

Key words: *diamond, high pressure, temperature field, high-pressure apparatus, computer modeling.*

Литература

1. *Lyeshchuk O.* Computational modeling of superhard materials synthesis // *Comp. Mater. Sci.* – 2010. – **49**, N 1S. – P. 85–94.
2. *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**. – 012095.
3. *Патент на винахід № 200512707, Україна, МПК В01J 3/06, H05B 3/12.* Шихта для виготовлення нагрівача комірки високого тиску / В. В. Лисаковський, С. О. Івахненко, І. С. Білоусов, А. І. Марков. – Опубліковано 15.01.2007. – Бюл. № 1.
4. *Панасюк Т. С., Лещук 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.*
5. *Лещук А. А.* Термомеханика спонтанной кристаллизации алмазов в аппаратах высокого давления: дис. ... д-ра техн. наук. – К., 2004. – 324 с.
6. *Strong H. M., Wentorf R. H.* The growth of large diamond crystals // *J. Naturwissenschaften.* – 1972. – **59**, N 1. – P. 1–7.
7. *Wentorf R. H.* Some studies of diamond growth rates // *J. Phys. Chem.* – 1971. – **75**, N 12. – P. 1833–1837.

Поступила 12.06.14

УДК 621.762.5, 004.94

С. М. Коновал, канд. техн. наук

Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, м. Київ

ВИВЧЕННЯ ДИНАМІКИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В РОБОЧОМУ ОБ'ЄМІ АПАРАТІВ ВИСОКОГО ТИСКУ ПРИ ОДЕРЖАННІ НАДТВЕРДИХ КОМПЗИТИВ СИСТЕМ cBN-AI

Висвітлено результати дослідження нестационарного теплового поля в апаратах високого тиску методом комп'ютерного моделювання. Показано, як змінюються теплове поле та напрямки теплових потоків в залежності від часу спікання, зміни електропровідності суміші КНБ з алюмінієм внаслідок просочення та хімічної взаємодії. Описано внесок випромінювання в загальний тепловий потік та можливість зменшення теплових втрат шляхом екранування робочого об'єму.

Ключові слова: *апарат високого тиску, температурне поле, тепловий потік, кубічний нітрид бору, алюміній, просочення, реакційне спікання, теплопровідність, випромінювання, екранування.*

Вступ

Композиційні матеріали кубічного нітриду бору, які широко відомі основною продукцією – різальними пластинами (PCBN), в усьому світі виробляють з застосуванням техніки і технологій високого тиску. Якість композитів багато в чому визначається рівномірністю

температурного поля в об'ємі виробу. На рівномірність поля впливають багато чинників. Насамперед це геометричні розміри комірки високого тиску (КВТ), системи її нагріву і зовнішнього теплообміну, теплофізичні властивості елементів комірки та апарату високого тиску (АВТ). Забезпечення низькоградієнтного теплового поля в робочому об'ємі КВТ є необхідною передумовою отримання однорідних за структурою і властивостями композитів.

Експериментальне дослідження розподілу температури в реакційній комірці досить трудомістке, тому зазвичай використовують комп'ютерне моделювання теплового поля основане на вирішенні зв'язаної задачі електро- і теплопровідності методом скінченних елементів. Наші попередні розрахунки зводились до отримання картини температурного розподілу після встановлення стаціонарного температурного поля. У багатьох випадках, коли теплова рівновага встановлюється швидко, порівняно із тривалістю спікання, і надалі відбувається невелике (5-10 К/хв.) підвищення температури, це припустимо. Проте, наприклад, при короткотривалому спіканні або використанні КВТ із великим робочим об'ємом, де стаціонарне теплове поле встановлюється за десятки секунд, такий підхід не є обґрунтованим. Також при розв'язанні задачі теплопровідності враховуються лише дві складові – теплопередача і конвекція на границі тверде тіло–повітря і не враховується випромінювання, внесок якого стає значним при високих температурах.

Головна причина, по якій статичний опис теплового поля недоцільно застосовувати полягає в технології одержання надтвердого матеріалу «киборит» та йому подібних [1], яка передбачає реакційне спікання суміші порошоків кубічного нітриду бору і алюмінію в два етапи. На першому етапі відбувається просочення шихти розплавом алюмінію і утворення електропровідного каркасу, внаслідок чого електропровідність композиту зростає на 10-11 порядків. Це призводить до часткового зміщення джерел тепловиділення з нагрівника в об'єм композиту і змінює картину температурного поля. На другому етапі відбувається реакційна взаємодія Al з cBN з утворенням неелектропровідних сполук на основі AlN, цей процес більш тривалий і зменшення електропровідності відбувається досить повільно, десятки і сотні секунд. Тому статичний підхід дозволяє отримати надто спрощену і не завжди правильну картину температурного розподілу.

Матеріали і методи досліджень

Для дослідження динаміки теплового поля в реакційному об'ємі та його найважливіших характеристик використовувалась безкоштовна версія програмного забезпечення для моделювання фізичних процесів Elcut 5 [2]. Дана версія володіє тими ж можливостями та методами аналізу, що й професійна версія, але має обмеження на кількість вузлів при побудові сітки скінченних елементів.

