УДК 539.319

А.И.Прихна

АППАРАТ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Институт сверхтвердых материалов им.В.Н.Бакуля НАН Украины,
252153, г.Киев, ул.Автозаводская, 2

Статья поступила в редакцию 20 мая 1994 года

Описан аппарат в виде двух матриц и открытого с двух сторон корпуса. Форма матриц и углубления в корпусе обеспечивают уменьшение объема полости, образуемой матрицами при постоянной ширине зазоров между ними. Уплотнение полости давления создается экструдированием в зазоры материала контейнера. Приведены расчеты прочности наиболее нагруженной детали аппарата. Предложена методика определения пластических свойств материала с использованием аппарата и чувствительных элементов (крешеров) из металлической сетки.

Применяемые для синтеза алмаза и кубического нитрида бора аппараты высокого давления (АВД) в виде двух противоположно расположенных наковален с углублениями являются простейшими в изготовлении и применении, что обеспечивает низкую себестоимость синтезируемого в них материала.

Некоторые недостатки этих аппаратов приведены в [1]. Отметим еще один существенный недостаток как упомянутых, так и других АВД, в которых уменьшение объема полости сопровождается уменьшением толщины уплотнений, находящихся в зазорах между сближающимися деталями АВД (аппараты со сжимаемым уплотнением).

Для синтеза отдельных хорошо ограненных кристаллов алмаза необходимо соблюдение условия нахождения реакционной шихты в области стабильности алмаза, близкой к линии равновесия графит — алмаз. Ширина этой области по оси температур должна быть не более 30°С, а по оси давлений — не более 0,3 ГПа. Однако, как указывает автор [2], АВД (использовался аппарат типа "бэлт") не позволяет нагреть шихту при атмосферном или промежуточном давлении с тем, чтобы достичь указанной области синтеза, двигаясь со стороны области стабильности графита или по линии равновесия графит — алмаз. Поэтому реакционную шихту сжимают при комнатной температуре до рабочего давления (с поправкой на его повышение от нагрева), а затем при постоянной силе пресса, сжимающей АВД, нагревают шихту до необходимой температуры. При этом,

естественно, прежде чем попасть в указанную область, шихта какое-то время пребывает в условиях, когда растворитель расплавлен, но его температура еще не достигла заданного значения. Эти условия соответствуют интенсивной спонтанной кристаллизации алмаза, являющейся помехой для получения отдельных кристаллов правильной формы. Поэтому для уменьшения отрицательного влияния области интенсивной кристаллизации автор [2] рекомендует повышать температуру с максимальной скоростью. Однако известно, что при ускорении любого процесса уменьшается точность его остановки на заданном уровне. Следовательно, изыскание возможности производить нагрев реакционной шихты одновременно с ее сжатием или до сжатия является актуальным.

Для АВД со сжимаемым уплотнением имеется одна такая возможность — уменьшение объема реакционной полости в контейнере АВД до такой величины, чтобы расширение от нагрева помещенной в полость шихты не вызывало ни существенного повышения давления в теле контейнера, ни нагрева уплотнения (заусеница), находящегося между взаимно подвижными деталями АВД. Однако такие изменения снизят экономические показатели до уровня, при котором аппарат станет нерентабельным.

В работе [1] описаны АВД, свободные от указанного, но имеющие другие недостатки. В частности, предложен аппарат, в котором цилиндрическая полость давления образована четырьмя вставками, опирающимися на цилиндрические выточки в опорах. Технологические трудности обработки поверхности этих выточек являются первым недостатком АВД. Второй состоит в том, что после каждого цикла синтеза необходимо извлекать опоры (со вставками) из отверстия в обойме. Для производственных условий такое усложнение вряд ли приемлемо. Таким образом, применение этого АВД возможно лишь для исследовательских целей.

