

Б.К. Хайдаров<sup>1</sup>, В.П. Макаров<sup>2</sup>, К. Хайдаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-технических проблем и материаловедения им. Ж.Ж. Жеенбаева НАН КР,  
Бишкек, Кыргызстан;

<sup>2</sup>Кыргызско-Российский Славянский университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Бишкек, Кыргызстан  
(E-mail: batik.kg@mail.ru)

## Композиционные послойно-упрочнённые контейнеры для синтеза поликристаллов алмаза типа карбонадо

В статье систематизированы основные требования к материалам контейнеров твёрдофазового аппарата высокого давления (АВД) и критерии эффективности работы контейнеров АВД типа наковальня с лункой и тороидом (НЛТ). С целью устранения и приведения к минимуму недостатков контейнеров АВД при генерации высокого давления, которые обнаружены при исследовании работоспособности (надёжности) контейнеров, нами предложены композиционные послойно-упрочнённые контейнеры. В работе приведены результаты разработки двух типов предложенных контейнеров АВД типа НЛТ для синтеза сверхтвёрдых материалов, в частности поликристаллов алмаза типа карбонадо. В качестве основного материала для изготовления контейнеров использован состав из известняка (литографский камень), доломита, оксидов железа ( $Fe_2O_3$ ), магния (MgO) и высокоглиноземистого порландцемента в соотношении 10:4:1:2:3 соответственно. Связкой служил водный раствор поливинилового спирта. Упрочнённые слои располагались в приповерхностных слоях и концентрично-серединной части контейнера. Для упрочнения указанных слоёв контейнера дополнительно вводились  $Fe_2O_3$ , MgO и высокоглиноземистый порландцемент. Выявлено, что наибольшее увеличение выхода продукта синтеза для контейнера упрочнённого приповерхностных слоев наблюдается при содержании  $Fe_2O_3$ , MgO, высокоглиноземистого порландцемента 5, 4, 6 в масс. % соответственно и составляет 23,8 %. А для контейнера упрочнённого концентрично-серединной части — 4, 3, 3 аналогично и увеличение выхода алмазов составляет 28,5 % по сравнению с синтезом алмаза в контейнерах без упрочнённых слоёв.

*Ключевые слова:* высокое давление, контейнер аппарата высокого давления, синтез алмаза, карбонадо.

### Введение

Для осуществления синтеза алмаза необходима среда, которая передаёт углеграфитовому материалу высокое давление и удерживает высокую температуру. Такой средой может служить упруго-пластический контейнер специального твёрдо-фазового АВД. Исследования велись для контейнеров АВД типа НЛТ [1]. Требования к материалам контейнеров АВД типа НЛТ противоречивы, и поэтому научно-исследовательские работы по разработке высокоэффективных материалов контейнеров АВД весьма актуальна.

В статье приводятся результаты разработки эффективных композиционных послойно-упрочнённых контейнеров АВД для синтеза поликристаллов алмаза типа карбонадо, где контейнеры должны обеспечить давление в реакционной зоне не менее 7,7 ГПа и температуру 1500–2000 К.

### Требования к материалу контейнера

Требования к материалу как передающей давление среде:

1. Достаточная пластичность — для обеспечения равномерного распределения давления по объёму образца.
2. Малая сжимаемость — для обеспечения максимального повышения давления в реакционном объёме.
3. Высокое электросопротивление.
4. Термостойкость и высокая температура плавления.
5. Химическая инертность, чтобы не вступить в химическое взаимодействие с испытуемым образцом и деталями АВД при высоких температурах.
6. Отсутствие фазовых превращений под действием высокого давления при рабочих температурах.

Требования к материалу деформируемого уплотнения:

1. Материал должен иметь достаточную податливость, деформируемость и сжимаемость [2], обеспечивая рабочий ход сжатия при сближении матриц АВД.

2. Материал должен обеспечить герметизацию реакционного объема за счёт сопротивления вытеканию материала контейнера из лунки в зазоры, для чего должен иметь высокое сопротивление сдвигу (высокий коэффициент внутреннего трения), увеличивающийся с давлением. Это позволит получать максимальную высоту запирающего заусенца при фиксированном усилии прессы.

3. Должен обеспечивать поддержку матриц за счёт равномерного распределения давления по поверхности матриц, при котором сдвиговое составляющее напряжения ни в одной точке не превосходило сдвиговой прочности материала матриц (пуансонов) [3].

