

УДК 548.736

**Т. С. Панасюк\*, О. О. Лещук, В. В. Лисаковський,  
В. А. Каленчук, О. О. Заневський**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля  
НАН України, м. Київ, Україна

\*scripse@ukr.net

**Моделювання температурних полів  
в ростовому об'ємі комірки високого тиску  
шестипуансонного АВТ при вирощуванні  
кристалів алмазу методом  $T$ -градієнта**

*На основі методу скінченних елементів розроблено комп'ютерну модель для визначення теплового стану шестипуансонного апарата високого тиску з коміркою високого тиску для вирощування структурно досконалих монокристалів алмазу. Проведено розрахунки температурних полів в комірці високого тиску при вирощуванні монокристалів алмазу в залежності від значень зовнішнього і внутрішнього діаметрів графітового струмовідводу, що дозволяє змінювати температуру в характерних точках комірки високого тиску на 20–110 °С, горизонтальний та вертикальний перепади температури в ростовому об'ємі на 3–18 °С і градієнти температури в ньому на 0,17–2,0 град/мм. На основі розрахунків температурних полів проведено експерименти і отримано монокристали алмазу розміром до 5 мм. Якість кристалів залежить від місцезнаходження в ростовому об'ємі і відповідає розрахунковим даним.*

**Ключові слова:** алмаз, метод температурного градієнта, поле температури, комп'ютерне моделювання.

**ВСТУП**

Структурно досконалі алмази розміром більше 4–5 мм в природі зустрічаються досить рідко, тому проблема їх вирощування надзвичайно важлива.

Для вирощування крупних, більше 1 карата, структурно досконалих монокристалів алмазу на сьогоднішній день найчастіше використовують метод температурного градієнта [1]. Основними типами апаратів, які використовують для вирощування крупних монокристалів алмазів при тисках ~ 8 ГПа і температурі ~ 1800 °С, є апарати високого тиску (АВТ) типу “ковадел із заглибленнями”, “белт”, “БАРС”, але недоліками таких апаратів є малий ростовий об'єм або складність забезпечення процесу створення тиску та підтримки умов вирощування.

В останні роки спостерігається значний прогрес у розробці шестипуансонних апаратів, виготовлення яких було розвинене в КНР. Ці апарати є поза конкуренцією щодо продуктивності їх використання в технологіях спонтанної кристалізації алмазу. Разом з тим, стандартна комплектація шестипуансонних пресових установок не дозволяє використовувати їх для вирощування одиничних кристалів алмазу. Тому виникає необхідність в розробці такої комірки високого тиску, яка б дозволяла за допомогою методу температурного градієнта вирощувати монокристали алмазу високої якості.

© Т. С. ПАНАСЮК, О. О. ЛЕЩУК, В. В. ЛИСАКОВСЬКИЙ, В. А. КАЛЕНЧУК, О. О. ЗАНЕВСЬКИЙ, 2017

Експериментальне визначення температурних полів в АВТ при вирощуванні монокристалів алмазу досить трудомісткий процес, тому комп'ютерне моделювання, яке дозволяє оптимізувати вибір технологічних параметрів і суттєво скоротити матеріальні і часові затрати, є досить актуальним методом визначення розподілу температури та її градієнтів у ростовому об'ємі.

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України (ІНМ) було започатковано роботи по комп'ютерному моделюванню термомеханічних процесів в АВТ, що мають осьову симетрію [2–13].

У [14–16] наведено методи моделювання поля температури в шестипуансонному АВТ кубічного типу при спонтанному синтезі алмазів. У [17] наведено метод моделювання поля температури в комірці високого тиску шестипуансонного АВТ при вирощуванні одиничного кристалу алмазу, однак схему спорядження комірки високого тиску і систему резистивного нагріву автори не розкривають.

З недавніх пір в ІНМ ведуться роботи по вдосконаленню методів вирощування одиничних кристалів алмазу з використанням китайських шестипуансонних пресів. При аналізі та обробці експериментальних результатів було відмічено, що температура в електророзподільному диску, виготовленому з графіту, занадто висока і відповідає умові термодинамічної стабільності алмазу, внаслідок чого відбувається спонтанна кристалізація алмазів, що негативно впливає на результати експериментів. Якщо понизити потужність нагрівання АВТ, понизиться і температура в зоні вирощування одиничних кристалів алмазів до величини, нижчої за рівноважну. Тому потрібно віднаходити інші способи зменшення температури в графітовому електророзподільному диску.