Основний функціонал Elcut для вирішення поставленої задачі:

- Можливість задавати залежність електро- і теплопровідності матеріалів від температури;
- Можливість враховувати втрати тепла за рахунок конвекції на границі тверде тіло – повітря, та втрати тепла за рахунок випромінювання;
- Розв'язання нестационарної зв'язаної задачі електро- і теплопровідності, що включає в себе виведення в графічному, табличному та у вигляді зображення розподіл в будь-який момент часу:
 - густини струму та питомого тепловиділення в об'ємі;
 - температурного поля;
 - векторів теплового потоку;
 - градієнтів температур;
 - теплопровідності;

- інтегральних значення теплового потоку крізь вибраний контур та середньої температури поверхні;
- локальних значень температури, температурного градієнту у вибраному напрямку, теплового потоку, теплопровідності.

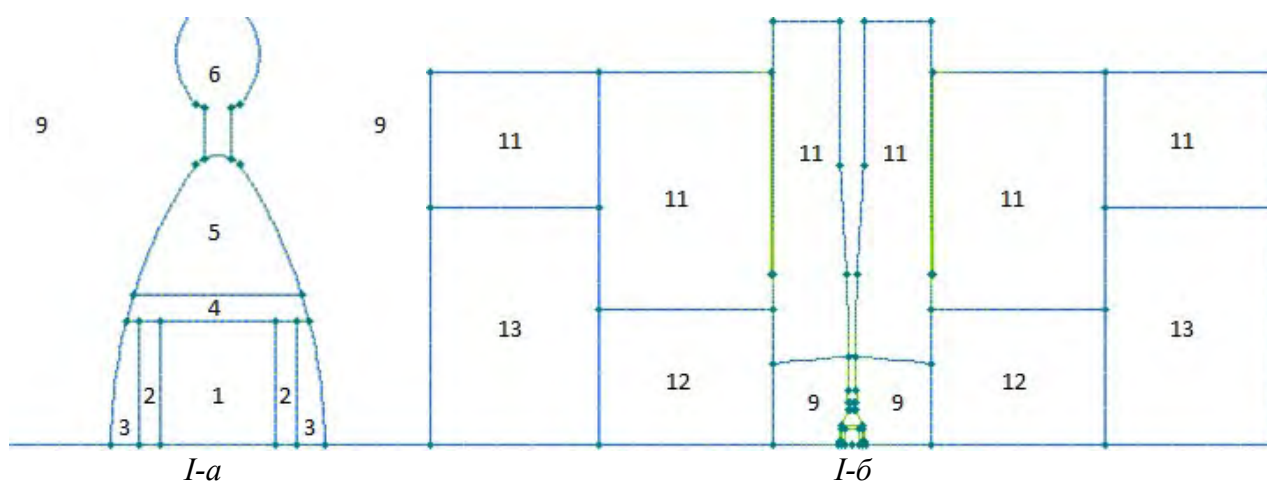
Фізичні властивості елементів конструкції КВТ і АВТ та їх температурні залежності були взяті з довідників [3–7] та електронних ресурсів [8]. Для отримання картини розподілу густини струму та джерел тепловиділення в задачі електропровідності задавалися температурні залежності питомого опору елементів та напругу, яка подавалася на блок-матриці. Електро- і теплофізичні властивості елементів комірки високого тиску додатково корегували з врахуванням даних експериментів по вольт-амперним характеристикам процесу електронагріву і замірам температури в центрі КВТ та на периферії блок-матриць.

Раніше при моделюванні теплових полів програмне забезпечення, яке використовувалось нами, не дозволяло враховувати внесок випромінювання в загальний тепловий потік. Потужність випромінювання на одиницю площі для абсолютно чорного тіла, що описується законом Стефана–Больцмана $F=\sigma T^4$, різко зростає із підвищенням температури. В результаті це призводить до нелінійної залежності температури в робочому об'ємі від потужності нагріву та швидшого встановлення стаціонарного теплового поля в комірці. В попередніх програмах збільшення теплових втрат при високих температурах можна було враховувати методом підгонки температурної залежності теплопровідності елементів КВТ, завищуючи значення при високих температурах таким чином, щоб результати моделювання збігалися з експериментальними.

Температурні поля та графіки залежності температури від часу в центрі комірки та крайніх точках реакційного об'єму отримували на першому етапі до моменту просочення шихти алюмінієм і після того, як просочення завершилось (на другому етапі, відповідно, до моменту реакційної взаємодії і після її завершення). Початок просочення та хімічної взаємодії фіксували експериментально за зміною величини струму. Напругу корегували так, щоб загальна потужність струму не змінювалась. Таким чином, за зміщенням температурних кривих та зміною температурних градієнтів можна судити про перерозподіл джерел тепла в КВТ.

Результати досліджень

Схема зборки КВТ та загальна схема досліджуваних АВТ показана на рис.1. Матеріали і властивості конструктивних елементів наведено в таблиці.