4. Материал прокладки должен обеспечивать эффективность использования усилия прессы или, иначе говоря, иметь высокий коэффициент мультипликации, позволяющей достигать необходимого давления при минимальных значениях усилия прессы.

5. Должен обеспечивать воспроизводимость и стабильность генерируемого давления при фиксированных усилиях прессы.

6. В материале деформируемого уплотнения при разгрузке должно быть быстрое перераспределение давления, чтобы предотвратить преждевременную разгерметизацию реакционной зоны, так называемых «выстрелов».

#### *Критерии оценки работоспособности контейнеров АД*

Для оценки эффективности работы контейнера по генерированию давления выбраны следующие критерии.

1. Критерий эффективности использования усилия прессы ( $F$ ). В качестве характеристики генерации давления в центре реакционной зоны принимали коэффициент мультипликации  $M$  как критерий эффективности использования  $F$ , равный

$$M = \frac{F_k}{F_3},$$

где  $F_3$  — усилие прессы, необходимое для генерации заданного давления в эталонном контейнере;  $F_k$  — то же в исследуемом контейнере.

2. Критерий эффективности деформируемого уплотнения («заусенца»), который определялся как

$$K_h = \frac{h_3}{h_k},$$

где  $h_3$  и  $h_k$  — толщина заусенца между запорными поясками матриц.

Толщина деформируемого уплотнения существенно влияет на надежность скрепления наиболее нагруженных частей и вследствие этого на долговечность АД. С увеличением толщины заусенца улучшается распределение давления на запорных поясках матриц, что позволяет поднять величину предельного давления в реакционной зоне [4]. Для измерения  $h_3$  и  $h_k$  была разработана специальная методика. Она основана на том, что истечение материала контейнера из полости лунки, где создается высокое давление, не происходит при разгрузке. Поэтому, измерив индикатором высоту АД после разгрузки до остаточного усилия, при котором материал удерживается в полости углублений и без контейнера, легко определить начальную величину  $h_3$  и  $h_k$ .

3. Критерий стабильности работы контейнера.

Известен коэффициент однородности материала [5]:

$$M_{od} = \frac{\bar{k} - 3\sigma}{\bar{k}},$$

где  $\bar{k}$  — среднее значение какого-либо измеренного свойства материала,  $\sigma$  — среднеквадратическое отклонение от этого среднего значения.

Стабильность работы контейнера по созданию конкретного рабочего высокого давления в реакционной зоне при определенных усилиях прессы при испытаниях 10–20 контейнеров равна

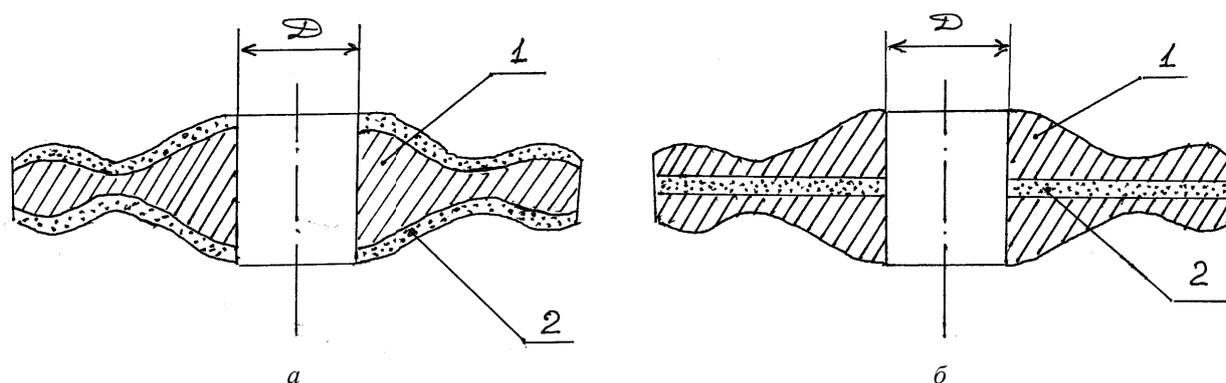
$$q_M = 1 - M_{od} = 1 - \frac{\bar{F}_k - 3\sigma}{\bar{F}_k} = \frac{3\sigma}{\bar{F}_k}.$$

Критерии 1 и 3 эффективности работы контейнера определялись при давлении 7,7 ГПа.

