

**А. В. Бурченя*, В. В. Лисаковський, Т. В. Коваленко,
С. О. Івахненко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна
*burcheniaav@gmail.com

Налаштування процесу охолодження натискних пуансонів шестипуансонного пресу в процесі вирощування монокристалів алмазу

Розглянуто експериментальні можливості охолодження тепло-відвідними рідинами на базі дистильованої води натискних твердосплавних пуансонів шестипуансонного преса зусиллям навантаження $6 \times 48,5$ МН у процесі вирощуванні структурно досконалих монокристалів алмазу на затравці методом температурного градієнта. Розроблено та виготовлено конструкцію системи охолодження твердосплавних пуансонів з можливістю програмованого регулювання температури натискних пуансонів по показниках їхньої температури за допомогою вибору швидкості потоку холодагенту окремо для кожного з шести контурів охолодження. Експериментально встановлено, що зміна швидкості потоку холодагенту в межах 4–10 л/хв за його температури 18 та 24 °С дозволяє змінювати температуру в контрольних точках ростової комірки в межах 18–35 °С. Зміна умов охолодження твердосплавних пуансонів по заданому алгоритму в процесі вирощування монокристалів алмазу дозволяє підтримувати необхідний розподіл температури в ростовій комірці для забезпечення умов росту структурно досконалих монокристалів алмазу зі збереженням плоскогранных форм росту масою до 20 каратів та більше.

Ключові слова: монокристал алмазу, шестипуансонний апарат високого тиску, метод температурного градієнта.

Кристалізація алмазів в лабораторних умовах та в промислових масштабах на сьогодні можна проводити декількома методами. Найбільш розповсюдженим з них є метод з використанням високих тисків та високих температур (НРНТ) [1, 2], відповідно до якого утворення алмазу відбувається в області термодинамічної стабільності за рахунок створення термобаричних умов вище лінії рівноваги графіт–алмаз [3, 4]. Реалізація НРНТ-кристалізації для отримання алмазу потребує використання пресових установок, які дозволяють розвивати тиск у робочому об'ємі більше 5 ГПа з можливістю розігріву реакційного простору до температури понад 1260 °С внаслідок пропускання електричного струму. З 1980-х років успішно використовують пресові установки кубічного типу [5, 6], розроблені підприємствами Китайської Народної Республіки (КНР), на сьогодні вони забезпечують беззаперечне лідерство в промисловому виробництві алмазних абразивів [7] завдяки простоті конструкції, високій надійності, стабільності створення умов перетворення графіту в алмаз, високій стійкості твердосплавних натискних пуансонів та значних розмірів реакційного об'єму.

Формування реакційного середовища під час стиснення в такій апаратурі відбувається за допомогою шести твердосплавних пуансонів з натискною площадкою у формі квадрата (рис. 1, а). У просторі, обмеженому натискними площадками розміщується пірофілітовий контейнер з наскрізним осьовим отвором, де генерується високий тиск. Часткове витікання матеріалу контейнера приводить до утворення прокладки стиснення. В осьовому отворі кубічного контейнера розміщується реакційна суміш та резистивна системи нагріву, що має механічний контакт з верхнім та нижнім пуансонами, між якими пропускається електричний струм, що в процесі роботи пресової установки дозволяє досягати високої температури для здійснення фазового перетворення графіту в алмаз.