В настоящей работе предлагается АВД (рис.1), свободный от описанных недостатков. Он содержит открытый с двух сторон корпус *1*, закрепленный на верхней поперечине пресса (не показана), и две составные матрицы. Каждая матрица имеет опору *2,3* и вставки: две боковые *4* и одну торцевую *5*, прижатые к опорам планками (не показаны). Открытая полость в корпусе *1* образована тремя взаимно перпендикулярными плоскостями и одной наклонной, причем угол наклона последней к противоположной ей несамотормозящейся плоскости составляет $\alpha \geq 25°$. Неподвижная матрица своей опорой *2* сопрягается с наклонной стенкой полости. Подвижная же матрица при нагружении сопрягается опорой *3* с полостью корпуса через пластину *6*, изолированную от корпуса прокладкой *7*. Нижними основаниями матрицы покоятся на плите *8*, закрепленной на столе пресса *9*. Причем подвижная матрица установлена на изолированном от плиты *8* вкладыше *16* с возможностью перемещения влево, а между неподвижной матрицей и плитой *8* расположен буфер *10* из эластичной резины или из нескольких пружин. Матрицы в сборе с плитой *8* образуют полость *11* в виде четырехгранной призмы для размещения в ней контейнера с реакционной шихтой. Между взаимно неподвижными вставками установлены прокладки *13* из стали меньшей твердости, чем материал вставок. На верхнем торце неподвижной матрицы *2* закреплена регулировочная прокладка *14*, путем изменения толщины которой достигают желаемой ширины зазоров *12*.

На рис.2 представлено поперечное сечение варианта АВД с полостью в виде

шестигранной призмы. При использовании цилиндрической реакционной полости в контейнере такой вариант АВД обеспечит более равномерный (по поперечному сечению) нагрев шихты.

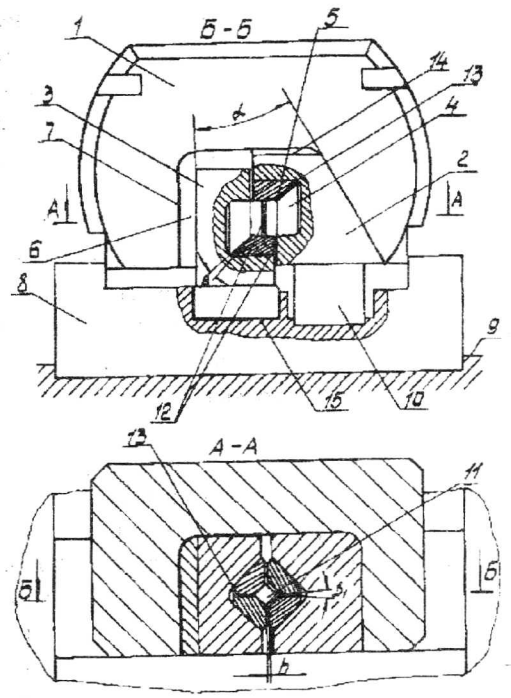

Рис.1 Аппарат высокого давления для синтеза алмаза и кубического нитрида бора.
1 – корпус; *2,3* – опоры неподвижной и подвижной матриц; *4,5* – вставки матрицы боковая и торцевая; *6* – пластина; *7* – изоляционная прокладка; *8* – плита; *9* – стол пресса; *10* – буфер; *11* – полость для контейнера; *12* – зазор; *13* – прокладка; *14* – регулировочная прокладка

Действует предлагаемый аппарат следующим образом. В полости *11* устанавливают контейнер с реакционной шихтой, сборку матриц с плитой *8* перемещают по столу пресса в сторону корпуса *1* до соприкосновения со стенкой полости в корпусе. Включают пресс на рабочий ход. Стол пресса *9* вместе с находящимися на нем матрицами поднимается. После соприкосновения опоры *2* неподвижной матрицы с наклонной и торцевой стенками полости в корпусе *1* буфер *10* сжимается и подвижная матрица *3* перемещается относительно неподвижной, оказывая давление на торцы расположенного в полости *11* контейнера. При достижении в материале контейнера напряжений, равных его пределу текучести, контейнер начинает деформироваться, сжимая помещенную в нем реакционную шихту. Одновременно часть материала контейнера экструдируется в зазоры *12* между вставками *4* и *5* матриц, образуя зауселцы, которые герметизируют полость *11* и одновременно на примыкающих к ней поверхностях вставок создают скрепляющее давление, необходимое для повышения их несущей способности. При достижении в кон-

