

Одержання, структура, властивості

УДК 548.5:546.26-162:62-987

Т. В. Коваленко*, **В. Ю. Клочок**, **В. А. Бурченя**,
С. О. Івахненко, **В. В. Лисаковський**, **О. О. Заневський**,
О. М. Супрун

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

**tetiana.v.kovalenko@gmail.com*

НРНТ-кристалізація алмазу на затравці під час використання розчинників вуглецю, сформованих за допомогою методів порошкової металургії

Використано термобаричне формування сплавів-розчинників вуглецю за високих значень тиску (4–6 ГПа) та температури (1200–1300 °С) для вироцування структурно досконалих монокристалів алмазу в області термодинамічної стабільності. Показано, що формування зразків з мінімальними (від 2,49 до 4,50 %) значеннями пористості забезпечує стабільний розподіл елементів у ростовому об'ємі навіть за наявності великих розбіжностей у густині елементів. Для порівняння приведені результати експериментів по формуванню сплавів-розчинників поширеними на практиці методами порошкової металургії та прямого ізостатичного пресування з подальшим спіканням, а також методами гарячого пресування порошків. Показано, що зразки, отримані класичними методами, мають порівняно великі значення остаточної пористості і не можуть бути використанні в подальшому в якості сплавів-розчинників вуглецю під час направленоного вироцування монокристалів алмазу за високих тиску і температури.

Ключові слова: алмаз, НРНТ-кристалізація, розчинники вуглецю, порошкова металургія.

Перетворення графіту в алмаз прямою трансформацією кристалічної решітки можливе тільки за досить високих значень тиску, які складають ~ 15 ГПа [1, 2]. Суттєво (на ~ 10 ГПа) знизити тиск під час кристалізації монокристалів можна за рахунок використання рідкого середовища як розчинника вуглецю на основі розплавів 3d металів VII і VIII груп Періодичної системи елементів – Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Ta, Rh, Pd, Pt, Ir, а також інших металів і їхніх сплавів [3–6]. Багатий експериментальний матеріал по вибору

металів-розчинників, отриманий під час розробки методів спонтанної кристалізації алмазних порошкових абразивів [7–9], дозволив оптимізувати вибір на базі перших чотирьох компонентів з приведеного ряду металів для використання як базових розчинників вуглецю у вигляді сплавів (ці елементи майже ніколи не використовують на практиці як однокомпонентні розчин-розплавні системи).

Для спонтанної кристалізації і для вирощування на затравці застосовують металічні розчинники у вигляді заздалегідь приготовлених сплавів з визначеними складом і формою, одержаних способом лиття. Такі сплави – Fe–Ni, Fe–Co, Fe–Ni–Co, Ni–Mn, Fe–Ni–Mn, дозволяють забезпечувати насичення розчинника вуглецем у необхідних межах і в широкому інтервалі температур та одержувати монокристали алмазу високої структурної досконалості. Приготування таких сплавів класичними методами не викликає особливих проблем і для їхнього виготовлення можна використовувати класичні металургійні прийоми. Однак великі труднощі виникають у разі необхідності введення легких компонентів (Ti, Zr, Mg, Al та ін.) під час проведення процесів плавлення. Вказані проблеми, із загальних міркувань, можна вирішити за допомогою використання методів порошкової металургії [10, 11].

Представлена робота є спробою термобаричного формування вихідних складів розчинників вуглецю на базі Fe, Co, Ni з добавками Al, Mg, Ti та Zr у вигляді сумішей порошоків у визначених співвідношеннях.

Як відомо, у разі використання методів порошкової металургії головними факторами впливу на властивості матеріалів є якість вихідних порошоків, відсутність домішок та постійність хімічного складу, а також підбір їхнього оптимального гранулометричного складу. Для проведення досліджень було використано порошки Fe, Ni та Co чотирьох основних фракцій – 600/500, 200/160, 125/100 і 50/40 мкм. Було також випробувано ультрадисперсні порошки зернистістю 1–5 мкм. Вихідні порошки було спеціально підготовлено для їхнього плавлення та подальшого використання; попередня обробка складалась з термічної обробки за температури 800 і 1000 °С, у вакуумі до 10^{-4} Па. Після термічної обробки у вакуумі капсулу із сумішшю порошоків заповнювали аргоном. Така підготовка вихідних сумішей давала можливість попередньо очистити поверхню металів від адсорбованих газових складових та вологи на поверхні.

