

Изобретение относится к технике высоких давлений и может использоваться в технологических процессах, имеющих целью получение моно- и поликристаллических сверхтвердых материалов различного назначения, а также при лабораторных физико-химических исследованиях веществ при высоких термодинамических параметрах.

Традиционно шихта для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления и температуры состоит из наполнителя, и связующего (органического либо неорганического). Кроме того, она может дополнительно содержать термостабилизатор - вещество (или вещества), выбранное из широкого класса материалов: высокотемпературные окислы (циркония, алюминия, железа и т. д.), цемент, гипс, известь и многие другие.

Однако при этом определенную роль в процессе работы аппарата высокого давления (АВД) играет наполнитель, который составляет порядка 80-95 и более мас.% шихты и должен удовлетворять целому ряду жестких требований.

Известен наполнитель шихты для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления и температуры - тальк (стеашит) - $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - (Патент США №3030661, кл. 18-34, 1962).

Контейнер, изготовленный из шихты, содержащей в качестве наполнителя тальк, обладает свойством эффективной передачи давления, высокими диэлектрическими свойствами.

Однако для такого контейнера характерен ограниченный интервал создаваемых в наиболее широко распространенном аппарате типа наковальни с углублением давлений, что обусловлено низким напряжением сдвига наполнителя шихты и является его недостатком.

Указанный недостаток частично устраняется в случае использования в качестве наполнителя шихты пиррофиллита $\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (см. Калашников Я.А., Фарафонов В.И. О материалах для контейнеров при проведении в них опытов под давлением твердой фазы. В сб.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука. -1978. - С 168). При этом диапазон создаваемых давлений при комнатной температуре значительно расширяется, но в связи со сравнительно высокой теплопроводностью пиррофиллита и значительным снижением напряжений сдвига в нем при нагреве, АВД с контейнером, изготовленным из шихты, имеющий в качестве наполнителя пиррофиллит, имеет очень низкую надежность работы при нагреве образца, что является следствием недостатка известного наполнителя шихты.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является наполнитель шихты для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления и температуры - литографский камень - материал из группы известняков (см. Калашников Я.А., Фарафонов В.И. О материалах для контейнеров при проведении в них опытов под давлением твердой фазы. В сб.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука. - 1978. - С 168). Литографский камень содержит не менее 95 мас.% карбоната кальция CaCO_3 при крайне незначительном (до 5 мас.%) содержании примесей, важнейшими из которых являются двуокись кремния SiO_2 , окись алюминия Al_2O_3 , и окись железа Fe_2O_3 .

Указанный наполнитель шихты имеет более высокое напряжение сдвига в условиях высоких давлений, что несколько расширяет диапазон достигаемых давлений, а также способствует повышению надежности работы аппарата при нагреве по сравнению со случаем, когда наполнителем шихты является пиррофиллит.

Однако для контейнеров, изготовленных из шихты с известным наполнителем, эффективность создания давления в АВД (особенно типа наковальни с углублениями) остается достаточно низкой, что ухудшает технико-экономические показатели процессов, в которых они применяются, например, при синтезе алмазов марок АС2-АС6. Кроме того, значительная теплопроводность известного наполнителя (3,5-4,0 Вт/м К при 1000-1200°С) приводит к значительной тепловой нагрузке на аппарат, создающий давление, что снижает срок его службы и надежность работы при нагреве образца (последняя не превышает 90%). При этом напряжения сдвига остаются достаточно низкими, что в сочетании с неоднородностями природного минерала обеспечивает значительную неоднородность напряженного состояния контейнера. Это обстоятельство также способствует снижению надежности работы АВД при создании давления и особенно при нагреве, что проявляется в количестве самопроизвольных разгерметизаций полости высокого давления.

Следствием указанных недостатков наполнителя является снижение технико-экономических показателей применения АВД и эффективности использования сложного и дорогого технологического оборудования.

