

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

## DIAMENT SYNTETYCZNY część II METODY BADANIA WŁASNOŚCI I ZASTOSOWANIA

1986

Zeszyt 21





**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Ewa ABGAROWICZ  
Andrzej JAWORSKI  
Grzegorz JURKOWSKI  
Michał SUBSTYK  
Anna TARNOWSKA-PERSON**

**DIAMENT SYNTETYCZNY**  
**część II**  
**METODY BADANIA WŁASNOŚCI  
I ZASTOSOWANIA**

**Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA**

<http://rcin.org.pl>

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRĄCKI  
Sekretarz redakcji: dr inż. Łukasz KACZYŃSKI

Adres redakcji:

**Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych**  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

PL ISSN 0209-0066

**Od redakcji:**

*DIAMENT SYNTETYCZNY* zajmuje dwa zeszyty PRAC ITME.

nr 20-1986 część I – „Wybrane zagadnienia syntezy diamentu” składa się z następujących rozdziałów:

1. Wprowadzenie w zagadnienia produkcji diamentów syntetycznych – A. Jaworski, A. Szymański.
2. Analiza możliwości sterowania procesem syntezy diamentu – A. Tarnowska-Person.
3. Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy statycznej – A. Jaworski.
4. Zagospodarowanie ścieków kobaltowych powstających przy produkcji diamentów syntetycznych – E. Abgarowicz, P. Pietraszek, J. Podedworna.
5. Metoda wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w obudowie z węglika wolframu – A. Jaworski.

Autorzy: mgr Ewa Abgarowicz, dr Andrzej Jaworski, prof. dr hab. Andrzej Szymański, mgr Michał Substyk i mgr inż. Anna Tarnowska-Person są pracownikami Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie; mgr inż. Grzegorz Jurkowski – Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie a dr inż. Paweł Pietraszek i mgr inż. Jolanta Podedworna – Politechniki Warszawskiej. Inicjatorami powstania tego opracowania byli: dr Andrzej Jaworski i prof. dr hab. Andrzej Szymański.



Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarn diamentu syntetycznego - Michał Substyk .....	9
Własności magnetyczne diamentów syntetycznych oraz możliwości ich wykorzysta- nia w procesie segregacji ziarna - Ewa Abgarowicz, Andrzej Jaworski .....	18
Wytrzymałość statyczna diamentu syntetycznego - Andrzej Jaworski, Grzegorz Jurkowski .....	30
Metoda określania kruchości dynamicznej mikroziarna ściernego - - Anna Tarnowska-Person .....	39
Diament syntetyczny w elektronice - Anna Tarnowska-Person .....	46



Michał SUBSTYK: "Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarn diamentu syntetycznego"

W artykule przedstawiono opracowaną w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych optyczną metodę ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarna diamentowego. Badane cechy diamentów to czystość, kształty ziarn, postacie krystalograficzne, które tworzy syntetyczny diament, figury trawienia na ścianach kryształów. Badania przeprowadza się za pomocą lupy binokularnej lub mikroskopu stereoskopowego. W pracy porównano wyniki oznaczeń czystości i cech morfologicznych z wynikami oznaczeń innych własności fizycznych, jak gęstość, ciężar nasypowy, kruchość dynamiczna. Również zwrócono uwagę na wpływ parametrów syntezy, jak ciśnienie i temperatura oraz rodzaj użytego w syntezie katalizatora na badane cechy diamentów.

Ewa ABGAROWICZ, Andrzej JAWORSKI: "Własności magnetyczne diamentów syntetycznych oraz możliwości ich wykorzystania w procesie segregacji ziarna"

W oparciu o wyniki dwuletnich badań własności fizycznych, użytkowych i składu chemicznego krajowego diamentu syntetycznego udowodniono konieczność zmiany technologii segregacji tego produktu stosowanej w CENTRUM. Podano przykłady aplikacji nowego gatunku ziarna w przemyśle narzędziowym. Omówiono charakterystykę zastosowanego przyrządu oraz podatność magnetyczną i cechy optyczne uzyskanych odmian diamentu syntetycznego.

Andrzej JAWORSKI, Grzegorz JURKOWSKI: "Wytrzymałość statyczna diamentu syntetycznego"

Omówiono wyniki eksperymentalnych badań oceny wytrzymałości syntetycznego ścierniwa diamentowego wyprodukowanego w CNPME przy użyciu katalizatora kobaltowego i kowarowego. Rezultaty prac przedyskutowano w świetle danych literaturowych oraz porównano z własnościami magnetycznymi, gęstością, ciężarem nasypowym, czystością optyczną i zawartością sumy metali ciężkich (Fe, Co, Ni, Mn, V, Ti, Cu) oraz Al, Ca, Mg w tych samych próbkach diamentu. Wykazano, że gatunek diamentu MDS wytworzony na kowarze ma lepsze własności wytrzymałościowe niż analogiczny diament syntetyzowany na kobaltcie. Gatunek MDS-K wszystkich badanych granulacji ziarna kobaltowego charakteryzuje zawsze niższa wytrzymałość statyczna niż wartość tego parametru dla gatunku MDS. Autorzy zalecają zastosowanie omówionej metody badań jako jednego z kryteriów oceny ścierniwa diamentowego przydatnego także, w komplecie z innymi metodami badań własności diamentu np. magnetycznymi, do wyróżnienia nowych gatunków tego syntetyku, przeznaczonego do wytwarzania narzędzi pracujących w szczególnie ciężkich warunkach eksploatacyjnych.



Anna TARNOWSKA-PERSON: "Metoda określania kruchości dynamicznej mikroziarna ściernego"

W pracy zaproponowano metodę pomiaru kruchości dynamicznej mikroziarna ściernego wykorzystującą analizator wymiarów cząstek do określenia stopnia rozdrobnienia próbki, poddanej wcześniejszemu kruszeniu w wibrującym pojemniku testera kruchości dynamicznej. Przedstawiono przykładowe wyniki pomiarów dla mikroziarna diamentowego oraz SiC.

Anna TARNOWSKA-PERSON: "Diament syntetyczny w elektronice"

Przedstawiono niektóre własności fizyczne diamentu oraz omówiono wpływ pewnych domieszek i defektów na te własności. Podano przykłady zastosowań diamentów naturalnych i syntetycznych w elektronice i próby wykorzystania tego syntetyku w CNPME.

Michał SUBSTYK: "Optical methods of quantitative estimation of purity and morphological features of synthetic diamond's grains"

The paper hereby describes the optical method of quantitative estimation of purity and morphological features of diamond grain, the method being developed by ITME. The properties of diamonds under consideration were as follows: purity, grains' shape, crystallographic aspects forming the synthetic diamond, etch-pits generated on the crystal face. The analyses were made with either the binary ocular magnifying glass or stereoscopic microscope. The results of purity and morphological features assays were compared with the results of other physical properties' assays, such as specific gravity, bulk density, dynamic strength. The influence of the synthesis' parameters such as pressure, temperature and the kind of catalyst used for the synthesis, on the diamonds' features under investigation, was indicated.

Ewa ABGAROWICZ, Andrzej JAWORSKI: "Magnetic properties of synthetic diamonds and possibility of utilizing them in grain segregation process"

In support of results of 2 years investigations in domain of physical and utility properties and chemism of home - made synthetic diamonds was proved necessity of change in segregation technology of this product used now in CNPME. An examples of applications of new sort of grain in tool industry was shown.



Character of apparatus which was used, magnetic susceptibility and optical properties of synthetic diamond varieties which was obtain have been discussed.

Andrzej JAWORSKI, Grzegorz JURKOWSKI: "Static strength of synthetic diamond"

An experience estimate of static strength of synthetic diamond abrasive grit produceed in CNPME using Co and kovar as a catalyst has been discused and compare with magnetic properties, density, powder density, optical purity and quantity of heavy metals (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, V, Ti, Cu) and Al, Ca, Mg in the same sample. Results have been compared with literature. Has been shown that by kovar synthetized diamond MDS sort has better strength properties then other one, synthetized by Co. In all investigated largeness by Co synthetized grit MDS-K sort occured lower static strength then MDS sort. Discussed method is recommended by authors as a one of abrasive grit estimate criterion useful, in complete with another methods of diamond properties investigations (i.e. magnetic), to distinguish new sorts of synthetic diamond for tools which works in extremly hard conditions.

Anna TARNOWSKA-PERSON: "A procedure of defining a dynamic crush of abrasive micrograin"

A method of measurement of a dynamic crush of abrasive micrograin has been proposed using a particle dimensions' analyser for defining the desintegration level of a sample previously crushed in vibrating container of dynamic crush tester. Examples of measurement's results for diamond and SiC have been presented.

Anna TARNOWSKA-PERSON: "Synthetic diamond in electronics"

Some physical properties of diamond have been presented, and the influence of some dopants and of defects on this properties has been discussed. Examples of application of natural and synthetic diamonds in electronics as well as the approach to the utilization of this synthetic material in CNPME, have been presented.



М. СУБСТЯК: "Оптические методы количественной оценки чистоты и морфологических свойств алмазных зерен"

Исследовались такие свойства как: чистота, вид зерен, кристаллографические формы, фигуры травления на стенках кристаллов. Исследования проводились с использованием бинокулярной лупы или стереоскопического микроскопа. В работе сравнивались результаты определений чистоты и морфологических свойств с результатами определения других физических свойств, напр. плотности, насыпного веса, динамической хрупкости. Было обращено внимание на влияние параметров синтеза, таких как давление, температура и тип катализатора на исследуемые свойства.

Э. АБГАРОВИЧ, А. ЯВОРСКИ: "Магнитные свойства синтетических алмазов и возможности их использования в процессе сегрегации зерна"

В результате двухлетних исследований физических и потребительских свойств, а также химизма синтетических алмазов отечественного производства доказана необходимость изменения технологии сегрегации этого продукта, применяемой в НПЦЭМ. Представлены примеры применения нового сорта зерна в приборостроении. Обсуждены характеристики используемого прибора, магнитная проницаемость и оптические свойства полученных разновидностей синтетических алмазов.

А. ЯВОРСКИ, Г. ЮРКОВСКИ: "Статическая прочность синтетического алмаза"

Приведены результаты экспериментальных исследований оценки прочности синтетических алмазов, изготовленных в НПЦЭМ с использованием кобальта и кобальта (сплав Fe-Ni-Co) как катализаторов синтеза.

