

УДК: 679.82:66.09-977:548.5

РАЗРАБОТКА КАМЕРЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ В ОБЛАСТИ СТАБИЛЬНОСТИ АЛМАЗА *

*Полушин Н.И.¹, к.т.н., зав. научно-исследовательской лабораторией сверхтвердых материалов
Лаптев А.И.¹, д.т.н., ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории
сверхтвердых материалов*

Поздняков А.А.², научный сотрудник (pozdnjkov@yandex.ru)

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

²Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
(142190, Россия, Московская обл., Троицк, ул. Центральная, 7а)

Аннотация. Разработана камера высокого давления с увеличенным на 50 % реакционным объемом, состоящая из оксидного контейнера ($ZrO_2 - Y_2O_3$) и запирающих прокладок, позволяющая на аппарате высокого давления типа «разрезная сфера 300» проводить эксперимент при давлениях до 7,0 ГПа и температурах до 1600 °С и выращивать монокристаллы алмаза до 2 карат, а так же получать наноструктурированные алмазные компакты и двухслойные алмазно-твердосплавные пластины. Экспериментально установлено, что для равномерного заполнения всей полости между твердосплавными пуансонами и равномерного их нагружения оптимальными являются контейнеры с пористостью 20 – 25 %.

Ключевые слова: синтез, давление, алмазный монокристалл, камера высокого давления, аппарат высокого давления, контейнер, запирающие прокладки.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-819-822

Получение сверхтвердых материалов с заданными физическими, химическими, механическими и размерными характеристиками определяется возможностями аппаратов высокого давления, применяемых при их изготовлении. В работе [1] представлен обзор аппаратов высокого давления (АВД), пригодных для синтеза алмазных материалов. Для синтеза алмазов широко применяются прессовые и безпрессовые АВД. К первым можно отнести АВД типа «наковальня с лункой», «белт» и многопуансонные АВД. Ко вторым – многопуансонные АВД. В прессовых АВД давление создается за счет передачи усилия от цилиндров высокого давления, а в безпрессовых – за счет передачи давления масла через изолирующие эластичные прокладки. В обоих случаях при создании давления применяется принцип мультипликации. Имеются данные по эффективности создания давления в АВД различных типов. Так, для прессовых АВД, пригодных для выращивания алмазных монокристаллов, эффективность АВД типа «белт» при давлении в реакционной зоне 5,5 ГПа составляет 38 %, а при давлении 7,7 ГПа – 28 % [2]. Аппараты высокого давления типа «наковальня с лункой–тороид» характеризуются

эффективностью около 25 % при 7,7 ГПа [3]. Такая низкая эффективность использования усилия прессов высокого давления связана с конструктивными особенностями строения твердофазной камеры высокого давления (КВД). При нагружении КВД, помимо нагружения контейнера высокого давления, происходит также нагружение прокладок между пуансонами, как правило, твердосплавными. Сжимаемые прокладки изготавливаются из материалов с низким напряжением сдвига – литографского камня (кальцита), пирофиллита и др. Прокладки обеспечивают герметизацию полости высокого давления и боковую поддержку пуансонов.

Для передачи давления от твердосплавных пуансонов к реакционной зоне КВД в аппаратах высокого давления используют контейнеры, которые должны обеспечить теплоизоляцию горячей зоны от твердосплавных пуансонов и электроизоляцию ее от токоподводящих пуансонов.

К материалам контейнеров предъявляются следующие требования:

- низкое сопротивление сдвигу, т. е. способность хорошо передавать давление с рабочей поверхности пуансонов к реакционной зоне;
- малая сжимаемость;
- низкая теплопроводность;
- низкая электропроводность;

* Публикация осуществлена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.583.21.0005 от 22.08.2014 г. (RFMEFI58314X0005).

- отсутствие фазовых превращений в условиях длительных выдержек при высоких давлениях и температурах;
- высокая температура плавления ($> 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- химическая инертность по отношению к материалам реакционной зоны;
- высокая химическая чистота.

