

- «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина» Материалы первой международной конференции. Минск, 22–25 апреля 2008 года. – С. 281.
3. Klimczyk P., Figiel P., Petrusa I., Olszyna A. Cubic boron nitride based composites for cutting applications // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – 44. – N 2. – P. 198–204.
  4. Мазуренко А. М., Урбанович В. С., Кучинский В. М. Устройство высокого давления для спекания керамики на основе тугоплавких соединений // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук. – 1994. – № 1. – С. 42–45.
  5. Самойлович М. И., Заднепровский Б. И. Аппаратура для синтеза алмаза // Синтез минералов. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Недра, 1987. – С. 317–336.
  6. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1972, – 192 с.
  7. Урбанович В. С., Шкатуло Г.Г. Компьютеризованный комплекс для спекания нанокерамики при высоких давлениях // Порошковая металлургия. – 2003. – № 1/2, – С. 21–27.

Поступила 27.06.13

УДК 539.89

**С. А. Виноградов**, канд.техн.наук<sup>1</sup>; **C. F. M. Casanova**, PhD<sup>2</sup>;  
**J. A. N da Jornada**, Dr. Sci (Eng)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Depo. de Mat. E Construcao – FURG – Rio Grande, Бразилия;

<sup>3</sup>Instituto de Fisica – UFRGS – Porto Alegre, Бразилия

### **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА, ВИДА СВЯЗУЮЩЕГО И ЕГО КОЛИЧЕСТВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОЗДАНИЯ ДАВЛЕНИЯ В АВД ТИПА «ТОРОИД»**

*Исследовано влияние материала контейнера, связующего и его количества на эффективность генерирования давления в АВД типа «тороид». В качестве материала контейнера использован известняк двух составов, в качестве связки – бакелитовый лак и водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Установлено, что при использовании бакелитового лака изменения механических свойств наполнителя (известняка) в меньшей степени влияют на эффективность генерирования давления в АВД, чем при использовании поливинилового спирта. Установлено также, что при содержании ПВС в исследованных пределах (0–2,5 %) давление прессования контейнера не влияет на эффективность генерирования давления в АВД.*

**Ключевые слова:** аппарат высокого давления, тороид, связующее, эффективность генерирования давления, известняк.

#### **Введение**

Аппараты высокого давления (АВД) с профилированными наковальнями используют для создания высокого давления и температуры. Наиболее широко применяют АВД с профилем углубления в виде «чечевицы» и «тороида». С помощью последнего получают давление до 9 ГПа в объеме до 17 см<sup>2</sup> [1]. Генерируемое давление и допустимая температура нагревания реакционной смеси зависят от механических и теплофизических свойств материала контейнера, содержащего реакционную смесь и сжимаемого между наковальнями.

Конструкция и материал контейнера преимущественно влияют на эффективность генерирования давления и надежность его удержания в АД. Материалы для изготовления контейнера АД, выбирают экспериментально, в основном из горных пород и тугоплавких окислов. Контейнер изготавливают либо точением из заготовки горной породы, либо прессованием порошка исходного материала. В последнем случае для получения прочного изделия в исходный порошок добавляют связующий материал. Изготовление контейнера прессованием наиболее перспективно, так как позволяет добиться стабильности физико-механических свойств контейнера.

В отечественной практике применяют в качестве материала для изготовления контейнера чаще всего известняк различных месторождений Украины, а также его мелкозернистую плотную модификацию Алгетского месторождения (Грузия). Так как в настоящее время эксперимент является единственным путем поиска материалов для изготовления контейнера со свойствами, удовлетворяющими новым задачам исследования при высоком давлении и высокой температуре, накопление экспериментальных данных, которые позволили бы вывести общие закономерности влияния свойств материала контейнера на характеристики АД, остается актуальным как с научной, так и практической точки зрения.