Для вирішення завдання вибору оптимального гранулометричного складу вихідних порошоків у першу чергу визначали насипну щільність порошкових сумішей за допомогою волюмометра Скотта, а також насипну щільність та масу порошку заліза різних зернистостей, який можна розмістити в одиниці об'єму у разі вільної засипки дослідної партії. Результати визначення насипної щільності та пористості вихідних складів порошкових сумішей зернистістю 600/500, 200/180, 125/100 і 50/40 мкм представлено в табл. 1.

Розрахунки найщільнішого упакування сферичних частинок в одиниці об'єму дозволили визначити оптимальні співвідношення трьох фракцій порошоків сферичної форми з розмірами частинок a , $0,5a$ та $0,1a$, де a – фіксований розмір порошоків вибраних вихідних фракцій. Результати оптимізації значень насипної щільності та пористості за найщільнішого компактування частинок вибраних зернистостей дозволяють забезпечити ущільнення на рівні $4,64 \text{ г/см}^3$, та отримати мінімальну пористість $\sim 38 \%$ (табл. 1).

Визначений гранулометричний склад вихідних порошоків використовували для формування дослідних зразків сплаву-розчинника. Було застосовано два поширених для цього способи виготовлення компактованих порошкових

зразків – пряме ізостатичне та гаряче пресування; мінімальне значення пористості в зразках становило 19,38 і 29,60 % відповідно. Отримані значення пористості було оцінено як незадовільні, тому що подальше використання таких зразків у якості складових компонентів ростових комірок призводило до непропорційної зміни розмірів та конфігурації ростової комірки за навантаження до 6–6,5 ГПа та, як наслідок, відхилення симетрії розподілу температури у розчиннику, а також до часткової втрати тиску відносно каліброваної характеристики навантаження.

Таблиця 1. Залежність насипної щільності й пористості порошку заліза від розміру частинок (вимірювання насипної щільності проводили за допомогою волюметра Скотта)

Фракція або набір фракцій, мкм	Співвідношення фракцій, %	Насипна щільність, г/см	Пористість, %
600/500	100	4,0924	48
200/180	100	3,8563	51
125/100	100	3,5415	55
50/40	100	3,148	60
600/500+200/180+50/40	65/25/10	4,6433	41
200/180+125/100+50/40	58/35/7	4,8794	38
600/500+200/180	70/30	4,3285	45
600/500+50/40	50/50	4,4859	43
200/180+125/100	70/30	4,3285	45
200/180+50/40	50/50	4,2498	46

Для проведення досліджень було вибрано три співвідношення основних компонентів розчинника: 60/40, 65/35 і 70/30 %¹. В табл. 2 приведено результати досліджень із формування різних варіантів складу порошкових сплавів-розчинників методами прямого ізостатичного пресування за трьох основних співвідношень заліза (60–70 %) та нікелю або кобальту (від 30 до 40 %). Отримані термобаричним формуванням сплави-розчинники різного складу у подальшому було використано для проведення циклів вирощування.

Пористість досягає мінімального (від 20,37 до 23,76 %) значення (табл. 2), коли до основного складу суміші порошоків додавали графіт марки ГСМ-1 (ця операція обумовлена необхідністю зменшення насичення сплаву-розчинника вуглецем на початку циклу вирощування).

З використанням приведених в табл. 2 зразків було проведено понад 50 циклів вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. Було встановлено, що використання вихідних сплавів з такою пористістю дає нестабільні результати. На рис. 1, а приведено найбільш вдалий зразок сплаву-розчинника Fe–35Ni після проведення циклу вирощування. Як видно, під дією всебічного стиснення в апараті високого тиску сплав-розчинник суттєво ущільнюється і деформується, що призводить до нерівномірного розподілу температури і її градієнтів в реакційному просторі. Перевага литих зразків (див. рис. 1, б) досить наглядна.

