

УДК 004.942:621.921.34:62-987

Т. С. Панасюк¹; А. А. Лещук, д-р техн. наук¹, **В. В. Лысаковский**, канд. техн. наук¹,
С. А. Ивахненко, чл.-корр. НАН Украины¹, **О.А. Заневский**, канд. хим. наук¹,
В.А. Каленчук, Ван Дуфу², Ван Шенлинь²

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Компания "Best Environment Ltd.", г. Цзинань, Китай*

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В АППАРАТАХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА

Проведены расчеты теплового состояния шестипуансонного аппарата высокого давления кубического типа. Установлены схемы нагрева реакционных ячеек, обеспечивающие необходимое распределение температуры и конфигурацию ее изолиний в ростовом объеме при спонтанной кристаллизации.

Ключевые слова: алмаз, высокое давление, температурное поле, аппарат высокого давления, компьютерное моделирование.

В последние годы для выращивания алмазов применяют шестипуансонные кубические прессы большого объема. Китайские кубические пресса (ССР-типа) с контейнером размером до 90 мм позволяют в одном цикле выращивания алмазов кристаллизовать шлифпорошки высокого качества с выходом нескольких сотен карат и эффективно использовать установки этого типа для получения монокристаллов алмаза на затравке.

Основная проблема при разработке ростовых ячеек, используемых для работы с прессами ССР-типа, состоит в конструировании схемы резистивного нагрева, обеспечивающей необходимое распределение температуры в ростовом объеме. Экспериментальное определение требуемых форм и размеров нагревателей и элементов теплоизоляции чрезвычайно трудоемко и требует много времени. Основываясь на опыте работы с аппаратами высокого давления (АВД) типа «белт» и «тороид» [1; 2], можно заключить, что наиболее рациональным для создания ростовых ячеек, обеспечивающих заданные значения осевых и радиальных градиентов температуры и их соотношение в каждой точке ростового объема, является расчет температуры методом конечных элементов. Такой метод позволяет осуществлять компьютерное моделирование тепловых полей при использовании различных конфигураций элементов резистивного нагрева и необходимых материалов теплоизоляции.

В настоящей работе рассчитаны тепловые поля в АВД ССР-типа методом конечных элементов, и на их основе экспериментально исследована спонтанная кристаллизация алмаза из смеси графита с металлом-растворителем для различных схем сборки контейнера.

Для исследования использовали шестипуансонный пресс ССР-типа марки CS-VII с усилием 27 МН на каждый пуансон и диаметром плунжера 560 мм. Контейнер в виде куба со стороной 58 мм и цилиндрическим отверстием диаметром 42 мм для размещения реакционной ячейки с электроводами изготовляли из пиррофиллита (рис. 1).

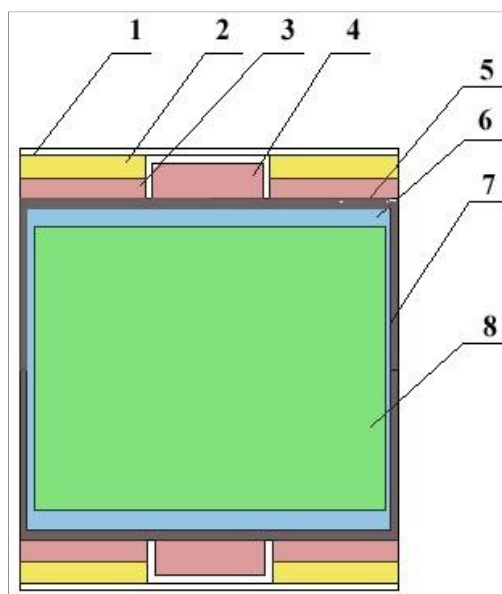


Рис. 1. Фронтальный разрез кубического контейнера шестипуансонного аппарата CS-VII в несжатом состоянии: 1 – стальной токоввод, контактирующий с верхним и нижним пуансонами; 2 – пиррофиллитовое кольцо; 3 – доломитовое кольцо; 4 – доломитовый диск; 5 – графитовый дисковый электроввод; 6 – переключатель торцевой изолятор ростового объема; 7 – трубчатый графитовый нагреватель; 8 – исходная реакционная смесь графита ГМЗ с металлом-растворителем железо–никель

Прессовую установку CS-VII нагружали усилием, обеспечивающим при комнатной температуре сжатие контейнера до давления в реакционном объеме $\sim 5,7-5,8$ ГПа. В экспериментах по кристаллизации алмаза из смеси графита и металла-растворителя давление и температуру регулировали по специально разработанной программе, которая обеспечивала повышение усилия сжатия с момента образования и последующего роста алмазных частиц в целях компенсации изменения давления за счет фазового перехода графит–алмаз. По окончании цикла кристаллизации и снижению температуры пресс разгружали, ростовую ячейку извлекали из контейнера и распределение алмазов исследовали визуально на осевом сечении ростового объема, после чего алмазы извлекали из нее химической обработкой.