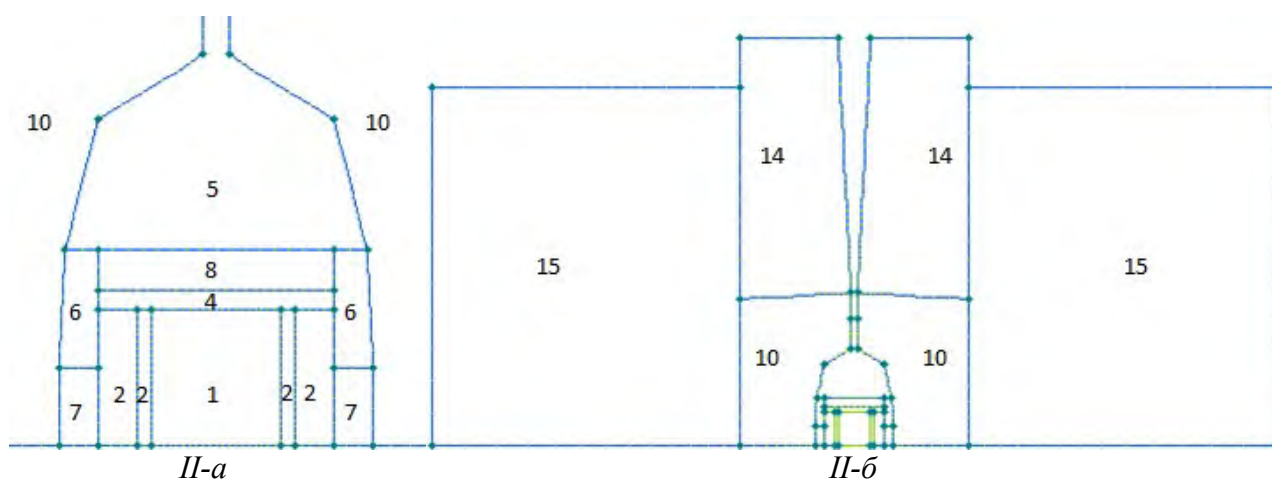


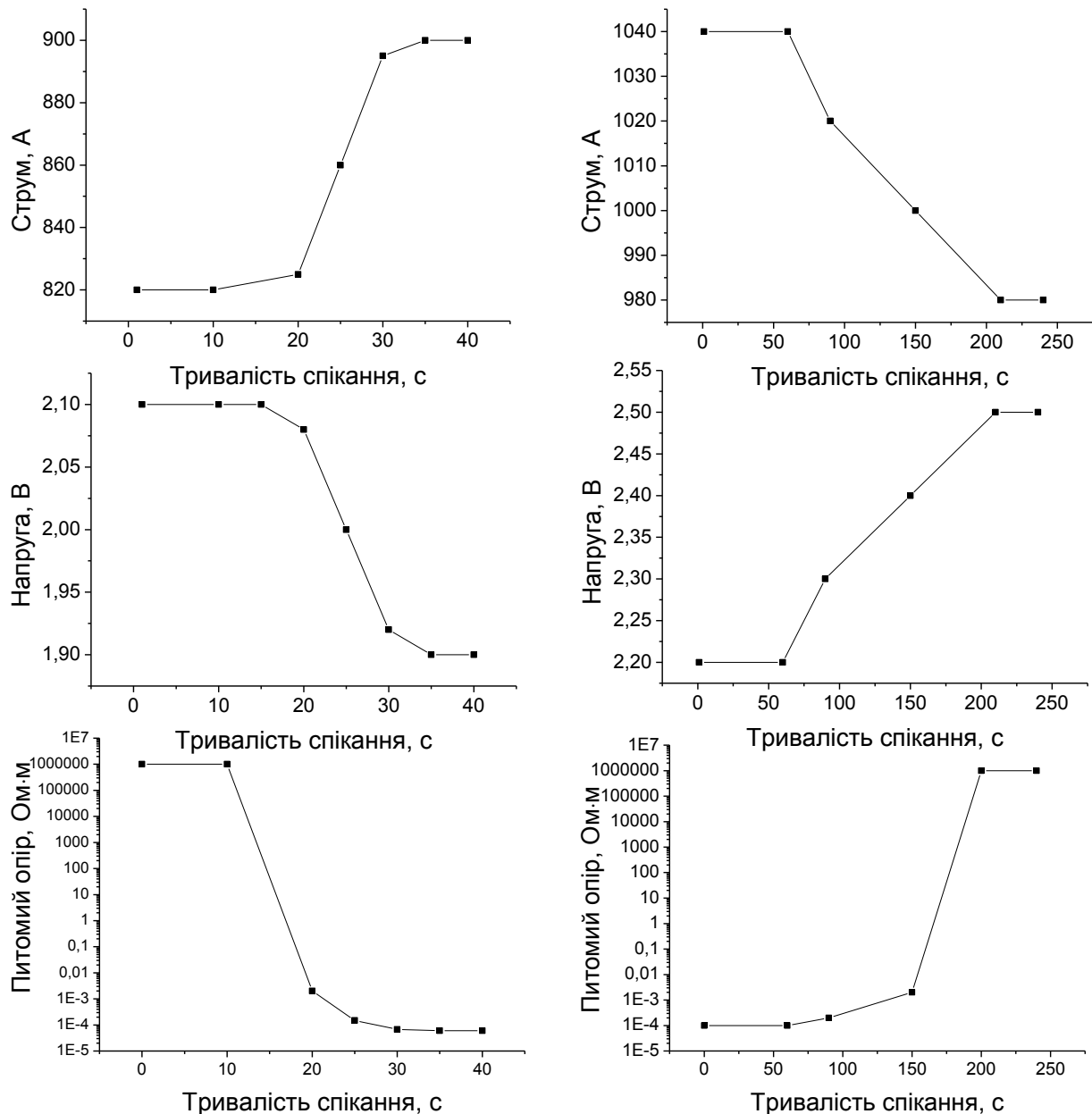
Рис. 1. Схема сборки КВТ (а) та конструкція АВТ (б) ковадло з заглибленням «КЗ-55» (I) та «тороїд-20» (II): 1 – шихта для спікання; 2 – пресований диск з графіту МГ; 3 – теплоізоляційний диск з пірофіліту; 4 – трубчатий графітовий нагрівник з графіту ГСМ; 5 – контейнер з літографського каменю; 6 – спресоване кільце з літографського каменю; 7 – торцевий нагрівник, суміш графіту з літографським каменем; 8 – теплоізоляційне кільце з пірофіліту; 9 – вставка блок-матриці АВТ «тороїд-20» (ВК6); 10 – блок-матриця АВТ «КЗ-55» (сталь Р6М5); 11 – блок кілець (сталь 35 ХГСА); 12 – плита опорна, вставка (ВК15); 13 – плита підкладна, корпус (сталь ШХ 15); 14 – блок кілець (сталь 35 ХГСА); 15 – плита опорна, корпус (сталь 35ХГСА)