#### **Постановка задачи исследования и его результаты**

Цель настоящей работ – исследовать влияние механических свойств исходного материала контейнера и вида связующего на характеристики генерирования давления в АД типа «тороид». Для исследования использовали широко применяемый аппарат типа «тороид» с центрального углубления диаметром 13,6 мм. Контейнер изготавливали прессованием с применением двух наиболее часто используемых связующих – бакелитового лака (БЛ) и водного раствора поливинилового спирта (ПВС). В целях исследования влияния механических свойств исходного материала использовали известняк двух месторождений: Алгетского (Грузия) и марки «Aransul» (Бразилия). Усредненный химический состав известняка Алгетского месторождения следующий: кальцит – 95%, кварц – 5%; известняка «Aransul» следующий: кальцит – 86%, доломит – 10%, кварц – 4%. Доломит, как и кальцит, относится к классу карбонатов, но более плотный и твердый материал по сравнению с кальцитом, поэтому его содержание в материале контейнера изменяет механические свойства этого материала. Существенные для материала контейнера характеристики механических свойств указанных материалов приведены в табл. 1 [2]

Таблица 1. Характеристики механических свойств материалов в составе известняка

Материал	Химическая формула	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Модуль упругости, ГПа	Твердость по Моосу
Кальцит	Ca(CO <sub>3</sub> )	2,6–2,8	81,5	3
Кварц	SiO <sub>2</sub>	2,6–2,8	101	7
Доломит	CaMg(CO <sub>3</sub> )	2,8–2,9	91	4

После прессования с использованием в качестве связующего бакелитового лака, контейнеры термообработывали при температуре 140 °С в течение часа. Содержание бакелитового лака составляло 10% мас. При использовании в качестве связующего водного раствора поливинилового спирта содержание сухого остатка ПВС составляло 2%. После прессования контейнеры сушили на воздухе в течение суток.

Цель настоящего исследования установить влияние материала контейнера и связующего материала на эффективность генерирования давления в реакционном объеме контейнера. Эффективность генерирования давления оценивали по усилию пресса, необходимому для создания заданного давления в реакционном объеме. Для измерения

давления в реакционном объеме использовали известную методику фиксирования фазовых переходов в реперном материале. В качестве реперного материала использовали висмут. В качестве реперных точек принимали переходы, соответствующие давлению 25,5 ГПа (BiI-II), 2,68 ГПа (BiII-III) и 7,7 ГПа (BiV-VI). Висмут использовали в виде проволоочки диаметром 0,3 мм и длиной 4 мм. Датчик с проволоочкой висмута устанавливали между двумя графитовыми дисками в центральное отверстие контейнера. Опыты проводили с использованием одной и той же пары блок-матриц при комнатной температуре с рандомизацией во времени. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Приведенные значения усилия пресса, соответствующие реперному давлению, были получены усреднением по 5–8 экспериментам; доверительные интервалы вычисляли по критерию Стьюдента с вероятностью 95%. Для оценки влияния свойств материала контейнера и связующего материала в табл.2 приведены безразмерный параметр  $\delta$ , равный относительному изменению усилия пресса, соответствующего реперному давлению 7,7 ГПа. Также для оценки интенсивности генерирования давления в системе АД-контейнер приведен безразмерный параметр  $K$ , который рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{F_{7,7}}{F_{2,55}}$$

где  $F_{2,55}$ ,  $F_{7,7}$  – усилия пресса, при которых фиксировали переходы соответственно BiI-II и BiV-VI.