Метою дослідження було проведення комп'ютерного моделювання розподілу температури в ростовому об'ємі комірки високого тиску шестипуансонного АВТ, визначення потужності електричного струму при нагріванні АВТ, встановлення можливості коригування полів температури з необхідними значеннями і напрямками вертикального та горизонтального градієнтів температури в ростовому об'ємі при зміні розмірів графітових струмопідводів системи нагрівання, визначення умов неперевикнення критичних значень температури в характерних точках комірки високого тиску (1200 °С – в місцях контакту металевих і графітових елементів, 1400 °С – на поверхні зростаючого алмазного кристалу).

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Для визначення розподілу температури в АВТ потрібно розв'язати тривимірну зв'язану задачу електро- і теплопровідності, що проводили за допомогою пакету програм ANSYS Workbench [18]. Досліджували випадок стаціонарного розподілу температури. Схему апарата розглядали в навантаженому деформованому стані, коли під впливом потрібного стискаючого зусилля пресу, при якому пуансони зближаються, матеріал контейнера з пірофіліту витікає з АВТ, утворюючи замикаючі ущільнення. Внаслідок симетрії АВТ розрахунки проводили для 1/4 його частини (рис. 1). Розміри zdeформованих елементів комірки високого тиску було визначено після експериментів при тиску 5,7 ГПа, і вони склали: довжина сторони пірофілітового контейнеру – 55 мм (до експерименту – 58 мм), довжина замикаючих ущільнень – 12 мм.

Виконано дискретизацію АВТ на 34000 елементів, 60 % яких припадає на центральну частину.

Нагрівання апарату відбувається за рахунок виділення джоулевого тепла в резистивних елементах комірки високого тиску при проходженні через них

електричного струму. Математичне формулювання зв'язаної задачі електро- і теплопровідності включає:

– рівняння квазістаціонарної електропровідності

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

де  $\gamma$  – питома електропровідність;  $T$  – температура;  $\mathbf{r}$  – радіус-вектор точок трьохвимірної області АВТ;  $\varphi$  – потенціал електричного поля;

– нелінійне рівняння теплопровідності

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

де  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності;  $\gamma |\operatorname{grad} \varphi|^2$  – питома потужність внутрішніх джерел джоулевого тепла.

Для розв'язку задачі електропровідності задавали наступні граничні умови: на торцевих поверхнях  $A$  верхнього і нижнього пуансонів (див. рис. 1) задавали значення електричного потенціалу таким чином, щоб розрахункова температура в контрольній точці  $H$  (рис. 2) на поверхні диску з затравочними кристалами становила  $1400^\circ\text{C}$ , що відповідає оптимальним експериментально встановленим умовам вирощування кристалів алмазу при тиску  $5,7$  ГПа. На решті граничної поверхні, в тому числі на вертикальних поверхнях симетрії АВТ, густину електричного струму задавали рівною нулю.

Граничні умови для задачі теплопровідності були такими: на торцевих поверхнях  $A$  всіх пуансонів (див. рис. 1) задавали постійну температуру  $40^\circ\text{C}$ . На поверхнях  $B$ , що охолоджуються повітрям, задавали умову конвективного теплообміну за законом Ньютона  $h = \alpha(T - \Theta)$  ( $h$  – проекція вектору теплового потоку на зовнішню нормаль до граничної поверхні, коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha = 25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$  [7], температура навколишнього середовища  $\Theta = 22^\circ\text{C}$ ).