Фізичні властивості елементів АВТ та спорядження

Матеріал	Температура, °С	λ (Т), Вт/(м·К)	Питомий електроопір, ρ , Ом·м	Питома теплоємність С, Дж/(кг·К)	Густина, ρ , г/см ³
Літографський камінь		1-2	1	170	2,8
Пірофіліт		1-1,5	1	780	2,9
Графіт МГ ОСЧ	20–600–1000–1600–2400	12–11–12–14–17	7–9,1–10,6–12,7–15,6·10 ⁻⁶	300–1390–1600–2040–2140	1,7
Графіт ГМЗ	20–200–400–600–800	157–118–93–70–64	7,9–8,8–9,6–10,4–11,2·10 ⁻⁶	300–420–1000–1390–1600	1,7
Графіт 50%, катлініт 50%	20–200–400–600–800	13–11–10–9–8	7,9–8,8–9,6–10,4–11,2·10 ⁻⁶	500	2,5
ВК-6		62,8	1,39·10 ⁻⁷	176	14,8
ВК-15		67	1,39·10 ⁻⁷	176	14,0
Сталь 35 ХГСА	27–327–527–927	39–38–37–35	9,04·10 ⁻⁸	500	7,8
Сталь ШХ15	200–400–500	40–37–32	9,04·10 ⁻⁸	500	7,8
Сталь Р6М5	100–300–500–700–900	27–29–32–34–29	9,04·10 ⁻⁸	440–500–580–900	7,8
Шихта КНБ + Al		40-80	10 ⁻⁴ –10 ⁶	50	3,3

Як зазначалось, процес просочення на першій стадії спікання характеризується утворенням електропровідного каркасу з розплавленого алюмінію. Початок та кінець утворення такого каркасу фіксували за зміною струму відносно якого корегували значення напруги для підтримання сталої потужності.

Друга стадія – процес реакційного спікання КНБ з алюмінієм з утворенням неелектропровідних сполук на основі нітриду алюмінію. По заданим значенням струму і напруги на кожному етапі можна розрахувати зміну питомого опору композиту протягом спікання (рис. 2).



а

б

Рис. 2. Зміна струму і напруги при спіканні кибориту-2 і розраховані значення питомого опору композиту на першому (а) і другому (б) етапах в АВТ «КЗ-55»

На рис. 3 показано характер зміни температурного поля в комірці високого тиску АВТ «тороїд-20» на першому етапі спікання з урахуванням зміни електроопору композиту, що спікається. За рахунок зменшення електроопору композиту зростає тепловиділення в робочому об'ємі. Експериментально зафіксоване значення напруги зменшується від 2,24 до 2,06 В. Для отримання тієї ж теплової потужності необхідне значення струму – 994 А, питомий опір композиту зменшується від 10^6 до 10^{-4} Ом·м, що на порядок більше, ніж питомий опір графітового нагрівника ($1,24 \cdot 10^{-5}$ Ом·м), тому і густина струму через композит теж на порядок менша – максимальна біля нагрівника $3,1\text{--}3,6$ А/мм² і мінімальна $2,4\text{--}2,7$ А/мм² біля центральної частини композиту проти 25 А/мм² через боковий нагрівник.