Результаты работы сравнены с данными из литературы, а также с магнитными свойствами, удельным весом, насыпным весом, оптической чистотой и содержанием тяжелых металлов (Fe, Ni, Co, Mn, V, Ti, Cu) и Al, Ca, Mg в этих самых образцах алмаза.

Показано, что синтетический алмаз сорта MDC, полученный с использованием кобальта имеет лучшую прочность, чем аналогичный алмаз, синтезированный с использованием кобальта. Алмаз сорта MDC-K во всех исследованных гранулометрических фракциях характеризуется меньшей статической прочностью, чем алмаз сорта MDC.

Авторы рекомендуют применение описанного метода исследований, как одного из критериев оценки синтетического абразива пригодного также в комплексе с другими методами исследований свойств алмаза (напр. магнитного), для выделения новых сортов абразива, предназначенных для производства инструментов, работающих в особо тяжелых эксплуатационных условиях.



А. ТАРНОВСКА-ПЭРСОН: "Метод определения динамической хрупкости абразивных микропорошков"

В работе предложен метод измерения динамической хрупкости абразивных микропорошков с использованием анализатора размеров частиц для определения степени раздробленности образца, подвергнутого перед этим раздроблению в вибрирующем контейнере испытательного прибора. Представлены примерные результаты измерений микропорошков алмаза и SiC.

А. ТАРНОВСКА-ПЭРСОН: "Синтетический алмаз в электронике"

Представлено некоторые физические свойства алмаза и обсуждено влияние определённых примесей и дефектов на эти свойства. Приведено примеры применений природных и синтетических алмазов в электронике и опыты использования этого синтетика в ЦНПМЭ.



## Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarn diamentu syntetycznego

### WSTĘP

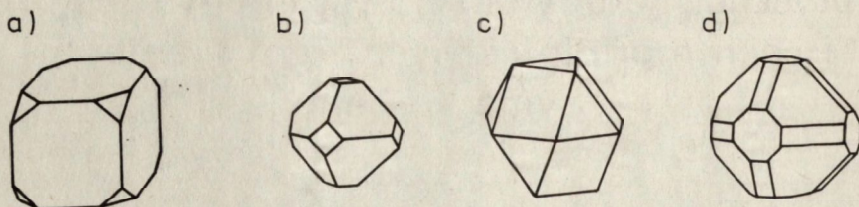
Badania właściwości fizycznych i chemicznych syntetycznego ziarna diamentowego są prowadzone w celu określenia różnych czynników sterujących i wpływających na proces syntezy, na jakość otrzymanych diamentów oraz na procesy związane z wydzieleniem diamentów z wypraski i ich segregacją.

Badania optyczne syntetycznych diamentów pozwalają na określenie czystości oraz cech morfologicznych ziarn. Pod pojęciem czystości ziarn rozumie się stopień ich zanieczyszczenia ciemnymi wrostkami i inkluzjami. Pojęcie cech morfologicznych obejmuje kształty ziarn, postacie krystalograficzne, które tworzą kryształy syntetycznych diamentów oraz występowanie figur trawienia na ścianach kryształów.

Wyniki badań prowadzonych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych nad syntetycznym ziarnem diamentowym, jak i dane literaturowe [1], [2], wykazują ścisłe powiązanie postaci krystalograficznych, które tworzy syntetyczny diament z parametrami syntezy - ciśnieniem i temperaturą. I tak stosując niskie ciśnienia i temperatury podczas procesu syntezy diamentu otrzymuje się kryształy, w których przeważają ściany sześcienu. Przy wysokich ciśnieniach i temperaturach stosowanych w procesie syntezy, przeważają ściany ośmiościanu. Termin przewaga ścian sześcienu/ośmiościanu, odnosi się do postaci krystalograficznej, którą najczęściej tworzą syntetyczne diamenty - kombinacji sześcienu z ośmiościanem. Pod pojęciem przewaga rozumie się nie tylko ilościową przewagę ścian jednej postaci prostej nad drugą, jak dotychczas było to opisywane w literaturze [3], ale również rozmiary ścian. Bowiem może się tak zdarzyć, że dwie formy będą zawierały identyczną ilość ścian, a jedna będzie prawie sześcienu (rys. 1a), a druga prawie ośmiościanem (rys. 1b). Tak więc bada-



nie postaci krystalograficznych, które tworzy syntetyczny diament, umożliwia określenie temperatury i ciśnienia, jakie panowały wewnątrz wypraski podczas procesu syntezy (rys. 2) wg [4].

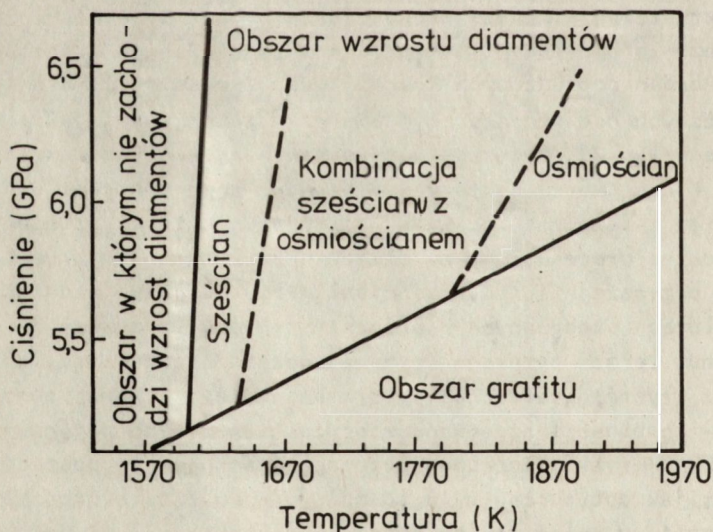


Rys. 1a. Kombinacja sześcianu z ośmiościanem, postać o zdecydowanej przewadze ścian sześcianu  $\{100\} > \{111\}$

Rys. 1b. Kombinacja sześcianu z ośmiościanem, postać o zdecydowanej przewadze ścian ośmiościanu  $\{100\} < \{111\}$

Rys. 1c. Kombinacja sześcianu z ośmiościanem, postać gdzie występuje równowaga między ścianami sześcianu i ośmiościanu  $\{100\} = \{111\}$ . W tym rzucie najczęściej obserwuje się kryształy pod mikroskopem

Rys. 1d. Kombinacja sześcianu, ośmiościanu, dwunastościanu rombowego  $\{100\} + \{111\} + \{110\}$ . Postać idealna



Rys. 2. Diagram fazowy węgla z naniesionymi polami, w których diamenty wykształcają różne postaci krystalograficzne wg [5]



W wyniku badań przeprowadzonych w ITME stwierdzono zależność między kruchością dynamiczną ziarna a ich czystością. Ziarna zanieczyszczone są mniej odporne mechanicznie i termicznie od ziarn czystych 4. Duży wpływ na czystość ziarn ma również użyty w syntezie diamentu katalizator. Na przykład diamenty otrzymane przy użyciu katalizatora kowarowego są dużo czystsze od diamentów otrzymanych przy użyciu katalizatora kobaltowego.

Badanie kształtów ziarn diamentu syntetycznego jest prowadzone w celu określenia dokładności segregacji gatunkowej.

Ostatnią badaną metodami optycznymi cechą syntetycznych diamentów są figury trawienia na ścianach kryształów. W wyniku dotychczasowych obserwacji i badań stwierdzono, że figury trawienia na ścianach kryształów nie występują w diamentach wyseparowanych mechanicznie bezpośrednio z wypraski, natomiast pojawiają się one w diamentach wyseparowanych z wypraski na drodze obróbki chemicznej. Obecność figur trawienia jest więc wynikiem działalności czynników chemicznych na syntetyczne diamenty, a przede wszystkim na zanieczyszczenia (wrostki) obecne w warstwach przypowierzchniowych diamentów.

#### CZYSTOŚĆ ZIARN DIAMENTOWYCH

Wyróżnia się następujące stopnie czystości ziarn diamentowych:

- a) czyste - są to diamenty o zabarwieniu żółtym, lekko żółtawe lub bezbarwne, przezroczyste, z dopuszczalną niewielką zawartością inkluzji oraz ciemnych wrostków układających się jako delikatne smugi wzdłuż przekątnych kryształu,
- b) lekko zanieczyszczone - są to diamenty o zabarwieniu ciemnym (jak gdyby "zadymione"), ciemnoszarym i szarym, przezroczyste i półprzezroczyste (przeświecające), z licznymi inkluzjami i ciemnymi wrostkami zajmującymi znaczną część kryształu, tworzące nieraz kryształy dwubarwne - ciemno-jasne,
- c) bardzo zanieczyszczone - są to diamenty czarne, stalowo-szare, często o metalicznym połysku, nieprzezroczyste.

#### KSZTAŁTY ZIARN DIAMENTOWYCH

Ziarna diamentowe klasyfikuje się według kształtów następująco:

- a) nieuszkodzone monokryształy - są to ziarna mające wszystkie ściany, krawędzie i naroża całe i nie uszkodzone,
- b) pokruszone (uszkodzone) - są to ziarna, które nie mają wszystkich ścian, krawędzi i naroży całych i nie uszkodzonych; są to kryształy pęknięte, z odłupanymi narożami, krawędziami i ścianami,
- c) zrosty - polikrystaliczne - są to ziarna utworzone przez zrosnięte dwa lub trzy monokryształy oraz ziarna utworzone przez wiele drobnych monokryształów razem zrosniętych.



Wyróżnia się następujące postacie krystalograficzne i ich kombinacje:

- a) kombinacja sześcianu z ośmiościanem  $\{100\} + \{111\}$  i jej trzy warianty:
  - postać z przewagą ścian sześcianu  $\{100\} > \{111\}$  (rys. 1a),
  - postać gdzie występuje równowaga między ścianami sześcianu i ośmiościanu  $\{100\} = \{111\}$  rys. 1c ,
  - postać z przewagą ścian ośmiościanu  $\{100\} < \{111\}$  (rys. 1b),
- b) kombinacja sześcianu, ośmiościanu i dwunastościanu rombowego  $\{100\} + \{111\} + \{110\}$ . W zasadzie nie obserwuje się występowania wśród diamentów syntetycznych postaci idealnej, w której wykształcone są wszystkie ściany trzech prostych postaci krystalograficznych, natomiast obserwuje się występowanie tylko niektórych ścian dwunastościanu rombowego (rys. 1d),
- c) kombinacje innych postaci krystalograficznych oraz proste postaci krystalograficzne. Spotyka się najczęściej kombinację sześcianu, ośmiościanu, dwunastościanu rombowego i dwudziestoczterościanu deltoidowego  $\{100\} + \{111\} + \{110\} + \{hkl\}$  oraz postaci proste -  
 - sześcian  $\{100\}$  i ośmiościan  $\{111\}$ .