Распределение температуры в рабочей камере АД, образованной путем сжатия твердосплавными пуансонами контейнера с ростовой ячейкой, рассчитывали по методике конечноэлементного решения связанной задачи электро- и теплопроводности [3; 4], расширенной до трехмерной несимметричной постановки. Математическая формулировка такой задачи включает два уравнения:

- 1) квазистационарной электропроводности

$$\operatorname{div} [\gamma(p, T, x, r) \operatorname{grad} \phi(t)] = 0 \quad (1)$$

где γ – удельная электропроводность; p – давление; T – температура; x – концентрация компонентов композита; r – радиус-вектор точек рассматриваемой трехмерной области АД V с граничной поверхностью S ; ϕ – потенциал электрического поля; t – время нагрева;

- 2) нелинейное уравнение нестационарной теплопроводности

$$c(p, T, x, r) \rho(p, T, x, r) \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} [\lambda(p, T, x, r) \operatorname{grad} T] + g(p, T, x, r) |\operatorname{grad} j(t)|^2, \quad (2)$$

где c – удельная теплоемкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; $\gamma |\operatorname{grad} \phi|^2$ – удельная мощность внутренних источников джоулевой теплоты.

Для решения уравнений (1) и (2) необходимо задать граничные условия на поверхности S : распределения потенциала, плотности силы тока, температуры, теплового потока, конвективного теплообмена, а также начальное условие, определяющее распределение температуры в области V в момент, с которого начинается резистивный нагрев АД.

Постановка задачи электро- и теплопроводности для конкретной конструкции шестипуансонного АД кубического типа включает: конечноэлементную дискретизацию 1/2 части аппарата, разделенного вертикальной плоскостью симметрии; формулирование условий электроподвода к АД; формулирование условий теплообмена аппарата с окружающей средой и системой охлаждения; задание температурных зависимостей коэффициентов электро- и теплопроводности используемых материалов.

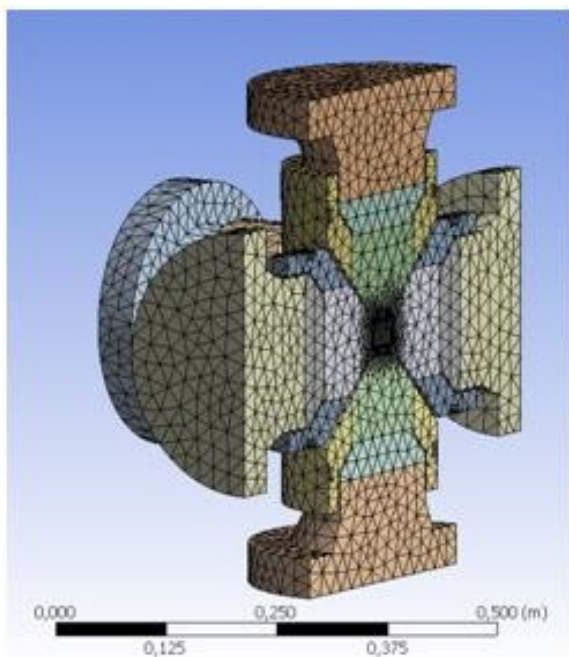


Рис. 2. Конечноэлементная сетка АД

Таким образом, дискретная модель исследуемой части АД содержала 91119 элементов и 204069 узлов (рис. 2). В области реакционной ячейки, где наблюдаются максимальные градиенты электрического потенциала и температуры, осуществили сгущение конечноэлементной сетки.