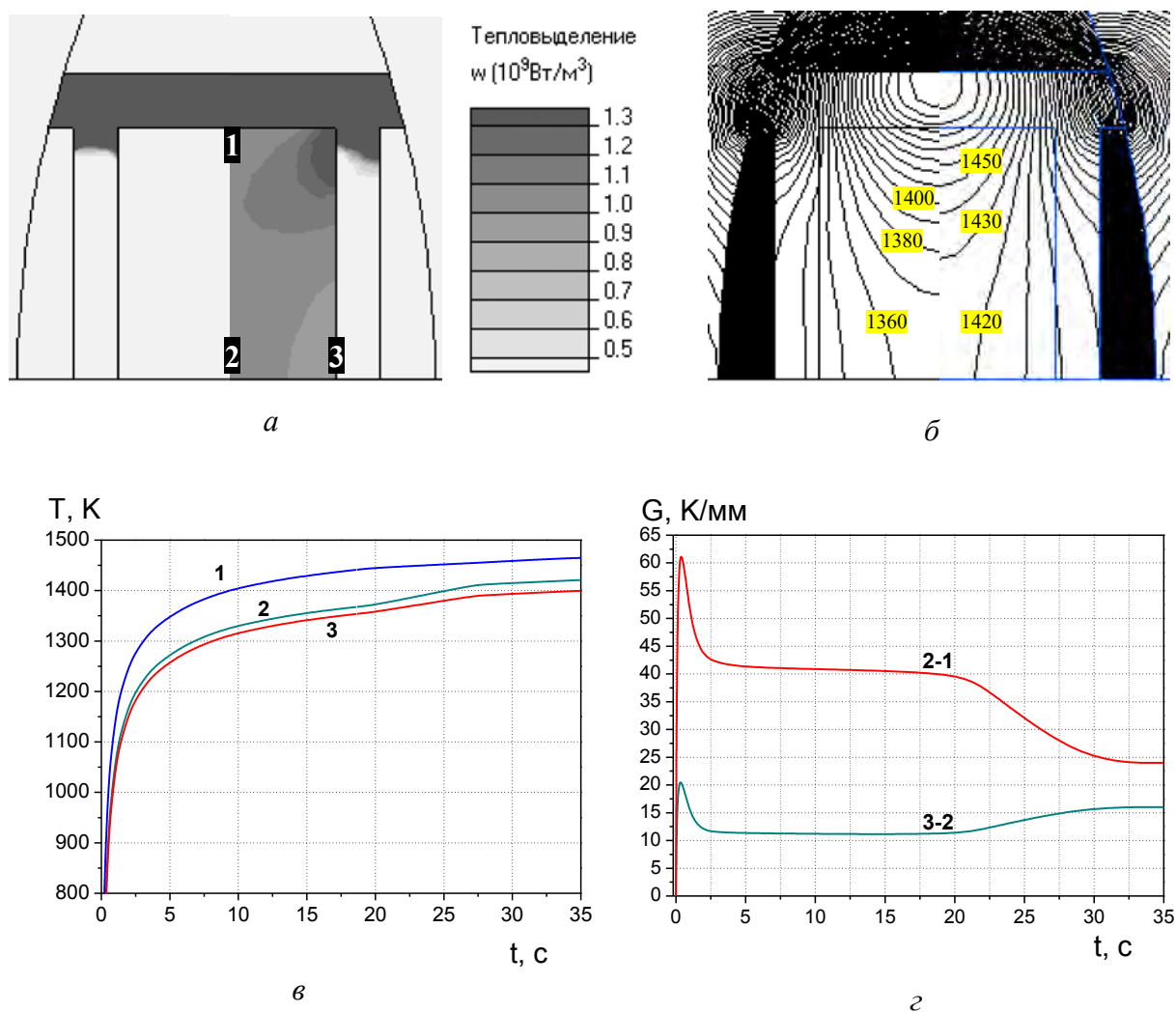


Рис. 3. Перша стадія спікання в АВТ «тороїд-20»: а) порівняння питомого тепловиділення при неелектропровідній (на 19 с., ліворуч) та електропровідній (на 30 с., праворуч) шихті; б) температурне поле до (ліворуч) і після (праворуч) просочення; в) графіки зміни температури в різних точках робочого об'єму (рис. 3а); з) графіки зміни температурних градієнтів 2-1 – радіального, 3-2 – осьового

Зміщення джерел тепловиділення до центру КВТ відбувається, але не дуже суттєво. Середнє значення тепловиділення в боковому нагрівнику $8,3$ Вт/мм³, в графітових дисках по $0,4$ Вт/мм³ в об'ємі композиту – $0,86$ Вт/мм³. Потужність тепловиділення в об'ємі композиту

на етапі просочення становить $\sim 7\%$ від усієї кількості тепла, на графітові вставки приходить $\sim 2,3\%$, основна частина – більше 90% - виділяється в нагрівнику. Тим не менше, навіть такий перерозподіл джерел тепла призводить до зменшення радіального градієнта температури з 40 до 24 К/мм і невеликого збільшення осьового – від 10 до 16 К/мм.

На другому етапі спікання реакційна взаємодія КНБ з алюмінієм призводить до зворотнього процесу – зміщення джерел тепла в сторону бокового нагрівника за рахунок зростання електроопору композиту, що призводить до зменшення осьового градієнту температури від 20 до 15 К/мм та зростання радіального градієнту – від 15 до 25 К/мм (рис. 4).

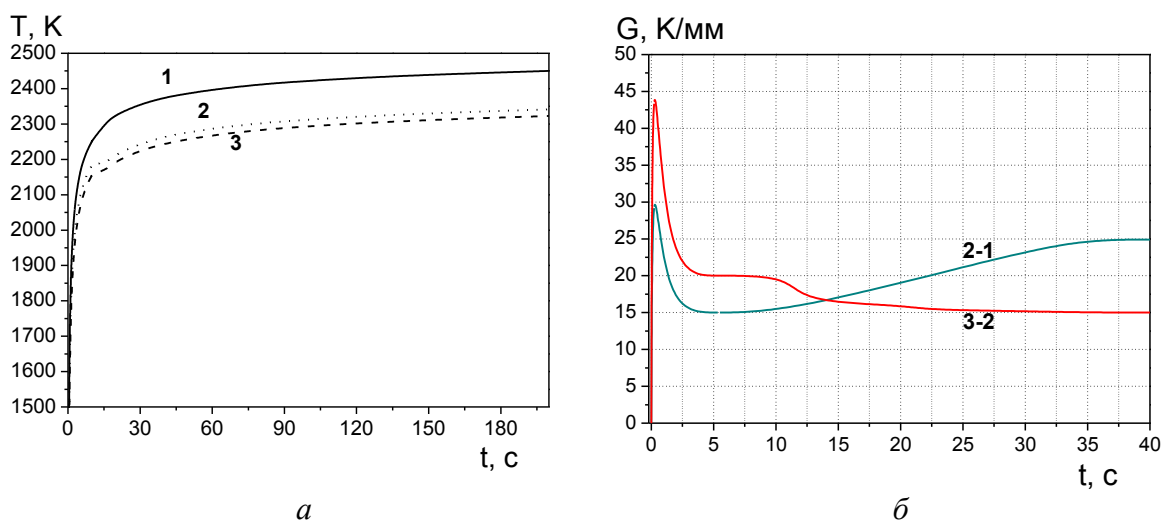


Рис 4. Графіки зміни: а) температури в різних точках робочого об'єму (див. рис. 3а) АВТ «тороїд-20» на другому етапі спікання; б) температурних градієнтів 2–1 – радіального, 3–2 – осьового

