

**MODELOWANIE WPŁYWU REZYSTYWNOŚCI  
ELEMENTU GRZEJNEGO NA ROZKŁAD TEMPERATURY  
W TOROIDALNYCH KOWADŁACH BRIDGMANA**

**MODELING THE EFFECT OF RESISTIVITY OF THE HEATING  
ELEMENT ON TEMPERATURE DISTRIBUTION  
IN THE BRIDGMAN-TYPE TOROIDAL ANVILS**

Grzegorz GRABOWSKI<sup>1</sup>

*Streszczenie:* Przeprowadzona symulacja miała na celu określenie wpływu rezystywności jednej z części składowych elementu grzejnego na rozkład temperatury w próbce w trakcie procesu spiekania w toroidalnym kowadłe Bridgmana. Obliczenia wykonano metodą elementów skończonych (MES) i wykorzystano w nich model geometryczny, odwzorowujący grafitowy element grzejny, w którym umieszczony był spiekany materiał, oraz otaczające go kształtki mineralno-polimerowe, pełniące równocześnie rolę medium przenoszącego ciśnienie i izolatora elektrycznego i cieplnego. Nagrzewanie w modelu było wywołane przepływem prądu elektrycznego, którego moc odpowiadała rzeczywistym wartościom stosowanym podczas procesów spiekania z wykorzystaniem urządzenia wysokociśnieniowo-wysokotemperaturowego - HPHT (High Pressure High Temperature). Kalibrację modelu, wykonano w oparciu o wyniki pomiaru, w którym rejestrowane były zmiany temperatury wywołane zmianami mocy prądu w czasie. Skalibrowany model, wykazywał dobrą zgodność z danymi doświadczalnymi. Wykonano szereg analiz, w których rezystywność jednego z elementów składowych grafitowego elementu grzejnego była stopniowo zwiększana. Porównanie uzyskanych wyników rozkładu temperatury wskazuje, że zastosowanie materiału o wyższej rezystywności prowadzi do obniżenia mocy potrzebnej do uzyskania żądanej temperatury, jednak może niekorzystnie wpływać na jej rozkład w próbce podczas procesu spiekania.

*Słowa kluczowe:* kowadło Bridgmana, kowadło toroidalne, rezystywność elementu grzejnego, grafitowy element grzejny, spiekanie HPHT, rozkład temperatury

*Abstract:* The simulation was aimed to determine the effect of resistivity, one of the parts of the heating element on the temperature distribution in the sample during the sintering process in the Bridgman-type toroidal apparatus.

Calculations were performed using finite element method (FEM). Geometric model which

---

<sup>1</sup> Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania, ul. Wrocławska 37A, 30-011 Kraków

mapped graphite heating element, the sintered material and mineral-polymer gaskets, which fulfill the role of a pressure medium, as well as electrical and thermal insulator was used. Heating in the model is realized by the flow of electric current which changes as a function of time, corresponding to the actual values occurred during the sintering process. Model was calibrated on the basis of the measurement results, in which the registered temperature changes caused by changes in the electric power in time. The calibrated model showed a good agreement with experimental data.

Then, a series of analyzes were performed in which the resistivity of one of the parts of the graphite heating element was progressively increased. Comparison of obtained temperature distribution results indicate, that the use a material of higher resistivity, leads to a reduction of the power required to obtain the expected temperature. However, it can negatively influence on temperature distribution in the sample during the sintering process.

*Keywords:* Bridgman anvil, toroidal anvil, heating element resistivity, graphite heating element, HPHT sintering, temperature distribution

## 1. WSTĘP

Toroidalne kowadła Bridgmana należą do grupy urządzeń służących do uzyskiwania wysokiego ciśnienia i temperatury (ang. HPHT) [1,2]. Ich cechą charakterystyczną jest quasi-hydrostatyczny rozkład ciśnienia wewnątrz kontenera próbki, który jest zapewniany przez medium stałe otaczające kontener – uszczelkę, wykonaną najczęściej z materiału mineralnego [3].