#### *Композиционные послойно-упрочнённые контейнеры АД*

Генерация давления в рабочей зоне камеры высокого давления зависит от характера деформирования материала контейнера при его сжатии между профилными наковальнями. На начальном этапе

сжатия за счет деформации материала контейнера и его частичного истечения из объема лунки в зазор между запорными поясками образуется заусенец. При дальнейшем сближении матриц истечение материала контейнера замедляется. При этом заусенец и прилегающая к нему зона оказываются заполненными измельченным материалом разрушившегося контейнера. За счет уплотняющего эффекта заусенца достигается герметизация реакционной ячейки, причем чем больше толщина заусенца  $h_3$ , тем больше рабочий ход сжатия и тем выше достигаемое в камере давление. В то же время увеличение  $h_3$  при рабочем давлении необходимо для осуществления безаварийной работы АД при разгрузке. Толщина заусенца определяется объемом, формой и свойствами материала контейнера. Таким образом, толщина деформируемого уплотнения является одной из основных характеристик работы АД. Зависимость толщины запирающего слоя (заусенца) контейнера АД типа НЛТ от усилия прессы показана в [6] (см. рис.). Нами, с целью увеличения  $h_3$ , предложены послойно-упрочнённые композиционные контейнеры четырёх типов. В данной работе приведены результаты исследований композиционных контейнеров, у которых упрочнённые слои располагались в приповерхностных слоях и концентрично-серединной части. Схематическое изображение послойно-упрочнённых контейнеров АД типа НЛТ показано на рисунке. Результаты исследований других двух типов представлены в [7]. Обнаружено, что расположение упрочнённых слоёв в приповерхностных и концентрично-серединной частях даёт заметное уменьшение количества разгерметизации реакционной ячейки при генерации высокого давления в отличие от контейнеров, где упрочнённые слои располагались вертикально [7]. В экспериментах не было случаев разгерметизации («взрывов»), что повышает критерий стабильности работоспособности АД и увеличивает срок службы дорогостоящих твёрдосплавных (ВК 6) пуансонов. И существенно упрощается технология изготовления предлагаемых контейнеров, что имеет большую практическую значимость в промышленном производстве сверхтвёрдых материалов.



*a* — упрочнение приповерхностных слоёв; *b* — упрочнение серединной части

Рисунок. Схематическое изображение послойно-упрочнённых контейнеров АД типа НЛТ

#### *Упрочнение приповерхностных слоёв контейнера*

Сжатие контейнера для создания высокого давления в реакционной зоне происходит в матрице из твёрдого сплава марки ВК-6, ВК-6С, при этом идёт процесс скольжения материала контейнера по поверхности матрицы.

Целью упрочнения приповерхностного слоя контейнера является увеличение трения скольжения материала контейнера о поверхность твёрдосплавной матрицы. Для достижения этой цели упрочняющий материал должен удовлетворять требованиям, предъявляемым к материалам контейнеров АД, приведенным выше, и быть достаточно твёрдым, а также обладать высоким коэффициентом внутреннего трения. Этими свойствами обладают широко распространенные материалы  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и высокоглиноземистый портландцемент [8]. При упрочнении приповерхностных слоёв контейнера указанными веществами в процессе сжатия контейнера (со снаряжённой реакционной ячейкой) вытекание материала из лунки и тороида прекращается на более ранней стадии, чем у контейнеров без упрочнённых слоёв. Это происходит за счёт достаточно высокого коэффициента внутреннего трения и твёрдости материала. Последнее приводит к увеличению силы трения между поверхностью матрицы и контейнера, что, в свою очередь, приводит к раннему запираению пояска.

### *Упрочнение концентрично-серединой части контейнеров*

В этом типе контейнеров упрочняется их серединная часть, как показано на рисунке (б). Здесь при сжатии контейнера за счёт высокого коэффициента внутреннего трения движение и течь серединной части материала контейнера затрудняются и быстрее образуется запирающий слой, не позволяя вытекать из лунки и тороида большому количеству материала. Это также увеличивает ход поршней пресса во II-ю стадии генерации высокого давления в реакционном объёме [6]. Повышение величины  $h_3$  приводит к улучшению работоспособности АД, требуемое значение давления для синтеза поликристаллов алмаза типа карбонадо достигается при меньших значениях усилия пресса. Такой тип упрочнения контейнеров АД устраняет изменения формы реакционной ячейки, сохраняя её цилиндрическую форму. Синтезированные алмазы карбонадо в таких контейнерах имеют правильный цилиндрический вид.

