

О.В. Савіцький, асп.¹; **В.В. Лисаковський**, канд. техн. наук¹; **С.О. Гордєєв**, м.н.с.¹;
С. О. Івахненко, чл.-кор. НАН України¹, **О. О. Заневський**, канд. хім. наук¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
04074. м. Київ, e-mail: sioz@ismv13.kiev.ua

ЗАСТОСУВАННЯ ДОЛОМІТІВ ДЛЯ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЇ КОНТЕЙНЕРІВ ВИСОКИХ ТИСКІВ ШЕСТИПУАНСОННИХ ПРЕСОВИХ УСТАНОВОК

Метою роботи було визначення термостійкості порошків доломіту і його компактованих сумішей з рідким склом (силікатом натрію), яке використовувалось як зв'язка для ізостатичного пресування деталей. Основними методами дослідження служили диференціально-скануюча калориметрія, термогравіметричний аналіз і інфрачервона спектроскопія, котрі дозволили вивчити перетворення доломітових матеріалів під час нагрівання і визначити природу спостережуваних теплових ефектів.

В результаті досліджень визначено температурні межі фазових перетворень; методами сканувальної диференціальної калориметрії та термогравіметрії вивчено перетворення в порошках природного доломіту зернистістю 1000/200 та 160/20 мкм за атмосферного тиску і температур до 1200 °С; визначено температурні межі фазових перетворень – дисоціації $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на кальцит, магнезит та вуглекислий газ за 310–750 °С з подальшим розкладанням CaCO_3 на CaO і CO_2 в інтервалі температур 600–935 °С. Встановлено, що перетворення дрібної фракції протікає за меншої на 82 °С температури і потребує на 104 Дж/г менше кількості теплоти.

Проведені дослідження з використанням інфрачервоної спектроскопії дозволили визначити характеристичні піки поглинання тепла в інфрачервоному діапазоні оптичних хвиль, із котрих зроблено висновок, що матеріал з оптимальним вмістом силікату натрію у якості зв'язки збільшує рівень поглинання теплового випромінювання, в результаті чого поліпшуються теплофізичні характеристики. Оцінка теплових властивостей для таких матеріалів виконана вперше і є оригінальною; вона дозволяє заключити, що теплоізоляція матеріалу поліпшується в 2,5 рази у порівнянні з вихідним складом.

Дослідження перетворень при відпалі сумішей доломіту з рідким склом за температур 160–300 °С дозволили оптимізувати склад матеріалу для застосування його для теплоізоляції і виготовлення деталей комірок високого тиску, що використовуються для контейнерів шестипуансонних пресових установок під час вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнта. Це дозволило забезпечити надійність та стабільність проведення процесів нагрівання ростових комірок в циклах тривалістю 200–300 год.

Проведені дослідження дозволяють значно розширити клас матеріалів-теплоізоляторів для застосування в конструкціях стиснення великого об'єму шестипуансонних пресів з діаметром плунжера до 1000 мм і більше.

Ключові слова: доломіт, теплопровідність, контейнер високого тиску, шестипуансонний прес, вирощування алмаза.

Фізико-механічні та теплофізичні властивості карбонатів дозволяють ефективно використовувати їх як матеріали для створення квазіідростатичних умов стиснення та теплоізоляції реакційного об'єму робочих комірок [1]. Так, карбонат кальцію, CaCO_3 , входить у склад матеріалів [2] (літографський камінь, катлініт, алгетський камінь), які використовуються для функціонування апаратури високого тиску (АВТ) типу «ковадло з заглибленням» і дозволяють створювати стискання комірок для кристалізації алмазних порошків за тисків до 8–10 ГПа та температур 1800–2000 °С. Карбонат кальцію та магнецію $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ природного походження, доломіт [2], знайшов широке застосування для теплоізоляції ростових комірок шестипуансонних пресів промислового використання у Китаї. Широка розповсюдженість перелічених карбонатів, невисока вартість і можливість

видобувати їх у великій кількості із досить високим ступенем вихідної чистоти визначають високу ефективність їх використання як середовищ для передачі тиску при використанні і дослідженні технологічних процесів, що здійснюються за високих тисків і температур [3]. Головним їх недоліком є обмеженість використання за температур, що вищі за значення поліморфних перетворень та процесів дисоціації [4]. Так, для CaCO_3 перетворення кальцит-арагоніт за температури 1000–1500 °С є суттєвим обмеженням для використання в процесах, які потребують довготривалих циклів при $p = 6\text{--}8$ ГПа, – наприклад, для вирощування великих монокристалів алмазу на затравці; а плавлення CaCO_3 ($T = 1650\text{--}800$ °С, $p = 6\text{--}8$ ГПа) не дозволяє використовувати цей карбонат як середовище для передачі стиснення при компактуванні полікристалів алмазу та кубічного нітриду бору.

Низькі значення величин теплопровідності (1,5–2,0 Вт/м·К) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ дозволяють ефективно використовувати цей карбонат як теплоізолятор нагрівачів, електровводів, торцевих та радіальних теплових екранів ростових комірок в кубічних апаратах високого тиску великого об'єму. Однак, на сьогодні не існує надійних даних про максимальну температуру використання матеріалів на основі карбонату $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ як теплоізолятора, особливо для процесів довготривалого нагрівання. Тому актуальним є визначення термостійкості доломіту та дослідження його теплоізолюючих властивостей, а також, з урахуванням їх, оптимізації виготовлення деталей з доломіту для контейнерів високих тисків шестипуансонних пресових установок.

Основними методами дослідження були диференційна сканувальна калориметрія, термогравіметричний аналіз та інфрачервона спектроскопія. Дослідження методом синхронного термічного аналізу (СТА) дозволили вивчити перетворення у доломіті і матеріалах на його базі під час нагрівання та визначити природу теплових ефектів; був використаний прилад STA 449F1 фірми NETZSCH, який дозволяє проводити дослідження при $T \geq 1500$ °С в інертній, окислювальній або відновній атмосферах, за умови, що вона може бути як статичною, так і динамічною. Прилад забезпечено автоматичною системою вакуумування і вбудованим контролером газового потоку на два продувальних і один захисний газ, точність виміру температур складала 1,5 °С.