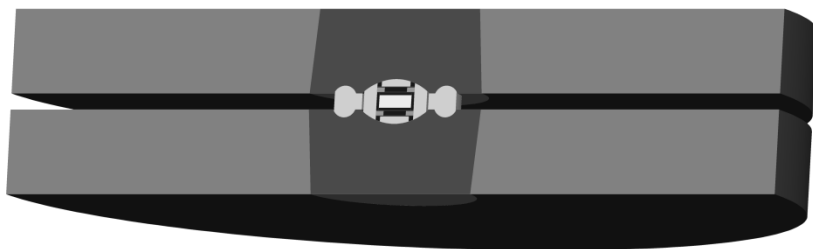
Z uwagi na relatywnie dużą objętość wsadu reakcyjnego i prostą budowę, toroidalne kowadła wykorzystuje się w przemyśle do produkcji materiałów supertwardych: węglików, azotków czy borków, ale również do otrzymywania syntetycznych diamentów i materiałów kompozytowych [4–6]. W zależności od rodzaju prowadzonego procesu, stosowane są różne rozwiązania konstrukcyjne dotyczące kształtu i własności elementów składowych kontenera próbki. Ich dobór, zarówno w zakresie geometrii jak użytych materiałów, wymaga jednak przeprowadzania szeregu żmudnych i kosztownych pomiarów, dzięki którym możliwa jest weryfikacja przydatności do określonego zastosowania. Dlatego metodą preferowaną podczas projektowania i modyfikacji urządzeń HPHT jest modelowanie matematyczne wykorzystujące Metodę Elementów Skończonych (MES) [7–11].

Jednym z aspektów mogących w decydujący sposób wpływać na właściwości tworzyw uzyskiwanych w procesie wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowym jest rozkład temperatury występujący w próbce podczas spiekania. Na skutek przepływu prądu elektrycznego zostaje uwolnione ciepło Joule'a, którego ilość i przepływ w trakcie procesu, zależy od właściwości termoelektrycznych części składowych kontenera próbki będącego jednocześnie elementem grzejnym. Z uwagi na budowę toroidalnych kowadeł Bridgmana, empiryczne ustalenie panującego tam gradientu temperatury jest praktycznie niemożliwe. Dlatego w pracy, przy pomocy modelowania MES, podjęto próbę określenia wpływu zmian rezystywności części składowych elementu grzejnego na rozkład temperatury w próbce.

## 2. TOROIDALNE KOWADŁA BRIDGMANA - MODEL GEOMETRYCZNY

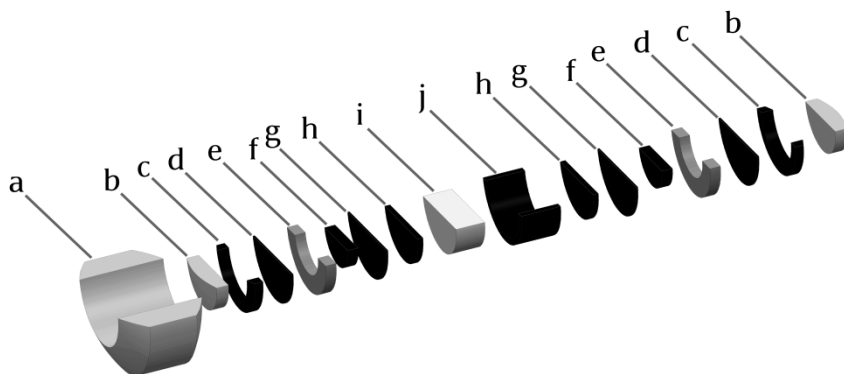
Toroidalne kowadła Bridgmana składają się z tarcz roboczych kowadeł z centralnie umieszczonymi wkładkami węglowymi (Rys. 1). Pomiędzy tarczami znajduje się kontener

próbki, otoczony mineralno-polimerowymi uszczelkami, pełniącymi równocześnie funkcję izolatora cieplnego oraz zapewniającymi równomierny rozkład ciśnienia w próbce.