#### FIGURY TRAWIENIA

Figury trawienia występują na ścianach kryształów syntetycznych diamentów w postaci zagłębień współkształtnych do brzegów ścian. Mogą one występować na wszystkich lub tylko na niektórych ścianach kryształu.

Podczas dotychczasowych badań nie zajmowano się dokładnie figurami trawienia. Wyznacza się jedynie ilość ziarn diamentowych zawierających figury trawienia na ścianach, jako pewien wskaźnik własności mechanicznych. Bowiem ziarna zawierające figury trawienia na ścianach mają gorsze własności mechaniczne niż ziarna nie zawierające figur trawienia (np. twardość, kruchość, ścieralność).

#### METODYKA POMIARU

Obserwacje przeprowadza się przy użyciu lupy binokularnej lub mikroskopu stereoskopowego o powiększeniach od 4 do 100 razy.

Materiał do badań to losowo pobrana próbka 100 ziarn diamentów określonej frakcji.

Badania ziarn przeprowadza się przy maksymalnie dużych powiększeniach, w których jeszcze nie traci się głębi ostrości. Dla diamentu o ziarnistości 45 - 100  $\mu\text{m}$  używa się praktycznie powiększeń 100x, dla ziarn 425 - 600  $\mu\text{m}$  - 25x oraz pośrednich powiększeń dla pozostałych frakcji.



Badanie polega na zliczaniu ziarn diamentowych o jednakowym badanym parametrze.

W celu uzyskania bardziej wiarygodnych wyników należy badanie wykonać conajmniej dwukrotnie dla danej partii ziarn diamentowych.

Badaniami czystości i kształtów ziarn objęte są diamenty wszystkich produkowanych przez Centrum Naukowo-Produkcyjne Materiałów Elektronicznych gatunków (MDS, MDS-K i PDS), natomiast badaniami postaci krystalograficznych i figur trawienia objęte są tylko diamenty gatunku MDS.

Badaniami postaci krystalograficznych diamentów gatunku MDS objęte są nie tylko ziarna, które mają całe i nie uszkodzone wszystkie ściany, ale również pozostałe ziarna, w których możliwe jest zidentyfikowanie ich postaci krystalograficznej.

#### UWAGI KOŃCOWE

Według opisanej metody przebadano kilka kolekcji diamentów syntetycznych:

- kolekcje diamentów otrzymanych przy użyciu różnych katalizatorów -
  - kobaltowego i kowarowego,
- kolekcje diamentów otrzymanych przy różnych parametrach syntezy -
  - różnych prądach grzania i ciśnieniach.

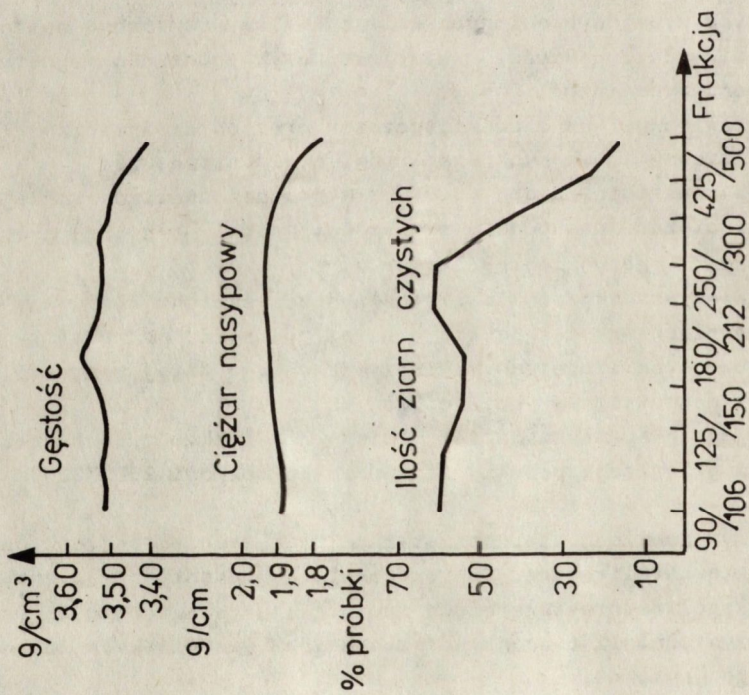
Diamenty z wyżej wymienionych kolekcji miały oznaczone następujące własności fizyczne: gęstość, ciężar nasypowy, podatność magnetyczną oraz kruchość dynamiczną.

Na podstawie wyników badań optycznych oraz porównania ich z własnościami fizycznymi badanych diamentów, stwierdzono, że:

1. Spadkowi zawartości ziarn czystych w próbce odpowiada zmniejszenie wartości ciężaru nasypowego i gęstości próbki (rys. 3a) oraz wzrost podatności magnetycznej próbki (rys. 3b).  
Należy więc wnioskować, że ziarna zanieczyszczone zawierają w dużych ilościach wrostki lekkie o małej gęstości (np. grafit) oraz w bardzo małych ilościach zanieczyszczenia o dużej gęstości i podatności magnetycznej (np. Fe, Co, Ni).
2. Obserwuje się spadek zawartości ziarn czystych w próbce wraz ze wzrostem granulacji próbki, począwszy od frakcji 250/300  $\mu\text{m}$  (rys. 4).
3. Duży wpływ na ilość ziarn czystych w próbce ma rodzaj użytego w syntezie katalizatora. Stwierdzono, że diamenty otrzymane przy użyciu katalizatora kowarowego zawierają przeciętnie o 26% więcej ziarn czystych niż diamenty otrzymane przy użyciu katalizatora kobaltowego (rys. 4).
4. Wzrostowi zawartości ziarn zanieczyszczonych w próbce towarzyszy wzrost zawartości ziarn z figurami trawienia (rys. 5).

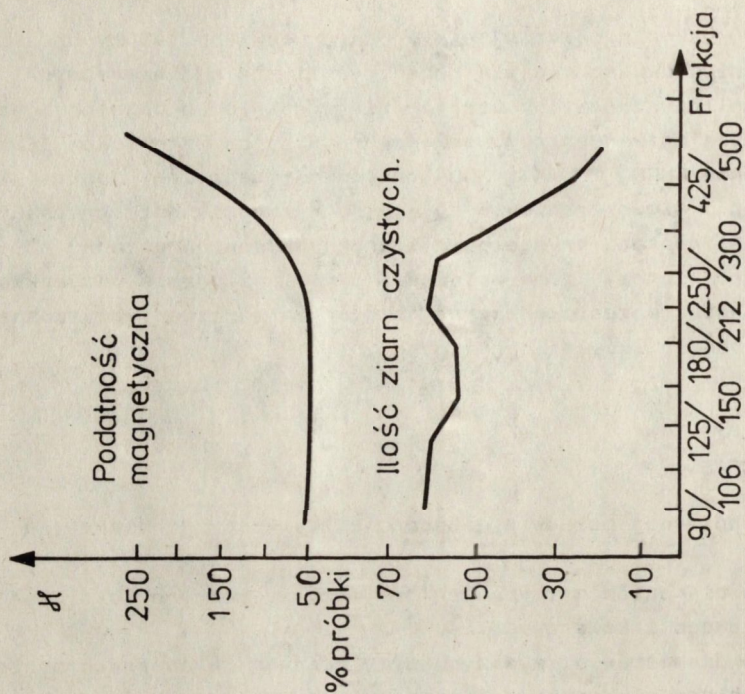


a)



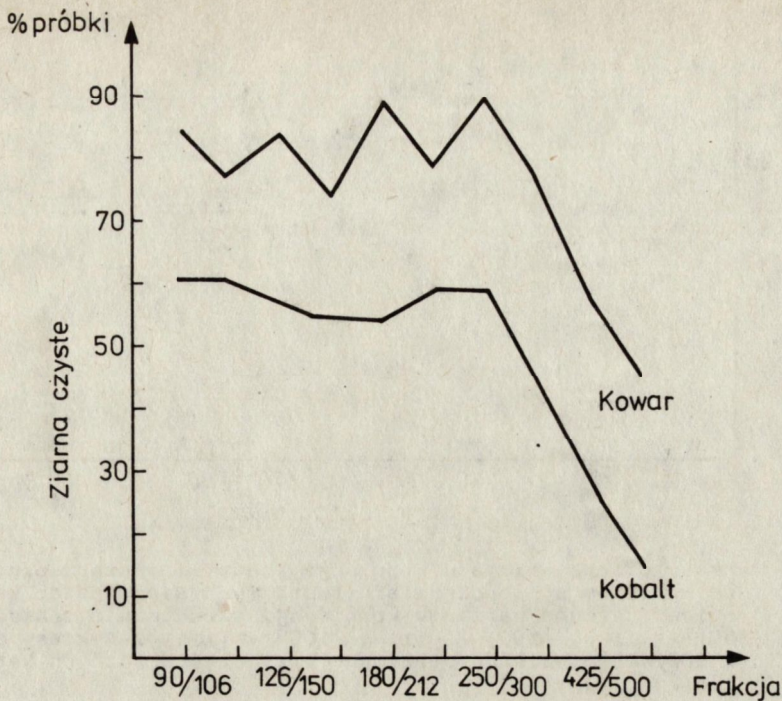
Rys. 3a. Wykres ilustrujący zmienność gęstości, ciężaru nasypowego oraz zawartości ziarn czystych w próbce w zależności od granulacji od próbki (frakcji).

b)

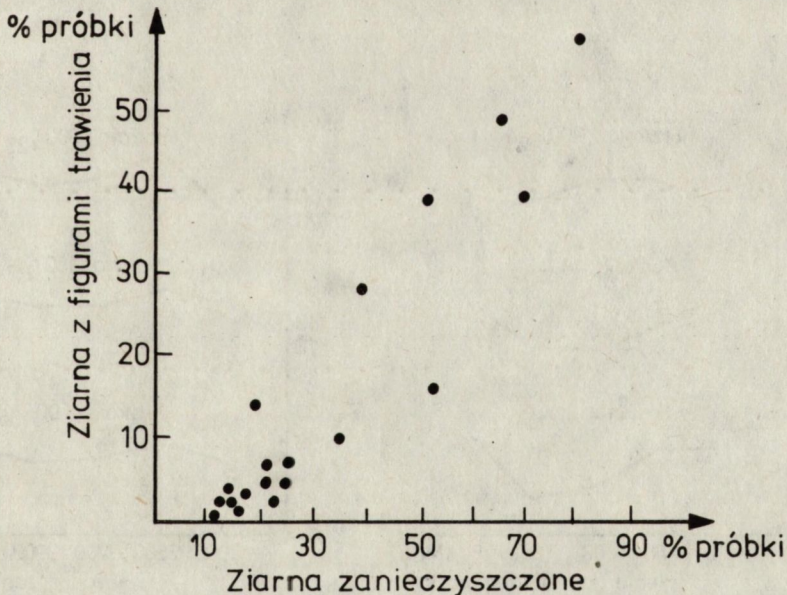


Rys. 3b. Wykres ilustrujący zmienność podatności magnetycznej oraz zawartości ziarn czystych w próbce w zależności od granulacji od próbki (frakcji).