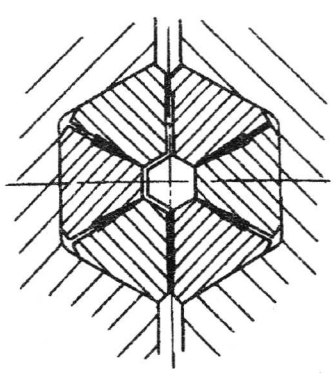

Рис.2. Вариант аппарата с полостью в виде шестигранной призмы

тейнере заданного давления к вкладышу *16* и верхней поперечине пресса подключают источник тока. Так как материал контейнера выбирают из числа электроизоляционных, ток проходит через реакционную шихту (или через специальный нагреватель, если сама шихта является изолятором). После окончания рабочего процесса давление в контейнере снижается, и в связи с этим часть материала заусенцев экструдируется обратно в полость, снижая скрепляющее давление между смежными поверхностями вставок *4* и *5* практически синхронно со снижением давления в полости. Таким образом, в предлагаемом АВД не происходит опережающего снятия скрепляющего давления, как это имеет место в аппаратах со сжимаемым уплотнением, что является его существенным преимуществом. При обратном ходе стола пресса *9* матрицы не заклиниваются в полости корпуса *1*, так как угол α несамотормозящийся. После опускания стола пресса *9* плита *8* вместе с матрицами одним движением извлекается из полости корпуса *1* (перпендикулярно плоскости чертежа), после чего подвижная матрица *3* отодвигается от неподвижной, производится замена контейнера, и цикл повторяется.

Таким образом, вышеизложенное свидетельствует о том, что описанный АВД в эксплуатации не сложнее аппарата типа наковальни с углублениями. Кроме того, очевидны преимущества АВД в части возможности создания в нем необходимого давления вне зависимости от размеров контейнера и физико-механических свойств материала, из которого он изготовлен. Наконец, несомненным достоинством АВД является возможность нагрева шихты в аппарате до создания в нем рабочего давления. Действительно, повышение давления в теле контейнера от нагрева вызовет лишь экструзию материала контейнера в зазоры между вставками, что приведет лишь к большей герметизации полости, а не к увеличению ширины этих зазоров и выбросу нагретой шихты, как это имеет место в АВД со сжимаемым уплотнением.

Способность наиболее нагруженных деталей (вставок *4* и *5*) АВД выдерживать нагрузку требует подтверждения расчетом или экспериментами. Вставка *4* по форме мало отличается от пуансона известных кубических АВД, поэтому ее работоспособность не вызывает сомнений. Критической в отношении прочности может явиться вставка *5*, отдельно представленная на рис.3.