Поточні параметри експериментів, які проводились в автоматичному режимі, фіксувались в цифровому вигляді; швидкість нагрівання та охолодження варіювались в межах 0,01–50 град/хв. Контроль маси здійснювався з точністю 1×10^{-7} г, при цьому максимально допустиме значення становило 5 г.

Чутливість реєстрації сигналу диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) становила ≤ 1 мкВт, діапазони вимірів ентальпії складала $1 \div 3 \cdot 10^4$ Дж/г, теплоємності – $10^{-2} \div 5$ Дж/г·К; точність визначення ентальпії і теплоємності забезпечувалась на рівні ± 3 %. Обробка експериментальних даних виконувалась за допомогою спеціального програмного забезпечення.

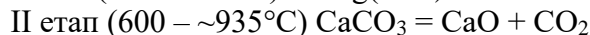
Використання інфрачервоної спектроскопії, що базується на визначенні рівня взаємодії хвиль інфрачервоного випромінювання із досліджуваною речовиною, в якій збуджуються валентні електрони, дає змогу визначити вміст атомів, молекул або їх функціональних груп, а також їх відносний вміст [5]. Зразки матеріалів на основі доломіту для ІЧ-спектроскопії виготовлялись шляхом пресування дисків (діаметр 13,8 мм, товщина 0,4–0,6 мм). Для уникнення ефекту дифракції випромінювання в процесі отримання ІЧ-спектрів використовувалась діафрагма, що зменшувала досліджувану площу зразка в 1,4–1,5 рази; як джерело інфрачервоного випромінювання використовувався глобар (карбід кремнію).

Зразки доломіту для проведення досліджень виготовлялись шляхом пресування з застосуванням зв'язки і подальшої термічної обробки. Як зв'язку було обрано натрієве силікатне скло (кристалогідрат силікату натрію); вміст зв'язки було визначено експериментальним шляхом для складів $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ з 5–20 мас. % рідкого скла. Оптимальний вміст зв'язки для приготування зразків визначено у кількості 7–9%.

Результати досліджень термічної дегідратації доломітових зразків із оптимізованою кількістю зв'язки при $T_1 = 100, 160$ та 300 °С показали, що значень температури 100 та 160 °С

недостатньо для повної дегідратації кристалогідратів силікату натрію, що було використано в якості зв'язки; при цьому прослідковується висока інтенсивність зменшення маси зразків під час термічної обробки за 300 °С.

Відповідно до описаного в роботах [6, 7], дисоціація (декарбонізація) за атмосферного тиску у доломіті з підвищенням температури відбувається у два етапи [6, 7]:



Можна констатувати факт невизначеності точних температурних меж для окремих стадій дисоціації, що пов'язано із розміром і формою фракції порошку, складу домішок та відхиленням стехіометрії MgCO_3 та CaCO_3 , зумовлених природним походженням мінералу.

На рис.1 та 2 представлено дериватограми чистого доломіту крупної (1000/200) та дрібної (160/20) фракцій, відповідно, за атмосферного тиску (АТ).

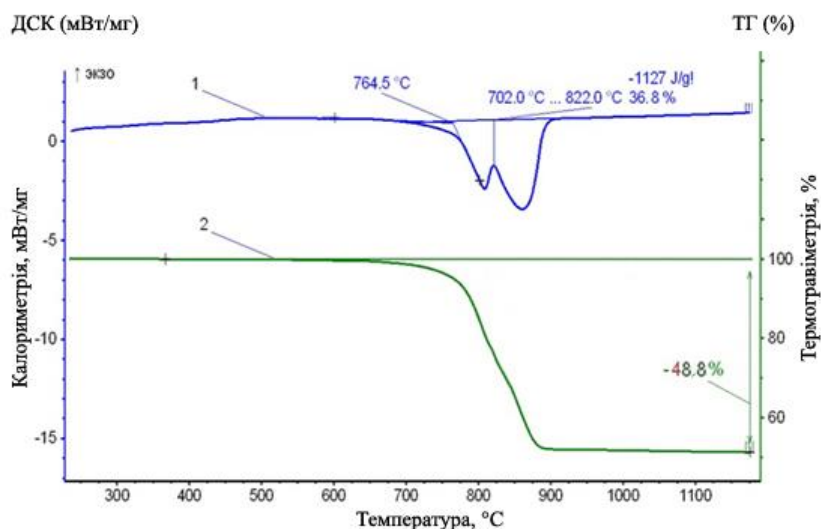


Рис. 1. Дериватограма природнього доломіту фракції 1000/200 за АТ: 1 – термограма балансу енергії (диференційна сканувальна калориметрія), 2 – термограма зміння маси (термогравіметрія)

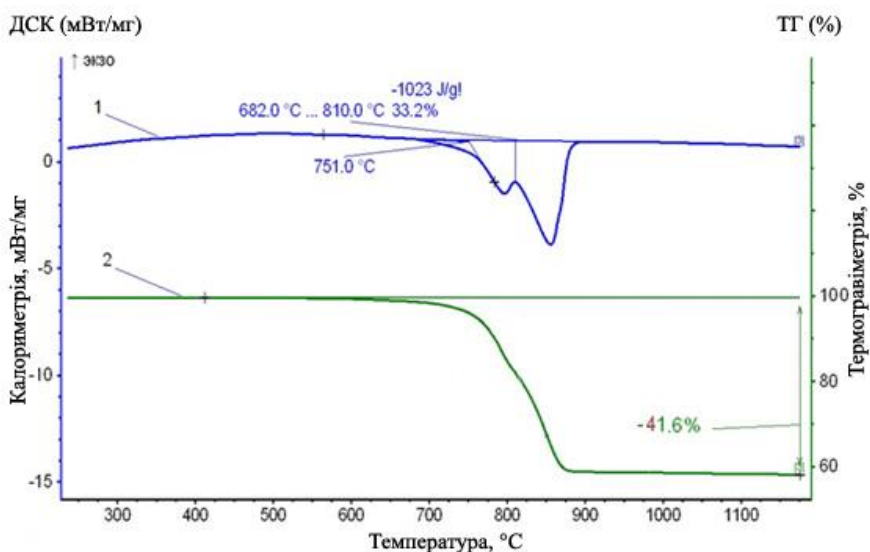


Рис. 2. Дериватограма природнього доломіту фракції 160/20 за АТ: 1 – баланс енергії (диференційна сканувальна калориметрія), 2 – зміння маси (термогравіметрія)