#### *Результаты синтеза карбонадо в композиционных послойно-упрочнённых контейнерах*

В качестве основного материала для изготовления композиционных послойно-упрочнённых контейнеров АД типа НЛТ использован состав: известняк (литографский камень), доломит,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и высокоглиноземистый портландцемент в соотношении 10:4:1:2:3 соответственно. Связкой служил водный раствор поливинилового спирта.

Послойно-упрочнённые контейнеры с объёмом реакционной ячейки  $0,33 \text{ см}^3$  изготавливались по 15 штук одного состава и каждого типа. Экспериментальные испытания разработанных контейнеров проводились непосредственно при синтезе поликристаллов алмаза типа карбонадо на прессе модели ДО-137 А усилием 5 МН. Состав упрочнённого слоя и результаты испытаний представлены в таблице.

Т а б л и ц а

**Тип, состав упрочнённого слоя и результаты синтеза карбонадо в послойно-упрочнённых контейнерах**

Тип упрочняющего слоя	Состав упрочняющего слоя, масс. %			Выход карбонадо, карат	Увеличение выхода карбонадо, %
	$Fe_2O_3$	$MgO$	Высокоглиноземистый портландцемент		
Без упрочняющего слоя	–	–	–	$21,0 \pm 1,0$	
Упрочнение приповерхностного слоя	2,0	2,0	2,0	$23,0 \pm 0,6$	$9,5 \pm 2,6$
	5,0	4,0	6,0	$26,0 \pm 0,7$	$23,8 \pm 2,7$
	7,0	3,0	5,0	$24,0 \pm 0,6$	$14,2 \pm 2,5$
Упрочнение серединной части	2,0	2,0	1,0	$21,5 \pm 0,6$	$2,4 \pm 2,79$
	4,0	3,0	3,0	$27,0 \pm 0,9$	$28,5 \pm 3,3$
	6,0	4,0	5,0	$22,5 \pm 0,7$	$7,1 \pm 3,1$

Из таблицы видно, что упрочнение приповерхностного слоя контейнера увеличивает выход продукта синтеза поликристалла алмаза типа карбонадо в среднем на 15,8 %, а серединной части — на 12,6 %. Также видно, что наибольшее увеличение выхода продукта синтеза для контейнера, упрочнённого приповерхностным слоем, наблюдается при содержании  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ , высокоглиноземистого портландцемента 5, 4, 6 в масс. %, соответственно, и составляет 23,8 %. А для контейнера упрочнённого в серединной части, — 4, 3, 3 аналогично, и увеличение выхода алмазов составляет 28,5 %.

Следует отметить, что при меньших содержаниях вводимых компонентов в упрочняемые слои улучшение работоспособности контейнеров малозаметно. А при больших содержаниях свойства контейнера ухудшаются, увеличивается количество разгерметизации контейнеров при генерации высокого давления.

#### *Выводы*

1. Разработаны композиционные послойно-упрочнённые контейнеры АД типа НЛТ для синтеза сверхтвёрдых материалов, в частности, поликристаллов алмаза типа карбонадо.

2. Установлено увеличение продукта синтеза поликристаллов алмаза типа карбонадо при использовании разработанных композиционных послойно-упрочнённых контейнеров. Упрочнённые приповерхностным слоем дают увеличение выхода карбонадо до 23,8 %; упрочнённые в концентрично-серединной части — до 28,5 % по сравнению с синтезом алмаза в контейнерах без упрочнённых слоёв.