Общие требования, предъявляемые к материалам для прокладок:

- высокий коэффициент трения о твердосплавные пуансоны;
- хорошая деформируемость в процессе сжатия пуансонов для обеспечения уменьшения зазора между ними;
- высокий коэффициент внутреннего трения для предотвращения прорыва материала контейнера в зазор между пуансонами в процессе синтеза;
- термостойкость не ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- отсутствие фазовых превращений в условиях длительных выдержек при высоких давлениях и температурах;
- хорошие электроизоляционные свойства;
- стойкость к действию охлаждающей жидкости (воды).

Представленным требованиям отвечают многослойные композиционные прокладки, в которых одна часть должна быть легко деформируемой, а вторая – трудно деформируемой. В начальный период нагружения установки до момента соприкосновения твердосплавных пуансонов с контейнером, а так же в процессе уплотнения контейнера прокладки должны легко деформироваться, а в дальнейшем деформироваться слабо и препятствовать вытеканию материала контейнера в зазоры между пуансонами.

Целью настоящей работы являлась разработка КВД с увеличенным реакционным объемом для беспрессового АД типа «разрезная сфера 300» [4], состоящей из контейнера и запирающих прокладок, пригодных для длительных экспериментов (несколько суток) при высоких давлениях и температурах, например по выращиванию крупных (до 2 карат) монокристаллов алмаза. Для решения данной проблемы были разработаны кон-

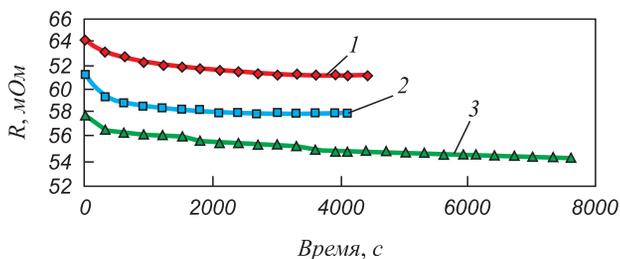


Рис. 1. Изобарические зависимости электросопротивления ячейки от времени при давлении масла в АД, кгс/см²:
1 – 200; 2 – 300; 3 – 500

Fig. 1. Isobaric dependences of electrical resistivity of the cell on time when the oil pressure in the pressure vessel is at kgf/cm²:
1 – 200; 2 – 300; 3 – 500

тейнер повышенной плотности для увеличения коэффициента использования полезного объема реакционной зоны КВД и технология его изготовления, а также запирающие композиционные прокладки для надежной герметизации данного контейнера.

В качестве материала для изготовления контейнера применяли оксид циркония ZrO_2 , стабилизированный оксидом иттрия Y_2O_3 , который обладает низкой теплопроводностью и другими необходимыми для реализации поставленных целей свойствами [5].

Контейнеры изготавливали методами порошковой металлургии. Проводили следующие стадии обработки: размол и смешивание компонентов, формование, удаление пластификатора, спекание. Окончательные размеры контейнера получали алмазным шлифованием. Температуру спекания на воздухе варьировали в пределах $1350 - 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, пористость контейнеров после спекания составляла $45 - 3\%$.

В качестве материала для композиционных прокладок на установке «разрезная сфера 300» из всех рассмотренных вариантов выбрана композиция сталь 65Г – стеклотекстолит, которая в процессе эксплуатации по уровню деформаций соответствовала контейнеру повышенной плотности, обеспечивая его надежную работу длительное время. В процессе нагружения камеры зона вытекания материала контейнера между твердосплавными пуансонами не превышала 2 мм.

Было экспериментально исследовано влияние пористости контейнера на способность передавать давление в реакционную зону. О скорости процесса релаксации давления в КВД судили по зависимости электросопротивления реакционной ячейки от времени. Типичная зависимость электросопротивления ячейки от времени представлена на рис. 1. Градуировочный график зависимости давления в реакционной ячейке в КВД от давления масла в АД «разрезная сфера 300» представлен на рис. 2.