Одержані результати ДСК у вигляді дериватограм стосуються зразків з родовища міста Нанкін провінції Цзянсу, КНР, що досліджувались у нашій роботі, і показують двостадійність процесу дисоціації доломіту: при 680–705 °С починається дисоціація доломіту із виділенням газу, що видно зі зміни кривої графіку термогравіметрії. В результаті реакції дисоціації з виділенням вуглекислого газу втрачається 24,2% маси зразку: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$, а потім під час підвищення температури спостерігається другий ендотермічний ефект за 822 °С, початок якого призводить до втрати додатково ще 24,6% маси зразка: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Кількість теплоти (рис. 1 та 2), необхідної для протікання процесу дисоціації крупної та дрібної фракцій, відрізняється на 104 Дж/г, що зумовлено збільшенням поверхні і поверхневої енергії дрібної фракції відносно її об'єму. Для дрібної фракції характерно зниження температури протікання процесу дисоціації та утворення оксидів магнію та кальцію, що спричинено більшою питомою поверхнею матеріалу, в результаті чого молекулам CO_2 простіше покинути карбонатні солі магнію та кальцію.

Як матеріал-зв'язку було обрано силікат натрію, що після дегідратації може функціонувати в умовах високих температур в діапазоні від 300 до 1700 °С [8]. При надмірній кількості зв'язки з вмістом SiO_2 усадка та деформація під час нагрівання у доломітових вогнетривких матеріалах збільшується, що зумовлено утворенням досить великої кількості оксидів Me_2O_3 та MeO_2 [9].

Дослідження теплових ефектів доломіту із додаванням натрієвого силікатного скла та подальша його термічна обробка за 160 °С впродовж 2 годин показали наявність слабковираженого ендотермічного ефекту в діапазоні температур 360 – 470 °С (рис. 3), зумовленого, швидше за все, залишками деякої кількості кристалізаційної (зв'язаної) води у зразках; деяка кількість кристалізаційної води може залишатись у молекулах кристалогідратів після недостатньої термічної обробки. Підтвердженням цього є те, що для зразків, які піддавались термічній обробці у 300 °С впродовж 4 годин, подібного ендоефекту не зафіксовано (рис. 4).

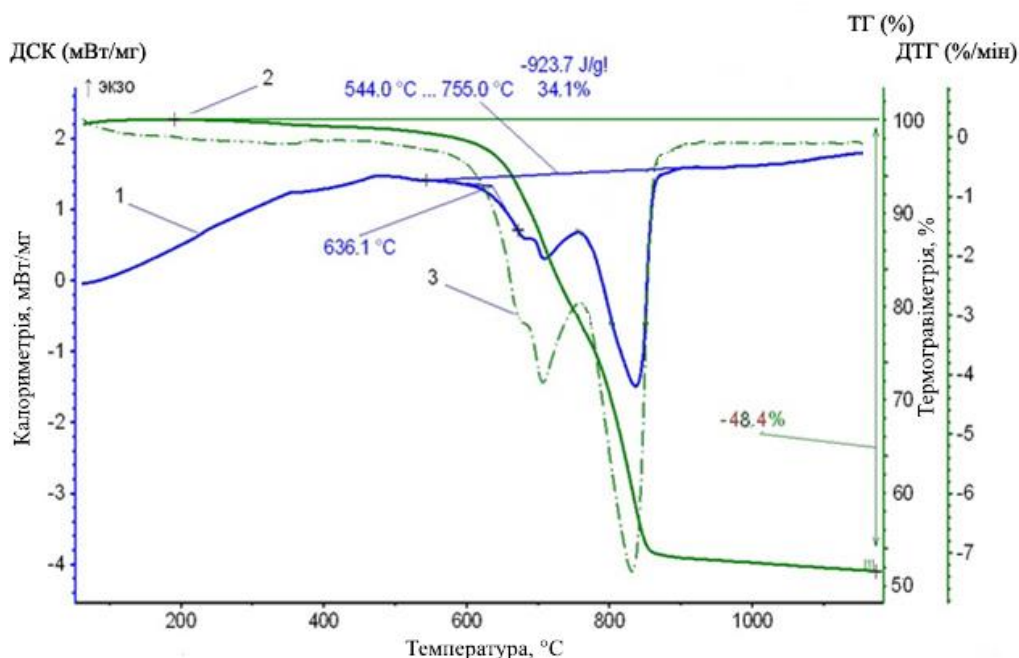


Рис. 3. Дериватограма (АТ) порошку природнього доломіту фракції 1000/200 із додаванням 9% натрієвого рідкого скла та з попередньою дегідратацією при 160°С, 2 години: 1 – баланс енергії (диференційна сканувальна калориметрія), 2 – змінення маси (термогравіметрія), 3 – графік похідної для функціональної кривої 1