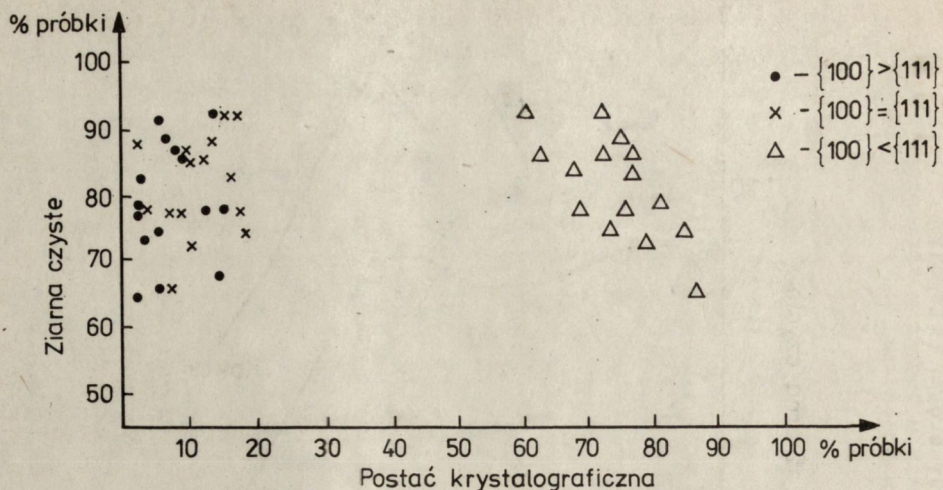


Rys. 4. Wykresy przedstawiające zmienność zawartości ziarn czystych w próbce w zależności od granulacji próbki (frakcji). Wykresy dla diamentów otrzymanych przy użyciu katalizatora kowarowego i kobaltowego

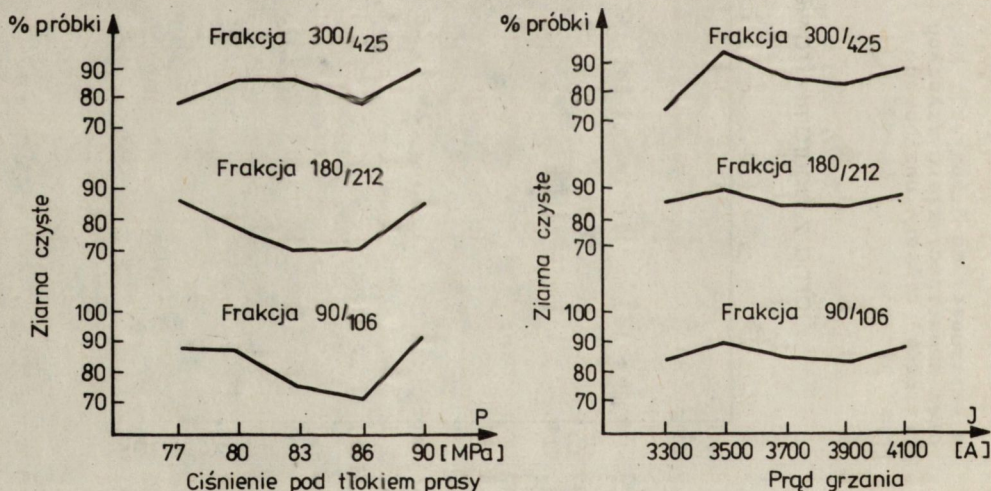


Rys. 5. Wykres przedstawiający korelację między ilością ziarn z figurami trawienia a ilością ziarn zanieczyszczonych (ziarna lekko zanieczyszczone + ziarna bardzo zanieczyszczone) w próbce. Wykres dla diamentów o różnej granulacji, otrzymanych przy użyciu różnych katalizatorów





Rys. 6. Wykresy przedstawiające korelacje między ilością ziarn czystych w próbce a ilością ziarn tworzących daną postać krystalograficzną (różne warianty kombinacji sześciianu z ośmiościanem  $\{100\} > \{111\}$ ,  $\{100\} = \{111\}$ ,  $\{100\} < \{111\}$ ). Wykresy dla frakcji 300/425 m, ziarno otrzymane przy użyciu różnych katalizatorów



Rys. 7. Wykresy ilustrujące zmienność zawartości ziarn czystych w próbce w zależności od ciśnienia pod tłokiem prasy oraz natężenia prądu grzania, stosowanego podczas procesu syntezy. Ziarno otrzymane przy użyciu katalizatora kowarowego



5. W wyniku badań podatności magnetycznej syntetycznego ziarna diamentowego stwierdzono, że zanieczyszczenia są przywiązane do określonej postaci krystalograficznej, którą tworzą diamenty - do kombinacji sześciianu z ośmiościanem z przewagą ścian ośmiościanu  $\{100\} < \{111\}$ . Diamenty tworzące inne warianty tej postaci krystalograficznej nie wykazują takiej tendencji (rys. 6).
6. Badając według opisaney metody różne ziarna diamentowe przed i po badaniach kruchości dynamicznej we Friatesterze zaobserwowano, że:
  - ziarna zanieczyszczone mają większą kruchość dynamiczną od ziarn czystych,
  - najmniejszą kruchość dynamiczną mają ziarna otrzymane przy najwyższych ciśnieniach i temperaturach.
7. Parametry syntezy - ciśnienie i temperatura mają istotny wpływ na ilość czystych ziarn w próbce. Najwięcej czystych ziarn otrzymano przy ciśnieniach pod tłokiem prasy rzędu 75 - 80 MPa i natężeniu prądu grzania rzędu 3500 A oraz przy ciśnieniach pod tłokiem prasy rzędu 90 MPa i natężeniu prądu grzania rzędu 4100 A (rys. 7). Parametry ciśnienia i natężenia prądu grzania podane są dla prasy QRD - 18 firmy ASEA.
8. Stosując katalizator kowarowy oraz ciśnienie pod tłokiem prasy rzędu 90 MPa i natężenie prądu grzania rzędu 4000-4100 A otrzymuje się specyficzne wydłużone formy kryształów.

#### LITERATURA

1. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., Strong HM and Wentorf R.H.: Nature vol 184 No 4693, (1959), Preparation of diamond
2. Kozłowska E., Pańczyk J.: Szkło i ceramika nr 3 (1979). Krystalizacja diamentu pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatora - rozpuszczalnika (niklu)
3. Rubaszew M.A.: Atomizdat (1980) Termostrojkije dielektriki i ich spaj s metalom w nowoj technike
4. Bakoń A.: Fizykochemiczna analiza własności syntetycznych diamentów w aspekcie możliwości rozszerzenia zakresu zastosowań. Praca doktorska. 1980. Politechnika Wrocławska
5. Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H., Setaka N.: Journal of Crystal Growth No 37 (1977) Growth of Diamond with Rhombic Dodecahedral Faces



# Własności magnetyczne diamentów syntetycznych oraz możliwości ich wykorzystania w procesie segregacji ziarna

## WSTĘP

Systematyczne badania własności magnetycznych diamentów syntetycznych wytwarzanych w CENTRUM przy użyciu różnych katalizatorów rozpoczęto w 1984 roku. Stwierdzono, że mimo oczyszczania ziarna magnezem stałym, produkowany w różnych frakcjach monokrystaliczny diament syntetyczny (MDS i MDS-K) zawiera jeszcze znaczną ilość ziarn magnetycznych dochodzącą do 85% wagowych wybranej losowo próbki. Ziarna te mają gorsze własności mechaniczne i nie nadają się np. do produkcji koronek wiertniczych czy do wytwarzania narzędzi z nasypem diamentowym wiązany galwanicznie. W ITME podjęto próbę opracowania metody magnetycznej segregacji diamentu przy użyciu separatora stosowanego w badaniach mineralogiczno-geochemicznych.

## WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE DIAMENTÓW SYNTETYCZNYCH

Zarówno diamenty naturalne jak i syntetyczne, niezależnie od gatunku, są ciałami paramagnetycznymi. Charakterystyczne są dla nich niewielkie co do wartości bezwzględnej namagnesowania, zmienne jednak w zależności od rozmiaru ziarn, ilości wrostków i zanieczyszczeń. Diamenty naturalne wyróżniają się najczęściej słabszymi własnościami magnetycznymi od syntetycznych, zasobniejszych w atomy żelaza i inne pierwiastki z niezapełnionymi orbitalami 3d. Główne parametry określające te własności to podatność magnetyczna ( $\chi$ ), pozostałość magnetyczna (naturalna -  $I_n$  oraz wtórna  $I_r$ ) i współczynnik Koenigsbergera  $Q = \frac{I_n}{0,5 \chi}$ . W przypadku skał i minerałów oraz syntetyków związanych o możliwej do określenia pozycji w stosunku do naturalnego pola magnetycznego Ziemi, wyznacza się także kierunki namagnesowania tych utworów, co pozwala na datowanie genezy skał i minerałów bądź etapów ich



postgenetycznych przeobrażeń. W przypadku diamentów, minerałów występujących w przyrodzie bądź syntetycznych, określenie kierunku namagnesowania nie jest jak dotąd możliwe z uwagi na najczęściej niewielkie rozmiary pojedynczych osobników. Pomiary własności magnetycznych są odniesione do stałej masy badanej próbki, a stosowane dotąd przyrządy mają w tym aspekcie niewielką tolerancję. Zarówno kappametr, jak i rock-generator (przyrząd do pomiaru wielkości i kierunku namagnesowania) umożliwiają wykonanie badań na kształtkach o wymiarach 2x2x2 mm, lub formach kuli czy walca o zbliżonej objętości. W tej sytuacji do pomiaru omawianych własności fizycznych zastosowano pojemniki plastikowe, w których umieszczano próbki diamentu syntetycznego o stałej masie wynoszącej 10 g (50 karatów). Wykonano badania podatności magnetycznej wszystkich produkowanych w CENTRUM frakcji ziarnowych gatunku diamentu MDS i MDS-K syntetyzowanych z zastosowaniem kobaltu z domieszką 5% Fe, jako katalizatora procesu, oraz grafitu K.