Rys. 1. Przekrój modelowanych toroidalnych kowadeł Bridgmana

Kontener próbki składa się z grafitowej tulejki, wewnątrz której umieszczony jest spiekany materiał, oraz szeregu elementów – grafitowych i mineralno-polimerowych – których rozmieszczenie i wymiary oraz właściwości termoelektryczne decydują o efektywności ogrzewania (Rys. 2).



Rys. 2. Przekrój wewnętrznego pierścienia uszczelniającego i kontenera próbki;  
 a) wewnętrzna uszczelka mineralno-polimerowa; b) zatyczka mineralno-polimerowa;  
 c) pierścień grafitowy; d) folia grafitowa; e) pierścień izolujący; f) pokrywa grafitowa;  
 g) folia grafitowa; h) denko grafitowe; i) próbka; j) tulejka grafitowa

Model geometryczny toroidalnych kowadeł Bridgmana został wykonany przy pomocy oprogramowania CAD – PTC Creo Parametric, na podstawie dokumentacji technicznej oraz pomiarów wykonanych dla grafitowego elementu grzejnego oraz otaczających go uszczelek mineralno – polimerowych (Rys. 3a). Z uwagi na znaczną deformację kontenera w trakcie procesu spiekania, przeprowadzone zostały również pomiary odkształconego kontenera po procesie spiekania, na podstawie których został stworzony model geometryczny (Rys. 3b).



Rys. 3. Kontener próbki wraz z otaczającymi go uszczelnkami mineralno polimerowymi stosowany w toroidalnych kowadłach Bridgmana;  
 a) przekrój pierścieni uszczelniających i kontenera próbki przed procesem spiekania;  
 b) przekrój pierścieni uszczelniających i kontenera próbki po procesie spiekania;

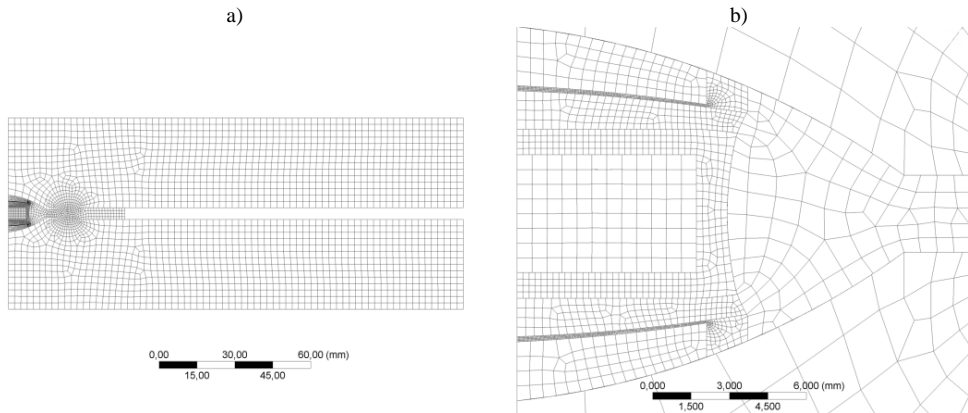
### 3. MODEL OBLICZENIOWY

Rozkład temperatury, panujący w toroidalnych kowadłach Bridgmana jest efektem wywołanym przepływem prądu elektrycznego, który na skutek rezystancji układu generuje ciepło ( $Q = R(T)I^2t$ ). Powoduje to lokalny wzrost temperatury, i tym samym zmienia wartość rezystywności materiału (zależnej od temperatury), prowadząc do zmiany rezystancji i ilości wytwarzanego ciepła. Dlatego w modelu zastosowano analizę wykorzystującą sprzężenie elektryczno-ciepłne. Dodatkowo, z uwagi na krótki czas procesów spiekania, realizowanych w modelowanym urządzeniu HPHT (przeciętnie kilka minut), i dużą pojemność cieplną całego układu (stalowe robocze kowadła i stemple prasy hydraulicznej), niezbędne było modelowanie przepływu ciepła dla stanu nieustalonego.