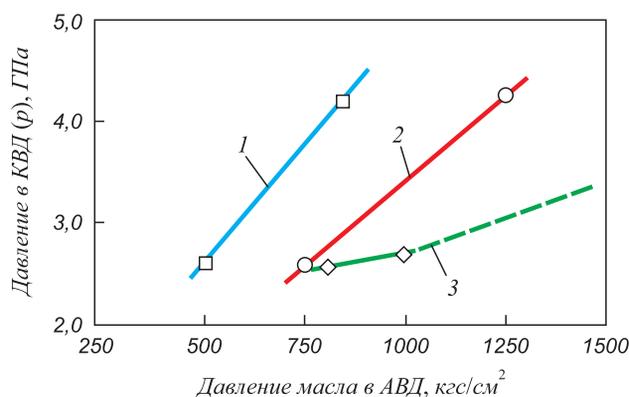


Рис. 2. Влияние пористости контейнера на способность передавать давление в реакционную зону, %:
1 – 1 – 5; 2 – 20 – 25; 3 – 35 – 40

Fig. 2. Effect of the container porosity on the ability to transmit pressure to the reaction zone at %:
1 – 1 – 5; 2 – 20 – 25; 3 – 35 – 40

При большой пористости контейнера (35 – 40 %) в эксперименте регистрировали только фазовые переходы $\text{ViI-II} - 2,55 \text{ ГПа}$ и $\text{ViII-III} - 2,69 \text{ ГПа}$ [6]. Предельное рабочее давление в гидравлической системе в этой серии экспериментов составляло 1600 кгс/см^2 , но при этом давления фазового перехода $4,2 \text{ ГПа}$ в PbSe в контейнере достигнуто не было. По-видимому, весь рабочий ход твердосплавных пуансонов был выбран на уплотнение контейнера и запирающих прокладок.

При пористости контейнера 20 – 25 % давление $4,2 \text{ ГПа}$ в реакционной зоне достигнуто при 1250 кгс/см^2 в гидросистеме. Контейнер хорошо передавал давление и образовывал равномерный запорный слой между пуансонами.

Контейнеры с минимальной пористостью 1 – 5 % очень хорошо передают давление ($4,2 \text{ ГПа}$ при 770 кгс/см^2 в гидросистеме). Однако эксплуатировать такие контейнеры нерационально, поскольку при нагружении часто происходят «выстрелы» (самопроизвольный выброс материала контейнера между пуансонами). По-видимому, надежного запираения камеры не происходит, так как материал контейнера не течет и не образует равномерный запорный слой между пуансонами. Прокладки загружаются неравномерно, что является дополнительной причиной «выстрелов». При использовании такого контейнера твердосплавные пуансоны преждевременно выходят из строя, поскольку на пуансонах возникают локальные напряжения из-за соприкосновения с контейнером только в отдельных местах, а так же из-за «выстрелов».

Наиболее перспективными из рассмотренных контейнеров являются контейнеры, изготовленные из ZrO_2 с пористостью 20 – 25 %, поскольку, несмотря на потерю в давлении, определенная пористость и деформируемость контейнера необходимы для равномерного заполнения всей полости между пуансонами, равномерного нагружения пуансонов и образования оптимального запорного слоя.

Подобранные материалы и технологии изготовления контейнеров и запорных прокладок были опробованы при синтезе монокристаллов алмаза и получении

образцов АТП на установке «разрезная сфера 300» и показали хорошие результаты. Были синтезированы желтые монокристаллы алмаза весом до 1,9 карата. Для получения менее окрашенных монокристаллов алмаза рекомендуется применять предварительную деазотацию элементов сборки и контейнер [7].

Выводы. При экспериментальном изучении способности керамических контейнеров создавать высокие давления были определены их пористость и деформируемость, необходимые для равномерного заполнения всей полости между пуансонами, равномерного нагружения пуансонов и образования оптимального запорного слоя. Установлено, что наиболее перспективными из рассмотренных являются контейнеры, изготовленные из ZrO_2 с пористостью 20 – 25 %.