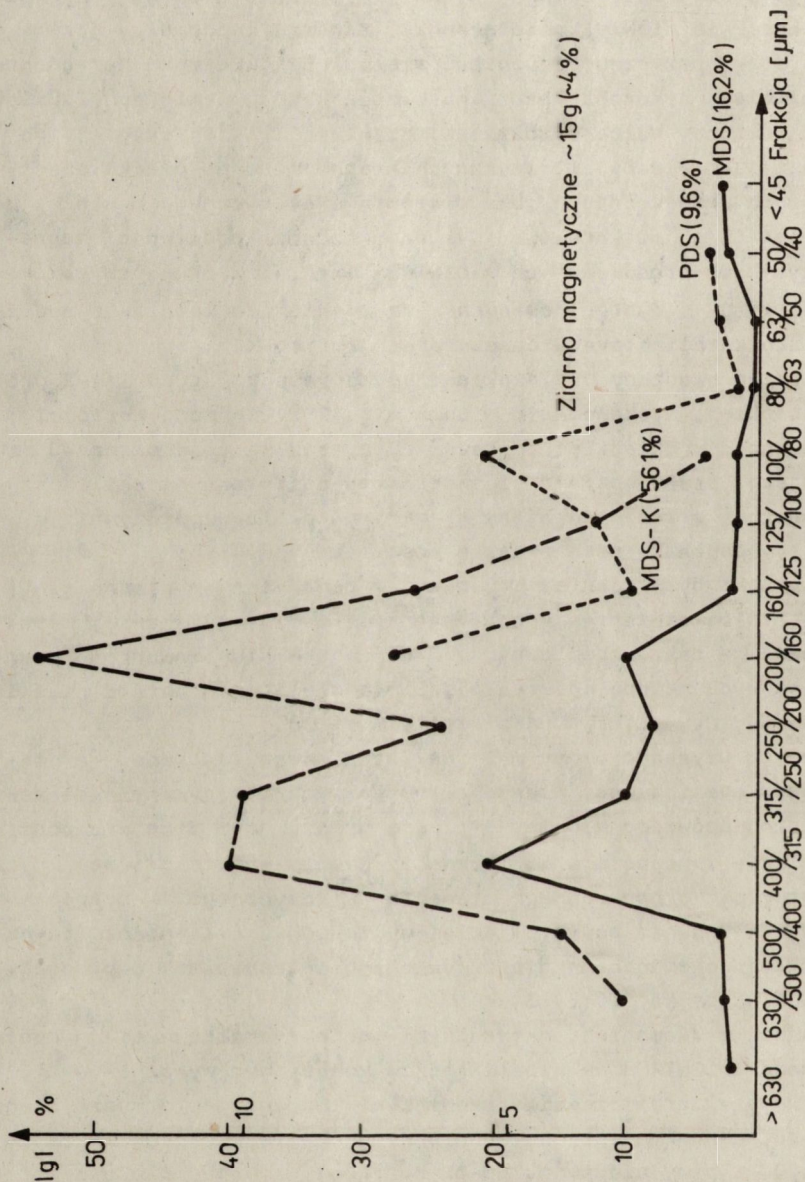
Pomiary przeprowadzono wielozakresowym kappametrem typu IMW-2 produkcji radzieckiej, wyskalowanym w układzie CGS. Mierzone wartości można przedstawić w układzie SI mnożąc odczytaną wartość przez  $4\pi \cdot 10^{-6}$  SI. W niniejszej pracy operuje się wartością odczytaną na skali przyrządu i pomnożoną przez wyznaczony eksperymentalnie współczynnik K uwzględniający poprawkę na niewielką masę badanych próbek.

Te same próbki były również przedmiotem badań innych własności fizycznych (gęstość, ciężar nasypowy, wytrzymałość na ściskanie, własności optyczne) a także chemicznych. Określono w nich zawartość pierwiastków śladowych metodą spektralną, ilość nietopnych metali ciężkich (Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Ti, V, Cu) oraz Al, Mg i Ca.

W ten sposób uzyskano cenny materiał porównawczy do badań korelacyjnych składu chemicznego, własności optycznych i fizycznych diamentu. Niektóre z nich omówiono w dalszej części pracy, gdyż stanowią podstawę do wysunięcia koncepcji o konieczności użycia separatora magnetycznego do segregacji produkowanego diamentu syntetycznego. Szczegółowy opis metodyki wykonania pomiarów wyżej wymienionych własności fizycznych oraz składu chemicznego diamentów znajdzie czytelnik w pracach Jaworskiego i Substyka [1, 2, 3].

W porównaniu z diamentami naturalnymi monokrystalicznymi syntetyki produkowane w CENTRUM na katalizatorze kobaltowym wyróżniają się postaciami krystalograficznymi stanowiącymi kombinację form sześciianu i ośmiościanu, charakterystycznych dla warunków termicznych w granicach 1500-1700°C przy ciśnieniu 55-57 kbar [4], znaczną ilością wtrąceń grafitowych (węglkowych i metalicznych) obserwowanych w mikroskopie optycznym. Te ostatnie są rzadkością w diamentach naturalnych [5]. Barwa badanych diamentów oscyluje od jasno zielonej do czarnej. Są one na ogół przezroczyste, ale ziarna bogate we wrostki bywają matowe, czarne, stalowo-szare i nie przepuszczają światła. Powierzchnie ziarn





Rys. 1. Rozkład ziarnowy i gatunkowy reprezentatywnej próbki diamentu syntetycznego produkowanego na kobałdzie



Tabela 1. Własności fizyczne gatunków MDS i MDS-K

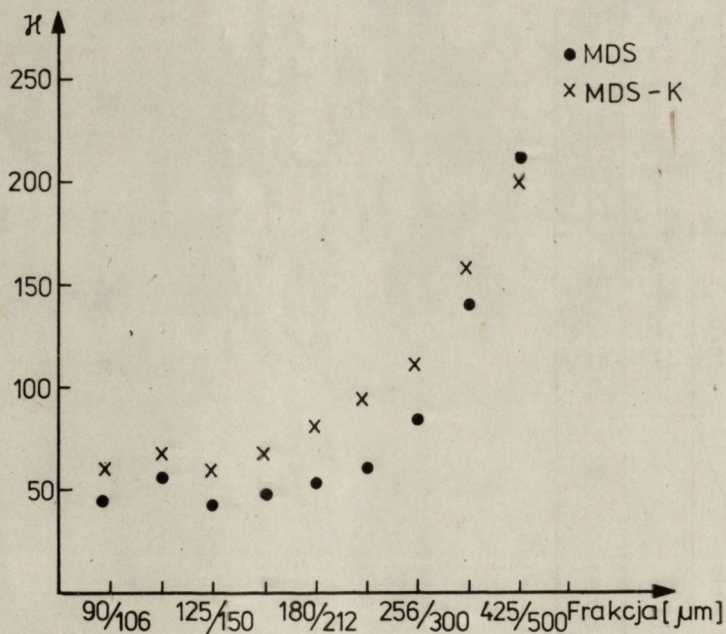
Cecha fizyczna Gatunek	Gęstość g/cm <sup>3</sup>	Ciężar nasypany g/cm <sup>3</sup>	Podatność magnetyczna $\chi \cdot 10^{-6}$ SI	Wytrzymałość na ściskanie N	Ilość ziarn zanieczyszczonych %	Ilość ziarn czystych %
MDS	$\frac{3,44-3,55}{3,50}$ */	$\frac{1,86-1,94}{1,91}$	$\frac{47-260}{101}$	$\frac{43-275}{170}$	$\frac{34-81}{46}$	$\frac{19-65}{54}$
MDS-K	$\frac{3,40-3,55}{3,55}$	$\frac{1,71-1,82}{1,77}$	$\frac{53-233}{110}$	$\frac{27-135}{82}$	$\frac{33-79}{45}$	$\frac{21-67}{55}$

\*/ od - do  
średnia



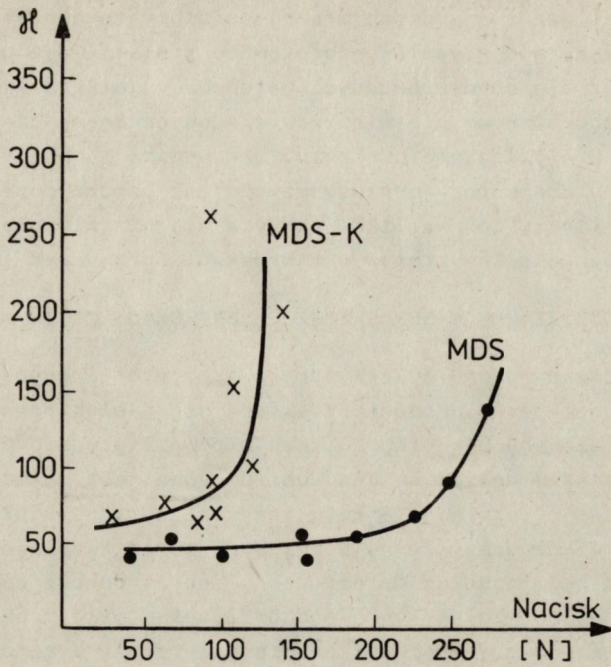
syntetycznych są bogato urzeźbione (figury trawienia, rzadziej wzrostu) a oprócz monokryształów często spotyka się zrosty bliźniacze lub polikryształy niekiedy o budowie szkieletowej [6]. Ilość kryształów z defektami budowy krystalicznej MDS-K i PDS jest w wyprasce bardzo duża i przekracza z reguły kilkakrotnie ilość osobników dobrze wykształconych MDS (rys. 1). Obserwuje się to zjawisko niezależnie od frakcji granulometrycznej ziarna.