При решении задачи электро- и теплопроводности задавали следующие граничные условия:

- на поверхностях верхнего и нижнего пуансонов значения электрического потенциала таким образом, чтобы расчетная температура в центре реакционного объема составляла ~ 1400 °С, что обеспечивает спонтанную кристаллизацию алмаза при давлении $\sim 5,7$ ГПа; значение температуры 40 °С;

- на других участках внешней поверхности аппарата нулевую плотность тока, что соответствует условию электроизоляции;

конвективный теплообмен с воздухом – коэффициент теплоотдачи $\alpha = 50$ Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{°С}$); температуру окружающей среды $\Theta = 22$ °С;

- на участках внутренней системы охлаждения нулевую плотность тока; конвективный теплообмен с водой – $\alpha = 7600$ Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{°С}$); $\Theta = 22$ °С;

- в вертикальной плоскости симметрии АД нулевую плотность тока и нулевое значение теплового потока.

Электро- и теплофизические свойства материалов конструктивных элементов АД подробно описаны в [5].

Резистивные характеристики нагрева ростовой ячейки изменяли путем варьирования толщины δ графитовых дисков 5 (см. рис.1), обеспечивающих контакт металлических электровводов 1 с трубчатым графитовым нагревателем 7. Посредством изменения толщины ϵ изоляции 6 торцевых частей реакционной ячейки возможно было в широких пределах изменять теплообмен ростовой ячейки с твердосплавными пуансонами, обеспечивающими сжатие контейнера. Значения δ и ϵ изменяли в пределах соответственно $0,9$ – $1,8$ мм и 0 – 2 мм.

Результаты расчетов температурных полей в контейнере аппарата CS-VII для различных условий резистивного нагрева и теплоизоляции ростовой ячейки показаны на рис. 3–6.

При значениях характеристических величин $\delta = 1,8$ мм и $\varepsilon = 0$ мм нагрев ростовой ячейки (при условии достижения температуры 1400 °С в ее центре) позволяет кристаллизировать алмаз при максимальных осевом Δ_a и радиальном Δ_r перепадах температуры, достигающих соответственно 40 и 35 °С (рис. 3).

Уменьшение толщины резистивного диска 5 до $\delta = 0,9$ мм при отсутствии торцевого теплоизоляционного диска 6 ($\varepsilon = 0$ мм) позволяет существенно уменьшить перепад температуры в центре и на периферии – в срединном поперечном сечении ячейки $\Delta_r \approx 0$, хотя на верхних и нижних торцевых поверхностях ячейки радиальный перепад составляет ~ 30 °С (рис. 4).

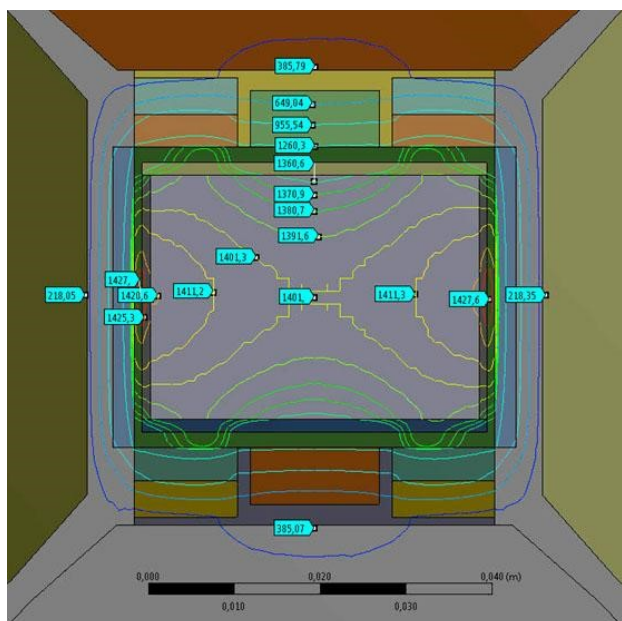


Рис. 3. Поле температуры в реакционной ячейке многопуансонного АД (высота графитового дискового электроввода – $1,8$ мм, теплоизоляционный диск отсутствует)