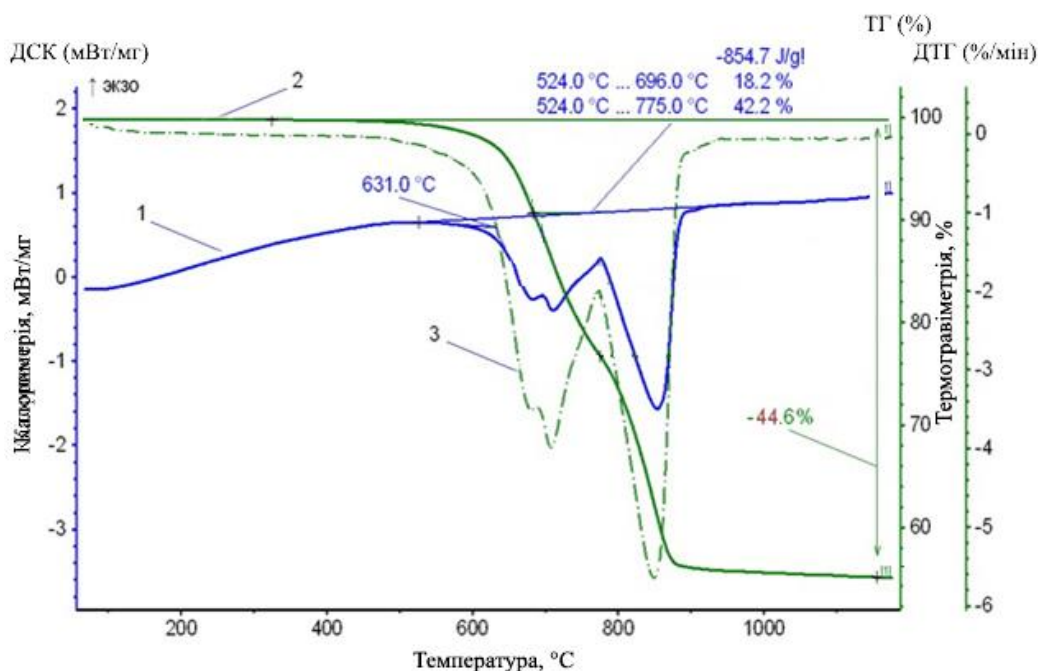
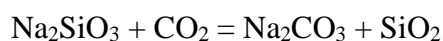


Рис. 4. Дериватограма (АТ) порошку природного доломіту фракції 1000/200 із додаванням 9% натрієвого рідкого скла з попередньою дегідратацією при 300°C, 4 години: 1 – баланс енергії (диференційна сканувальна калориметрія), 2 – змінення маси (термогравіметрія), 3 – графік похідної для функціональної кривої 1

На кривій термогравіметрії для зразків доломіту із натрієвим силікатним склом, що піддавались термічній обробці при 160 °C, початок зменшення маси припадає на 230 °C, що є характерною температурою для дегідратації солей силікатної кислоти; як наслідок, на кривих ДСК спостерігається зміщення початку ендотермічного ефекту в бік більш низьких температур за рахунок виділення водяної пари зі зв'язки.

При нагріванні доломіту із звязкою під час досягнення температури 524 ± 2 °C, що відповідає початку дисоціації карбонату магнію, починається виділення газу CO₂, що фіксується у вигляді зменшення маси зразків на кривій ТГ. Під час досягнення температури 631–637 °C спостерігається роздвоєння піку на кривій ДСК, що, імовірно, зумовлено хімічною взаємодією силікату натрію із молекулами CO₂, продуктом дисоціації доломіту, з утворенням карбонату натрію та подвійного оксиду кремнію:



Карбонат натрію Na₂CO₃, що утворюється за температури ≈ 850 °C, плавиться, але це явище не фіксується за допомогою ДСК, оскільки домінуючим є процес поглинання теплоти під час дисоціації кальциту. Оскільки кількість карбонату натрію та розміри його частинок досить малі, дегідратований доломіт зі зв'язкою під час дослідження ДСК за температур понад 900 °C не проявив жодних теплових ефектів до 1200 °C.

Граничною температурою для досліджень методом ДСК та використання доломіту як теплоізолятора було визначено 1200 °C, оскільки при 1300 °C починається хімічна взаємодія (рис. 5) продуктів дисоціації доломіту з матеріалом тиглю (Al₂O₃) з подальшим плавленням (суміш оксидів Ca, Mg та Al мають евтектику при 1345 °C [10]).

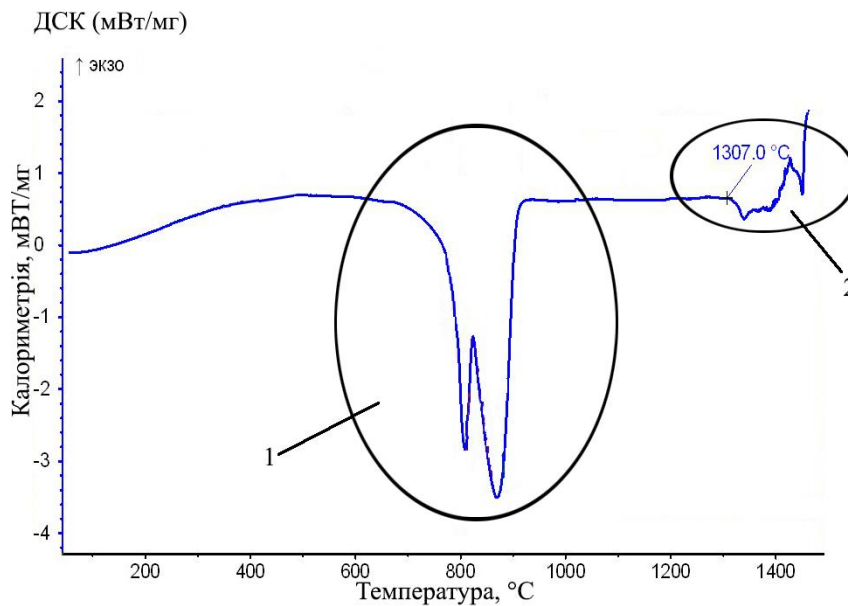


Рис. 5. Термічні ефекти природнього доломіту за АТ і підвищення температури: 1 – перетворення доломіту $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ зі зв'язкою на базі рідкого скла, $T = 625 \div 914$ °С, та під час взаємодії з тиглем, $T = 1307$ °С

Як показали наші дослідження, початок взаємодії припадає на 1307 ± 2 °С, а при ~ 1350 °С відбувається процес плавлення евтектики (рис. 5). Враховуючи практику використання як середовища стиснення мінералів групи тальків, що в своєму складі мають сполуки алюмінію та можуть утворювати Al_2O_3 , температурне обмеження повинно бути на 50 – 100 °С менше, ніж температура хімічної взаємодії.