В порожнистих каналах внутрішньої системи водяного охолодження (див. рис. 1, поверхні  $C$ ), що оточують скріплюючі кільця, задавали умову конвективного теплообміну з водою за законом Ньютона. При цьому коефіцієнт конвективної тепловіддачі  $\alpha$  розраховували за формулою, що враховує вимушений рух текучого середовища в трубах і каналах [19]:  $\alpha = 0,023\lambda\text{Re}^{0,8}\text{Pr}^{0,33}/D_{\text{ек}}$ , де  $\lambda = 0,602 \text{ (Вт/(м}\cdot^\circ\text{C))}$  [20] – теплопровідність води,  $\text{Re} = \rho V D_{\text{ек}}/\mu$  – число Рейнольдса,  $\rho = 998,2 \text{ (кг/м}^3\text{)}$  [20] – щільність холодоагента,  $V$  – швидкість води,  $D_{\text{ек}} = 2wh/(w+h)$  – еквівалентний діаметр поперечного розрізу каналу з водою,  $w = 0,007 \text{ м}$  – ширина поперечного розрізу каналу,  $h = 0,014 \text{ м}$  – висота поперечного розрізу каналу,  $\mu = 10015\cdot 10^{-7} \text{ (Па}\cdot\text{с)}$  [20] – динамічний коефіцієнт в'язкості води,  $\text{Pr} = 6,96$  [20] – число Прандтля. Для  $V_1 = 2,6 \text{ м/с}$  (верхній і нижній пуансони)  $\alpha_1 = 9041 \text{ (Вт/(м}^2\cdot^\circ\text{C))}$  а для  $V_2 = 1,2 \text{ м/с}$  (бокові пуансони)  $\alpha_2 = 4871 \text{ (Вт/(м}^2\cdot^\circ\text{C))}$ . Швидкість води в пуансонах визначали експериментально.

На вертикальних поверхнях симетрії АВТ значення теплового потоку задавали рівним нулю.

Електро-, теплофізичні властивості конструкційних матеріалів АВТ визначали з урахуванням температури [21, 22]. Перехідним електричним і тепловим опором в місцях контакту деталей АВТ нехтували.

Адекватність моделі розрахунку температурних полів в шестипуансонному АВТ встановлено в [23] (на прикладі спонтанного синтезу алмазів).

## РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ І ОБГОВОРЕННЯ

В результаті комп'ютерного моделювання визначено розподіл температури, її зміну в характерних точках комірки високого тиску при варіюванні

розміру струмопідвідного графітового кільця (див. рис. 2), внутрішній діаметр  $d$  якого становив 18, 19, 20 мм, а зовнішній діаметр  $D$  змінювали в межах 22–28 мм. Отримані результати розрахунків приведено на рис. 3–7.

З розподілу температури (див. рис. 3) видно, що її максимальне значення може змінюватись в залежності від співвідношень  $d$  і  $D$  і знаходиться як в зоні дискових, так і в зоні циліндричних нагрівальних графітових елементів. Зі збільшенням зовнішнього діаметру струмопідвідного кільця, при фіксованих значеннях його внутрішнього діаметру (18, 19 і 20 мм), максимальне значення температури в комірці високого тиску (див. рис. 4) і значення температури в її характерних точках  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (див. рис. 3,  $a$ ) монотонно зменшуються на 20–110 °С (див. рис. 5,  $a$ ). Натомість в окремих характерних точках  $D$ ,  $E$ ,  $F$  комірки високого тиску, які розташовані в її нижній частині, температура підвищується на 10–50 °С (див. рис. 5,  $b$ ), що обумовлено переміщенням зони максимального тепловиділення до цієї частини. За рахунок зменшення температури в характерній точці  $B$  електророзподільного графітового диску від ~ 1300 до ~ 1170 °С її значення стає таким, що унеможливорює спонтанну кристалізацію алмазів в цій зоні. Вочевидь, що за таких умов треба враховувати факт зменшення вертикального перепаду температури в ростовому об'ємі на 18 °С (див. рис. 6) та збільшення горизонтального перепаду температури на 3 °С. Водночас вертикальний градієнт температури зменшується на 2 град/мм, а горизонтальний збільшується на 0,17 град/мм. Зменшення вертикального градієнту температури приводить до зменшення швидкості росту кристалів і навпаки. При збільшенні горизонтального градієнту температури (див. рис. 3,  $b$ ) напрямок потоку вуглецю до центральної точки нижньої основи сплаву-розчинника змінюється, внаслідок чого кристали в цій зоні зростають структурно недосконалими.

Щодо потужності нагрівання АВТ, слід відзначити її монотонне спадання зі збільшенням внутрішнього діаметра графітового струмопідводу (див. рис. 7), що безумовно є позитивним фактором з точки зору енергоефективності процесу. Не дивлячись на те, що потужність нагрівання зменшується несуттєво, це приводить до значних змін перепадів температури в ростовому об'ємі (див. рис. 6).