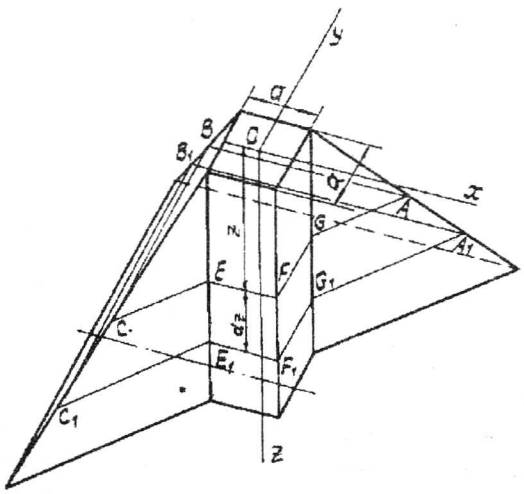

Рис.3. Торцевая вставка матрицы

Определим условия работоспособности этой вставки, руководствуясь теорией прочности наибольших касательных напряжений. В качестве плоскостей координат примем плоскость рабочего основания вставки ($x0y$) и ортогональные к ней плоскости, пересекающиеся в центре этого основания ($x0z$ и $y0z$). Сечения вставки плоскостями $x0z$ и $y0z$ одинаковы. Отсюда вытекает равенство напряжений $\sigma_x = \sigma_y$, которые являются главными. Для обеспечения работоспособности вставки напряжения в ней не должны выходить за пределы от $\sigma_z = \sigma_x = \sigma_y$ (гидростатическое сжатие) до $\sigma_z - \sigma_x = \sigma_z - \sigma_y = \sigma_s$ (начало пластической деформации). Гидростатическое сжатие не может быть реализовано, поскольку при этом ни при какой форме вставки не будет обеспечиваться уменьшение напряжений в ней в направлении от полости аппарата до опорного основания. Для определения условий, при которых реализуется второе предельное состояние, рассмотрим равновесие элементарного объема вставки, отсеченного плоскостями, параллельными $x0y$, на расстояниях z и $z + dz$ от начала координат (этот объем показан на рис.3 тонкими линиями). Напряжения на основаниях элементарного объема обозначим через σ_z и $\sigma_z + d\sigma_z$. Боковые поверхности элементарного объема наклонены под углом 90° и 45° к плоскостям координат. Обозначим создаваемые материалом заусенца нормальные напряжения и напряжения сил трения на них соответственно через q и τ. Площади поверхностей выделенного элементарного объема и напряжения на этих поверхностях, выраженные через коэффициент трения μ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные для составления уравнения равновесия элементарного объема вставки (рис.3)

Обозначение поверхности	Зависимость напряжения от σ_x	Проекция напряжения на ось 0z	Площадь поверхности
ABB_1A_1; BCC_1B_1	$q_1 = 1{,}414\sigma_x$	$q_{1z} = \sigma_x$	$2{,}828(a+2z)dz$
AGG_1A_1; CEE_1C_1	$q_2 = 1{,}414\sigma_x$	0	$2{,}828zdz$
	$\tau_2 = 1{,}414\mu\sigma_x$	$\tau_{2z} = \pm 1{,}414\mu\sigma_x$	
EFF_1E1; $FGG_1\Gamma_1$	$q_3 = \sigma_x$	0	$2adz$
	$\tau_3 = \mu\sigma_x$	$\tau_{3z} = \pm\mu\sigma_x$	
ABCEFG		σ_z	$\frac{1}{2}\left[a^2+(a+2z)^2\right]$
$A_1B_1C_1E_1F_1G_1$		$-(\sigma_z+d\sigma_z)$	$\frac{1}{2}\left\{a^2+\left[a+2(z+dz)\right]^2\right\}$

σ_z и q - нормальные напряжения; τ - напряжения от сил трения.
Верхние знаки - нагружение; нижние - снятие нагрузки.

Приняв за единицу линейного масштаба размер a вставки, перемножив значения площадей поверхностей элементарного объема на z-е составляющие напряжений, действующих на этих поверхностях, и приравняв сумму произведений ну-

лю, получим уравнение

$$d\sigma_z = \frac{\left[2{,}828 + 5{,}656z \pm \mu(2 + 2{,}828z)\right]\sigma_x - (2 + 4z)\sigma_z}{1 + 2z + 2z^2} dz \ . \qquad (1)$$

Для его решения необходимо знать соотношение между σ_z, σ_x и μ для каждого значения координаты z. Так как напряжения σ_x создаются заусенцем контейнера, рассмотрим равновесие элементарного объема этого заусенца (приведенного на рис.4), полагая его размер в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, равным единице. Получаем известное в теории обработки металлов давлением уравнение

$$\frac{d\sigma'_z}{dz} = -\frac{2\tau}{h}, \qquad (2)$$

где напряжение $\tau = \varphi(\sigma_x)$ определяется свойствами материала контейнера. Эти зависимости для многих неорганических материалов получены П.В.Бриджменом [3]. Прочность на срез некоторых из этих материалов (электроизоляционных, недефицитных, недорогих и не содержащих вредных компонентов) при давлениях P = 1...5 ГПа приведена на рис.5. Так как давлениям P на рис.4 соответствуют напряжения σ_x, то из рис.5 мы непосредственно получаем зависимости $\tau = \varphi(\sigma_x)$ и можем вычислить μ. Однако напряжение σ_x, в свою очередь, зависит от напряжения σ'_z, которое при $z = 0$ примем равным давлению (среднему) в полости контейнера. Зависимость между нормальными напряжениями (негидростатичность) в твердых материалах, используемых для передачи давления, изучена недостаточно. Из [4] известно, что негидростатичность уменьшается с возрастанием давления, а при одном и том же давлении разница между напряжениями в различных материалах различна. Зависит она также от схемы сжатия материала и наличия смазки на поверхностях пуансонов.