Відповідно до результатів, отриманих у роботі [11], вплив високого тиску приводить до зростання температури існування доломіту та підвищує значення температур початку фазових перетворень: доломіт-кальцит+магнезит, кальцит-арагоніт, доломіт-кальцит. Однак, у доломіті за співвідношення $\text{MgCO}_3:\text{CaCO}_3 \approx 1:1$ виділення CO_2 ускладнено дією високого тиску, в результаті чого молекули вуглекислого газу під час фазового перетворення повинні перебувати у флюїдному стані; як показали наші експерименти, такі флюїди агресивно поведуться відносно металів і графіту.

Дослідження з застосуванням інфрачервоної спектроскопії дали змогу одержати спектри поглинання (рис. 6) та визначити піки поглинання в доломіті і його суміші зі зв'язкою в широкому інтервалі частот інфрачервоного діапазону оптичних хвиль в області 593cm^{-1} , що ідентифікує наявність коливань в молекулах з киснем і характеризується зміною кутів хімічних зв'язків; цей пік є результатом деформаційного коливання за участю атому кисню [11]. На інфрачервоних спектрах від чистого доломіту та доломіту зі зв'язкою після дегідратації спостерігається (рис. 6 а, с) слабковиражений пік в області $875\text{--}885\text{cm}^{-1}$, який відповідає коливанням іонів CO_3^{2-} [12] та є характерним піком для MgCO_3 [13]. На спектрі від доломіту зі зв'язкою (рис. 6, б) цей пік є практично непомітним, що, імовірно, зумовлено його ослабленням через присутність молекул зв'язки.

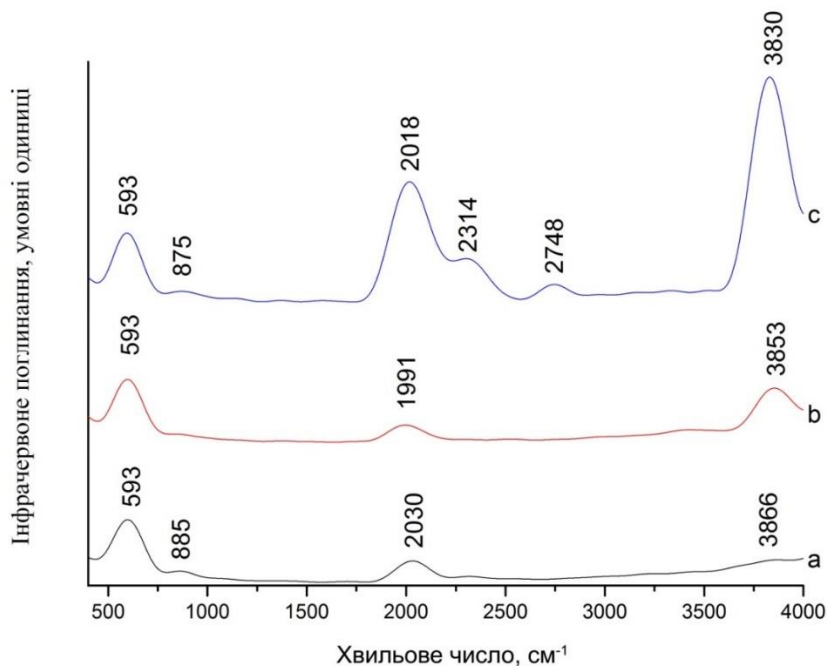


Рис. 6. ІЧ-спектри поглинання доломіту: а – чистий доломіт; б – доломіт зі зв'язкою; с – доломіт зі зв'язкою після дегідратації

Пік в області 2000 см^{-1} в результаті дегідратації зв'язки у суміші з доломітом може зростати у кілька разів (рис. 6 с), тоді як додавання зв'язки зменшує цей пік в порівнянні із чистим доломітом (рис. 6 а, б); він виникає через наявність деформаційних коливань у сполуках із киснем, а також є характерним для деформаційних коливань $\text{Me}-\text{CO}$ сполук [12]. Піки 2314 см^{-1} та 2748 см^{-1} на спектрі доломіту після дегідратації зв'язки свідчать про виникнення потрійних хімічних зв'язків між доломітом та зв'язкою [12]. Також спостерігається значне посилення після дегідратації піку поглинання в області 3850 см^{-1} (рис. 6 б, с), що вказує на утворення хімічних зв'язків з воднем, який, імовірно в результаті нагрівання, посилює свою взаємодію із складовими доломіту, утворюючи потрійні хімічні зв'язки.

Із вигляду спектрів інфрачервоної спектроскопії можна відзначити, що рівень поглинання для інфрачервоного теплового випромінювання збільшується після проведення дегідратації доломіту зі зв'язкою, в результаті чого покращуються теплоізолюючі характеристики матеріалу. Наявність коливань різного виду спричиняє розсіювання та поглинання теплових фотонів, в результаті чого поліпшується ізоляція тепла в умовах теплового випромінювання.

Результати досліджень з використанням інфрачервоної спектроскопії дозволяють із застосуванням закону зміщення Віна [14] визначити діапазон та значення температур, для яких матеріал не є прозорим у випадку передачі тепла випромінюванням. Наявні піки на графіках ІЧ-спектрів матеріалу, рис. 6, вказують на здатність до поглинання теплового випромінювання, в результаті чого відбувається покращення теплоізоляційних властивостей в діапазоні температур, при яких передача тепла у вигляді випромінювання превалює над іншими способами. Починаючи із хвильового числа 3590 см^{-1} , якому відповідає температура $767\text{ }^\circ\text{C}$, дегідратований доломіт із зв'язкою у вигляді силікату натрію не є більш прозорим матеріалом для теплового випромінювання, ніж чистий доломіт. Із отриманих інфрачервоних спектрів пропускання, використовуючи закон зміщення Віна, можна визначати величини температур, що поглинаються в процесі проходження через зразок у вигляді випромінювання. Таким чином, за значеннями відносної інтенсивності поглинання ІЧ-спектру можливо оцінити рівень теплоізоляції матеріалу при тепловому випромінюванні (рис. 7).