На основі отриманих розрахунків температурних полів проводили експерименти з вирощування монокристалів алмазу для комірок високого тиску з більшим (див. рис. 3,  $a$ ) та з меншим вертикальними градієнтами температури (див. рис. 3,  $b$ ) в ростовому об'ємі при тиску 5,7–5,8 ГПа. Тривалість циклу вирощування становила 96 год. В результаті було отримано монокристали алмазу розміром до 5 мм. Кристали, що отримали по схемі спорядження з більшим вертикальним градієнтом температури, є більшими за розміром і можуть мати структурні дефекти у випадку спонтанної кристалізації алмазів у електророзподільному диску (див. рис. 3,  $b$ ). Кристали, що отримали по схемі спорядження на рис. 3,  $b$ , і які розташовані в центрі нижньої основи сплаву-розчинника, також можуть мати структурні дефекти, що пов'язано з перерозподіленням потоку вуглецю 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 (див. рис. 3,  $c$ ).

Отже, доцільність вибору схеми вирощування алмазів обумовлено початковою задачею, а саме: кількістю кристалів, які необхідно отримати, їх структурною досконалістю, розмірами, що може бути забезпечено при використанні різних схем спорядження комірки високого тиску (див. рис. 3,  $a$ ,  $b$ ).

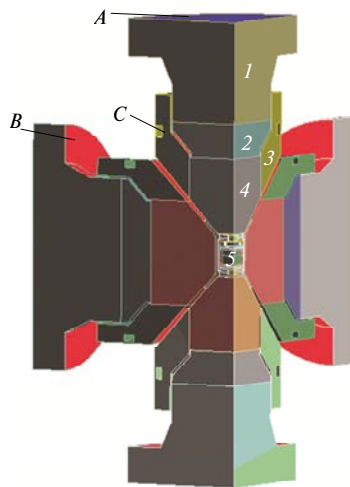


Рис. 1. Розрахункова схема шести-пуансонного АВТ (1/4 частина): 1 – опорна плита пуанзера преса (сталь); 2 – підкладна плита (сталь); 3 – охолоджуючо-скріплююче кільце (сталь); 4 – пуансон (твердий сплав); 5 – комірکا високого тиску; А – торці пуансонів; В – поверхні контакту АВТ з повітрям; С – охолоджуючі канали з водою.

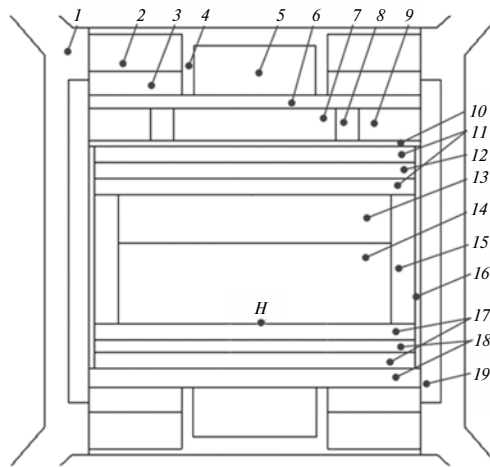
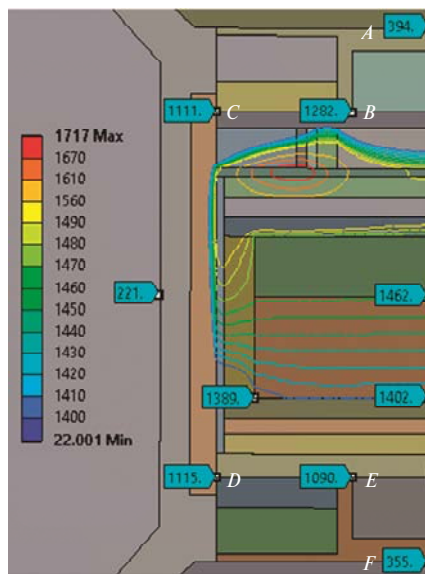
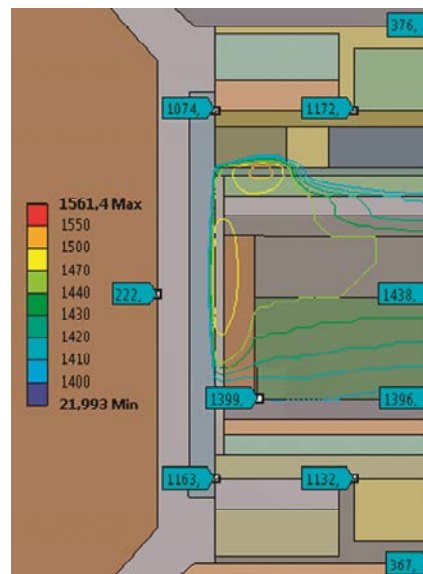