Температурне поле в АВТ «КЗ-55» має певні особливості. По-перше, зміщення джерел тепла до центру робочого об'єму при електропровідній шихті має більший внесок в картину температурного поля порівняно з тороїдом, у композиті виділяється близько 15% загальної теплоти (рис. 5а), що призводить до зміщення максимальної температури із центру бокового нагрівника в центр робочого об'єму і зміни напрямків теплових потоків (рис. 5б). По-друге, за рахунок більшого робочого об'єму, для встановлення стаціонарного температурного поля потрібно значно більше часу, як показують результати моделювання, 40 секунд на стадії просочення недостатньо для цього (рис. 5в). По-третє, на порядок нижчі градієнти температур (рис. 5г), порівняно з тороїдом, що пов'язано з іншою конструкцією КВТ і наявністю торцевого нагрівника, осьовий градієнт $0,2 \rightarrow 1,6$ К/мм, радіальний $0,8 \rightarrow 2$ К/мм.

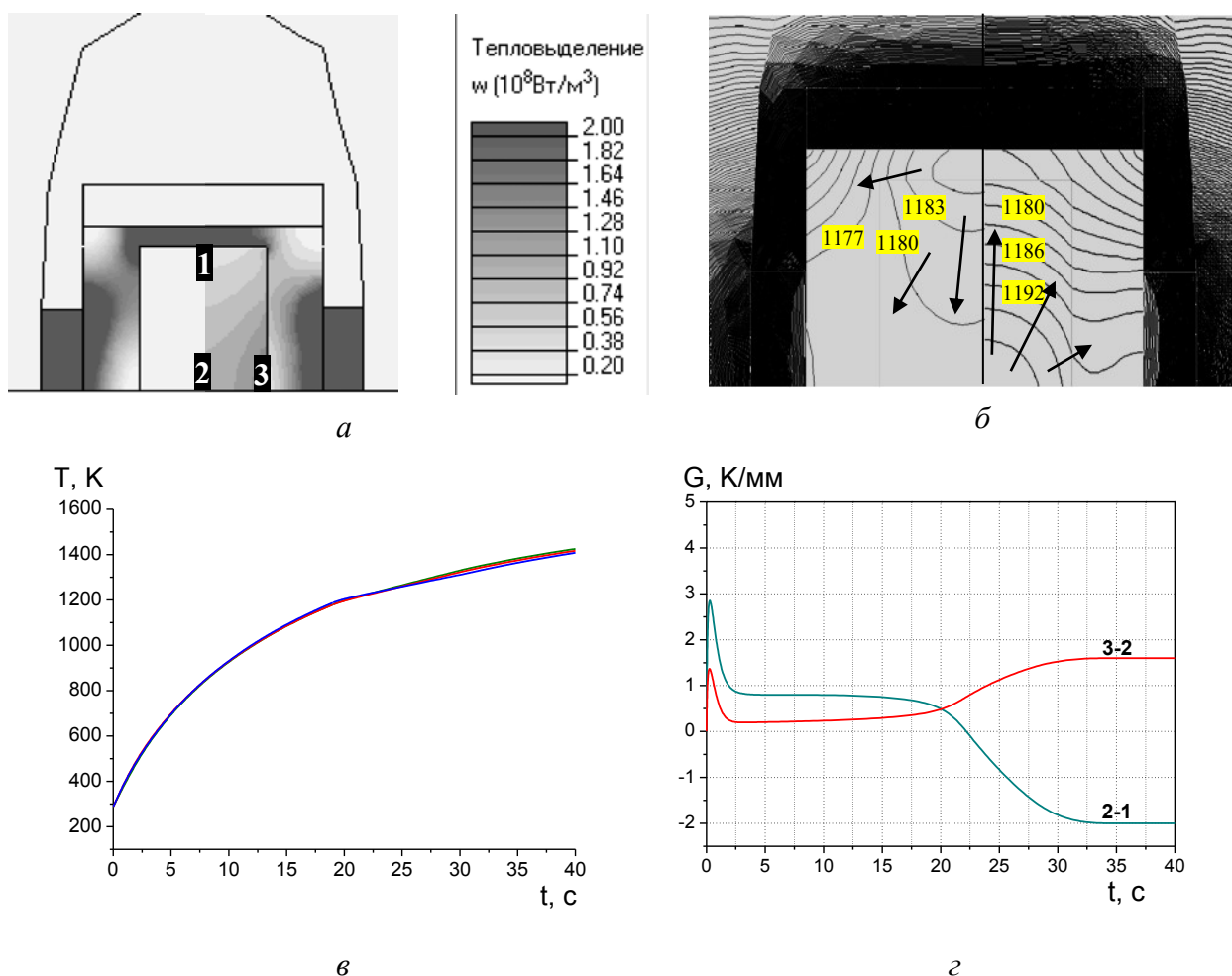


Рис. 5. Перша стадія спікання в АВТ «КЗ-55»: а) порівняння питомого тепловиділення при неелектропровідній (на 20 с., зліва) та електропровідній (на 35 с., справа) шихті; б) температурне поле до (зліва) і після (справа) просочення, стрілками показано напрямки теплових потоків; в) графік зміни температури в робочому об'ємі; г) графіки зміни температурних градієнтів 2-1 – радіального, 3-2 – осевого

На етапі спікання картина протилежна: реакційна взаємодія між компонентами шихти відбувається повільніше, ніж просочення, початок взаємодії фіксується приблизно на 60-й с. і закінчується на 200-й с. Зменшення тепловиділення в центрі КВТ призводить до зниження осевого градієнта температури від 5,2 до 2,6 К/мм і збільшення радіального градієнта від – 0,9 до 2,4 К/мм (рис. 6).