Таблица 2. Зависимость усилия пресса для получения давлений фазовых переходов при использовании различных материалов контейнера и связующего

Материал контейнера	Связующее	Усилие пресса при давлении, кН			$\delta$ , %	$K$
		2,55 ГПа	2,68 ГПа	7,7 ГПа		
Алгетский	БЛ	410±30	480±42	2400±110	8,3	5,85
«Aransul»		466±46	483±21	2200±152		4,7
Алгетский	ПВС	455±30	600±20	2540±60	16	5,7
«Aransul»		452±38	602±15	2135±32		4,7

Как следует из приведенных результатов, наличие в составе материала контейнера добавки с более высокими характеристиками упругих свойств (твердость, модуль упругости), а именно замена некоторой части кальцита доломитом, приводит к изменению силовых характеристик системы АД–контейнер:

- снижается усилие пресса, необходимое для создания давления 7,7 ГПа при замене Алгетского известняка кальцитом «Aransul» – параметр  $\delta$ ;
- возрастает интенсивность генерирования давления – параметр  $K$ .

Сравнивая значения параметров  $\delta$  и  $K$ , полученные при различных связующих, получаем также, что при использовании БЛ изменение состава наполнителя в меньшей степени влияет на изменение усилия пресса, соответствующее реперному давлению 7,7 ГПа (параметр  $\delta$ ), тогда как интенсивность генерирования давления не изменяется (параметр  $K$ ). Таким образом, применение БЛ «сглаживает» возможные колебания состава наполнителя.

#### Влияние содержания связующего на эффективность генерирования давления

Был исследован вопрос влияния содержания связующего на эффективность генерирования давления. В качестве наполнителя использовали известняк «Aransul», а в качестве связующего водный раствор поливинилового спирта (ПВС). Содержание сухого остатка ПВС варьировали в пределах 0–2,5% мас. Контейнеры прессовали давлением 250 МПа с последующей термообработкой при температуре 100 °С в течение часа. Результаты экспериментов показаны на рис. 1.

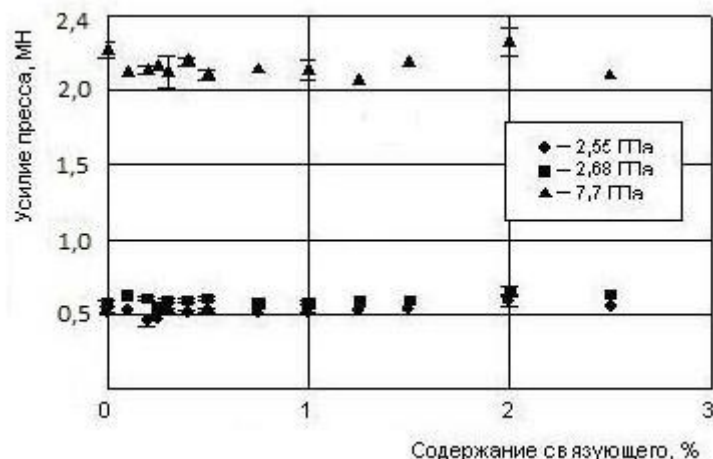


Рис. 1. Зависимости усилия пресса, соответствующего фазовым переходам  $ViI-II$ ,  $ViII-III$  и  $ViV-VI$ , от содержания ПВС в материале контейнера. Давление прессования контейнеров – 250 МПа

Как следует из данных рис. 1, эффективность генерирования давления (усилие пресса, соответствующее фазовым переходам в реперном материале) не зависит статистически значимо от содержания связующего. Установили, что даже без связующего, когда для компактирования контейнера использовали воду, эффективность генерирования давления не

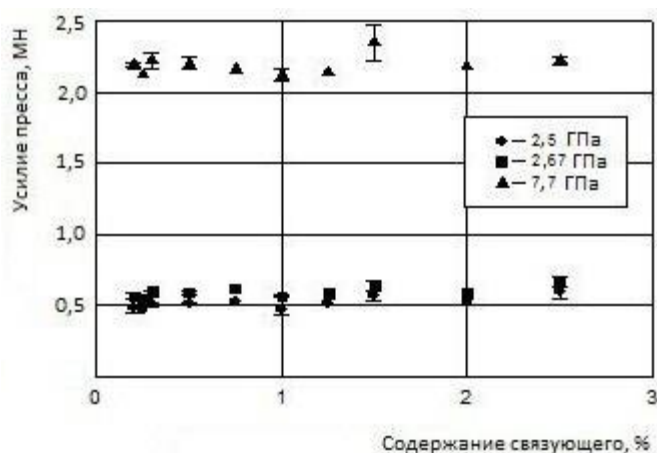


Рис. 2. Зависимости усилия пресса, соответствующего фазовым переходам  $ViI-II$ ,  $ViII-III$  и  $ViV-VI$ , от содержания ПВС в материале контейнера. Давление прессования контейнеров – 350 МПа