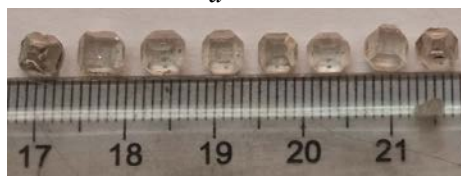
Рис. 2. Комірка високого тиску: 1 – контейнер з деформованими ущільненнями (пірофіліт); 2 – теплоізолюючий диск (пірофіліт); 3, 5 – теплоізолюючі циліндр і диск (доломіт); 4 – електроконтактний елемент (сталь); 6, 12, 17 – електророзподільні диски (графіт); 7, 9, 11, 15, 18, 19 – теплоізолюючі елементи (CsCl); 8 – кільцевий струмопідвід (графіт); 10, 16 – дисковий та циліндричний графітові нагрівачі; 13 – джерело вуглецю (графіт); 14 – сплав-розчинник вуглецю.



а



б



в



д

Рис. 3. Розподіл температури та її значення в характерних точках комірки високого тиску ( $d = 18$  мм,  $D = 22$  мм (а);  $d = 20$  мм,  $D = 28$  мм (б)) та отримані кристали алмазу при схемах спорядження а (в) і б (д).

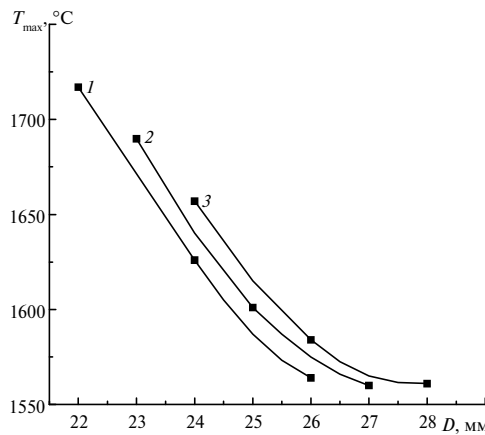


Рис. 4. Залежність максимальної температури в комірці високого тиску в залежності від розміру кільцевого струмопідводу:  $d = 18$  мм,  $D = 22, 24$  і  $26$  мм (1),  $d = 19$  мм,  $D = 23, 25$  і  $27$  мм (2),  $d = 20$  мм,  $D = 24, 26$  і  $28$  мм (3).

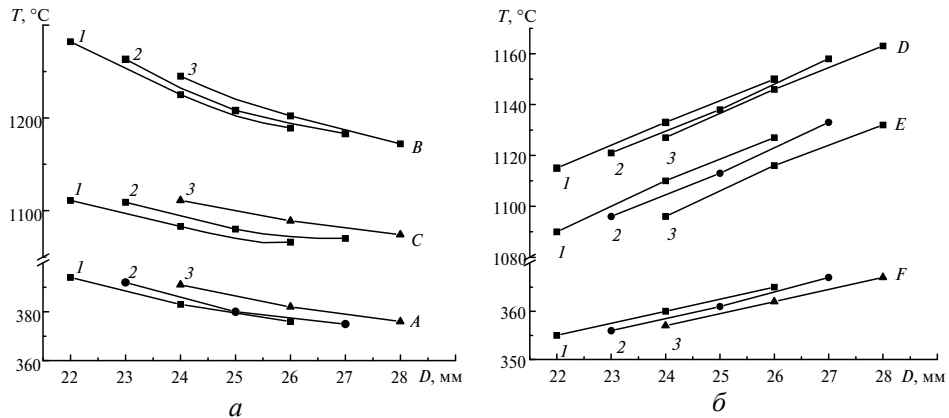


Рис. 5. Зміна температури в точках А–F комірки високого тиску АВТ (див. рис. 3, а) в залежності від розміру кільцевого струмопідводу:  $d = 18$  мм,  $D = 22, 24$  і  $26$  мм (1),  $d = 19$  мм,  $D = 23, 25$  і  $27$  мм (2),  $d = 20$  мм,  $D = 24, 26$  і  $28$  мм (3).