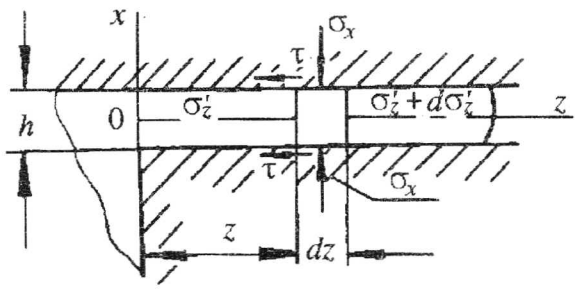

Рис.4. Элементарный объем уплотнения аппарата контейнера

Для решения уравнения (2) воспользуемся (кроме упомянутого рис.5) зависимостью между σ_x и σ_z (рис.6). Граничное условие для уравнений (1) и (2) одинаковое – σ_{z_0}. Принимаем его равным 5,6 ГПа, соответствующим давлению, которое не ниже применяемого при синтезе отдельных кристаллов алмаза правильной формы. Тогда из рис.6 нетрудно найти, что σ_{x_0} = 0,89 x 5,6 = 5 ГПа.

Ширину зазора h (см.рис.4) на основании предварительных расчетов для NaCl принимаем равной 0,0965a.

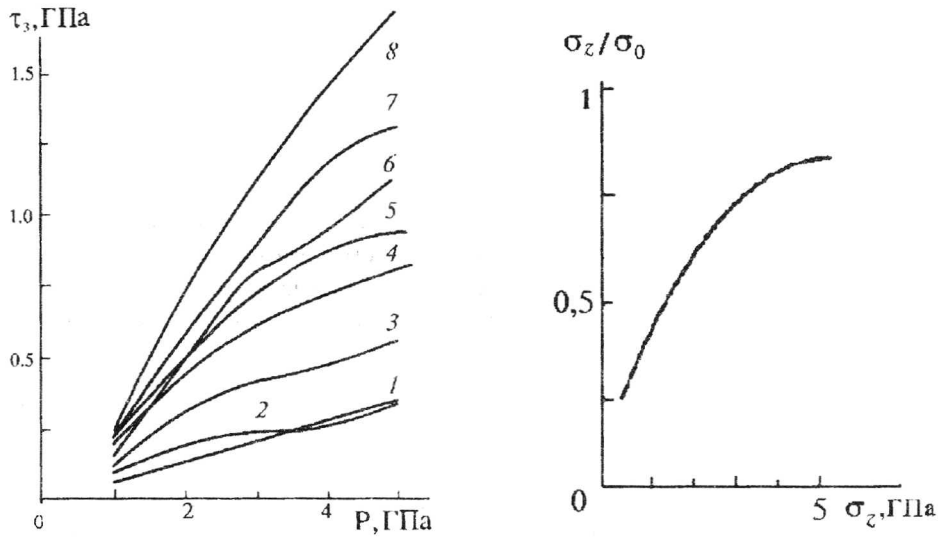

Рис.5. Прочность на сдвиг некоторых материалов под давлением [3]: *1* — CaJ_2; *2* — NaCl; *3* — $KMnO_4$; *4* — $CaCO_3$; *5* — $MgCO_3$; *6* — MgO; *7* — CaF_2; *8* — Fe_2O_3

Рис.6. Зависимость между напряжениями в контейнере из хлористого натрия

Полученное из решения уравнения (2) распределение напряжения σ_x на вертикальной боковой поверхности вставки (см.рис.3, кривая *1*) используем при решении уравнения (1). Последнее дает нам недостающее распределение напряжений σ_z в стенке вставки. Для того чтобы решение уравнения (1) было корректным, необходимо обеспечить соответствие нормальных напряжений на поверхностях ABB_1A_1 и BCC_1B_1 элементарному объему (см. рис.3), указанному в табл.1. Это соответствие может быть обеспечено надлежащим выбором толщины прокладок *13* и угла β (см. рис.1).