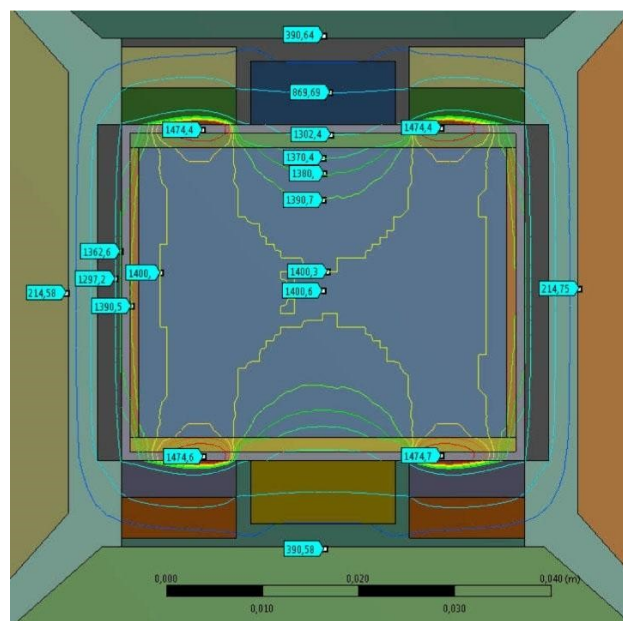


Рис. 4. Поле температуры в реакционной ячейке многопуансонного АД (высота графитового дискового электроввода – $0,9$ мм, теплоизоляционный диск отсутствует)

Увеличение толщины теплоизоляционного диска 6 до 1 мм ($\varepsilon = 1$ мм) при сохранении толщины электроввода 5 ($\delta = 0,9$ мм) приводит к существенному снижению осевых и радиальных перепадов температуры по сравнению с двумя предыдущими вариантами расчета – значения Δ_a и Δ_r не превышают 8 °С (рис. 5).

Увеличение толщины теплоизоляции ростовой ячейки по торцам до 2 мм ($\varepsilon = 2$ мм) при сохранении конфигурации графитового дискового электроввода 5 ($\delta = 0,9$ мм) позволяет обеспечить безградиентное температурное поле во всем объеме ростовой ячейки. И только в прилегающих к центральной части электроввода небольших областях с объемом $\sim 15\%$ от общего объема зоны кристаллизации наблюдался перепад до 8 °С. Кроме того, цилиндрический слой толщиной ~ 3 мм по всей высоте ячейки допускает перепад температуры до 3 °С (рис. 6).

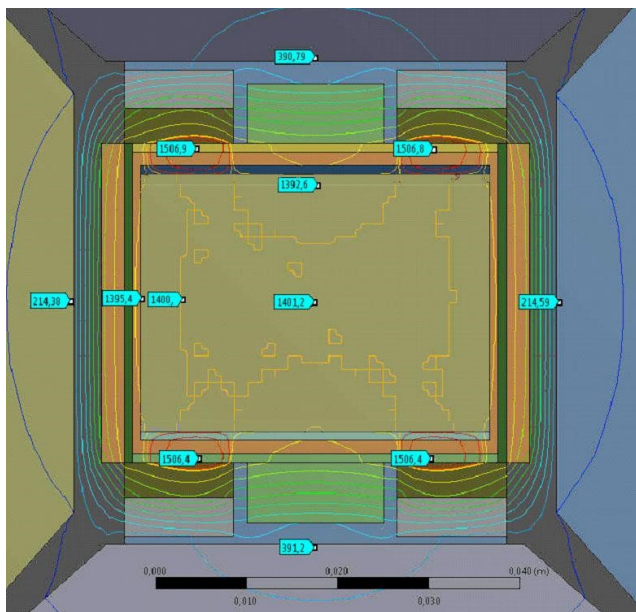


Рис. 5. Поле температуры в реакционной ячейке многопуансонного АД (высота графитового дискового электроввода – 0,9 мм, высота теплоизоляционного диска – 1 мм)

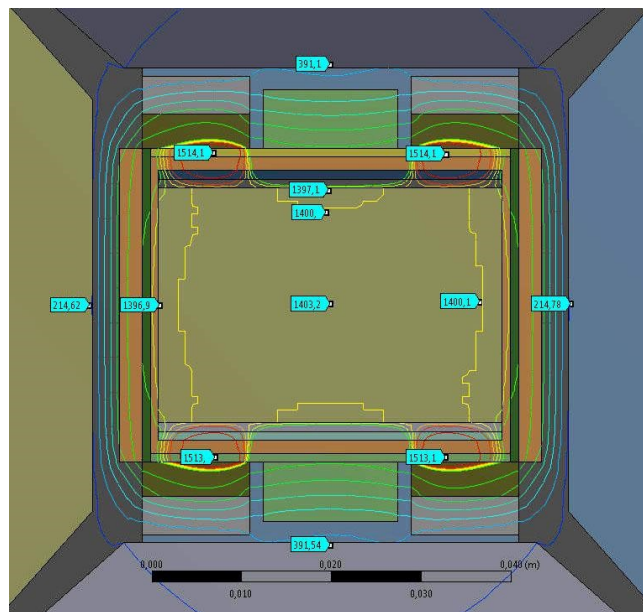


Рис. 6. Поле температуры в реакционной ячейке многопуансонного АД (высота графитового дискового электроввода – 0,9 мм, высота теплоизоляционного диска – 2 мм)

Полученное в результате расчетов распределение температуры в ростовой ячейке с графитовыми дисковыми электровводами 5 толщиной 0,9 мм и теплоизоляционными дисками 6 толщиной 2 мм (рис. 6), было принято за основу для экспериментальной проверки расчетной модели.