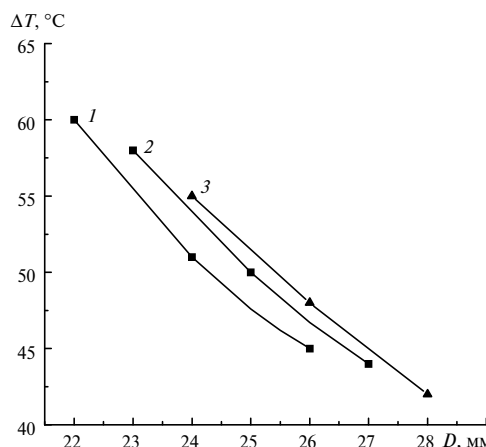


Рис. 6. Зміна вертикального перепаду температури вздовж осі симетрії ростового об'єму:  $d = 18$  мм,  $D = 22, 24$  і  $26$  мм (1),  $d = 19$  мм,  $D = 23, 25$  і  $27$  мм (2),  $d = 20$  мм,  $D = 24, 26$  і  $28$  мм (3).

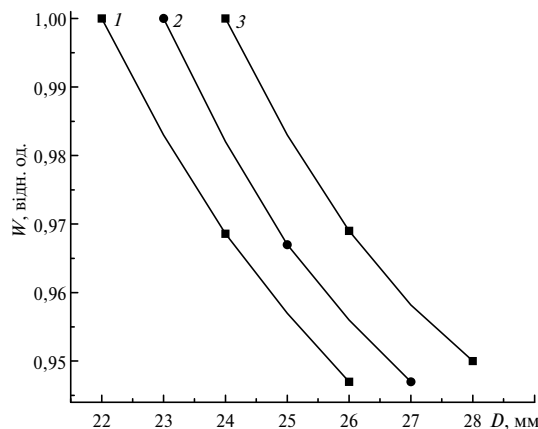


Рис. 7. Зміна потужності нагріву АВТ в залежності від розміру кільцевого струмопідводу:  $d = 18$  мм,  $D = 22, 24$  і  $26$  мм (1),  $d = 19$  мм,  $D = 23, 25$  і  $27$  мм (2),  $d = 20$  мм,  $D = 24, 26$  і  $28$  мм (3).

## ВИСНОВКИ

Наведений метод моделювання температурних полів в шестипуансонному АВТ кубічного типу дозволяє:

- розраховувати температурні поля в комірці високого тиску при умові неперевикнення заданих максимальних критичних значень температури в її характерних точках;
- уникати спонтанного зародкоутворення кристалів алмазу в графітових струморозподільчих деталях системи резистивного нагріву;
- розраховувати потужність струму нагрівання комірки високого тиску в залежності від розмірів кільцевого струмопідводу системи резистивного нагріву;
- варіювати значення вертикального та горизонтального градієнтів температури для задання напрямку переносу вуглецю при вирощуванні монокристалів алмазу на затравці.

*На основе метода конечных элементов разработана компьютерная модель для определения теплового состояния шестипуансонного АД с ячейкой высокого давления, используемой для выращивания структурно совершенных монокристаллов алмаза. Проведены расчеты температурных полей в камере высокого давления при выращивании монокристаллов алмаза в зависимости от значений внешнего и внутреннего диаметров графитового токоподвода, что позволяет изменять температуру в характерных точках камеры высокого давления на 20–110 °С, горизонтальный и вертикальные перепады температуры в ростовом объеме на 3–18 °С и градиенты температуры в нем на 0,17–2 град/мм. На основе рассчитанных температурных полей проведены эксперименты и получены монокристаллы алмаза размером до 5 мм. Качество кристаллов зависит от местоположения в ростовом объеме и соответствует расчетным данным.*