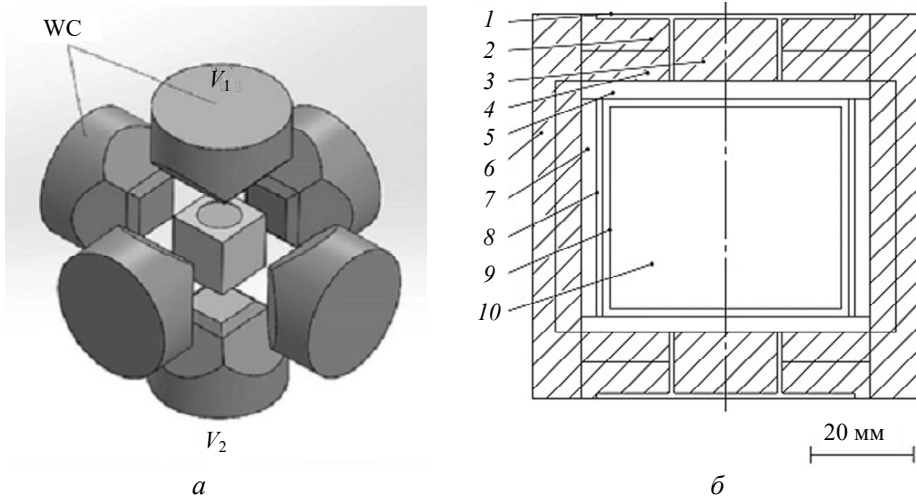


Рис. 1. Камера високого тиску пресу CS XII зусиллям навантаження $6 \times 48,5$ МН, сформована твердосплавними пуансонами з натискними площадками у формі квадрата (а) та пірофілітовий контейнер (б), споряджений для отримання алмазних шліфпорошків: 1 – струмопідвід; 2, 3 – кільце та диск з пірофіліту; 4 – кільце з доломіту; 5 – струморозподільчий диск; 6 – контейнер високого тиску; 7 – теплоізоляція; 8 – нагрівальний елемент; 9 – електроізоляція реакційного об’єму; 10 – реакційний об’єм.

Застосування кубічних пресів виробництва КНР для отримання алмазних шліф-порошків поставило вимоги відносно стабілізації температури та її розподілу. По-перше, необхідність створення температури в реакційному просторі в діапазоні $1400\text{--}1500$ °С [8] вимагає виготовлення деталей ростової комірки з матеріалів, які не взаємодіють з реакційною сумішшю та між собою, не мають фазових переходів та перетворенні в робочому діапазоні тисків та температур. По-друге, це створення температурного поля, яке буде мати мінімальні значення градієнтів температури в зоні розташування реакційної суміші задля забезпечення рівномірних умов перекристалізації та однорідної щільності зародкоутворення.

По-третє, для збереження пружно-пластичних властивостей матеріалу прокладок стиснення температура в зоні їхнього розташування на пірамідальних схилах поряд з натискними площадками не повинна перевищувати 600 °С [9], а конструкція системи нагріву ростової комірки повинна забезпечувати рівномірне тепловиділення навколо реакційної суміші з мінімальними величинами градієнтів температури.

Результати математичного моделювання розподілу температури методом скінчених елементів [10], що відповідають зазначеним умовам та широко

застосовується в промислових умовах для спонтанної кристалізації алмазу відповідно до схеми спорядження (див. рис. 1, б), приведено на рис. 2, а, зображення отриманих шліф-порошків алмазу після їхнього вилучення шляхом травлення сумішшю соляної та азотної кислот представлено на рис. 2, б. Слід відмітити, що щільність отриманих кристалів у ростовому об'ємі після проведення циклу вирощування приблизно однакова по всьому діаметральному перерізі реакційного об'єму.

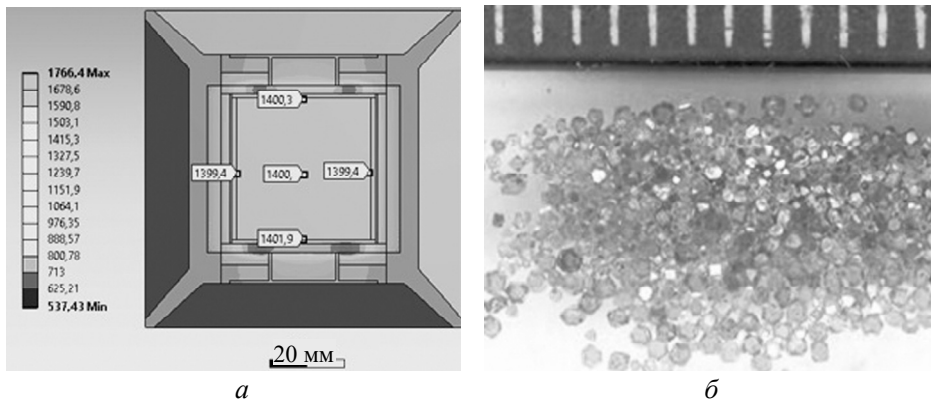


Рис. 2. Результати математичного моделювання розподілу температури в ростовій комірці апарату високого тиску CS XII для отримання алмазних шліф-порошків (а) та зразки алмазних шліф-порошків, отриманих у результаті проведення експериментального процесу вирощування методом спонтанної кристалізації впродовж часу циклу вирощування 40 хв (б); ціна поділки на приведеній шкалі складає 1 мм.