Разработаны КВД с увеличенным на 50 % реакционным объемом, которые позволяют на АВД «разрезная сфера 300» синтезировать монокристаллы алмаза весом до 1,9 карата.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Прихна А.И. Аппараты высокого давления в производстве синтетических алмазов (обзор) // Сверхтвердые материалы. 2008. № 1. С. 3 – 22.
2. Bandy F.P. Designing tapered anvil apparatus for achieving higher pressures // Rev. Sci. Instrum. 1977. Vol. 48. No. 6. P. 591 – 596.
3. Новиков Н.В., Герасимович А.В., Левитас В.И. Проблема оптимизации твердофазной аппаратуры высокого давления. – В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии. – М.: Наука, 1985. С. 199 – 203.
4. Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом // Экспериментальные исследования по минералогии. – Новосибирск, 1975. С. 149 – 154.
5. Пат. 2491986 РФ. Устройство высокого давления и высоких температур /Н.И. Полушин, А.И. Лаптев, А.А. Поздняков; заявл. 29.06.2012; опубл. 10.09.2013.
6. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справочник. В 2-х книгах. – М.: Металлургия, 1988.
7. Polushin N.I., Yakovlev V.V., Elyutin A.V. Removal of Nitrogen from Iron Used to Grow Single Diamond Crystals // Steel in Translation. 2012. Vol. 42. No. 7. P. 577 – 580.

Поступила 16 июля 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2015. VOL. 58. NO. 11, PP. 819–822.

DEVELOPMENT OF HIGH-PRESSURE CHAMBER FOR LONG-TERM EXPERIMENT AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES IN THE AREA OF DIAMOND STABILITY

*N.I. Polushin*¹, Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory “Superhard Materials”

*A.I. Laptev*¹, Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Superhard Materials”

*A.A. Pozdnyakov*², Research Associate
(pozdnjakov@yandex.ru)

² Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials (TISNCM) (7a, Tsentralnaya str., Troitsk, Moscow Region, 142190, Russia)

Abstract. Developed high-pressure chamber with a 50 % increase in reaction volume consisting of an oxide container ($\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$) and locking pads allow to carry out an experiment for high-pressure type “split-sphere-300” at pressures up to 7.0 GPa and temperatures up to 1600 °C and to grow diamond single crystals up to 2 carats, as well as to receive nanostructured diamond compacts and double-layer diamond carbide

¹ National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

inserts (DCI). It was established experimentally that for uniform filling of all the cavities between the carbide punches and even their optimal loading a container with a porosity of 20 – 25 %.

Keywords: synthesis, pressure, diamond single crystal, high-pressure chamber, pressure vessel, container, locking liner.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-11-819-822

REFERENCES

1. Prikhna A.I. Units of high pressure in the production of synthetic diamonds (review). *Sverkhtverdye materialy*. 2008, no. 1, pp. 3–22. (In Russ.).
2. Bandy F.P. Designing tapered anvil apparatus for achieving higher pressures. *Rev. Sci. Instrum.* 1977, no. 6. vol. 48, pp. 591–596.
3. Novikov N.V., Gerasimovich A.V., Levitas V.I. The problem of optimization of solid-phase high-pressure equipment. In: *Sovremennaya tekhnika i metody eksperimental'noi mineralogii* [Modern technology and methods of experimental mineralogy]. Moscow: Nauka, 1985, pp. 199–203. (In Russ.).
4. Ran E.N., Malinovskii I.Yu. Cubic two-step unit with hydrostatic drive. In: *Eksperimental'nye issledovaniya po mineralogii* [Experi-

mental studies on mineralogy]. Novosibirsk, 1975, pp. 149–154. (In Russ.).

5. Polushin N.I., Laptev A.I., Pozdnyakov A.A. *Ustroistvo vysokogo davleniya i vysokikh temperature* [Device of high pressure and high temperatures]. Patent RF no. 2491986, *Byulleten' izobretenii*, no. 25, 2013. (In Russ.).
6. Tonkov E.Yu. *Fazovye prevrashcheniya soedinenii pri vysokom davlenii. Spravochnik v 2-kh knigakh* [Phase transformations of compounds at high pressure. Ref. in 2 books]. Moscow: Metallurgiya, 1988. (In Russ.).
7. Polushin N.I., Yakovlev V.V., Elyutin A.V., Laptev A.I., Pozdnyakov A.A. Removal of nitrogen from iron used to grow single diamond crystals. *Steel in Translation*. 2012, vol. 42, no. 7, pp. 577–580.

Acknowledgements. The article was financially supported as an applied research by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation under the grant agreement no. 14.583.21.0005 at 08.22.2014, (RFMEFI58314X0005).

Received July 16, 2015