Złożoność zagadnienia, związana z ilością części składowych, sprzężeniem elektryczno-ciepłym i stanem nieustalonym, wymagała przyjęcia uproszczeń w modelu. W związku z tym zastosowano, symetrię osiową oraz założono, iż kontakty pomiędzy częściami składowymi są doskonałe - czyli nie wpływają na przepływ prądu i ciepła.

Wygenerowana w programie ANSYS 15 siatka składała się z 4800 elementów (Rys. 4a) i została selektywnie zagęszczona w obszarze kontenera próbki (Rys. 4b). Do dyskretyzacji zastosowano elementy typu PLANE223, pozwalające na przeprowadzenie założonej – sprzężonej analizy elektryczno-ciepłej dla stanu nieustalonego w symetrii osiowej. Kontakty pomiędzy częściami składowymi zostały opisane elementami typu CONTA172 i TARGET169.

Nagrzewanie próbki, w modelowanej aparaturze HPHT, odbywa się za pośrednictwem jednostki sterującej, która utrzymuje zadaną moc - zgodnie z założonym programem dla prowadzonego procesu spiekania, a chwilowe wartości napięcia i natężenia prądu są rejestrowane. W modelu w roli obciążeń elektrycznych wstępnie wykorzystano zarejestrowane wartości natężenia prądu w funkcji czasu. Jednakże dla analiz prowadzonych przy zmodyfikowanych wartościach rezystywności pokrywy grafitowej (Rys. 2f), natężenie prądu dobierano tak, aby temperatura wewnątrz próbki była zbliżona do wartości rejestrowanej w pomiarze kalibracyjnym.



Rys. 4. Model dyskretny toroidalnych kowadeł Bridgmana; a) siatki elementów skończonych; b) zagęszczenie siatki w obszarze kontenera próbki;

#### 4. MATERIAŁ

Stale materiałowe wykorzystywane w obliczeniach zostały zebrane w tabeli 1. Wartości rezystywności dla grafitu w zależności od temperatury przyjęto na podstawie danych literaturowych [12] i wykorzystano do kalibracji modelu (opis kalibracji w dalszej części artykułu). Dla węgliku wolframu, z uwagi na niewielkie zmiany temperatury w obrębie wkładek, przyjęto stałą wartość wynoszącą  $2,2 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot m$  [13]. Ponieważ pozostałe materiały charakteryzują się wartościami rezystywności o wiele rzędów większymi (niezależnie od temperatury), dlatego w modelu zostały przyjęte dla nich również wartości stałe.

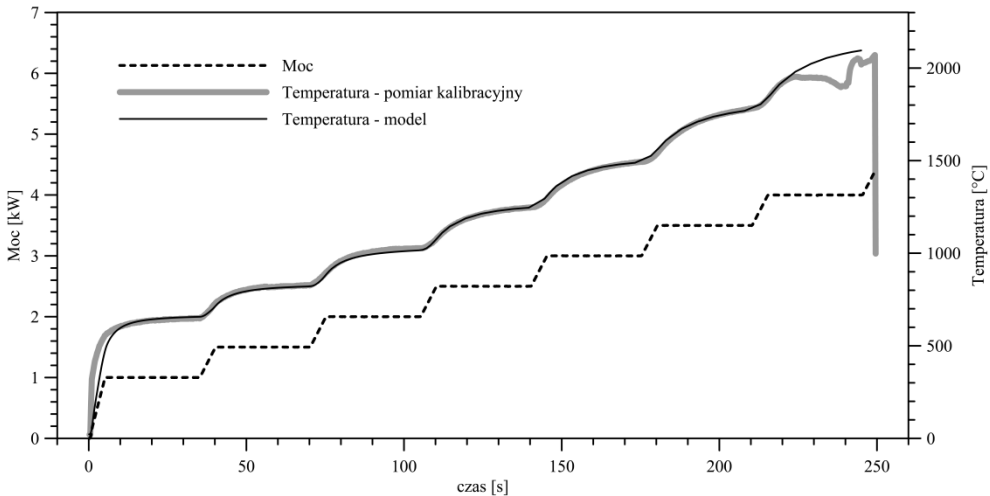
Tabela 1. Stale materiałowe wykorzystywane w obliczeniach