Особливо важливим результатом використання шестипуансонних АВТ кубічного типу є можливість значного збільшення об'єму ростового середовища для отримання структурно досконалих монокристалів алмазу методом температурного градієнта (МТГ) [11] під час перекристалізації графіту в рідких розчин-розплавах на базі сплавів Fe–Ni–Co [12–14]. В основі методу МТГ лежить процес дифузійно-конвективного переносу вуглецю від його джерела до поверхні затравочного кристала. Необхідність використання градієнту температури (ΔT) як рушійної сили в процесі транспортування вуглецю потребувало розробки нових конструкцій ростових комірок, які б забезпечували необхідні величини ΔT в ростовому об'ємі для забезпечення росту монокристалів алмазу високої структурної досконалості (рис. 3). Основою всіх розробок конструкцій ростових комірок, призначених для отримання монокристалів алмазу на затравці є використання складових резистивної системи нагріву з різними показниками питомого електричного опору [15]. У результаті цього застосування системи нагріву визначеної конфігурації дозволяє забезпечити потрібне тепловиділення в зоні розміщення джерела вуглецю, його транспортування до фронту кристалізації на поверхні затравочних кристалів у металічному ростовому середовищі та зростання монокристалів алмазу типів Ib, Па та Пб з контрольованою швидкістю [16].

За допомогою використаного підходу можна отримувати зразки монокристалів алмазу високої структурної досконалості масою до 3–5 каратів (рис. 4). Спроби збільшення маси кристалів понад 5 каратів призводять до погіршення їхньої якості за рахунок захвату включень ростової системи в процесі росту. Причиною погіршення якості монокристалів є мимовільний перерозподіл температури в ході проведення циклів вирощування через зміну умов теплового

обміну в нижній частині ростової комірки внаслідок збільшення об'єму вирощених монокристалів алмазу як більш теплопровідної фази. Такий перерозподіл призводить до зменшення пересичення ростової системи вуглецем та утворення спочатку серії сплюснених включень і по мірі росту монокристала до утворення скелетних форм росту та отримання “бінарних” монокристалів [17] (рис. 5).

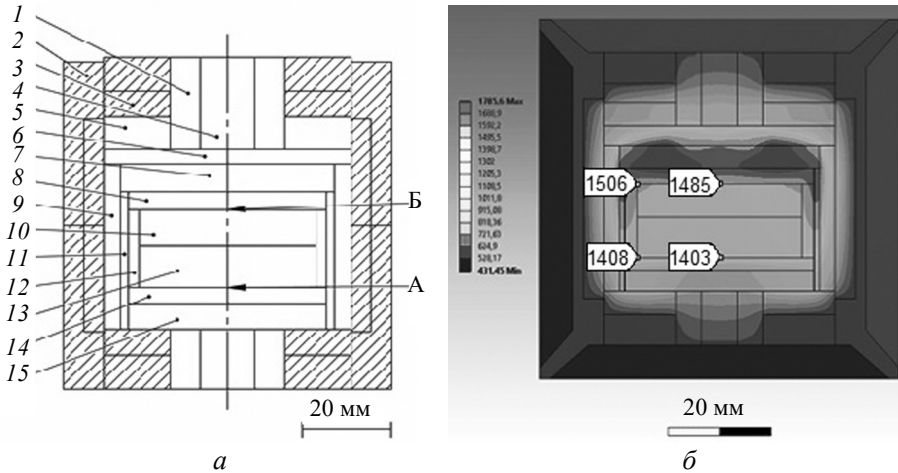


Рис. 3. Зображення осьового перерізу конструкції контейнеру високого тиску з ростовою коміркою для вирощування монокристалів алмазу методом МТГ (а) та результати математичного моделювання розподілу температури в ній (б): 1 – контейнер високого тиску; 2 – струмопідвід; 3 – пірофілітові та доломітові кільця; 4, 5 – електроізоляція та теплоізоляція; 6, 15 – струморозподільчий диск; 7 – нагрівач з композиційного матеріалу, що забезпечує варіювання розподілу градієнтів температури; 8, 12 – електроізоляція ростового шару; 9 – теплоізоляція; 10 – джерело вуглецю; 11 – кільцевий нагрівач для створення необхідного рівня температури ростового середовища; 13 – металічний розчинник; 14 – електроізоляційний диск з затравочною системою; А, Б – контрольні точки для вимірювання температури визначення температурного градієнту.