¹ Тут і далі склад компонентів приведено в % (за масою).

Таблиця 2. Залежність щільності й пористості зразків, виготовлених методом прямого ізостатичного пресування ($\rho_{\text{прес}} = 0,3$ ГПа), від складу сплаву-розчинника на основі Fe-(30–40)Co(Ni), з додаванням легуючих елементів Ti, Zr, Al, Mg та графіту ГСМ-1 (вимірювання щільності зразків проводили за допомогою пікнометра)

Склад сплаву-розчинника, %	Теоретична щільність, г/см ³	Щільність після пресування, г/см ³	Пористість, %
Fe-40Ni	8,25	6,37	22,81
Fe-35Ni	8,20	6,11	25,51
Fe-30Ni	8,15	6,03	26,04
Fe-33Ni+2C	7,77	6,16	20,68
Fe-38Ni+2C	7,81	6,22	20,37
Fe-40Co	8,25	6,27	24,02
Fe-35Co	8,20	5,95	27,46
Fe-30Co	8,15	5,98	26,65
Fe-33Co+2C	7,77	5,90	24,03
Fe-38Co+2C	7,81	6,12	21,65
Fe-38,5Co+1,5Ti	8,14	5,85	28,16
Fe-38,5Co+2C+1,5Ti	7,73	6,08	21,35
Fe-33,5Co+1,5Zr	8,20	5,77	29,60
Fe-38,5Co+2C+1,5Zr	7,79	5,94	23,76
Fe-33,5Co+4Al	7,62	5,56	27,07
Fe-38,5Co+5Mg	7,23	5,62	22,28



Рис. 1. Порівняння високопористого порошкового сплаву-розчинника Fe-35Ni, отриманого шляхом ізостатичного пресування (а), зі зразком, що відлито після вакуумно-індукційного перепау (б) і проведення циклу вирощування ($p = 6,5$ ГПа і $T = 1400$ °С).

Сумісно з ізостатичним пресуванням для формування робочих зразків розчинників також було використано метод гарячого пресування порошків сплаву-розчинника вихідного складу. Встановлено, що застосування такого методу дозволяє лише незначно зменшити пористість у виготовлених зразках – вдається досягати значень мінімальної пористості на рівні 18–19 % (табл. 3). Недоліки використання такого методу формування сплавів-розчинників залишаються такими ж, як і методу ізостатичного пресування – непропорційне

змінення розмірів і, як наслідок, нерівномірний розподіл температури і температурних градієнтів.

Отже, проведенні дослідження показали, що використання обох варіантів формування – прямого ізостатичного пресування і гарячого пресування сплавів-розчинників, призводять до отримання вихідних зразків з досить великими значеннями остаточної пористості, які не дозволяють проведення високоефективних циклів виробництва.

Такий висновок обумовив розробку метода формування зразків сплавів-розчинників за високих тиску (4–6 ГПа) і температури (1200–1400 °С), який полягає у наступному:

- попереднє формування зразків шляхом прямого ізостатичного пресування;
- термобаричне пресування в квазігідростатичних умовах;
- прикінцеву механічну обробку для одержання зразків необхідної конфігурації.

Таблиця 3. Залежність щільності і пористості зразків, виготовлених методом гарячого пресування ($p_{\text{прес}} = 0,2$ ГПа, $T = 1400$ °С), від складу сплаву-розчинника на основі Fe–(30–40)Co(Ni), з додаванням легуючих елементів Ti, Zr, Al, Mg та графіту ГСМ-1 (вимірювання щільності зразків проводили за допомогою пікнометра)