В основу изобретения поставлена задача такого совершенствования наполнителя шихты для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления и температуры, при котором за счет введения дополнительного компонента и изменения его количественного состава, обеспечивается схема наиболее равномерного напряженного состояния контейнера в процессе создания и поддержания давления в аппарате, снижаются неоднородности напряженного состояния контейнера и деталей АВД, уменьшается уровень тепловых нагрузок на детали АВД, и, как следствие, повышается эффективность создания давления, расширяется диапазон достигаемых давлений, что в итоге приводит к увеличению надежности работы аппарата и срока его службы, снижению количества разгерметизации полости высокого давления как при создании давления, так и при нагреве образца.

Это влечет за собой повышение технико-экономической эффективности применения оборудования и расширение его технологических возможностей.

Эта задача решается тем, что наполнитель шихты для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления и температуры, содержащий карбонат кальция и двуокись кремния, дополнительно содержит карбонат магния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Карбонат кальция	36-90
Карбонат магния	5-40
Двуокись кремния	4-27

Научной основой предлагаемого изобретения является выполненное нами моделирование и экспериментальные испытания при синтезе алмазов контейнеров, изготовленных из шихты, содержащей наполнитель различного состава. При этом установлено, что введение в состав наполнителя дополнительно карбоната магния значительно изменяет характер поведения наполнителя в условиях высоких давлений.

Более высокая плотность карбоната магния (3,037 г/см³) по сравнению с карбонатом кальция (2,711

г/см³), а также аналогичное соотношение твердостей обеспечивают более высокую плотность и твердость контейнеров при одинаковых условиях их изготовления, что изменяет кинетику их деформирований на начальном этапе создания давления в АД (до 0,5-1,0 ГПа). В этом диапазоне давлений частичная замена CaCO₃ приводит к некоторому повышению напряжений сдвига при одинаковом давлении и замедляет вытекание материала контейнера.

Но наиболее важным свойством образцов CaCO₃ + MgCO₃ + SiO₂ является то, что при исходной плотности и твердости, превышающих аналогичные показатели для литографского камня, при давлениях более 1 ГПа за счет аномального взаимодействия микрослоев MgCO₃ и CaCO₃ они имеют значительно более высокий коэффициент пластичности (1,9-2,5) по сравнению с литографским камнем (1,5), т. е. в этом диапазоне напряжение сдвига для указанной комбинации ниже, чем для литографского камня.

Абразивные свойства SiO₂ позволяют путем изменения его содержания регулировать значения этих величин в необходимом диапазоне, обеспечивающим достижение поставленной цели. Кроме того, введение в состав наполнителя карбоната магния снижает теплопроводность наполнителя на 15-20%.

Таким образом, сочетание высокой исходной твердости и плотности контейнеров на начальном этапе создания давления и высокой пластичности при более высоких давлениях обеспечивает наиболее широкий диапазон достигаемых давлений, наиболее равномерное (с минимальными экстремумами) напряженное состояние контейнера и деталей АД. Кроме того, более низкая теплопроводность наполнителя шихты приводит к уменьшению необходимой для нагрева подводимой электрической мощности, что уменьшает тепловую нагрузку на контейнер и детали АД.

Содержание двуокиси кремния в наполнителе менее 4 мас.% не оказывает влияние на процесс с точки зрения решаемой задачи, а при содержании более 27 мас.% резко ухудшается пластичность контейнера, что обусловлено абразивными способностями SiO₂. Это влечет за собой снижение надежности аппарата, особенно при нагреве, приводящее к значительному ухудшению технико-экономических показателей применяемых технологий.

При содержании карбоната магния в наполнителе менее 5 мас.% он также влияет на процесс с точки зрения решаемой задачи, а при содержании более 40 мас.% достигается такая величина плотности наполнителя, при которой резко возрастают напряжения сдвига, что также приводит к снижению надежности работы АД при создании давления и особенно при нагреве.

При содержании в наполнителе карбоната кальция менее 36 мас.% совокупное влияние карбоната магния и двуокиси кремния приводит к недостаткам, описанным выше, а при содержании его более 90 мас.% мы возвращаемся к недостаткам прототипа.