	Rezystywność [ $\Omega \cdot m$ ]	Przewodność cieplna [W/(m·K)]	Ciepło właściwe [J/(kg·K)]	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]
Grafit [12]	-	24	710	1700
Materiał mineralno-polimerowy	$10^{13}$	2	920	2840
Węglik wolframu [13]	$2,2 \cdot 10^{-7}$	63	398	15800
Stal [14]	$1,7 \cdot 10^{-7}$	60	430	7850
Azotek boru [13]	$10^{15}$	30	885	2250

Najistotniejszym elementem w prezentowanej pracy, była pokrywa grafitowa (Rys. 2f), dla której w kolejnych krokach modyfikowano wartość rezystywności. Pierwotnie właściwości materiałowe przyjęte dla tej części kontenera próbki, były takie jak dla pozostałych elementów wykonanych z grafitu. W dalszych krokach, zmieniano wartości rezystywności tej części w zakresie od  $10^{-1}$ – $10^{-5} \Omega \cdot m$  - przy niezmiennych pozostałych właściwościach.

## 5. KALIBRACJA MODELU

Z uwagi na przyjęte założenia, dotyczące właściwości kontaktów pomiędzy częściami składowymi, niezbędna była kalibracja modelu. Przeprowadzono ją na podstawie pomiaru kalibracyjnego, podczas którego zastosowano wielostopniowy wzrost mocy (Rys. 5).



Rys. 5. Zależność mocy od czasu w pomiarze kalibracyjnym oraz zależność temperatury - dla pomiaru kalibracyjnego i dla modelu – od czasu

Temperatura, w trakcie pomiaru kalibracyjnego, była rejestrowana dzięki termoparze umieszczonej w centrum próbki i została wykorzystana do kalibracji modelu. Aby możliwe było porównywanie temperatury, w modelu został umieszczony punkt kontrolny, którego współrzędne odpowiadały położeniu końcówki termopary. Następnie wykorzystując wartości temperatury uzyskane w kolejnych analizach modyfikowano wartości rezystywności grafitu w funkcji temperatury tak, aby uzyskać zadowalającą zgodność między pomiarem a modelem.

Rysunek 5 przedstawia zależności temperatury od czasu dla pomiaru kalibracyjnego i dla skalibrowanego modelu. Na rysunku tym, można dodatkowo zauważyć, iż podczas pomiaru kalibracyjnego, powyżej temperatury 1900°C, uszkodzeniu uległa termopara, co zostało zarejestrowane, jako seria nagłych spadków i wzrostów temperatury.

Skalibrowane wartości rezystywności dla grafitu, wykorzystane w dalszej pracy, zostały dopasowane poniższym równaniem:

$$\rho_{\text{kal}}(T) = 1,508 \cdot 10^{-9} \cdot T / K - 2,355 \cdot 10^{-3} \cdot (T / K)^{-1} + 7,055 \cdot (T / K)^{-2} [\Omega \cdot m] \quad (1)$$