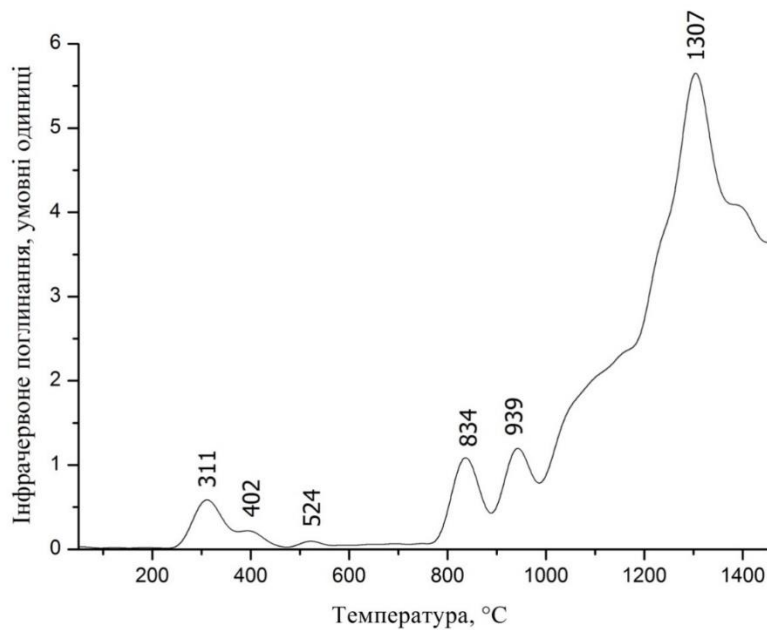


Рис. 7. Температурна характеристика поглинання теплового випромінювання зразком доломіту зі зв'язкою на базі рідкого скла 9 мас. % після дегідратації; числа на кривій визначають хвильове число в см^{-1} значень піків

Як видно з рис. 7, найбільший пік поглинання припадає на значення $1307\text{ }^{\circ}\text{C}$, чому відповідає температура початку взаємодії оксидів, яка була зафіксована методом ДСК (рис. 5). Таким чином, температура $1307\text{ }^{\circ}\text{C}$ (5450 см^{-1}) є температурою активації хімічних процесів для атомів кисню, які входять до складу доломіту та проявляють сильні деформаційні коливання, що можуть бути результатом обмінних реакцій [15].

Проведенні дослідження і отримані результати дозволили сформулювати наступні висновки по використанню теплоізолюючих матеріалів на основі доломіту в ростових комірках шестипуансонних кубічних пресів великого об'єму.

1. Методами сканувальної диференціальної калориметрії та термогравіметрії вивчено перетворення в порошках природного доломіту зернистістю $1000/200$ та $160/20$ мкм за атмосферного тиску і температур до 1200°C . Визначено температурні межі фазових перетворень – дисоціації $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на кальцит, магнезит та вуглекислий газ при $310\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшим розкладанням CaCO_3 на CaO і CO_2 в інтервалі температур $600\text{--}935\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено при цьому, що перетворення дрібної фракції протікає за меншої на $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ температури і потребує на 104 Дж/г менше кількості теплоти.

2. Для теплоізоляції та виготовлення деталей контейнерів високих тисків використано зв'язку на базі натрієвого силікатного скла Na_2SiO_3 та досліджено її перетворення в процесі відпалу за температури $160\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ для оптимізації складу теплоізоляційного матеріалу на основі доломіту і використання в якості теплових екранів теплорозподілюючих елементів комірок високого тиску для контейнерів шестипуансонних пресових установок під час вирощування монокристалів алмазу методом температурного градієнту.

3. Дослідження теплоізоляційних матеріалів на основі доломіту із оптимальним вмістом силікату натрію як зв'язки з використанням інфрачервоної спектроскопії дозволили визначити характеристичні піки поглинання тепла в інфрачервоному діапазоні оптичних хвиль. З аналізу результатів інфрачервоної спектроскопії випливає, що рівень поглинання теплового випромінювання доломітового матеріалу збільшується, в результаті чого покращуються його

теплоізолюючі характеристики в діапазоні інфрачервоного випромінювання; оцінка змінення рівня теплоізоляції показує, що він підвищується в 2,5 рази.

4. Оптимізація складу теплоізолюючого матеріалу на основі доломіту зі зв'язкою із силікату натрію дозволила забезпечувати надійні і стабільні теплоізолюючі властивості теплових екранів і здійснювати процес нагрівання ростових комірок високого тиску для вирощування алмазу на затравці в циклах тривалістю 200 – 300 годин.

O.V. Savitskiy, V.V. Lysakovskiy, S.O. Gordeev, S.O. Ivakhnenko, O.O. Zanevskyy

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Science of Ukraine

APPLICATION OF DOLOMITES FOR THERMAL INSULATION OF HIGH PRESSURE CONTAINERS OF SIX-PUMPING PRESSES

The aim of the work was to determine the thermal stability of dolomite powders and its compacted mixtures with water glass (sodium silicate) used as a binder for isostatic pressing of parts. The main research methods were differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy, which made it possible to study the transformations of dolomite materials upon heating and to determine the nature of the observed thermal effects.

As a result of research, the temperature boundaries of phase transformations were determined; using the methods of scanning differential calorimetry and thermogravimetry, transformations in natural dolomite powders with grain size of 1000/200 and 160/20 microns were studied at atmospheric pressure and temperatures up to 1200 °C; the temperature limits of phase transformations were determined – the dissociation of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ into calcite, magnesite and carbon dioxide at 310 – 750 °C with further decomposition of CaCO_3 into CaO and CO_2 in the temperature range 600 – 935 °C. It was found that the transformation of the fine fraction proceeds at a temperature lower by 82 °C and requires 104 J/g less heat.

