, що становить 96 %, яка досягається за найдовший час спікання – 20 с. З добавкою міді ущільнення алмазного порошку композиційному матеріалі проходить найшвидше, дещо повільніше пришвидшує ущільнення добавка міді з титаном. Це може бути пов'язано зі зменшенням теплопровідності системи (довший час нагрівання).

Висновки

1. Полікристал на основі алмазного порошку без добавок має густину, що становить 96 % від теоретичної, яка досягається за найдовший час спікання – 20 с.
2. З добавкою міді ущільнення алмазного каркасу в композиційному матеріалі проходить найшвидше, але матеріал має найнижчу густину алмазної складової.
3. Композит алмаз – мідь – титан має дещо вищу густину алмазної фази. Це вказує на те, що добавка сплаву мідь-титан діє більш активно на процес спікання.

Приведены результаты исследования влияния добавок меди и сплава медь-титан на кинетику уплотнения алмаза при создании алмазных поликристаллических материалов (АПКМ) при высоком давлении и высокой температуре. Установлено, что уплотнение порошка алмаза проходит быстрее с добавлением меди, но с добавкой сплава медь-титан, уровень уплотнения алмазного каркаса выше.

Ключевые слова: алмазный поликристаллический материал, спекание, высокое давление, плотность.

INFLUENCE OF COPPER ADDITIVES AND COPPER-TITANIUM ALLOY FOR CONSOLIDATION DIAMOND POWDER WHEN SINTERED UNDER HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE

The results of the study of the influence of copper and copper-titanium alloy additives on the kinetics of diamond sintering during the production of diamond polycrystalline materials (APKM) by high pressure-high temperature are given. It was established that the densification of diamond powder passes faster with the addition of copper, but with the addition of copper-titanium alloy, the density of the diamond frame is higher.

Key words: diamond polycrystalline material, sintering, high pressure, density.

Література

1. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – С. 114–125
2. Вивчення взаємодії в системах Cu–Ti–алмаз і Co–W–алмаз при змочуванні алмазних полікристалів та просочуванні алмазного нанопорошку УДА в умовах високих тиску і температури / Е. М. Луцак, О. О. Бочечка, В. М. Ткач, Н. М. Білявина // Сверхтвердые материалы. – 2014. – № 1. – С. 33–39

УДК 621.921.34 538.93

**B. Sadovyi^{1,2}, I. Petrusha³, A. Nikolenko⁴, J. L. Weyher¹, S. Porowski¹, V. Turkevich³,
I. Karbovnyk², V. Kapustianyk², I. Grzegory¹**

¹*Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw*

²*Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine*

³*V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

⁴*Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv*

EXTREME HT-HP CONDITIONS FOR ACTIVATION OF NOTICEABLE OXYGEN DIFFUSION IN GaN

Oxygen diffusion in bulk GaN crystals was studied after HT–HP annealing at temperatures up to 3400 K and pressures up to 9 GPa. For this purpose, GaN crystals containing V-shape macro domains, *i.e.* overgrown pinholes with high oxygen concentration, were grown by Halide Vapour Phase Epitaxy (HVPE) method. Investigated HVPE GaN crystals before annealing showed sharp step-like oxygen concentration profiles on interfaces between pinholes and matrix. Oxygen concentration in overgrown pinholes is significantly higher ($N_{\text{O}} = (2-4) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) than that in the bulk matrix ($N_{\text{O}} < 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) and directly corresponds to the free electron concentration in GaN. This characteristic was used to estimate the change of oxygen concentration profile due to annealing. Confocal micro-Raman spectroscopy was applied to measure the profiles of the free electron concentration, which is directly related to the concentration of oxygen impurity. Photo-etching method was used to reveal the pinholes in as-grown and annealed GaN samples and confocal micro-Raman spectroscopy was applied to measure their profiles of the free electron concentration across the pinhole-matrix interface. Lateral scanning across the interfaces between pinholes and matrix in the HVPE GaN crystals after annealing showed the diffusion blurring of the profiles. Analysis of the obtained data allowed for the first time for estimation of oxygen diffusion coefficients $D_{\text{O}}(T, P)$. The obtained values of $D_{\text{O}}(T, P)$ are anomalously small similarly to those, obtained by *Harafuji et al.* by molecular dynamic calculations for self-diffusion of nitrogen. Whereas oxygen and nitrogen are on the same sublattice it could explain the similarity of their diffusion coefficients. Results of this study also confirm the stability of the nitrogen sublattice of GaN against the formation of vacancies even at temperatures close to the melting point as *Harafuji et al.* theoretically predicted earlier.

Received 01.08.17