Для врахування випромінювання в програмі на границі двох середовищ необхідно задати приведений коефіцієнт чорноти, який можна розрахувати за формулою $\epsilon_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_1} + \frac{1}{\epsilon_2} - 1}$, де ϵ_1 і ϵ_2 – ступінь чорноти (поглинальна здатність) відповідно першого і другого матеріалу [8]. Для запобігання теплових втрат внаслідок випромінювання, пірофіліт у теплоізоляційному кільці (рис.1, деталь 8) та літографський камінь (рис. 1, деталь 6) замінюють сумішшю NaCl або CsCl з графітом, екрануючи таким чином випромінювання, що йде від нагрівника.

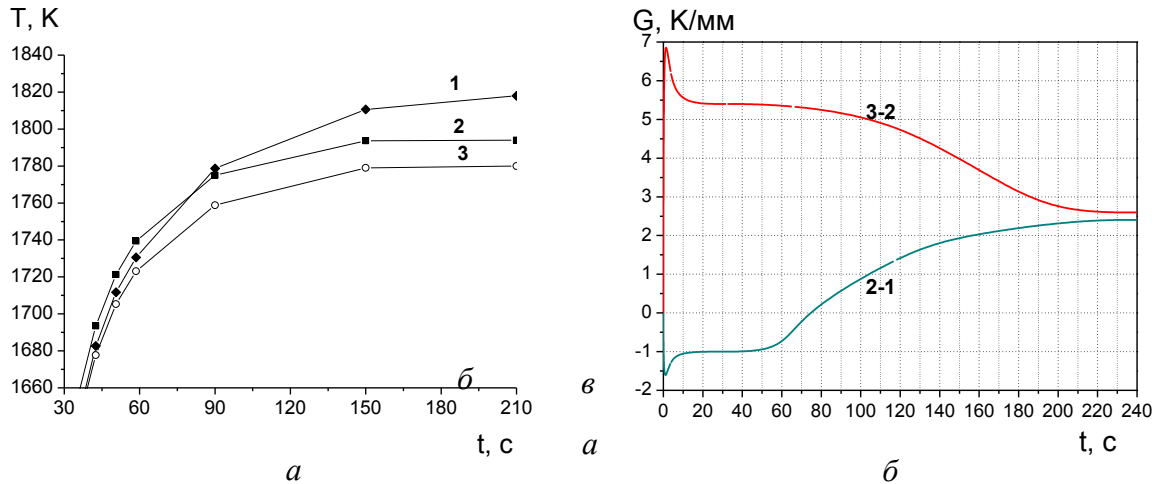


Рис.6. Графіки зміни температури (а) в точках 1, 2 і 3 (див. рис. 5а) реакційного об'єму АВТ «КЗ-55» та температурних градієнтів 2-1 – радіального, 3-2 – осьового на другому етапі

На рис. 7 показано, яка буде температура в центрі КВТ, згідно з розрахунками залежно від потужності нагріву, при використанні зборки без екрану (а), та з екраном (б). Ступінь чорноти екрану приймався рівним 0,2, пірофіліту – 0,8. Таким чином, застосування екрану дає змогу зменшити на чверть споживану потужність для досягнення температури 1800 К і на третину для досягнення температури 2200 К. Для порівняння також показана розрахована температура в центрі КВТ, якщо випромінювання не враховувати взагалі (в).

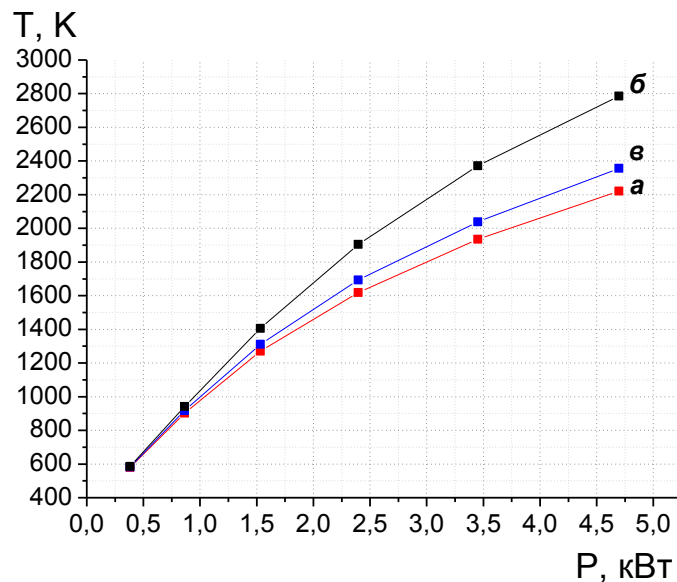


Рис. 7. Розраховані температури в центрі КВТ апарату «КЗ-55» при врахуванні втрат на випромінювання без екрану (а), з екраном (б), та без урахування теплових втрат на випромінювання (в)

Висновки

1. Різке збільшення електропровідності композиту на 10–11 порядків призводить до перерозподілу джерел теплоти в КВТ. Результати моделювання дають відносне значення тепловиділення в об'ємі композиту $\sim 7\%$ загальної кількості теплоти в АВТ «тороїд-20» і $\sim 15\%$ в АВТ «КЗ-55». Така відмінність при однакових параметрах зовнішнього тиску і температури може бути пов'язана із різним способом нагріву – в «тороїді» – боковий нагрів, в «КЗ» – комбінований.