Własności fizyczne i optyczne ziarna gatunku MDS i MDS-K są zbliżone i nie wykazują zbyt dużego zróżnicowania (tabl. 1). Okazało się, że podatność magnetyczna ziarna syntetycznego nie wykazuje liniowej korelacji z jego gęstością, jak to się na ogół obserwuje w skałach i minerałach występujących w przyrodzie. Wykryto natomiast liniową zależność korelacyjną tego parametru z wielkością ziarn produkowanego gatunku MDS i MDS-K (rys. 2), oraz zbliżoną co do przebiegu funkcję zależności  $\chi$  od wytrzymałości na ściskanie określonej metodą statyczną (rys. 3) [7]. Im grubsze ziarno tym większa jego podatność magnetyczna, szczególnie w zakresach granulacji powyżej 180/212  $\mu\text{m}$ . Podobnie koreluje się parametr  $\chi$  z wytrzymałością na ściskanie pojedynczych ziarn diamentu (rys. 3). Podatność magnetyczna wykazuje prostoliniową dodatnią korelację z zawartością zanieczyszczeń w produkowanym diamentie i odwrotną korelację z ilością ziarn czystych (rys. 4). Trzeba jednak

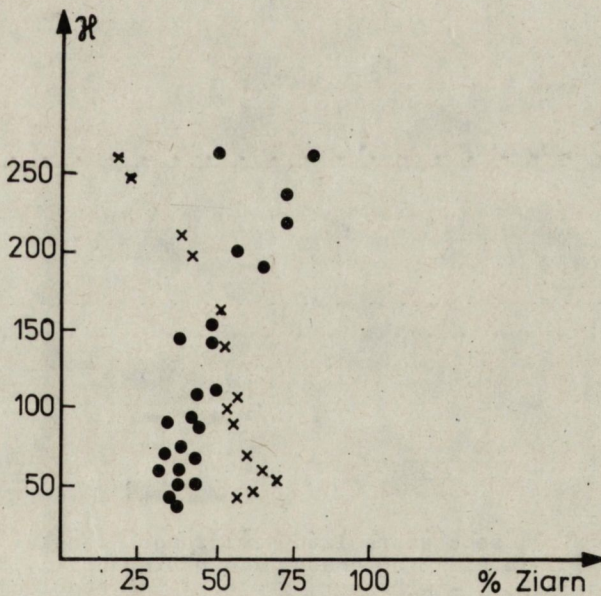


Rys. 2. Podatność magnetyczna różnych frakcji diamentu syntetycznego





Rys. 3. Zależność podatności magnetycznej od wytrzymałości na ściskanie pojedynczych ziarn diamentu syntetycznego



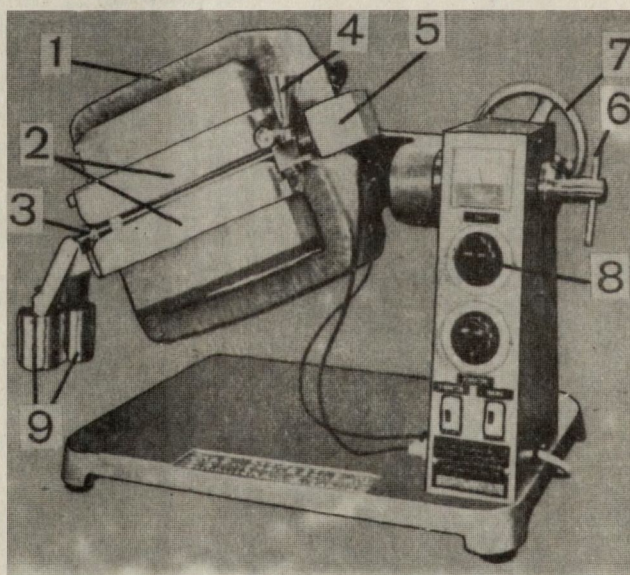
Rys. 4. Zależność podatności magnetycznej od zawartości ziarn czystych (krzyżyki) oraz zanieczyszczonych (punkty) diamentów gatunków MDS i MDS-K



uwzględnić fakt, że w grubszych frakcjach diamentu syntetycznego wrostki zanieczyszczające kryształy to głównie grafit, gdyż gęstość ziarna 500/600 jest dla obydwu badanych gatunków najniższa [1], a zatem atomy ferromagnetycznych pierwiastków śladowych są najczęściej rozproszone w sieci krystalicznej diamentu. Jak wynika z badań spektralnych ilość Fe i Co w diamentach syntetycznych jest bardzo duża ( $>0,1\%$  wag.), a wrostki metali czy ich węglików spotyka się niezmiernie rzadko, co potwierdzają badania kryształów w mikroskopie grzewczym [6].

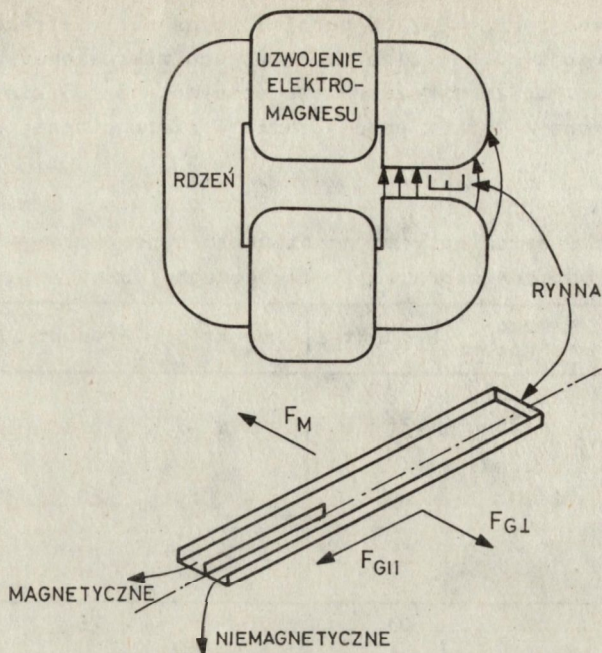
#### PRÓBY SEGREGACJI ZIARNA W SEPARATORZE ELEKTROMAGNETYCZNYM

Badania przeprowadzono wykorzystując separator izodynamiczny Frantza przedstawiony na rys. 5. Separator składa się z elektromagnesu o specjalnie wyprofilowanych nabiegunnikach zapewniających odpowiednie pole magnetyczne. Między nabiegunnikami umieszczona jest wąska rynna. Separator ma możliwość regulowania kąta nachylenia rynny w płaszczyźnie pionowej (kąt między osią rynny i poziomem) oraz kąta nachylenia w płaszczyźnie prostopadłej do osi rynny (obrót dokoła osi). Materiał badany przesuwają się wzdłuż rynny pod działaniem siły grawitacji. Rynna jest poddana wibracjom dla pokonania sił tarcia i zapewnienia równomiernego przesuwu materiału. Dzięki odpowiedniej konstrukcji rynny



Rys. 5. Ogólny widok separatora izodynamicznego Frantza.  
1 - uzwojenie elektromagnesu, 2 - nabiegunniki, 3 - rynna,  
4 - podajnik, 5 - wibrator, 6 - pokrętło regulacji kąta nachylenia w płaszczyźnie prostopadłej do osi rynny, 7 - pokrętło regulacji kąta nachylenia rynny w stosunku do poziomu, 8 - pokrętło regulacji natężenia prądu, 9 - pojemniki na produkty separacji





Rys. 6. Schemat ideowy separatora izodynamicznego Frantza

materiał poddawany segregacji podczas przejścia przez pole magnetyczne rozdziela się na dwa strumienie. Natężenie pola magnetycznego zmienia się poprzez zmianę natężenia prądu. Zasadę działania separatora wyjaśnia rys. 6.

Separator izodynamiczny Frantza jest przeznaczony do segregacji ziarna paramagnetycznego [5]. Dla tego rodzaju materiału wypadkowe przyspieszenie cząstki jest niezależne od jej wielkości:

$$\frac{F_M - F_G}{m} = \chi \cdot H \cdot \frac{dB}{dx} - g \sin \theta$$

- gdzie  $F_M$  - siła magnetyczna  
 $F_G$  - siła grawitacji  
 $m$  - masa cząstki  
 $\chi$  - podatność magnetyczna  
 $H$  - natężenie pola magnetycznego  
 $\frac{dB}{dx}$  - gradient pola magnetycznego  
 $g$  - przyspieszenie ziemskie  
 $\theta$  - kąt odchylenia rynny od poziomu.

Jest to więc separator, w którym segregacja jest oparta na wykorzystaniu różnic podatności magnetycznej.

Przeprowadzono segregację diamentów MDS 425/300, MDS-K 125/106 i MDS 45/25 stosując separator produkcji firmy Chas W. Cook & Sons LTD.



Próbkę diamentu MDS 425/300 podzielono na cztery frakcje. Ocena procesu segregacji polegała na obserwacjach mikroskopowych materiału wyjściowego i produktów. Każdorazowo obserwowano 100 ziarn diamentu. Wyniki zestawiono w tab. 2 podając liczbę ziarn o danej charakterystyce.