## Список литературы

- 1 Верещагин Л.Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия: учеб. пособие / Л.Ф. Верещагин. — М.: Наука, 1982. — 328 с.
- 2 Герасимович А.В. Стоимость материалов деформируемых уплотнений и контейнеров твёрдофазовых аппаратов высокого давления / А.В. Герасимович, А.И. Боримский, Н.М. Григорьев // Сверхтвёрдые материалы. — 1998. — № 1. — С. 54–59.
- 3 Банди Ф.П. Конструирование аппаратов с коническими наковальнями для получения возможно более высоких давлений / Ф.П. Банди // Приборы для научных исследований. — 1977. — № 6. — С. 3–10.
- 4 Бакуль В.Н. Некоторые вопросы создания твёрдофазовых аппаратов на давление свыше 100 кбар. Эксперимент и техника высоких газовых и твёрдофазовых давлений / В.Н. Бакуль, А.В. Герасимович. — М.: Наука, 1978. — С. 165–167.
- 5 Козлов К.В. Об определении коэффициента однородности вспененных материалов / К.В. Козлов // Заводская лаборатория. — 1990. — № 11. — С. 1396, 1397.
- 6 Хайдаров Б.К. Исследования процесса генерации высокого давления для синтеза сверхтвёрдых материалов / Б.К. Хайдаров, В.П. Макаров // Физика твёрдого тела, функциональные материалы и новые технологии (ФТТ-2018): материалы XIV Междунар. науч. конф., посвящ. 80-летию основателя конф. проф. Т.А. Кукетаева. — Караганда: Изд-во КарГУ, 2018. — С. 175–178.
- 7 Хайдаров Б.К. Композиционные послойно-упрочнённые контейнеры для синтеза алмаза / Б.К. Хайдаров, В.П. Макаров, К. Хайдаров // Наука, техника и образование. — 2016. — № 7(25) — С. 14–17.
- 8 А.с. 1787979 СССР, МК45 С Д4 В 35/00. Шихта для изготовления контейнеров аппарата высокого давления. К. Хайдаров, А.Шалпыков — Опубл. 15.01.1993. — Бюл. 2.

Б.К. Хайдаров, В.П. Макаров, К. Хайдаров

### **Карбонадо тәріздес алмаз поликристалын синтездеуге арналған композициялы қабатты-қатайтылған контейнерлер**

Мақалада қатты фазалы жоғары қысымды аппаратты (ЖҚА) контейнерлердің материалдарына және ұңғыма мен тороидты төс (ҰТТ) тәрізді ЖҚА контейнерлерінің жұмысының тиімділігі критерийлеріне қойылатын негізгі талаптар жүйеленді. Контейнерлердің жұмыс қабілеттілігін (сенімділігін) зерттеу барысында анықталған жоғары қысымды генерациялау кезіндегі ЖҚА контейнерлеріндегі кемшіліктерді жою және азайту мақсатында біз композициялық қабатты-қатайтылған контейнерлерді ұсындық. Осы мақалада аса қатты материалдарды, атап айтқанда, карбонадо тәріздес алмаз поликристалдарын синтездеуге арналған екі түрлі ҰТТ тәріздес ЖҚА контейнерлерін әзірлеудің нәтижелері ұсынылып отыр. Контейнерлерді жасау үшін негізгі материал ретінде келесі құрам: әктас (литографиялық тас), темір оксидтері ( $Fe_2O_3$ ), магний ( $MgO$ ) және жоғары сазбалшықты портландцементі сәйкесінше 10:4:1:2:3 арақатынасында қолданды. Поливинил спиртінің сулы ертіңдісі байланыстырушы есебінде қолданылды. Қатайтылған қабаттар бетүсті қабаттар мен контейнердің центрлі орташа бөліктерінде орын алған. Көрсетілген қабаттарды қатайту мақсатында  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и жоғары сазбалшықты портландцемент қосымша енгізілді. Бетүсті қабаттары қатайтылған контейнерлер үшін ең үлкен синтез өнімінің өнімділігі  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  и жоғары сазбалшықты портландцемент сәйкесінше 5, 4, 6 массалы % құрамында байқалып, сонымен қатар 23,8 % құрады. Центрлі орташа бөліктері қатайтылған контейнерлер үшін сәйкесінше 4, 3, 3 және, қатайтылған қабатсыз контейнерлерде алмаз синтездеумен салыстырғанда, алмаз өнімінің ұлғаюы 28,5 % құрады.

*Кілт сөздер:* жоғарғы қысым, жоғарғы қысымды аппарат контейнері, алмаз синтезі, карбонадо.