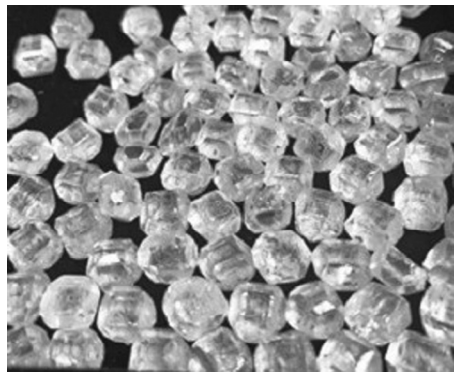


Рис. 4. Зразки монокристалів алмазу типу ІІа високої структурної досконалості масою 3–5 каратів, отриманні в кубічних АВТ.

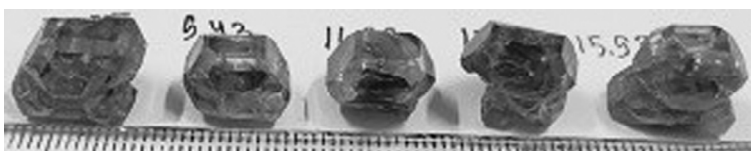


Рис. 5. Зразки “бінарних” монокристали алмазу типу ІІа масою 9,5–16 каратів, отриманні в кубічних АВТ.

На цьому етапі виникає необхідність пошуку способів впливу на температури та її градієнти в ході процесу кристалізації алмазу. Дослідження зміни розподілу температур у ростовому об'ємі на різних етапах росту монокристалів алмазу методами математичного моделювання показало, що ефективний вплив на розподіл температур впродовж проведення циклів вирощування можна забезпечити зміною умов охолодження натискних твродсплавних пуансонів. Реалізація такого способу на практиці потребувала розробки конструкції системи охолодження робочих пуансонів з можливістю програмованого контролю ступеню їхнього нагрівання із забезпеченням можливості керування температурою кожного з них. За таким способом розробили конструкцію, яка дозволяє збільшити або зменшити ступінь розігріву робочих пуансонів за допомогою варіювання швидкості протікання холодагенту. Принципову схему такої системи представлено на рис. 6. Під час проектування та реалізації розробленої системи охолодження виходили з наступних вимог:

- кожен з 6 пуансонів має охолоджуватися окремим керованим контуром і працювати програмовано в автономному режимі впродовж часу циклу вирощування;
- температура холодоносія на вході в контур має підтримуватись на рівні $21 \pm 0,2^\circ\text{C}$;
- діапазон швидкості потоку холодагенту через кожний окремий контур має можливість регулювання в межах від 1 до $14 \pm 0,02$ л/хв;