Сравнивая результаты рис. 1 и рис. 2, получаем, что давление прессования контейнера в исследованных пределах не оказывает статистически значимого влияния на эффективность генерирования давления в АД.

Полученные результаты влияния механических свойств материала контейнера и содержание связующего на эффективность и интенсивность генерирования давления в АД можно объяснить на основе принятых представлений о механизме генерирования давления в АД типа наковальни с углублением. На начальном этапе нагружения материал вытесняется из полости углубления, в результате чего формируется деформируемое уплотнение. На этом этапе определяющую роль играет сопротивление материала сдвиговым деформациям, а именно: чем меньше эта характеристика, тем интенсивнее вытесняется материал и, следовательно, давления в реакционном объеме повышается медленнее. Это приводит к более высокому усилию пресса, соответствующему фазовым переходам  $ViI-II$  и  $ViII-III$ . При

изменяется. Этот результат интересен тем, что позволяет уменьшить либо исключить связующее из материала контейнера в целях снижения негативного влияния продуктов его разложения при высокой температуре на материалы реакционной смеси.

Исследовали также вопрос, влияет ли усилие прессования контейнера на эффективность генерирования давления. С этой целью опыты повторили с контейнерами, прессованными под давлением 350 МПа. Результаты показаны на рис. 2.

дальнейшем нагружении, когда уплотнение сформировалось и материал не вытесняется из полости углубления, определяющим становится такой фактор как сжимаемость материала, т. е. чем меньше сжимаемость, тем быстрее повышается давление в реакционном объеме (уменьшается коэффициент  $K$ ). Такая модель генерирования давления коррелирует с полученными результатами влияния связующего и механических свойств материала наполнителя на эффективность генерирования давления в АД.

#### **Выводы**

1. Эффективность генерирования давления в АД с профилированными наковальными зависит от материала контейнера и связующего, используемого для его прессования.

2. При использовании фенолформальдегидной смолы влияние изменения механических свойств материала наполнителя на эффективность генерирования давления меньше, чем при использовании поливинилового спирта.

3. Интенсивность генерирования давления (коэффициент  $K$ ) не зависит от вида связующего, а определяется только свойствами материала наполнителя.

4. Замена связки не влияет на сжимаемость материала контейнера (коэффициент  $K$  не изменяется), однако влияет на сопротивление материала контейнера сдвиговым деформациям, что проявляется в изменении характеристик генерирования давления на этапе формирования деформируемого уплотнения.

5. Добавление в материал контейнера компоненты с более высоким модулем упругости уменьшает сжимаемость материала контейнера, увеличивая как эффективность, так и интенсивность генерирования давления.

6. Содержание связующего ПВС в диапазоне 0–2,5% не влияет на эффективность генерирования давления и, следовательно, содержание связующего можно выбирать на основе других требований, например, содержания примесей в продукте синтеза в результате термического разложения связующего, прочности контейнера, стоимости и т.д.

7. Усилие прессования контейнера 250–350 МПа не влияет на эффективность генерирования давления и его можно выбирать на основе требований прочности оснастки и характеристик оборудования для прессования.