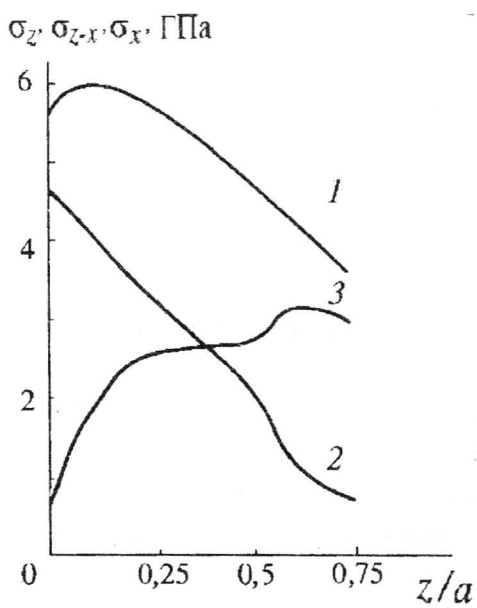

Рис.7. Распределение напряжений во вставке (см.рис.3).
1 — σ_z; *2* — σ_x; *3* — $\sigma_z - \sigma_x$

Результаты таких решений уравнений (1) и (2) приведены на рис.7. Как видим из рис.7, разница напряжений $\sigma_z - \sigma_x$ (эквивалентное напряжение) в поперечных сечениях вставки не превышает 3,14 ГПа. Учитывая, что прочность на сжатие закаленных на максимальную твердость легированных инструментальных сталей глубокой прокаливаемости (быстрорежущая, штамповая) находится в пределах 3,2...3,5 ГПа, а также то, что предел текучести хрупких материалов практически совпадает с пределом прочности, приходим к выводу, что предлагаемый АВД обладает достаточной прочностью даже при изготовлении его наиболее нагруженных деталей из инструментальной стали.

Из рис.7 также видно, что разница $\sigma_z - \sigma_x$ достигает максимальной величины при $z > 0{,}5a$, т.е. на краю уплотнения. Если вместо хлористого натрия применить менее прочный материал, например тальк или смесь его с дисульфидом молибдена, то можно получить более благоприятное распределение напряжений σ_x, обеспечивающее меньшие эквивалентные напряжения во вставках, и, следовательно, повысить их долговечность.

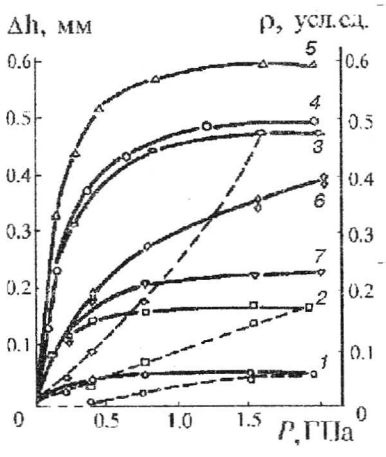

Рис.8. Тарировочные характеристики сеток (табл.2)
----- изменение толщины Δh;
- - - - оптическая плотность ρ

Отсутствие данных об отклонении от гидростатичности в выбранном для изготовления контейнера материале не может служить препятствием при определении оптимальной ширины и профиля зазора между вставками АВД. Действительно, конструкция аппарата позволяет вычислить эти данные экспериментально. Для этого в качестве прокладок *13* между вставками матриц устанавливают металлическую сетку. Кроме того, сетку устанавливают также между опорными основаниями вставок и опорами *2,3* матриц. Указанные сетки могут теперь служить чувствительными элементами (крешерами) для измерения напряжений в различных точках поверхности, что позволит определить силу, действующую на данную поверхность матрицы [5,6]. Характеристики некоторых сеток, пригодных для этой цели, приведены в табл.2. О максимальной величине давления, действующего на сетку, можно судить по уменьшению либо ее толщины (Δh), либо размера ячеек в свету (оптической плотности ρ). Тарировочные характеристики указанных сеток, выполненные путем нагружения их в специальном устройстве между плоскими твердосплавными плитами диаметром 40 мм, представлены на рис.8.