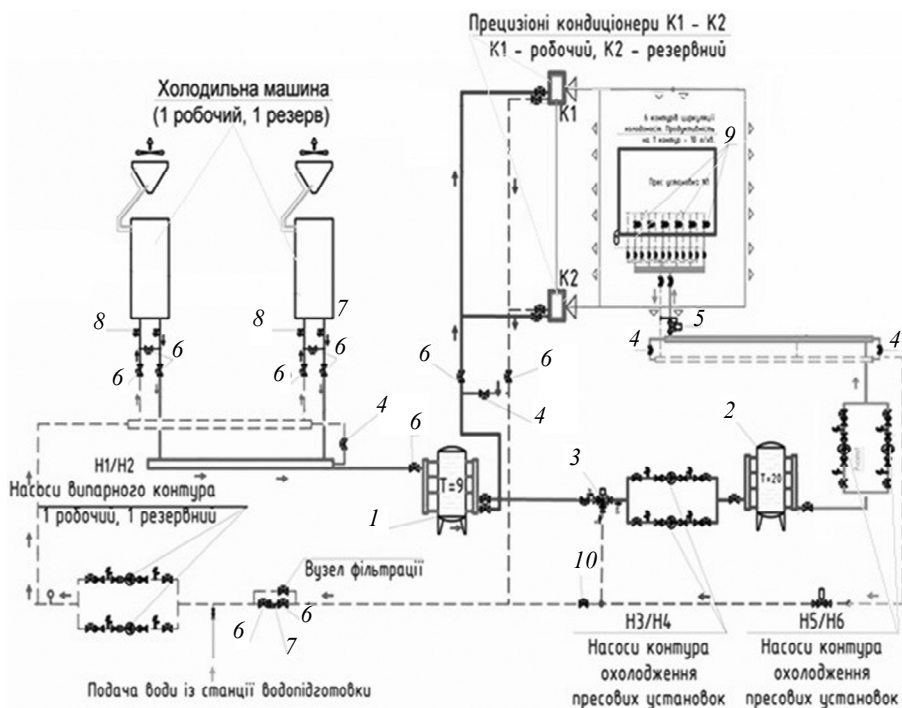


Рис. 6. Принципова схема системи охолодження твродсплавних пуансонів та системи клімат-контроль: ХМ1/ХМ2 – холодильні машини (чіллери); К1/К2 – прецензійні кондиціонери; Н1/Н2 – насосні групи зворотного випарного контуру (робочий і резервний); Н3/Н4 – насосні групи попереднього охолодження; Н5/Н6 – насосні групи контуру охолодження пресових установок; 1, 2 – баки-акумулятори холодної води; 3 – триходовий клапан; 4 – регулятор перепаду тиску; 5 – регулятор перепаду тиску з запорним клапаном; 6 – шаровий клапан; 7 – набір фільтрів; 8 – термопарний блок; 9 – пропорційний клапан з витратоміром на зворотному контурі; 10 – зворотній клапан.

– загальна швидкість потоку хладагенту всією системою охолодження не перевищує 60 л/хв.

Головним вузлом системи охолодження пуансонів є дві поєднані холодильні машини (чилери, один – основний другий – резервний) ХМ1/ХМ2, призначені для охолодження холодагенту. Транспортування хладагенту по системі охолодження забезпечують три насосні групи Н1/Н2, Н3/Н4 і Н5/Н6 – по два насоси в кожній, один – основний, другий – резервний. Прецизійні кондиціонери К1/К2 (один – основний, другий – резервний) дозволяють стабілізувати клімат-контроль у навколишньому просторі.

Принцип роботи системи охолодження полягає в наступному: холодагенту охолоджується в холодильній машині і поступає в проміжний бак-акумулятор холодної води від якого система розгалужується на два окремих контури: забезпечення охолодження твердосплавних пуансонів і системи кондиціонування повітря. Для запобігання перевищенню тиску в системі, а також підтримки цього тиску на заданому рівні, зворотна лінія холодоносія і падаюча пов'язані між собою балансуєчими клапанами (див. рис. 6, 4). Для уникнення переохолодження перед самим пресом встановлено лінію, яка замикає між собою лінію подачі і зворотну лінію за допомогою реле перепаду тиску (див. рис. 6, 5), яке в разі відключення пресу повністю відкрите і всю воду подачі направляє одразу в зворотну лінію. У разі, коли пресова установка працює не на повну потужність, цей клапан частково обмежує подачу води для зменшення тиску системи. Забезпечення пресових установок необхідною кількістю охолоджуючої рідини відбувається завдяки тому, що на кожному з шести контурів охолодження змонтовано пропорційні клапани компанії “Burkert”, а на виході пропелерні витратоміри типу “Turbine Flowmeter”, які дозволяють контролювати по кожному окремому контуру витрати холодоносія в діапазоні від 0,5 до 14 л/хв, з точністю до 0,02 л/хв.

Особливістю такої системи є те, що для забезпечення функціонування системи кондиціонування використовують лише воду, попередньо охолоджену в проміжному баку-акумуляторі (див. рис. 6, 1) до температури, що значно нижча від необхідного значення. Такий підхід дозволив значно зменшити витрати на реалізацію проекту завдяки тому, що для системи кондиціонування не потрібно встановлювати додаткові холодильні машини, а лише збільшити потужність теплових насосів (див. рис. 6, ХМ1/ХМ2) і підібрати блоки прецизійного кондиціонування. Завдяки використаним схемам охолодження змінену температури твердосплавних пуансонів можна регулювати окремо один від одного, що дозволяє окремо підтримувати і змінювати охолодження в будь-який проміжок часу у всій системі або в окремих її областях.

Запропонований підхід до регулювання теплового стану ростової комірки під час проведення циклів вирощування по заданому алгоритму дозволяє регулювати температуру ростового середовища в достатньо широких межах. Дослідження залежності швидкості охолоджуючої рідини від температури в контрольних точках ростової комірки проводили за допомогою розрахунків методами математичного моделювання (рис. 7).