Склад сплаву-розчинника, %	Теоретична щільність, г/см ³	Щільність після пресування, г/см ³	Пористість, %
Fe–40Ni	8,25	6,69	18,93
Fe–35Ni	8,20	6,42	21,73
Fe–30Ni	8,15	6,38	21,75
Fe–33Ni+2C	7,77	6,34	18,37
Fe–38Ni+2C	7,81	5,55	28,95
Fe–40Co	8,25	6,28	23,90
Fe–35Co	8,20	6,24	23,92
Fe–30Co	8,15	6,27	23,10
Fe–33Co+2C	7,77	6,20	20,17
Fe–38Co+2C	7,81	6,28	19,60
Fe–38,5Co+1,5Ti	8,14	6,15	24,48
Fe–38,5Co+2C+1,5Ti	7,73	6,22	19,54
Fe–33,5Co+1,5Zr	8,20	6,08	25,82
Fe–Co38,5+C2+Zr1,5	7,79	6,15	21,06
Fe–33,5Co+4Al	7,62	5,85	23,24
Fe–38,5Co+5Mg	7,23	5,83	19,38

Головною особливістю розробки такого методу термобаричного формування (ТБФ) сплавів-розчинників було визначення вихідних розмірів заготовок, що отримують за допомогою ізостатичного пресування, та виготовлення прес-форм для цього. Вивчення процесу ТБФ показало, що діаметр і висота заготовок зразків сплавів вихідного складу мають бути відповідно в 1,15±0,05 та в 1,35±0,05 разів більшими, ніж кінцеві значення розмірів складання деталей ростових комірок.

В табл. 4 приведено результати досліджень з формування порошкових сплавів-розчинників методом ТБФ. Отримані результати показали можливість формування зразків з мінімальними (від 2,49 до 4,50 %) значеннями пористості. Щільність отриманих таким методом зразків можна вважати достатньо низькою, що наближається до теоретичної.

Таблиця 4. Залежність щільності і пористості зразків, виготовлених за надвисоких тиску (4–6 ГПа) і температури (1100–1300 °С) методом ТБФ, від складу сплаву-розчинника на основі Fe–(30–40)Co(Ni), з додаванням легуючих елементів Ti, Zr, Al, Mg та графіту ГСМ-1 (вимірювання щільності зразків проводили за допомогою пікнометра)

Склад сплаву-розчинника, %	Температура спікання, °С	Теоретична щільність, г/см ³	Щільність після пресування, г/см ³	Пористість, %
Fe–40Ni	1100–1150	8,25	7,97	3,42
Fe–35Ni	1150–1200	8,20	7,88	3,93
Fe–30Ni	1100–1150	8,15	7,95	2,49
Fe–33Ni+2C	1200–1250	7,77	7,52	3,24
Fe–38Ni+2C	1200–1250	7,81	7,58	2,96
Fe–40Co	1100–1150	8,25	7,99	3,18
Fe–35Co	1150–1200	8,20	7,88	3,93
Fe–30Co	1150–1200	8,15	7,93	2,74
Fe–33Co+2C	1200–1250	7,77	7,40	4,72
Fe–38Co+2C	1200–1250	7,81	7,55	3,34
Fe–38,5Co+1,5Ti	1100–1150	8,14	7,79	4,34
Fe–38,5Co+2C+1,5Ti	1250–1300	7,73	7,46	3,50
Fe–33,5Co+1,5Zr	1100–1150	8,20	7,88	3,85
Fe–38,5Co+2C+1,5Zr	1250–1300	7,79	7,55	3,09
Fe–33,5Co+4Al	1100–1150	7,62	7,25	4,87
Fe–38,5Co+5Mg	1200–1250	7,23	6,99	3,33

На рис. 2 представлено зразки сплавів-розчинників, виготовлених методом ТБФ за тиску 4–6 ГПа і температури 1100 °С. Зразки, сформовані за тиску 4, 5 і 6 ГПа (рис. 2, *a*, *b*, *в*), практично не відрізнялися один від одного за діаметром і висотою, а значення щільності і пористості, поміряні після термобаричної обробки за тиску 4–6 ГПа, залишилися практично не змінними. Цей факт доводить відсутність необхідності підвищувати тиск більше 4 ГПа для здійснення процесу ТБФ. Незначне збільшення (на 0,5–0,7 г/см³) щільності зразка, спостерігали за підвищеної до 1300 °С температури спікання порошкових сплавів, водночас поверхня зразка стала металеве-блискучою (рис. 2, *г*).