2. Зміщення джерел теплоти до центру КВТ на етапі просочення призводить до зменшення радіального градієнта температури в АВТ «тороїд-20» від 40 до 24 К/мм і невеликому зростанню осьового градієнта температури від 10 до 16 К/мм. Реакційна взаємодія на другому етапі спікання призводить до зворотного процесу: зменшення осьового градієнту температури від 20 до 15 К/мм та зростання радіального градієнту – від 15 до 25 К/мм. В АВТ «КЗ-55» такі перепади значно менші: після просочення осьовий градієнт збільшується від 0,2 до 1,6 К/мм, а радіальний – від 0,8 до -2 К/мм. На другому етапі спікання до і після завершення реакційної взаємодії, осьовий градієнт зменшується від 5,4 до 2,6 К/мм а радіальний збільшується від $-0,9$ до 2,4 К/мм.

3. Екранування робочого об'єму матеріалом з низькою поглинальною здатністю значно зменшує теплові втрати. Згідно з розрахунками, для досягнення робочої температури в АВТ «КЗ-55» 1750–1800 К, екранування робочого об'єму дає змогу знизити потужність нагріву на 25%.

Освещены результаты исследования нестационарного теплового поля в аппаратах высокого давления методом компьютерного моделирования. Показано, как изменяются тепловое поле и направления тепловых потоков в зависимости от времени спекания, изменения электропроводности смеси КНБ с алюминием в результате пропитки и химического взаимодействия. Описан вклад излучения в общий тепловой поток и возможность уменьшения тепловых потерь путем экранирования рабочего объема.

Ключевые слова: аппарат высокого давления, температурное поле, тепловой поток, кубический нитрид бора, алюминий, пропитка, реакционное спекание, теплопроводность, излучение, экранирование.

This article describes a research process of unsteady thermal field in the high-pressure apparatus by computer simulation method. It shows how the heat field and the direction of the heat flow changes as a function of the sintering time, the conductivity change of cBN mixture, resulting aluminum infiltration, and chemical interactions. Displaying radiation contribution to the total heat flow and the ability to reduce heat loss by shielding the working volume.

Key words: a high pressure apparatus, the temperature field, the thermal flow, cubic boron nitride, aluminum, infiltration, reaction sintering, thermal conductivity, radiation, shielding.

Література

1. Пат. 25281А, Україна, МКВ С04В35/5831. Спосіб спікання композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М.В. Новіков, О.О. Шульженко, М.П. Беженар, С.А. Божко. – Заявл. 21.07.97; Опубл. 25.12.98; бюл. № 6.
2. Компьютерная программа для проведения инженерного анализа и двумерного моделирования методом конечных элементов ELCUT. – Режим доступа: <http://elcut.ru/>
3. Компьютерное моделирование и сравнительный анализ эффективности слоистого и объемнораспределенного размещения фазовых составляющих в ячейках различных

- типов АД при синтезе алмазов: отчет о НИР / ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины; № ГР 0195U027176. – К., 1996. – 161 с.
4. Марочник сталей и сплавов / под ред. В.Г. Сорокина. – М.: Машиностроение, 1989. – 640 с.
 5. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике: справочник / Под ред. Б.Е. Неймарк. – М.; Л.: Энергия, 1967. – 240 с.
 6. Материалы для электротермических установок: справочное пособие / под ред. М.Б. Гутмана. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 296 с.
 7. Физические величины: справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
 8. Справочник теплофизика. Режим доступа: <http://thermalinfo.ru/>
 9. Болгарский А. В., Мухачев Г. А., Шуки В. К. Термодинамика и теплопередача. 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1975. – 495 с.

Надійшла 02.07.14

УДК 539.89

С. А. Виноградов, канд. техн. наук; **В. М. Доценко**, **Т. А. Сороченко**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

КРИТЕРИЙ КАЧЕСТВА МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ РАЗГЕРМЕТИЗАЦИИ АД

Приведены результаты исследования явления взрывного разрушения контейнера АД при синтезе сверхтвердых материалов. Предложено рассматривать это явление в качестве аналогии хорошо исследованного явления землетрясения. Определена комплексная характеристика вероятности взрывного разрушения – критерий качества материала контейнера, учитывающий упругие и пластические свойства материала, и предложен простой экспресс-метод ее определения. На основании результатов производственных испытаний показана корреляция (с вероятностью 95%) этой характеристики с вероятностью взрывного разрушения контейнера в течение полного цикла синтеза сверхтвердых материалов. Приведены рекомендации по снижению разгерметизаций реакционного объема АД на основе анализа, с применением методов моделирования, факторов, существенно влияющих на склонность контейнера к взрывному разрушению.

Ключевые слова: *аппарат высокого давления, взрывное разрушение, вероятность разгерметизации*

Аппараты высокого давления типа наковальни с углублением (АД) широко используют для синтеза сверхтвердых материалов и научных исследований при сверхвысоких давлении и температуре. Существенный недостаток аппаратов этого типа состоит в возможности разгерметизации реакционного объема (взрывное разрушение контейнера) в процессе генерирования давления и нагрева реакционной ячейки. Этот процесс сопровождается выделением большого количества энергии и негативно влияет на целостность как АД, так и сопряженных с ним узлов пресса. Явление взрывного разрушения контейнера АД – один из основных факторов, определяющих непроизводительное использование исходного сырья и преждевременный выход из строя