Як видно на рис. 7, за температури хладагенту 18 °С зміна швидкості протікання охолоджуючої рідини з 4 до 10 л/хв дозволяє варіювати температуру в контрольних точках А та Б (32 та 36 °С відповідно). Збільшення температури холодагенту з 18 до 24 °С у відповідному інтервалі швидкості протікання зменшує діапазон регулювання температури в контрольних точках А та Б до 20 та 32 °С відповідно. Отже, вибір необхідного режиму охолодження дозволяє ефективно впливати на температурний стан ростової комірки та отримати

зразки монокристалів алмазу масою до 20 каратів і більше зі збереженням високої структурної досконалості. Результати вирощування монокристалів алмазу з регулюванням швидкості потоку холодагенту з температурою 21 °С по заданому алгоритму представлені на рис. 8.

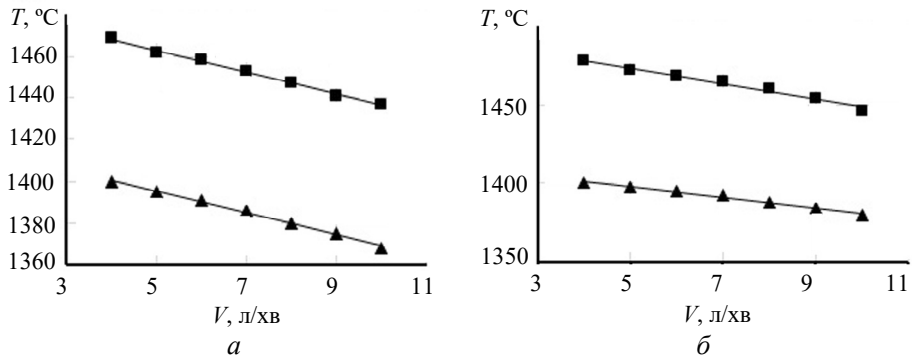


Рис. 7. Залежність температури в характеристичних точках ростової комірки від швидкості потоку хладагенту за температура холодагенту 18 (а) та 24 (б) °С; контрольні точки А (▲) і Б (■).

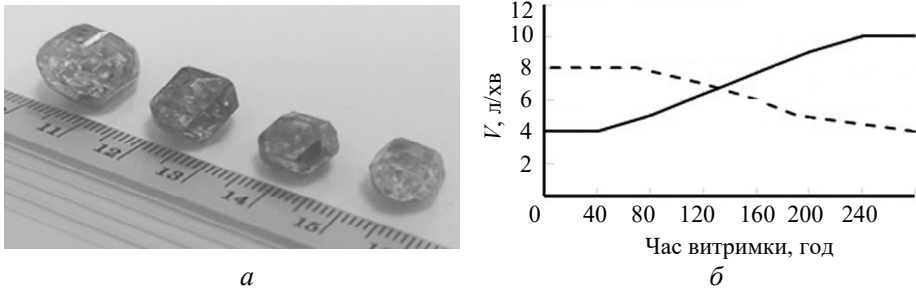


Рис. 8. Зразки монокристалів алмазу (а) масою (справа наліво) 8,16, 9,5, 14,3 та 19,1 каратів, отримані в АВТ кубічного типу CS-XII в умовах регулювання теплового стану ростової комірки через зміну швидкості потоку холодагенту верхнього (—) та нижнього (- - -) пуансонів по заданому алгоритму (б).

Отже, реалізація розробленої системи стабілізації теплового стану пресо-вої установки та її охолодження дозволяє значно зменшити вплив зовнішніх факторів на процес кристалізації алмазу і контролювано проводити процес вирощування монокристалів алмазу на затравці з можливістю варіювання температури в ростовій комірці для забезпечення оптимальних умов росту повногранних монокристалів алмазу високої структурної досконалості.

ВИСНОВКИ

Розроблена конструкція системи охолодження кубічного апарату високого тиску з використанням рідини на основі дистильованої води з можливістю автоматичного програмованого контролю температури твердосплавних пуансонів з точністю $\pm 0,5$ °С та можливістю її варіювання за допомогою зміни температури холодагента в межах 18–24 °С та швидкості його подачі до кожного з шести окремих контурів охолодження в межах $(2-14)\pm 0,02$ л/хв.

Регулювання умов охолодження твердосплавних пуансонів по заданому алгоритму в ході проведення циклу вирощування монокристалів алмазу дозволяє змінювати температуру в контрольних точках ростової комірки в межах 18–36 °С.