B.K. Khaidarov, V.P. Makarov, K. Khaidarov

### **Composite stratified-hardened containers for synthesis of diamond polycrystals of a type carbonado**

The article systematizes the basic requirements for materials of containers of solid-phase apparatus of high pressure (AHP) and the criteria of the effective work of AHP containers of a type of anvil with a hole and toroid (AHT). In order to eliminate and minimize shortcomings of AHP container sat generation of a high pressure detected at investigation of containers reliability, we proposed composite stratified-hardened containers. The results of two developed AHP containers of a type AHT for synthesis of super-hard materials, namely, diamond polycrystals carbonado, are given in this work. The main material for manufacturing the containers was a compound of limestone (lithographic stone), dolomite, iron oxide ( $Fe_2O_3$ ), magnesium ( $MgO$ ) and

high-aluminous Portland cement in a ratio of 10:4:1:2:3, respectively. Water solution of polyvinyl spirit served as an adhesive. The reinforced layers were in near-surface layers and concentrically-middle part of the container. To reinforce the pointed layers of the container  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and high-aluminum Portland cement were additionally introduced. It was found that the most outcome increase of the product of the synthesis for near-surface layers of the reinforced container is observed when the content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , high-alumina Portland cement is 5, 4, 6 in masse % and makes 23.8 %. And for the concentrically-middle part of the reinforced container — 4, 3, 3, respectively, and diamonds outcome increase makes 28.5 % compared to diamond synthesis in containers without reinforced layers.

*Keywords:* high pressure, the container of high-pressure apparatus, diamond synthesis, carbonado.

## References

- 1 Vereshchagin, L.F. (1982). Sinteticheskie almazy i hidroekstruziia [Synthetic diamonds and the hydroextrusion]. Moscow: Nauka [in Russian].
- 2 Gerasimovich, A.V., Borimskiy, A.I., & Grigoriev, N.M. (1998). Stoimost materialov deformiruemykh uplotnenii i konteinerov tverdogfazovykh apparatov vysokogo davleniia [The cost of materials of deformable seals and containers of solid-phase high-pressure apparatus.] *Sverkhtverdye materialy — Super-hard materials*, 1, 54–59 [in Russian].
- 3 Bandy, F.P. (1977). Konstruirovaniye apparatov s konicheskimi nakovalniami dlia polucheniia vozmozhno bolee vysokikh davlenii. [Construction of devices with conical anvils to obtain the highest possible pressure]. *Pribory dlia nauchnykh issledovaniy — Instruments for scientific researches*, 6, 3–10 [in Russian].
- 4 Bakul, V.N., & Gerasimovich, A.V. (1978). Nekotorye voprosy sozdaniia tverdogfazovykh apparatov na davlenie svyshe 100 kbar. *Experiment i tekhnika vysokikh hazovykh i tverdogfazovykh davlenii [Some questions of creation of solid-phase instruments for pressures higher than 100 kbar. Experiment and technology of high gas- and solid-phase pressures]*. Moscow: Nauka [in Russian].
- 5 Kozlov, K.V. (1990). Ob opredelenii koeffitsienta odnorodnosti vspenennykh materialov. [About definition of foam materials homogeneity coefficient]. *Zavodskaiia laboratoriiia — Industrial laboratory*, 11, 1396–1397 [in Russian].
- 6 Khaidarov, B.K., & Makarov, V.P. (2018). Issledovaniia protsessa heneratsii vysokogo davleniia dlia sinteza sverkhtverdykh materialov [Investigation of process of high pressure generation for synthesis of super-hard materials]. Proceedings from Physics of solid body, functional materials and new technologies '18: *XIV Mezhdunarodnaia nauchnaia konferentsiia, posviashchennaia 80-letiiu osnovatelia konferentsii professora T.A. Kuketaeva — XIV International Scientific conference devoted to the 80<sup>th</sup> anniversary of the founder of the conference professor T.A. Kuketaev*. (pp. 175–178) Karaganda: KarSU Publ. [in Russian].
- 7 Khaidarov, B.K., Makarov, V.P., & Khaidarov, K. (2016). Kompozitsionnye posloino-uprochnennyye konteinery dlia sinteza almaza. [Composite layer-by-layer strengthened materials for diamond synthesis]. *Nauka, tekhnika i obrazovanie — Science, technology and education*, 7(25), 14–17 [in Russian].
- 8 Khaidarov, K., & Shalpykov, A. (1993). Shikhta dlia izhotovleniia konteinerov apparata vysokogo davleniia [Burden for manufacturing containers of a high-pressure apparatus]. *Certificate of authorship 1787979 USSR*, 2 [in Russian].