Силы, действующие на боковые поверхности вставок, определяются давлением в уплотнениях. Поэтому, вычитая эти силы из общей (измеренной по указанной выше методике) силы, действующей на опорное основание вставки, нетрудно получить силу, действующую на ее рабочем основании, т.е. на поверхности полости АВД. А зная ее, определяют среднее значение давления. Сравнивая давления на торцевых и боковых поверхностях полости, определяют отклонение от гидростатичности в данном материале контейнера.

Таблица 2

Характеристика сеток

Материал	Размеры, мм		
	диаметр проволоки	размер ячейки в свету	толщина сетки
Сталь нержавеющая	0,06	0,1	0,113
Латунь Л80	0,1	0,25	0,25
Бронза фосфористая уток основа	 0,25 0,20	 0,2x0,4	 0,71
Сталь малоуглеродистая	0,3 0,3	0,5 0,8	0,71 0,78
Сталь цементированная, закаленная	0,3	0,5	0,71
Сталь нержавеющая (пакет из трех сеток "1")	0,06	0,1	0,36

Одновременно анализируя величину сил на боковых поверхностях полости при различных давлениях в ней и различной ширине зазоров *12*, нетрудно определить их оптимальную ширину, обеспечивающую сохранность вставок.

Таким образом, из изложенного следует, что предлагаемый аппарат обладает рядом необходимых для синтеза алмаза качеств, таких как простота в эсплуатации, надежность в части удержания давления, нечувствительность к размерам контейнера, возможность использования для изготовления контейнеров широкого ряда материалов, возможность нагрева содержимого реакционной камеры до достижения в ней необходимого давления. Кроме того, аппарат может быть использован для определения пластичности материалов, применяемых для изготовления контейнеров.

A.I.Prikhna

HIGH-PRESSURE APPARATUS FOR THE SYNTHESIS OF DIAMOND AND CUBIC BOHR NITRIDE

An apparatus in the form of two dies and body opened from both ends is described. The die shape and recesses in the body provide the decrease in the volume of the cavity formed by the dies with the width of gap between them being constant. The sealing of the pressure chamber is due to the extrusion of the material, the container is made of,into the gaps. Calculation of the strength of the most loaded part of the apparatus is given. A technique is proposed to determine the plastic properties of a material by using the apparatus and sensors made of metal screen.

Fig.1. High-pressure apparatus for the synthesis of diamond and cubic bohr nitride. *1* – body; *2,3* – supports of stationary and movable dies; *4,5* – lateral and end-face inserts of the die; *6* – plate; *7* – insulating pad; *8* – slab; *9* – press table; *10* – buffer; *11* – space for container; *12* – gap; *13* – spacer; *14* – shim

Fig.2. A variant of the apparatus in the form of a hexagonal prism

Fig.3. The end-face insert of the die

Fig.4. Elementary volume of container apparatus sealing

Fig.5. Shear strength of some materials under pressure [3]: *1* — CaJ_2; *2* — NaCl; *3* — $KMnO_4$; *4* — $CaCO_3$; *5* — $MgCO_3$; *6* — MgO; *7* — CaF_2; *8* — Fe_2O_3

Fig.6.Relationship between the stresses in container made of sodium chloride

Fig.7. Distribution of stresses in the insert (see Fig.3) *1* — σ_z; *2* — σ_x; *3* — $\sigma_z - \sigma_x$

Fig.8. Calibration characteristics of screens (Table 2). ----- deformation of the width; - - - - optical density ρ

1. *А.И.Прихна*, Сверхтвердые материалы N4, 21 (1992).
2. *Pat. 973503 UK*, co1 b, Method of making Diamonds. GE.
3. *P.W.Bridgman*. Collected experimental papers. in VII vol. Vol. V. — Cambridge, Mass. Harvard University press, 1964. — paper 118. — p.p. 3033 - 3106.
4. *А.И. Прихна, А.И.Боримский, П.А.Нагорный*. Экспериментальное изучение напряженного состояния в ячейках твердофазовых аппаратов. В сб. Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре. — М.: Наука, 1982. — С. 66—71.
5. *А.с. 376672 СССР*, кл Go1L 1/24, 1971.
6. *А.с. 1401298 СССР*, кл Go1L 7/02. Чувствительный элемент датчика давления / А.И.Прихна — Опубл. 07.06.88, Бюл. N 21.