Tabela 2. Wyniki badań optycznych diamentu syntetycznego MDS 425/300 i produktów segregacji elektromagnetycznej

Charakterystyka	Próbka wyjściowa	Produkt I	Produkt II	Produkt III	Produkt IV
Ziarna czyste	78	92	78	73	66
Ziarna lekko zanieczyszczone	20	8	19	20	29
Ziarna silnie zanieczyszczone	2	0	2	7	7
Ziarna całe	79	81	70	76	75
Ziarna pokruszone /uszkodzone/	11	13	20	19	20
Zrosty /polikryształy/	11	8	10	4	7
Udział wagowy %		14,8	56,8	28,7	6,1

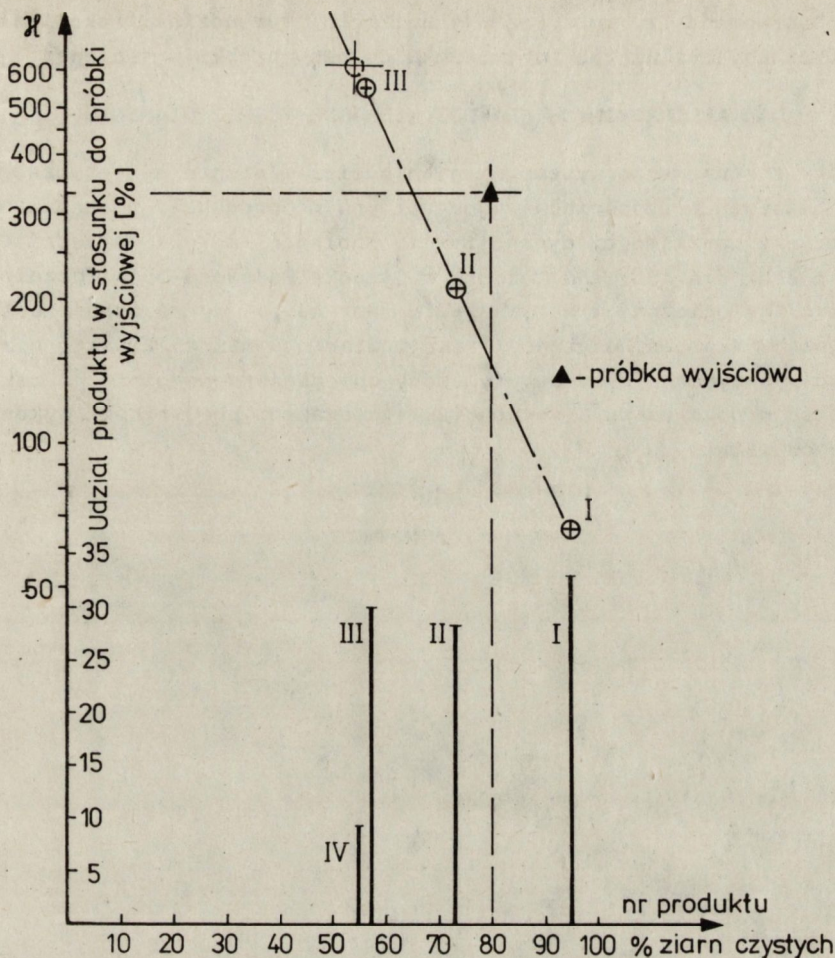
Z przedstawionych danych wynika, że produkt I, stanowiący ok. 15% masy próbki, jest znacznie wzbogacony w ziarna czyste i nie zawiera ziarn bardzo zanieczyszczonych. W produkcie IV są skoncentrowane ziarna lekko i silnie zanieczyszczone. Produkty II i III są składem zbliżone do siebie i do materiału wyjściowego.

Tabela 3. Wyniki segregacji elektromagnetycznej diamentu syntetycznego MDS 425/300  $\mu\text{m}$

Próbka	$\chi \cdot 4 \cdot \pi \cdot 10^{-6}$ SI	Udział wagowy %	Ziarna czyste %
Wyjściowa	330	100	80
Produkt I	66	33,1	95
Produkt II	210	28,0	73
Produkt III	550	29,9	57
Produkt IV <sup>*/</sup>	nb	8,7	55

\*/ Ilość produktu IV była niewystarczająca do wykonania pomiaru podatności magnetycznej





Rys. 7. Podatność magnetyczna  $\chi$  i udział ziarn czystych w produktach separacji magnetycznej (I, II, III) i próbce wyjściowej oraz udział produktów w stosunku do próbki wyjściowej

W innym eksperymencie diament MDS 425/300 rozsegregowano również na cztery frakcje lecz przy innych warunkach pracy separatora. Dla oceny segregacji wykonano pomiary podatności magnetycznej próbki wyjściowej i produktów. Wyniki zestawiono w tabeli 3 (rys. 7). Uzyskane produkty różnią się znacznie od siebie podatnością magnetyczną i zawartością ziarn czystych.

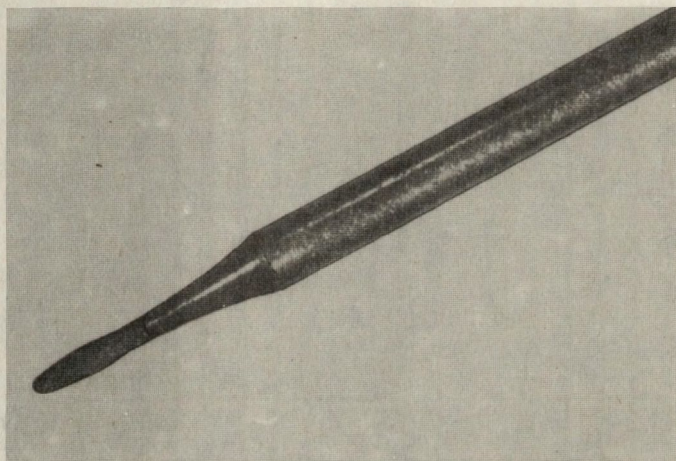
Przeprowadzono również segregację magnetyczną diamentów MDS-K 125/106 oraz MDS 45/25. Celem tych badań było otrzymanie ziarna oczyszczonego (słabo magnetycznego) i przeprowadzenia prób otrzymywania narzędzi z nasypem diamentowym. Kontrolę przeprowadzono metodą obserwacji mikroskopowych. Z diamentu MDS 45/25 uzyskano produkt oczyszczony stanowiący 62,7% a z MDS-K 125/106 - 14,7% wagowych próbki wyjściowej.



Zaobserwowano, że im drobniejsze ziarno, tym udział frakcji słabo magnetycznej jest większy w stosunku do masy próbki wyjściowej.

#### WYNIKI BADAŃ APLIKACYJNYCH FRAKCJI NIEMAGNETYCZNEJ DIAMENTU

Próby zastosowania wyseparowanych odmian diamentu syntetycznego o najsłabszych własnościach magnetycznych do produkcji narzędzi wykonano dzięki uprzejmości dyrekcji i technologów Fabryki Narzędzi PONAR w Łodzi oraz dra Andrzeja Bakonia z Ośrodka Badawczo-Doświadczalnego Techniki Geologicznej w Warszawie. W fabryce tej wytworzono prostnice z nasypem ze słabomagnetycznej frakcji diamentu MDS 45/25, które zdały egzamin praktyczny (rys. 8). Wykazały one nieporównywalnie dłuższą żywotność w porównaniu z dotychczas stosowanymi prostnicami wykonanymi ze stopów metali.



Rys. 8. Prostnica dentystyczna z nasypem diamentowym mocowanym galwanicznie (powiększenie ok. 5x)

Pilniki diamentowe na podłożu stalowym, wykonane z tego samego diamentu mocowanego galwanicznie, wykazują bardzo dobrą przyczepność i odporność na mechaniczne wykruszanie z osnowy wiążącej. Były one stosowane do czyszczenia styków w maszynach włókienniczych. Trwają prace nad aplikacją ten nowej odmiany diamentu do wytwarzania oczek do przeciągania włókien syntetycznych oraz specjalnych uchwytów do wyciągania końcówek tych włókien.

W opinii dra A. Bakonia ta nowa odmiana diamentu ma duże szanse zastosowania do wytwarzania koronek wiertniczych, szczególnie frakcje 425/300 - 500/600 i ewentualnie większe wyseparowane z dotychczas produkowanego ziarna gatunku MDS i MDS-K. Badania kruchości pojedynczych



ziarna metodą statyczną, wykonane w WSI w Koszalinie wykazały, że ziarna niemagnetyczne posiadają o 60 - 200% większą wytrzymałość niż kryształy diamentów tych samych gatunków wykazujące podatność magnetyczną rzędu 200 - 300 jednostek [7].

#### WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na możliwość uzyskania nowych gatunków diamentów syntetycznych poprzez zastosowanie metody separacji elektromagnetycznej, co znacznie poszerzy asortyment produkowanego ziarna i zwiększy możliwości jego zastosowania w przemyśle narzędziowym. Ponieważ warunki segregacji można regulować w bardzo szerokim zakresie poprzez zmianę natężenia pola magnetycznego i kątów nachylenia rynn separatora, istnieje możliwość uzyskania różnych odmian ziarna o mniejszej lub większej podatności magnetycznej.

W świetle wykonanych badań nie ulega wątpliwości konieczność wprowadzenia separacji elektromagnetycznej do stosowanej w CNPME technologii. Pozwoli to na wyodrębnienie z produkowanego obecnie ziarna diamentu o mniejszej ilości zanieczyszczeń i lepszego w sensie kształtowym, a co ważniejsze, o ciekawszych walorach mechanicznych. Diament ten doskonale nadaje się do wiązania galwanicznego z podłożem metalowym.

Panu dr. A. Bakoniowi oraz dyrekcji i technologom z fabryki PONAR w Łodzi autorzy składają podziękowanie za wykonanie narzędzi z nowej odmiany ziarna diamentowego.

#### LITERATURA

1. Jaworski A.: Studium petrofizyczne krajowych diamentów syntetycznych. (w przygotowaniu do druku)
2. Jaworski A.: Pierwiastki śladowe w diamentach syntetycznych. (w przygotowaniu do druku)
3. Substyk M.: Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarna diamentu syntetycznego. Prace ITME 1986, nr 21
4. Yamaka S., Komatsu H., Konda H., Setaka V.: Growth of Diamond with Rhombic-Dodecahedral Faces. Journ. of Cryst. Growth, 37, 1977, 349-352
5. Oberteuffer J.: Magnetic Separation: A Review of Principles, Devices, and Application. IEEE Trans. Magnetics, Vol. Mag-10, No. 2, 1977, 223-238
6. Jaworski A.: Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy statycznej. Prace ITME 1986, nr 20
7. Jaworski A., Jurkowski J.: Badanie kruchości ziarna diamentowego metodą statyczną. Prace ITME 1986, nr 21