## 6. WYNIKI

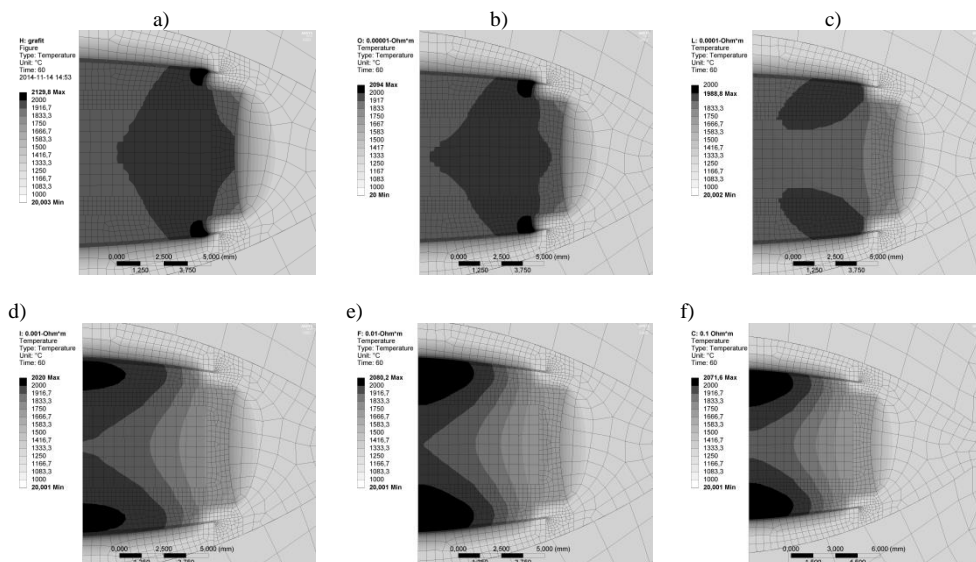
Bazową symulację rozkładu temperatury w kontenerze próbki wykonano stosując rzeczywiste właściwości pokrywy grafitowej (Tabela 1), a wartość rezystywności określona była przez funkcję kalibracyjną (równanie 1). Ponadto zastosowano ogrzewanie modelu

prądem o mocy 3.5 kW w czasie 60 sekund. Temperatura w centrum próbki osiągnęła wtedy dla modelu wartość 1911°C. Kolejne analizy wykonano zmieniając jedynie rezystywność pokrywy i odpowiednio dobierając moc prądu (Tabela 2) tak, aby uzyskać w punkcie kontrolnym zbliżoną temperaturę.

Tabela 2. Wartości mocy i natężenia prądu oraz uzyskanej temperatury w centrum próbki po 60 s dla różnych wartości rezystywności pokrywy

Rezystywność pokrywy [ $\Omega \cdot m$ ]	Moc [kW]	Natężenie prądu [A]	Temperatura w centrum próbki po 60s [ $^{\circ}C$ ]
rezystywność grafitu	3,5	1000	1911
$10^{-5}$	3,4	993	1917
$10^{-4}$	2,8	645	1914
$10^{-3}$	2,3	308	1917
$10^{-2}$	2,1	106	1912
$10^{-1}$	2,1	34	1905

Uzyskane wyniki rozkładu temperatury w kontenerze próbki dla kolejnych analiz, wykonanych przy różnych wartościach rezystywności pokrywy, przedstawia rysunek 6.

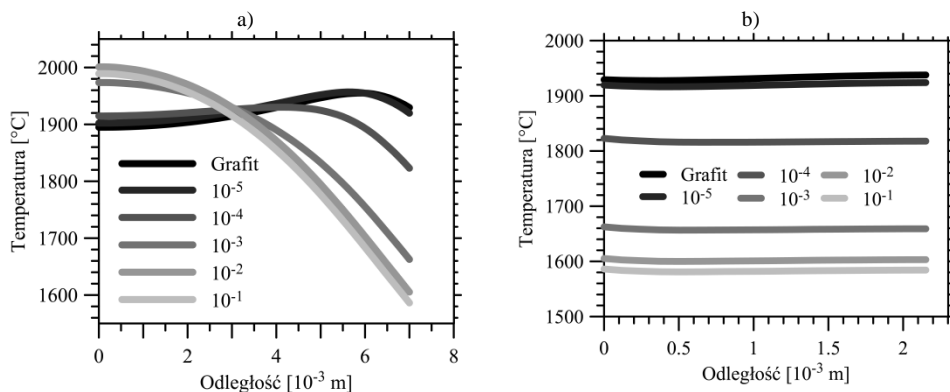


Rys. 6. Rozkład temperatury w kontenerze próbki po 60 sekundach dla różnych wartości rezystywności pokrywy grafitowej:

a) rezystywność grafitu; b)  $10^{-5} \Omega \cdot m$ ; c)  $10^{-4} \Omega \cdot m$ ; d)  $10^{-3} \Omega \cdot m$ ; e)  $10^{-2} \Omega \cdot m$ ; f)  $10^{-1} \Omega \cdot m$ ;

Dla procesu spiekania najistotniejszy jest jednak rozkład temperatury w próbce. W stanie nieustalonym zależy on nie tylko od warunków ogrzewania, ale również od właściwości spiekane go materiału. Dlatego, aby zminimalizować wpływ właściwości cieplnych samej próbki na analizowane zmiany rezystywności, odczytane zostały wartości temperatury

w funkcji odległości dla powierzchni bocznych grafitowego denka (Rys. 2h) oraz grafitowej tulejki (Rys. 2j), stykających się bezpośrednio z próbką i zapewniających transport ciepła do jej wnętrza podczas ogrzewania. Wyniki przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Wartości temperatury uzyskane po 60 sekundach ogrzewania w funkcji odległości od osi próbki; a) wzdłuż powierzchni grafitowego denka; b) wzdłuż powierzchni grafitowej tulejki

## 7. DYSKUSJA I WNIOSKI

Uzyskane w wyniku przeprowadzonych symulacji wyniki wskazują, iż zwiększenie rezystywności pokrywy, będącej częścią składową elementu grzejnego, wyraźnie wpływa na rozkład temperatury w próbce. Jest to spowodowane zmianą położenia i rozmiaru obszaru, w którym dochodzi do kumulacji ciepła powstającego na skutek przepływu prądu elektrycznego (Rys. 6).

Porównując moc prądu elektrycznego potrzebną do osiągnięcia po 60 sekundach zbliżonej temperatury w centrum próbki (Tabela 2) można zauważyć, że wzrost rezystywności pokrywy, prowadzący do zwiększenia rezystancji całego elementu grzejnego, poprawia efektywności ogrzewania. Efekt taki może mieć istotne znaczenie w wielogodzinnych procesach otrzymywania syntetycznych diamentów, wpływając na zmniejszenie zużycia energii elektrycznej i całkowitych kosztów produkcji.

Analizując jednak wykresy przedstawione na rysunku 7, opisujące rozkład temperatury na powierzchniach części bezpośrednio graniczących z próbką, należy zauważyć, że wzrost rezystywności pokrywy powoduje zwiększenie gradientu temperatury. Efekt ten widoczny jest szczególnie dla grafitowego denka (Rys. 7a) stykającego się z górną powierzchnią próbki. Przy najwyższej modelowanej rezystywności pokrywy wynoszącej 10<sup>-1</sup> Ω·m, gradient uzyskany po 60 s przekracza wartość 400°C. Towarzyszy temu znaczące obniżenie temperatury wzdłuż grafitowej tulejki stykającej się z boczną powierzchnią próbki (Rys. 7b). Takie zmiany w rozkładzie temperatury nie pozwalają więc na praktyczne wykorzystanie analizowanej modyfikacji rezystywności w procesach spiekania. Warto jednak zauważyć, że gradient ten rejestrowany jest dla bardzo krótkiego czasu ogrzewania - typowego dla spiekania. Wydłużenie czasu syntezy, a tym samym doprowadzenie układu do ustalonych warunków wymiany ciepła, będzie prawdopodobnie prowadzić do zmniejszenia różnicy temperatury w obrębie przestrzeni próbki. Potwierdzenie tego przypuszczenia wymagałoby jednak przeprowadzenia analizy



opierającej się innych założeniach.