Сборку экспериментальной ростовой ячейки осуществляли по принятой для расчетов схеме (см. рис. 1). Эксперименты проводили при давлении 5,7–5,8 ГПа, определенном по нагрузочной характеристике ячейки, построенной по фиксированным точкам фазовых превращений в висмуте, талии, барии, селениде и теллуриде свинца [6; 7]. Нагревали ростовую ячейку переменным током, который пропускали через систему резистивных элементов, контактирующих с верхним и нижним пуансонами прессы. Мощность нагрева поддерживали по программе с помощью системы управления прессовой установки CS-VII. Уровень мощности изменяли от 6,1–6,2 кВт в начале цикла выращивания до 5,8–5,9 кВт перед завершением нагрева в конце цикла. Длительность цикла выращивания составляла 20–25 мин.

В результате экспериментов по спонтанной кристаллизации алмаза при сборке ростовой ячейки, принятой в расчетах методом конечных элементов, получили монокристаллы алмаза размером до 0,6 мм, которые в процессе роста равномерно распределялись по всему ростовому объему. Фотографии осевого сечения ростового объема ячейки после извлечения ее из камеры и фрагментарно увеличенные локальные области ростовой зоны показаны на рис. 7. Как видим плотность спонтанно образованных кристаллов приблизительно одинаковая по всему сечению ростового объема. Размер выращенных кристаллов составлял 0,3–0,6 мм, габитус кристаллов – кубооктаэдрический (рис. 8).

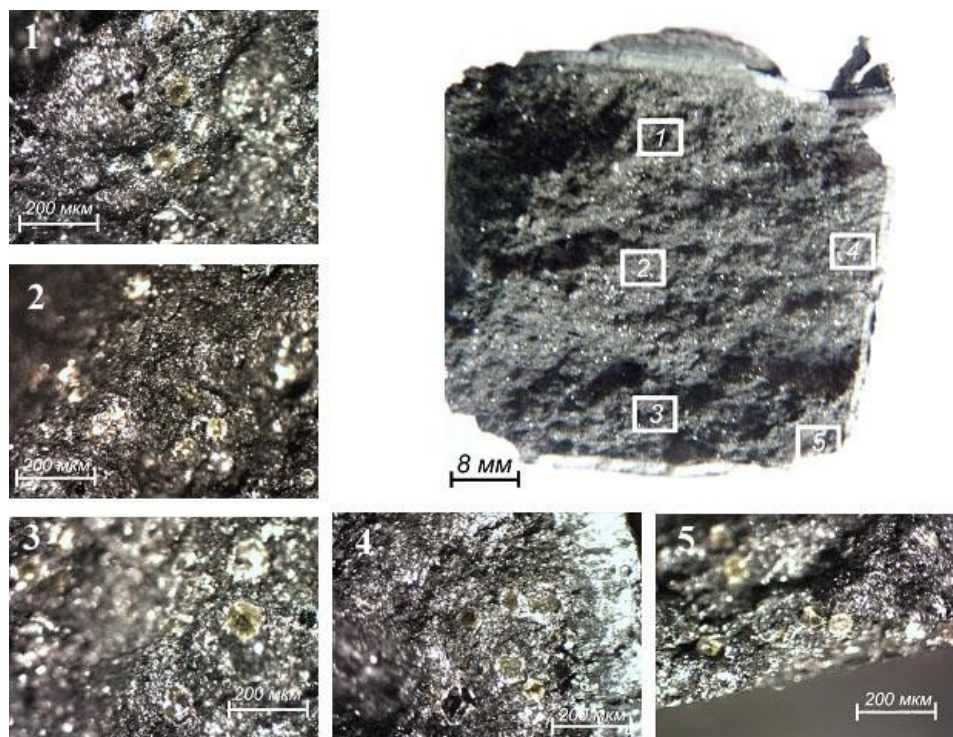


Рис. 7. Фото распределения монокристаллов алмаза в реакционном объеме по завершении проведения цикла выращивания при давлении 5,7 ГПа и температуре 1400 °С