*Досліджено вплив матеріалу контейнера, виду в'язучого та його кількості на ефективність генерування тиску в АД типу «тороїд». Як матеріал контейнера використано вапняк двох складів, як в'язучи – бакелітовий лак та водний розчин полівінілового спирту (ПВС). Встановлено, що при використанні бакелітового лаку зміни механічних властивостей наповнювача (вапняка) меншою мірою впливають на ефективність генерування тиску в АД, ніж при використанні полівінілового спирту. Встановлено також, що при вмісті ПВС у досліджених межах (0-2,5%) тиск пресування контейнера не впливає на ефективність генерування тиску.*

**Ключові слова:** апарат високого тиску, тороїд, в'язуче, ефективність генерування тиску, вапняк.

*High pressure apparatus of “toroid” type with gaskets compacted of limestone with binder was used. The effect of the limestone modifications and binder type on the pressure generation power of the high pressure apparatus was investigated. It was found that when phenol formaldehyde resin is applied as a binder, the influence of the limestone properties change is less than when PVA is used. The optimal quantity of PVA, used as a binder for this material, was chosen on the obtained data that PVA binder content does not effect the pressure generation power of the gaskets fabricated of the offered material.*

**Key words:** high pressure apparatus, toroid, binder, pressure generation power, limestone.

### Литература

1. Аппарат высокого давления, работающий при давлении ~80 кбар и температуре ~1500 °С / А. А. Семерчан, Н. Н. Кузин, Т. Н. Давыдова, К. Х. Бибиев // Сверхтвердые матер. – 1983. – № 4. – С. 8–11.
2. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. – К.: Наук. думка, 1982. – 286 с.

Поступила 24.05.13

УДК 539.89

**С. А. Виноградов**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **С. F. M. Casanova**, PhD<sup>2</sup>;  
**J. A.H da Jornada**, Dr. Sci (Eng)<sup>3</sup>; **G.M.Machado**<sup>3</sup>, eng.

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Depo. de Mat. E Construcao - FURG - Rio Grange, Бразилия

<sup>3</sup>Instituto de Fisica-UFRGS - Porto Alegre, Бразилия

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ДОБАВОК В МАТЕРИАЛЕ КОНТЕЙНЕРА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ДАВЛЕНИЯ В АППАРАТЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ТИПА «ТОРОИД»

*Исследовано влияние высокомодульных добавок окиси алюминия и доломита к известняку, используемому для изготовления контейнера аппарата высокого давления типа «тороид», на эффективность генерирования давления. Установлено, что зависимость эффективности генерирования давления от содержания добавки носит экстремальный характер, экстремум соответствует содержанию добавок 25–35%. Это явление связано с увеличением предела текучести и уменьшением сжимаемости материала контейнера в результате внесения добавок.*

**Ключевые слова:** аппарат высокого давления, тороид, эффективность контейнера, высокомодульные добавки, эффективность генерирования давления.

### Введение

Аппараты высокого давления (АВД) с профилированными наковальнями широко используют для создания высокого давления. Наиболее широко применяют АВД с профилем углубления в виде «чечевицы» и «тороида». С помощью последнего получают давление до 9 ГПа в объеме до 17 см<sup>2</sup> [1], он простой по конструкции и легкий в обслуживании.

Множество работ посвящены вопросам конструирования элементов АВД и выбору конструкционных материалов. Однако, контейнер является наименее изученным конструктивным элементом, хотя генерируемое давление и допустимый предел температуры нагревания реакционной смеси зависят от механических и теплофизических свойств материала контейнера, содержащего реакционную смесь и сжимаемого между наковальнями.

Конструкция и материал контейнера преимущественно влияют на эффективность генерирования давления и надежность его удержания в АВД. Материалы для изготовления контейнера АВД, выбирают экспериментально, в основном из горных пород и тугоплавких окислов. Контейнер изготавливают либо точением из заготовки горной породы, либо прессованием порошка исходного материала. В последнем случае для получения прочного изделия в исходный порошок добавляют связующий материал. Изготовление контейнера прессованием наиболее перспективно, так как позволяет добиться стабильности физико-