Цікавим виявився факт додавання графіту у вихідні суміші порошоків з Fe, Co і Al ($p = 4,0$ ГПа, $T = 1150$ і 1250 °С) під час вирощування монокристалів типу Ib та IIa. Використання незначної кількості графіту як складової сумішей дозволяє значно скоротити тривалість початкового етапу насичення розчинника вуглецем від джерела та обумовлює підвищення швидкості вирощування монокристалів. Виготовлення порошкових сумішей з добавками графіту дозволило досягти мінімальних (2,49–3,09) значень пористості (табл. 4).

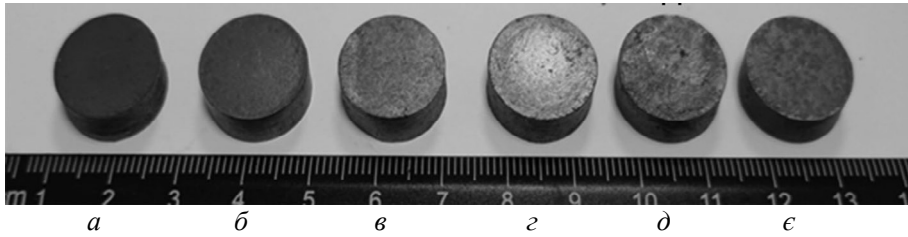


Рис. 2. Зразки порошкового сплаву-розчинника, виготовлені за допомогою методу ТБФ за тиску $p = 4,0\text{--}6,0$ ГПа і температури $1100\text{--}1300$ °С: $p = 4$ ГПа, $T = 1100$ °С (а); $p = 5$ ГПа, $T = 1100$ °С (б); $p = 6$ ГПа, $T = 1100$ °С (в); $p = 4$ ГПа, $T = 1300$ °С (г); порошкова суміш з добавками графіту ГСМ-1 – $p = 4$ ГПа, $T = 1150$ (д); $p = 4$ ГПа, $T = 1250$ °С (е).

Отже, використання розробленого методу ТБФ порошкових сплавів-розчинників дозволяє забезпечити рівномірний розподіл елементів розчинника в об'ємі вирощування; за параметрами $p = 4$ ГПа і $T = 1100\text{--}1300$ °С досягали кінцевої щільності $2,49\text{--}3,09$.

Металографічні дослідження мікроструктури сплавів-розчинників, виготовлених з порошків заліза і кобальту зернистістю $200/160+125/100+50/40$ мкм (рис. 3), показали, що розподіл частинок порошків достатньо однорідний і гомогенний. Це вірно як для зразків, отриманих ізостатичним пресуванням (рис. 3, а), так і після використання методу ТБФ, хоча у разі формування зразків за надвисокого тиску (рис. 3, б) спостерігали значну пластичну деформацію частинок. Звертає на себе увагу те, що визначена експериментально низька ($2,5\text{--}3,5$ %) щільність зразків підтверджується відсутністю відкритих пор (рис. 3), що може свідчити про існування закритих пор.

Найбільш рівномірний розподіл частинок графіту в зразках було отримано за рахунок використання дрібнодисперсних графітів з розміром частинок $40\text{--}50$ мкм та менше у разі використання для змішування розмельних тіл з твердого сплаву ВК8. Можна припустити, що за рахунок використання розмельних тіл в процесах перемішування, відбувається контактна механічна взаємодія частинок графіту та металу між собою і в результаті відбувається утворення агломератів за рахунок адгезії.

Дослідження структури сплавів-розчинників, виготовлених різними методами, після проведення циклу вирощування показало, що структура фаз і зернова структура сплаву-розчинника зберігається і залишається незмінною після усіх проведених циклів вирощування з утворенням перлітоподібних карбідів $(\text{Fe},\text{Co})_3\text{C}$ в межах області гомогенності цієї фази. На рис. 4 приведено розломи сплавів-розчинників після проведення циклу вирощування за $p = 6,5$ ГПа і $T = 1450$ °С, які у вихідному стані було виготовлено методами ТБФ і вакуумно-індукційного переплаву. Обидва зображення демонструють класичну структуру перліту.