Podsumowując przeprowadzone symulacje, należy stwierdzić iż zwiększenie rezystywności pokrywy, będącej częścią składową elementu grzejjego prowadzi do

- poprawy efektywności ogrzewania próbki, co może korzystnie wpłynąć na ograniczenie kosztów produkcji;
- niekorzystnych zmian rozkładu temperatury w próbce w trakcie procesu spiekania zachodzącego w warunkach nieustalonego przepływu ciepła.

Ponadto, przeprowadzone symulacje potwierdzają przydatność modelowania matematycznego w projektowaniu kontenera próbki w toroidalnych kowadłach Bridgmana.

#### PODZIĘKOWANIA

Praca została wykonana w ramach projektu: FP7-REGPOT-2012-2-13-1 SINTERCER „Development of a sintering centre and know-how exchange for non equilibrium sintering methods of advanced ceramic composite materials”.

#### LITERATURA

- [1] EREMETS M.I. *High Pressure Experimental Methods*. Oxford University Press; 1996.
- [2] SUNG C.-M. *A century of progress in the development of very high pressure apparatus for scientific research and diamond synthesis*. High Temp Press 1997,29,253–93. doi:10.1068/htrt111.
- [3] KING J.H. *Choice of materials for use in compressible-gasket high-pressure apparatus*. J Sci Instrum 1965,42,374–80.
- [4] PRIKHNA T.A. *High-pressure apparatuses in production of synthetic diamonds (Review)*. J Superhard Mater 2008,30,1–15. doi:10.3103/S1063457608010012.
- [5] KLIMCZYK P. *Silicon Carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*. In: Mukherjee M, editor. *cdn.intechweb.org, InTech*; 2011, 309–34. doi:10.5772/852.
- [6] DUTKIEWICZ J., MAZIARZ W., JAWORSKA L., ZAPALA K. *Ultra High Pressure Consolidation of Ball Milled Nanocrystalline TiTaNb Alloys*. Mater Trans 2007,48,909–14. doi:10.2320/matertrans.48.909.
- [7] FUKUNAGA O., YAMAOKA S., AKAISHI M., KANDA H., OSAWA T., SHIMOMURA O., et al. *Large-Volume Flat Belt Apparatus*. In: Manghnani MH, Syono Y, editors. *High-Pressure Res. Miner. Phys. A Vol. Honor Syun-iti Akimoto*, vol. 39, Washington, D. C.: American Geophysical Union; 1987, 17–28. doi:10.1029/GM039.
- [8] DEBORD R., LEGUILLON D., SYFOSSE G., FISCHER M. *A finite element study of a high-pressure/high-temperature cell for simultaneous X-ray and ultrasonic measurement*. High Press Res 2003,23,451–63. doi:10.1080/08957950310001609421.
- [9] FANG L., HE D., CHEN C., DING L., LUO X., *Effect of precompression on pressure-transmitting efficiency of pyrophyllite gaskets*. High Press Res 2007,27,367–374. doi:10.1080/08957950701553796.
- [10] KONDRAT'YEV A.I., VOHRA Y.K. *Finite-element modeling of stresses and strains in a diamond anvil cell device: case of a diamond-coated rhenium gasket*. High Press Res 2007,27,321–331. doi:10.1080/08957950701557573.
- [11] FIGUEIREDO R.B., PEREIRA P.H.R., AGUILAR M.T.P., CETLIN P.R., LANGDON T.G. *Using finite element modeling to examine the temperature distribution in quasi-constrained high-pressure torsion*. Acta Mater 2012,60:3190–3198. doi:10.1016/j.actamat.2012.02.027.
- [12] PIERSON H.O. *Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes*. Oxford: Elsevier; 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-8155-1339-1.50001-3.
- [13] PIERSON H.O. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Westwood, NJ: William Andrew Publishing; 1996.
- [14] *Fatigue Data at zero mean stress comes from 1998 ASME BPV Code, Section 8, Div 2, Table 5-110.1*