**Ключевые слова:** алмаз, метод температурного градиента, поле температуры, компьютерное моделирование.

*A FEM computer model for determining the thermal state of a six-punch HPA with a growth volume used for the growing of structurally perfect diamond single crystals has been developed. Temperature fields in a high-pressure cell during growing single crystals of diamond were studied, depending on the values of the external and internal diameters of the graphite current lead, which makes it possible to vary the temperature at the characteristic points of the high-pressure cell by 20–110 °C, horizontal and vertical temperature drops in the growth volume by 3–18 °C and temperature gradients in it by 0.17–2 deg/mm. The experiments on the diamond single crystal growth on the basis of the temperature field calculations were carried out and diamond monocrystals up to 5 mm in size were obtained. The quality of the crystals, depending on the location in the growth volume, corresponds to the calculated data.*

**Keywords:** diamond, temperature gradient method, temperature field, computer modeling.

1. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – **59**, N 1. – P. 1–7.
2. Новиков Н. В., Левитас В. И., Шестаков С. И. и др. Моделирование электрических, температурных полей и полей термонапряжений в АД методом конечных элементов // Сверхтв. материалы. – 1983. – № 3. – С. 3–8.
3. Новиков Н. В., Левитас В. И., Лецук А. А. Численное моделирование зон стабильности материалов в рабочем объеме АД // Там же. – 1984. – № 4. – С. 3–8.
4. Цыбенко А. С., Левитас В. И., Шестаков С. И. и др. Упругопластическое напряженно-деформированное состояние матриц аппаратов высокого давления // Пробл. прочности. – 1988. – № 9. – С. 88–92.
5. 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.
6. Лецук А. А., Новиков Н. В., Левитас В. И. Компьютерное моделирование физико-механических процессов в реакционной ячейке аппаратов высокого давления при синтезе алмазов // Пробл. прочности. – 2001. – № 3. – С. 108–128.
7. Лецук А. А. Компьютерное моделирование областей кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления // Прикл. механика. – 2001. – **37**, № 7. – С. 121–127.
8. Новиков Н. В., Лецук А. А., Боримский А. И. Компьютерное моделирование зон кристаллизации алмазов различного габитуса в аппаратах высокого давления цилиндрического типа // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 2. – С. 3–14.
9. Боримский А. И., Лецук А. А. Исследование полей температуры в аппаратах высокого давления типа “наковальни с углублениями” при синтезе кубического нитрида бора // Там же. – 2003. – № 5. – С. 26–32.
10. Лецук О. О., Антонюк О. П., Прихна Т. О., Моциль В. С. Моделирование полей температуры та температурних напружень в аппаратах високого тиску для обробки зразків високотемпературних надпровідників // Там же. – 2004. – № 1. – С. 3–11.
11. Новиков Н. В., Боримский А. И., Лецук О. О. та ін. Моделирование термомеханического стану елементів апарата високого тиску для синтезу алмазів з розвинутою питомою поверхнею // Там же. – 2004. – № 4. – С. 3–15.
12. Lyeshchuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis // Comp. Mater. Sci. – 2010. – **49**, N 1. – P S85–S94.
13. Lyeshchuk O. O., Polotniak S. B., Novikov M. V. Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing // J. Phys.: Conf. Ser. – 2012. – **377**, art. 012095.
14. Gu X., Li R., Tian Y. et al. Finite element simulation of the temperature field in the large volume cubic high pressure apparatus cavity // J. Cryst. Growth. – 2014. – N 390. – P. 109–113.
15. Zhang Q., Li R., Gu X. et al. 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**. – P. 80–83.
16. Li R., Zheng G., Liu Y. et al. Finite element design of a temperature field for high-pressure diamond synthesis // Diamond Relat. Mater. – 2016. – **69**. – P. 133–137.
17. Li Z., Jia X., Huang G. et al. FEM simulations and experimental studies of the temperature field in a large diamond crystal growth cell // Chin. Phys. B. – 2013. – **22**, N 1. – P. 363–367.
18. Бруяка В. А. Инженерный анализ в Ansys Workbench: Учеб. пособие. – Самар. гос. техн. ун-т, 2008. – В 2 ч. Ч. 1. – 271 с.
19. Крейт Ф., Блэк У. Основы теплопередачи. – М.: Мир, 1983. – 512 с.
20. Варгафник Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
21. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справ. / Под ред. В. П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
22. Теплопроводность твердых тел: Справ. / Под ред. В. С. Охотина. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 320 с.
23. Панасюк Т. С., Лецук А. А., Лысаковский В. В. и др. 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: Ин-т сверхтв. материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 251–257.

Поступила 18.07.17