Зразки сплавів-розчинників, виготовлених методом ТБФ, було використано для отримання дослідних партій монокристалів алмазу в розчин-розплавних системах $\text{Fe}\text{--}\text{Ni}\text{--}\text{C}$, $\text{Fe}\text{--}\text{Co}\text{--}\text{C}$. Для одержання кристалів різних типів використовували, крім Al, легуючі елементи Ti, Zr і Mg. Вирощування виконано в шестипуансонних пресах з діаметром плунжера 750 мм, контроль і керування процесом вирощування проводили за допомогою термпар, що дозволило керувати процесом вирощування з точністю підтримки температури на рівні ± 5 °С.

В табл. 5 приведено експериментальні дані по вирощуванню монокристалів алмазу методом температурного градієнта за тиску $6,0\text{--}6,5$ ГПа і температури від 1420 до 1700 °С.

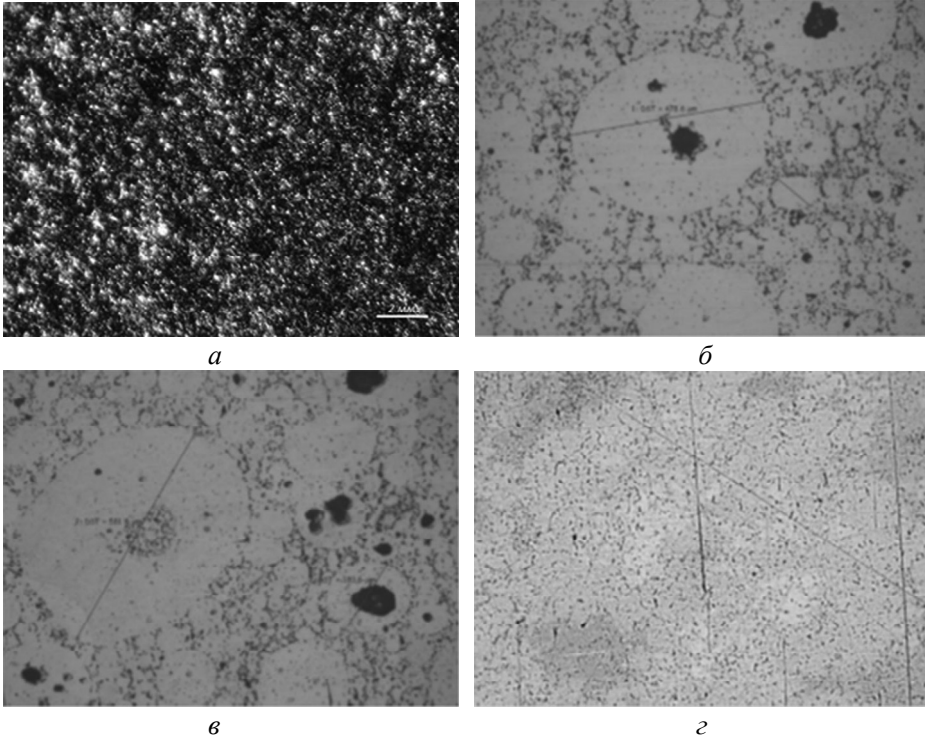


Рис. 3. Металографічні зображення зразків сплавів-розчинників, виготовлених з порошків різними методами: зразок складу Fe–35Co, виготовлений ізостатичним пресуванням, $p = 0,3$ ГПа/см² (а), $\times 10$; зразки складу Fe–35Co і Fe–35Co+2C, виготовлені методом ТБФ за $p = 4,0$ ГПа, $T = 1150$ °С (б), $p = 4,0$ ГПа, $T = 1200$ °С (в); зразок порошкового сплаву-розчинника складу Fe–35Co+2C, виготовлений методом ТБФ за $p = 4$ ГПа і $T = 1350$ °С з утворенням рідкої фази (г), $\times 100$.