Studies carried out using infrared spectroscopy made it possible to determine the characteristic peaks of heat absorption in the infrared range of optical waves, from which it was concluded that a material with an optimal content of sodium silicate as a binder increases the level of absorption of thermal radiation, as a result of which the thermophysical characteristics are improved. Assessment of thermal properties for such materials was performed for the first time and is original; it allows us to conclude that the thermal insulation of the material is improved by 2,5 times compared to the original composition.

Studies of transformations during the annealing of dolomite-water glass mixtures at temperatures of 160 - 300 °C made it possible to optimize the composition of the material for its use as thermal insulation and the manufacture of parts of high-pressure cells used for containers of six-punch press installations when growing diamond single crystals by the temperature gradient method. This made it possible to ensure the reliability and stability of heating the growth cells in cycles lasting 200 – 300 hours.

The research carried out makes it possible to significantly expand the class of heat-insulating materials for use in large-volume compression structures of six-punch presses with a plunger diameter of up to 1000 mm and more.

Key words: *dolomite, thermal conductivity, high-pressure container, six-punch press, diamond growing.*

А.В. Савицкий, В.В. Лысаковский, С.А. Гордеев, С.А. Ивахненко, О.А. Заневский

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

ПРИМЕНЕНИЕ ДОЛОМИТА ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ КОНТЕЙНЕРОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ШЕСТИПУАНСОННЫХ ПРЕССОВЫХ УСТАНОВОК

Целью работы было определение термостойкости порошков доломита и его компактированных смесей с жидким стеклом (силикатом натрия), использованным в качестве связки для изостатического прессования деталей. Основными методами исследования служили дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и инфракрасная

спектроскопия, которые позволили изучить превращения доломитовых материалов при нагревании и определить природу наблюдаемых тепловых эффектов.

В результате исследований определены температурные границы фазовых превращений; методами сканирующей дифференциальной калориметрии и термогравиметрии изучены преобразования в порошках природного доломита зернистостью 1000/200 и 160/20 мкм при атмосферном давлении и температурах до 1200 °С; определены температурные пределы фазовых превращений – диссоциации $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ на кальцит, магнезит и углекислый газ при 310 – 750 °С с дальнейшим разложением CaCO_3 на CaO и CO_2 в интервале температур 600 – 935 °С. Установлено, что преобразование мелкой фракции протекает при меньшей на 82 °С температуре и требует на 104 Дж/г меньше количества теплоты.

Проведенные исследования с использованием инфракрасной спектроскопии позволили определить характеристические пики поглощения тепла в инфракрасном диапазоне оптических волн, из которых сделан вывод о том, что материал с оптимальным содержанием силиката натрия в качестве связки повышает уровень поглощения теплового излучения, в результате чего улучшаются теплофизические характеристики. Оценка тепловых свойств для таких материалов выполнена впервые и является оригинальной; она позволяет заключить, что теплоизоляция материала улучшается в 2,5 раза по сравнению с исходным составом.

Исследования превращений при отжиге смесей доломита с жидким стеклом при температурах 160 – 300 °С позволили оптимизировать состав материала для применения его в качестве теплоизоляции и изготовления деталей ячеек высокого давления, используемых для контейнеров шестипуансонных прессовых установок при выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента. Это позволило обеспечить надежность и стабильность проведения процессов нагревания ростовых ячеек в циклах длительностью 200 – 300 часов.

Проведенные исследования позволяют значительно расширить класс материалов-теплоизоляторов для применения в конструкциях сжатия большого объема шестипуансонных прессов с диаметром плунжера до 1000 мм и более.

Ключевые слова: доломит, теплопроводность, контейнер высокого давления, шестипуансонный пресс, выращивание алмаза.

Література

1. Ivakhnenko S., Lysakovskiy V., Savitskiy O., Burchenia A. Determining High Quasi-Hydrostatic Pressure up to 7 GPa at a Temperature to 1400 °C Using Resistive Sensors // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – Vol. 3, N 5. – P. 13 – 20.
2. Wang Y.B., Durham W.B., Getting I.C., Weidner D.J. The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa // Rev. Sci. Instrum. – 2003. – Vol. 74, N 6. – P. 3002–3011.
3. Новиков Н.В. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3 т. Синтез сверхтвердых материалов. – 1986 – К.: Наукова думка. – Т.1. – 320 с.
4. Мала гірнича енциклопедія. В 3 т. / за ред. В.С. Білецького. – Донецьк: Схід. видав. дім, 2013. – Т. 3. – 644 с.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. – 6-th ed. – Canada: Wiley, 2008. – 432 p.
6. Белоусов М.В., Селиванов Е.Н., Гуляева Р.И., Тюшняков С.Н., Ракипов Д.Ф. Термодинамика и кинетика процесса термической диссоциации доломита // Металлургия цветных металлов. Известия вузов. Цветная металлургия. – 2016, № 2. – С. 18–25.
7. Olszak-Humienik, M., Jablonski, M. Thermal behavior of natural dolomite // J Therm Anal Calorim – 2015. – Vol. 119. – P. 2239–2248.
8. Manturov Z.A. Karborund-Chamotte-Silicate-Sodium Composition Knitting as the Basis for Reception Non-Burning of Temperature-Resistant Heat Insulating Materials // Вестник

- Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2011, № 23. – Р. 117–126.
9. Будников П. П. Химия и технология строительных материалов и керамики. – М.: Стройиздат. – 1965. – 607 с.
 10. Rankin, G. A., & Merwin, H. E. The ternary system CaO-Al₂O₃-MgO // Journal of the American Chemical Society. – 1916. – Vol. 38, N 3. – P. 568–588.
 11. Revision of the CaCO₃-MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa / Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Minin D.A., Chanyshv A.D., Litasov K.D. // American Mineralogist. – 2018. – Vol. 103, N 3. – P. 441–452.
 12. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. – М.: МГУ. – 2012. – 55 с.
 13. Miller F.A., Wilkins C.H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions Their Use in Qualitative Analysis // Analytical Chemistry. – 1952. – Vol. 24, N 8. – P. 1253–1294.
 14. Госсорг Ж. Инфракрасная термография. Основы, техника, применение. – М.: Мир. – 1988. – 416 с.
 15. Frost R. Musumeci A. A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral Heganite. // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy – 2007. – Vol. 67, N 1. – P. 48–57.