Во всех приводимых ниже примерах использовали материалы, полученные химическим путем: карбонат кальция по ГОСТ 4530-68, карбонат магния по ГОСТ 6419-68, двуокись кремния по ГОСТ 9428-60, а также природные минералы, такие как магнезит (MgCO₃), доломит (CaCO₃ MgCO₃), литографский камень алгетского месторождения указанного выше состава, а также природные известняки других месторождений с контролируемым составом.

В этом случае куски природного минерала дробили до получения частиц размером менее 1 мм, которые затем использовали для приготовления наполнителя.

В случае использования природных минералов производилось дошихтование материалами, полученными химическим путем, до достижения нужного состава. Так как нашими исследованиями установлено, что достигаемые результаты как в случае использования только материалов, полученных химическим путем, так и в случае частичного использования природных минералов адекватны, то во всех приводимых ниже примерах указывается только химический состав наполнителя без указания происхождения применяемых составляющих.

Компоненты наполнителя, взятые в нужном массовом соотношении, смешивались со связующим, полученную смесь сушили при комнатной температуре. Выбор того или иного связующего не отражается существенно на полученных нами результатах экспериментов. Из подготовленной таким образом шихты прессовали контейнеры, которые затем термообработывали при 140°C в течение 1 часа.

Контейнеры испытывали при синтезе алмазов марки АС6. При испытаниях оценивали эффективность создания давления в аппарате по степени превращения графита в алмаз при фиксированном усилии прессовой установки, а также надежность работы аппарата по процентному количеству разгерметизации полости высокого давления АД при наборе давления и в процессе нагрева и срок службы АД по среднему количеству рабочих циклов аппарата до его разрушения (последняя величина приводится в относительных единицах по отношению к прототипу, для которого она принята равной 1).

Пример 1. Состав наполнителя, мас.%: карбонат кальция 70: карбонат магния 22: двуокись кремния 8.

Состав шихты для изготовления контейнеров, мас.%: наполнитель 90; связующее (бакелитовый лак) 10.

Средняя степень превращения графита в алмаз 42,0 мас.%, количество разгерметизаций при создании давления 2,5% при нагреве 3,8%. Срок службы аппарата 1,38, отн. ед.

Были изготовлены также составы при тех же условиях при граничных и при выходе за граничные значения содержание компонентов, (примеры 2-11), а также состав по прототипу (п. 12). Данные сведены в таблицу.

Из таблицы следует, что применение наполнителя шихты для изготовления контейнеров аппаратов высокого давления заявляемого состава позволяет значительно повысить эффективность создания давления в аппарате при фиксированном усилии пресса, что обеспечивает повышение производительности процесса синтеза до 30% при тех же затратах.

Кроме того, снижение количества разгерметизаций не менее чем на 10% при создании давления и не менее чем на 10-15% при нагреве способствует повышению культуры производства, значительной экономии дефицитных материалов и, самое главное, ведет, как минимум, к 10%-ному росту срока службы аппарата.

Следовательно, данное изобретение значительно расширяет объем производства синтетических сверхтвердых материалов, применяемых для изготовления различных видов инструмента.

Влияние состава наполнителя шихты на технико экономические показатели процесса синтеза

Объект испытаний	№№ п/п	Состав наполнителя, мас %			Показатели эффективности			
		карбонат кальция	диоксид кремния	карбонат магния	степень превращения Г-А, мас %	количество разгерметизаций, %		Срок службы аппарата, в отн ед.
						при создании давления	при нагреве шихты	
Заявляемый состав	1	70	8	22	42,0	2,5	3,8	1,38
	2	36	24	40	39,1	2,8	4,1	1,29
	3	90	5	5	34,3	2,6	5,5	1,16
	4	60	4	36	33,5	3,5	6,2	1,12
	5	68	27	5	33,0	3,8	7,4	1,09
	6	34	26	40	32,0	5,5	9,9	0,89
	7	91	4	5	31,8	4,2	8,6	0,99
	8	70	27	3	29,8	4,6	10,5	0,82
	9	31	27	42	31,7	4,6	9,1	0,85
	10	58	2	40	30,0	4,4	9,0	0,95
	11	36	28	36	32,0	5,2	10,8	0,84
Состав по про- тотипу	12	95	5% SiO ₂	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	32,1	4,1	8,5	1,00