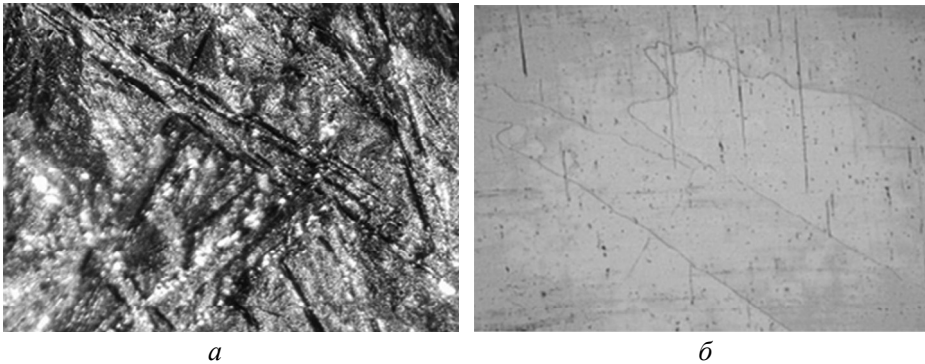


Рис. 4. Мікрорельєф сколів сплаву-розчинника після проведення циклу вирощування за $p = 6,5$ ГПа і $T = 1450$ °С, виготовлених методами ТБФ (а) і вакумно-індукційного переплаву вихідних компонентів (б).

Проведені дослідження з вирощування монокристалів алмазу в системі Fe–Co–C з Al, Ti, Zr та Mg показали можливість формування порошкових сумішей для використання процесу вирощування монокристалів високої структурної досконалості (рис. 5).

Отримані результати показали перспективність використання сплавів-розчинників, виготовлених методом ТБФ, для вирощування монокристалів

алмазу типу *Ib* та *IIa*, а також змішаних типів *Ib+IIa* та *Ib+IIb* з метою їхнього практичного використання.

Таблиця 5. Експериментально визначений склад сплаву-розчинника, виготовленого методом ТБФ, для утворення монокристалів алмазу типів *Ib*, *Ib+IIa* і *Ib+IIb*, масова швидкість росту кристалів та концентрація домішкового азоту і бору; $p = 6,0$ ГПа, $T = 1420-1700$ °С

Склад сплаву-розчинника, %	Габітус	Тип кристала	Масова швидкість росту, мг/год	Вміст азоту, ppm	Вміст бору, ppm
Fe-35Ni	(001)-(111)	<i>Ib</i>	6,3-6,5	70 - 80	-
Fe-35Co	(001)-(111)	<i>Ib</i>	8,4-8,7	50 - 60	-
Fe-35Co-0,3Ti	(113)-(111)	<i>Ib+IIa</i>	8,1-9,5	20 - 30	-
Fe-35Co-0,5Ti	-	-	-	-	-
Fe-35Co-4,0Al	(001)-(111)	<i>IIa</i>	-	≤ 5	-
Fe-35Co-0,3Ti-5Mg	(113)-(111)	<i>Ib+IIa</i>	7,5-8,0	20-30	-
Fe-35Co-5Mg	(001)-(111)	<i>Ib+IIb</i>	8,4-9,9	30-35	5-10
Fe-35Co-10Mg	(111)	<i>Ib+IIb</i>	8,3-9,5	20-30	10-20
Fe-35Co-15Mg	(111)	<i>Ib+IIb</i>	8,4-9,9	25-35	20-25

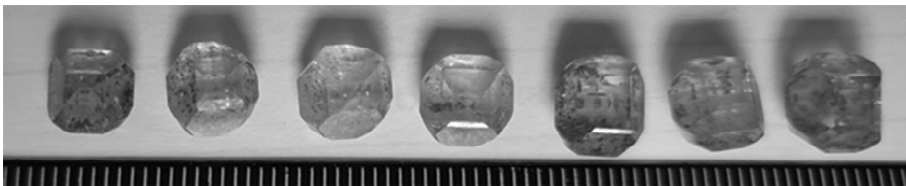


Рис. 5. Монокристали алмазу типу *IIa*, вирощені в розчиннику Fe-35Co-4,0Al, виготовленому за використання ТБФ порошоків різного складу; використано шестипуансонний прес з діаметром плунжера 560 мм; загальна маса кристалів 19,24 каратів (від 2,04 до 3,57 каратів кожний).