Надійшла 03.08.20

Reference

1. Ivakhnenko, S., Lysakovskii, V., Savitskii, O., & Burchenia, A. (2019). Determining High Quasi-Hydrostatic Pressure up to 7 GPa at a Temperature to 1400 °C Using Resistive Sensors . *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, Vol. 3, 5, 13–20.
2. Wang, Y.B., Durham, W.B., Getting, I.C., & Weidner, D.J. (2003). The deformation-DIA: A new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressures up to 15 GPa. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 74, 6, 3002–3011.
3. *Sinteticheskie svrhtverdie materialy [Synthetic superhard materials]*. (1986). Novikov N.V. (Ed.). (Vol. 1–3; Vol. 1). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
4. *Mala girnichna entsiklopediia [Small mining encyclopedia]*. (2013). Biletskii V.C. (Ed.). (Vol. 1–3; Vol. 3). Donetsk: Skhid. vydav. dim [in Ukrainian].
5. Nakamoto, K. (2008). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6-th ed. Canada: Wiley.
6. Belousov, M.V., Selivanov, E.N., Guliaeva, R.I., et al. (2016). Termodinamika i kinetika processa termicheskoi dissotsiatsii dolomita [Thermodynamics and kinetics of the thermal dissociation of dolomite]. *Metallurgiya cvetnih metallov. Izvestiya vuzov. Tsvetnaia metallurgiiia – Metallurgy of non-ferrous metals. Proceedings of universities. Non-ferrous metallurgy*, 2, 18–25 [in Russian].
7. Olszak-Humienik, M., Jablonski, M. 2015. Thermal behavior of natural dolomite. *J. Therm. Anal Calorim*, Vol. 119, 2239–2248.
8. Manturov, Z.A. (2011). Karborund-Chamotte-Silicate-Sodium Composition Knitting as the Basis for Reception Non-Burning of Temperature-Resistant Heat Insulating Materials. *Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo tehniceskogo universiteta. Tehniceskie nauki – Bulletin of the Dagestan State Technical University. Technical science*, 23, 117–126.
9. Budnikov, P.P. (1965). *Khimiia i tekhnologiia stroitel'nikh materialov i keramiki [Chemistry and technology of building materials and ceramics]*. Moskva: Stroyizdat [in Russian].
10. Rankin, G. A., & Merwin, H. E. (1916). The ternary system CaO–Al₂O₃–MgO. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 38, 3, 568 – 588.

11. Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., et al. (2018). Revision of the CaCO₃-MgCO₃ phase diagram at 3 and 6 GPa. *American Mineralogist*, Vol. 103, 3, 441–452.
12. Tarasevigh, B.N. (2012). *IK spektri osnovnih klassov organicheskikh soedineniy Spravochnie materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]*. Moskwa: MGU [in Russian].
13. Miller, F.A., & Wilkins, C.H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions Their Use in Qualitative Analysis. *Analytical Chemistry*, Vol. 24, 8, 1253–1294.
14. Gossorg, J. (1988). *Infrakrasnaya termographiya. Osnovi, tehnika, primenenie [Infrared thermography. Basics, technique, application]*. Moskwa: Mir [in Russian].
15. Frost, R. & Musumeci, A. (2007). A spectroscopic and thermoanalytical study of the mineral Hoganite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 67, 1, 48–57.

УДК 62-987:621.921.34

DOI: 10.33839/2708-731X-23-1-254-260

О.В. Бовсунівський, асп.; **С.Б. Полотняк**, **В.В. Лисаковський**, кандидати технічних наук;
О.О. Лещук, д-р техн. наук; **С.О. Івахненко**, член-кор. НАН України;
О. О. Заневський, канд. хім. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України,
м. Київ, вул. Автозаводська 2, 0407, м. Київ, e-mail: olesbov@gmail.com*

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РОЗПОДІЛУ ТИСКУ В РЕАКЦІЙНОМУ КОНТЕЙНЕРІ КОМІРКИ ШЕСТИПУАНСОННОГО АВТ

Виконано математичне моделювання процесу стиснення пірофілітового контейнера пуансонами шестипуансонного апарату високого тиску (АВТ). Для розрахунків використано метод скінчених елементів; розрахунки проведені для АВТ з діаметром плунжера 560 мм; виходячи із симетрії, використано 1/48 частину системи стиснення.

Встановлено, що в залежності від розмірів контейнера і умов навантаження виникає складний напружено-деформований стан і неоднорідне розподілення тиску по об'єму контейнера з максимальним значенням осьового градієнту до 0,05 ГПа/мм.

Виконано оптимізацію розмірів контейнера, яка забезпечує найбільш сприятливі умови розподілу тисків і мінімальні значення напруг на границі з металевими натискними пуансонами.

Зроблено висновок, що використані методи моделювання і розрахунків можна застосовувати для аналізу умов стиснення обладнанням значно більшого розміру – з діаметром плунжера 750–1000 мм.

Ключові слова: *високий тиск, напружений стан, комп'ютерне моделювання, градієнт тиску.*

Конструкції шестипуансонних апаратів високого тиску мають рекордно великі і перспективні для промислового застосування і виробництва об'єми реакційних комірок з можливістю використання високих квазігидростатичних тисків до 8 ГПа. За останні роки найбільшої популярності отримали шестипуансонні апарати високого тиску (АВТ) з діаметром плунжера 560–950 мм та дослідження з розробки для них конструкцій комірок стиснення. Найбільш значимими дослідженнями є розробка конфігурації пуансонів та конструкції контейнера з коміркою [1–4]. Найкраще себе проявляють натискні твердосплавні пуанسونи з боковою поверхнею у вигляді 4 пірамідальних площадок, послідовно розміщених зі змінням кутів натискання [4]. Таке вдосконалення дає змогу створення стабільних значень