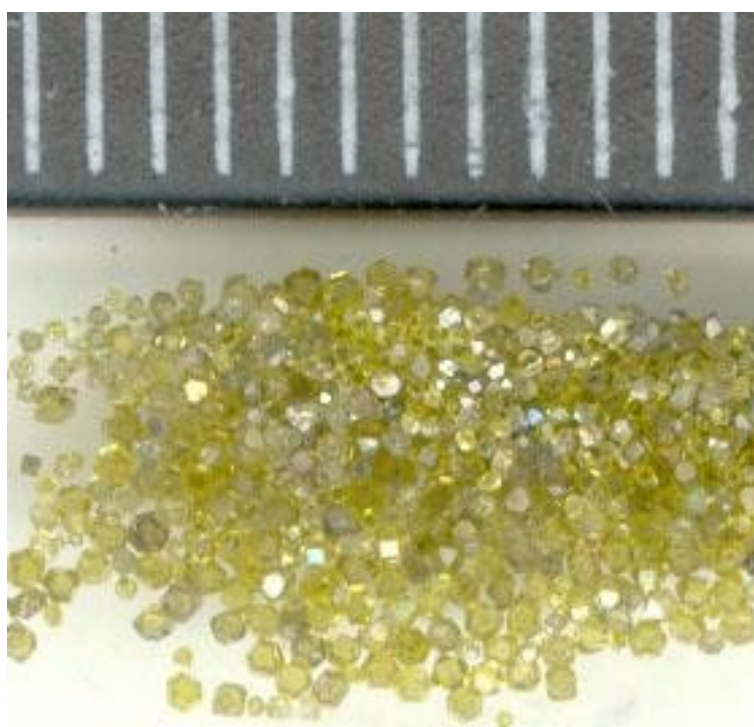


Рис. 8. Фото монокристаллов алмаза, полученных спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией в системе железо-никель-углерод в ростовой ячейке АД CS-VII по схеме сборки, показанной на рис. 6; вверху – шкала с ценой деления 1 мм

Таким образом, варьируя размеры элементов резистивной системы нагрева ростовой ячейки и условия ее теплоизоляции, можно осуществлять компьютерное моделирование условий спонтанного синтеза алмаза в многокомпонентных АД, достаточно хорошо

совпадающие с экспериментальными результатами. Такое моделирование перспективно для разработки ростовых ячеек с заданными величинами температурных градиентов с последующим применением результатов в технологиях выращивания крупных монокристаллов алмаза.

Здійснено розрахунки теплового стану шестипуансонного апарату високого тиску кубічного типу. Встановлено схеми нагрівання реакційних комірок, що забезпечують необхідний розподіл температури і конфігурацію її ізоліній у ростовому об'ємі при спонтанній кристалізації.

Ключові слова: алмаз, високий тиск, температурне поле, апарат високого тиску, комп'ютерне моделювання.

Thermal condition calculations of the six punch high-pressure cubic type apparatus have been carried out. Heating schemes of the reaction cells which provide necessary distributions of temperature and its isolines configuration in growth volume at spontaneous crystallization are established.

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

Литература

1. Новиков Н.В., Лещук А.А., Боримский А.И. Компьютерное моделирование зон кристаллизации алмазов различного габитуса в аппаратах высокого давления цилиндрического типа // Сверхтвердые матер. – 2002. – № 2. – С. 3–14.
2. Ивахненко С. А., Будяк А. А., Шевчук С. Н. Компьютерное моделирование распределения температурных и концентрационных полей при выращивании монокристаллов алмаза различного габитуса // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. С. 140–144.
3. Lyeshchuk O. Computational modeling of superhard materials synthesis // Comp. Mater. Sci. – 2010. – 49. – N. 1S. – P. 85–94.
4. Lyeshchuk O. O., Polotniak S. B., Novikov M. V. Thermomechanical approach to the modeling of HP–HT material processing // Int. Conf. "High Pressure Effects on Materials", Kyiv, ISM NASU, June 28 – July 1, 2011: Abstr's & Prst's. – Kyiv: EPC ALCON, 2012. – P. 213–228.
5. Лещук А. А. Термомеханика спонтанной кристаллизации алмазов в аппаратах высокого давления: дис. ... д-ра техн. наук. – К., 2004. – 324 с.
6. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
7. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении (соединения Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba). – М.: Наука, 1983. – 280 с.

Поступила 06.06.13