ВИСНОВКИ

Використання прямого ізостатичного пресування і гарячого пресування для формування сплавів-розчинників вихідного складу за атмосферного тиску не дозволяє отримувати зразки з насипною щільністю менше $4,64$ г/см³ та пористістю не більш 38 %.

Для збереження конфігурації ростової комірки за високого квазігідростатичного тиску пористість вихідних порошкових заготовок розчинника не повинна перевищувати 4-5 %; діаметр і висота необхідних для застосування заготовок зразків, повинні мати вихідні значення відповідно в $1,15 \pm 0,05$ і в $1,35 \pm 0,05$ разів більше, чим необхідні для використання при складанні ростових комірок.

Метод ТБФ забезпечує можливість формування зразків з експериментально встановленими мінімальними значеннями пористості від 2,49 до 4,50 % і дозволяє забезпечити рівномірний розподіл складових елементів розчинника в об'ємі вирощування.

Встановлені співвідношення між пористістю порошкових заготовок та зміненням конфігурації ростового об'єму в квазігідростатичних умовах стис-

кання дали змогу розробити метод ТБФ сплавів-розчинників за тиску 4–6 ГПа та температури 1200–1300 °С для технічного використання.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України, проєкт № 2020.02/0160.

T. V. Kovalenko, V. Yu. Klochok, A. V. Burchenia,
S. O. Ivakhnenko, V. V. Lysakovskiy, O. O. Zanevskiy,
O. M. Suprun
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Diamond HPHT-crystallization on seed using carbon solvents
formed by powder metallurgy methods

Thermobaric forming of carbon solvent alloys at high pressures of 4–6 GPa and temperatures of 1200–1300 °C was used to grow structurally perfect diamond single crystals in the area of thermodynamic stability. It is shown that the formation of samples with minimum values of porosity from 2.49 to 4.50% ensures a stable distribution of elements in the growth volume even in the presence of large differences in the density of elements. For comparison, the results of experiments on the formation of solvent alloys by the methods of powder metallurgy and direct isostatic pressing followed by sintering, as well as methods of hot pressing of powders, are presented. It is shown that the samples obtained by classical methods have relatively large values of final porosity and cannot be used in the future as carbon-solvent alloys during directed growth of diamond single crystals at high pressures and temperatures.

Keywords: diamond, HPHT-crystallization, carbon solvents.

1. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J. Mao H.U., Goncharov A.F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*. 1996. Vol. 34, no. 2. P. 141–153.
2. Bundy F.P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 35, no. 3. P. 631–643.
3. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах. *Успехи химии*. 1939. Вып. 8. С. 1519–1534.
4. Kovalenko T.V., Ivakhnenko S.A. Properties of diamonds seed-grown in the magnesium-carbon system. *J. Superhard Mater.* 2013. Vol. 35, no. 3. P. 131–136.
5. Kovalenko T.V., Ivakhnenko S.A., Lysakovskiy V.V., Gordeev S.A., Burchenia A.V. Defect-and-impurity state of diamond single crystals grown in the Fe–Mg–Al–C system. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 2. P. 83–87.
6. Lysakovskiy V.V., Ivakhnenko S.O., Kovalenko T.V., Kvasnytsya T.V., Burchenia A.V. Morphology of diamond single crystals grown in the Fe–Co–Ti(Zr)–C system. *J. Crystal Growth*. 2022. Vol. 578, art. 126422.
7. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / редкол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. Киев: Наук. думка, 1986. 280 с.
8. Новиков Н.В. Развитие синтеза сверхтвердых материалов и расширение их применения. Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение. Киев: Наук. думка, 1983. 236 с.
9. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. Т. 6. / под ред. Н.В. Новикова. Киев: ИПЦ АЛКОН НАН Украины, 2003. 319 с.
10. Степанчук А.М. Теорія та технологія пресування порошкових матеріалів. Київ: Вид-во “Центр учбової літератури”, 2016. 336 с.
11. Раковский В.С., Самсонов Г.В., Ольхов И.И. Основы производства твердых сплавов. М.: Металлургиздат, 1960. 232 с.

Надійшла до редакції 11.07.22

Після доопрацювання 11.07.22

Прийнята до опублікування 20.07.22