Використання запропонованого режиму охолодження дозволяє підтримувати необхідні температурні режими вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу зі збереженням плоскогранних форм росту у разі збільшення їхньої маси до 20 каратів та більше.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не було профінансовано із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

A. V. Burchenya, V. V. Lysakovsky, T. V. Kovalenko,
S. O. Ivakhnenko
Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine
Setting the cooling process of the pressure punches
of a six-punch press when growing diamond single crystals

The paper considers experimental possibilities of heat-removing liquids cooling based on distilled water for six-punch press punches with a loading force of 6×48.5 MN during structurally perfect diamond single crystals growing by the temperature gradient method. The hard alloy punches cooling system design have programmable regulation possibility according to punches temperature indicators by selecting the flow rate for each of the six cooling circuits has been developed and manufactured. It has been experimentally established that changing the flow rate within 4–10 l/min at its temperatures of 18 and 24 °C allows changing the temperatures at the growth cell control points within 18–35 °C, respectively. Changing punches cooling conditions according to a given algorithm during the diamond single crystal growth processes allows maintaining the necessary temperature distribution in the growth cell to ensure conditions for of structurally perfect flat-faces diamond single crystals growth weighing up to 20 carats and more.

Keywords: diamond single crystal, six-punches high pressure apparatus, temperature gradient method.

1. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals. *J. Naturwissenschaften*. 1972. Vol. 1. P. 1–7.
2. Bundy F.P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and mechanisms of synthetic diamond growth. *Chem. Phys. Carbon*. 1973. Vol. 10. P. 213–272.
3. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах. *Успехи химии*. 1939. Вып. 10. С. 1520–1534.
4. Berman R., Simon F. On the graphite diamond equilibrium. *Z. Elektrochem*. 1955. Vol. 59, no. 2. P. 333–338.
5. Liberman R.C. Multi-anvil, high pressure apparatus: a half-century of development and progress. *High Press. Res*. 2011. Vol. 31, no. 4. P. 493–532.
6. Cubic Press Machine Catalog. Gulin Guiye Machinery. Co., Ltd. <https://glguiye.en.made-in-china.com/Product-Catalogs>
7. Global and Chinese Synthetic Diamond Industry Report 2020–2026. <http://www.researchinchina.com/Htmls/Report/2020/31657.html>
8. Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Шульженко А.А., Богатырева Г.П. Синтеза алмазов. Київ: Наук. думка, 1987. 160 с.
9. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / ред. В. С. Білецького. Донець: Донбас, 2007. Т. 2: Л–Р. 670 с.
10. Zienkiewicz O.C., Taylor R.L., Zhu J.Z. The finite element method: its basis and fundamentals. Burlington: Elsevier, 2005. 738 p.
11. Sangwal K. Growth from solutions. *Encyclop. Mater: Sci. Technol*. 2001. Vol. 2. P. 3671–3680.

12. Fu-ming D., Xiao-zhou C., Li-qiu H., Quin-yuan C., Jie S. HPHT synthesis and characterization of 5–8 mm diamond large crystal by Fe-Co alloy catalyst. *J. Crystal Growth*. 2023. Vol. 618, art. 127217.
13. Li M., Wang Z., Teng Y., Ma H., Jia X. The effect of Ni content in metal solvent on diamond growth and N-related defects. *Diam. Relat. Mater.* 2024. Vol. 141, art. 110605
14. Kovalenko T.V., Ivakhnenko S.O., Lysakovsky V.V., Gordeev S.A., Burchenia A.V. Defect and impurity state of diamond single crystals growth in Fe–Mg–Al–C systems. *J. Superhard Materials*, 2017. Vol. 39, no. 2. P. 83–87.
15. Li R., Ding M., Shi T. Finite element design for the HPHT synthesis of diamond. *J. Crystal Growth*. 2018. Vol. 491. P. 111–115.
16. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Growth rate of high-quality large diamond crystals. *J. Crystal Growth*. 2016. Vol. 237–239. P. 1281–1285.
17. Katrusha A.V. Fabrication and properties of ultra-large type IIa colorless synthetic diamonds. *28th Int. Conf. on Diamond and Carbon Materials*, Sweden, 3–7 Sept., 2017. Gothenburg, Sweden, 2017. P. INV11.

Надійшла до редакції 15.05.25

Після доопрацювання 15.05.25

Прийнята до опублікування 12.06.25