## Wytrzymałość statyczna diamentu syntetycznego

### WSTĘP

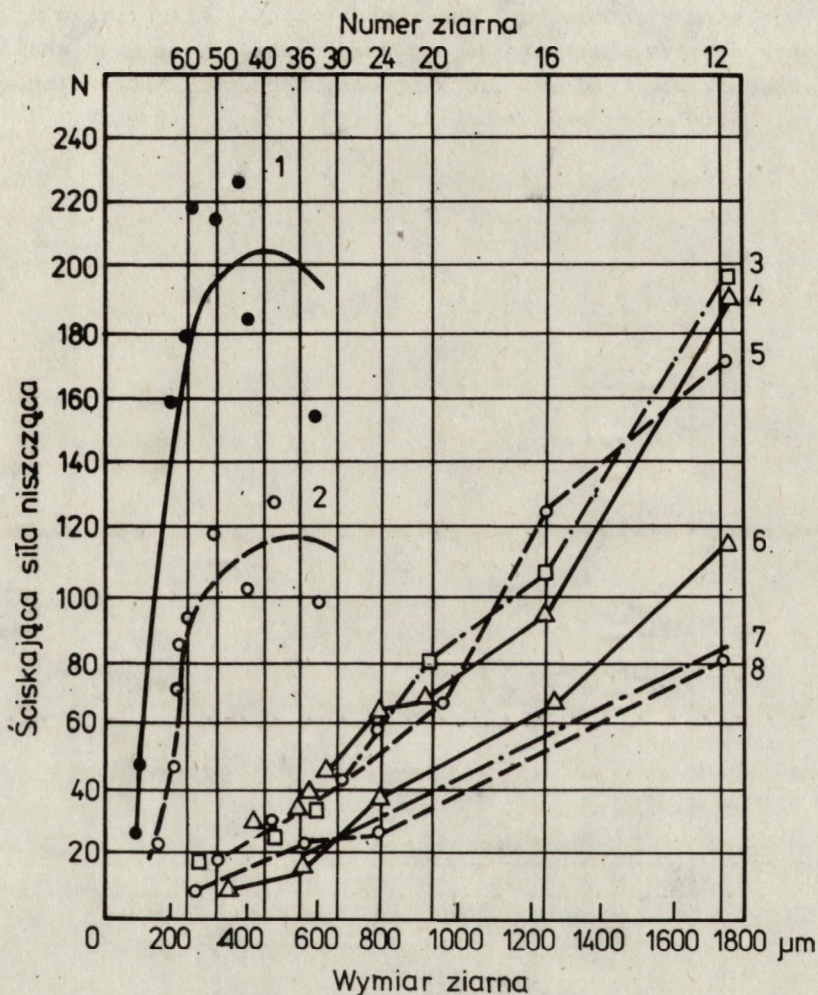
W procesie eksploatacji narzędzia diamentowego (np. ściernicy, obciągacza, koronki wiertniczej) przeważają naprężenia ściskające, stąd pomiar wytrzymałości na ściskanie ścierniwa stosowanego do produkcji tych narzędzi jest jednym z głównych parametrów fizycznych określających jego jakość i kryterium wyboru do właściwego zastosowania w narzędziu. Metody badań wytrzymałości na ściskanie ścierniwa są różne, zarówno w aspekcie przygotowania i sposobu użycia ziarna do pomiaru, jak też analizy efektu procesu ściskania. Wyróżnia się dwie grupy metod, z których pierwsza bada efekt rozdrobnienia określonego zbioru ziarn pod wpływem zadanego (stałego) obciążenia ściskającego, przy czym ścierniwo ułożone jest wielowarstwowo, bądź tworzy jedną warstwę między powierzchniami wytwarzającymi nacisk [1]. Miarą wytrzymałości ścierniwa jest stosunek ziarn rozdrobnionych do ogólnej ilości ziarn poddanych ściskaniu. Wyniki pomiarów informują przede wszystkim o przebiegu zjawisk zachodzących przy prasowaniu ścierniwa, nie stanowią jednak oceny wytrzymałości materiału w warunkach eksploatacyjnych.

Druga grupa omawianych metod pomiarów wykorzystuje badanie wielkości siły ściskającej powodującej pękanie pojedynczych ziarn lub kilku sztuk wyselekcjonowanych pod względem granulacji (np. trzech). Wyniki pomiarów informują zwłaszcza o przydatności ścierniwa w procesie docierania.

Z powyższego przeglądu metod badań statycznej wytrzymałości na ściskanie nasuwa się wniosek, że w tej dziedzinie nie dysponujemy uniwersalnym sposobem określania tego parametru. Jeśli uwzględnić fakt wpływu czynników subiektywnych na pomiar (np. często błędna ocena akustycznego efektu "trzaskania" ziarna jako przejawu jego ścięcia,



a nie pierwszego wykruszenia), różnych parametrów aparatów wytwarzających nacisk itp., nie dziwi fakt sprzeczności wyników pomiarów uzyskiwanych przez różnych autorów [1, 2] dla tego samego przedmiotu badań (rys. 1). O ile zmiany jakościowe statycznej wytrzymałości na ściskanie pojedynczych ziarn rozpatrywane w funkcji uziarnienia wykazują stały trend w sensie ogólnym, to szczegółowa analiza wyników jest

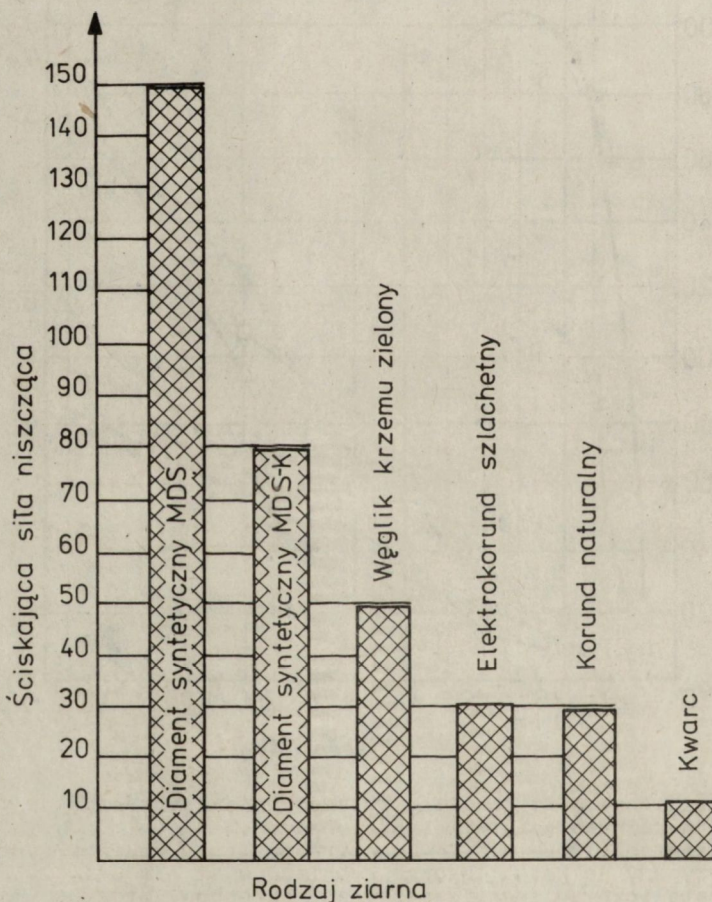


Rys. 1. Zestawienie wyników badań wytrzymałości statycznej pojedynczych ziarn różnych ścierniw syntetycznych.  
 Objaśnienia: 1 - MDS-I - monokrystaliczny diament syntetyczny otrzymany na katalizatorze kobaltowym, 2 - MDS-K-I - monokrystaliczny diament syntetyczny okruszowy otrzymany na katalizatorze kobaltowym (dane autorów), 3 - mieszanka korundu szlachetnego i półszlachetnego, 4 - czysty elektrokorund normalny, 5 - czysty elektrokorund szlachetny (dane Politzscha i Osterloga), 6 = 4, 7 - węgiel krzemu, 8 = 5 (dane Peklenika)



dyskusyjna. Np. większe ziarna SiC ma charakteryzować niższa wytrzymałość niż podobnej wielkości ziarno korundu (wg Peklenika - rys. 1, krzywe 6, 7). Przeczą temu wyniki Zajcewa (rys. 2), jak też innych autorów [1], a różnice wyników upatrywać można w odmiennej metodycie badań, choćby w uśrednianiu wyników z rozmaitej liczby pojedynczych pomiarów. Szerszą dyskusję omawianych zagadnień znajdzie czytelnik w pracy Borkowskiego [2].

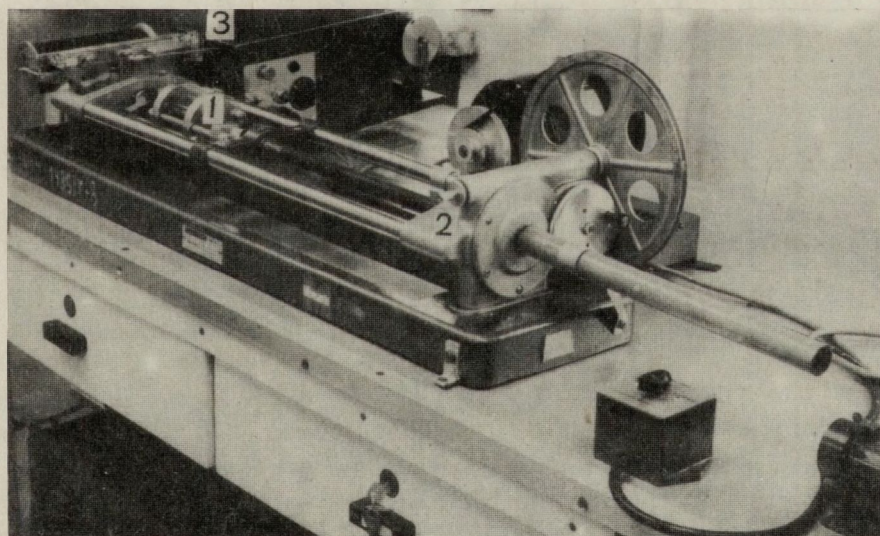
W przedstawionej pracy autorzy starali się zapewnić najbardziej obiektywne warunki pomiarów i ich interpretacji, zwłaszcza w zakresie porównania wytrzymałości statycznej diamentu z innymi jego własnościami fizycznymi, pomierzonymi dla tych samych próbek, które stanowiły przedmiot badań wytrzymałościowych.



Rys. 2. Średnia wytrzymałość statyczna pojedynczych ziarn frakcji 600  $\mu\text{m}$  różnych materiałów ściernych wg Zajcewa, dane dla diamentu wg autorów)



Do badań używano śrubową prasę wytrzymałościową firmy MONSANTO (U.K.) typ W ze sprężyną i skalą o symbolu D-200 i zakresem pomiarów do 31 kg (rys. 3). Rejestrację wyników dokonywano w sposób ciągły w formie zapisu termograficznego na taśmie papierowej nawiniętej na bębnie. Z tak zarejestrowanych wykresów odczytywano wielkość siły potrzebnej do ścięcia ziarna (N) posługując się specjalnym celulojdowym szablonem (No-A 110-80) będącym w wyposażeniu omawianej aparatury. Odcinkowi o wysokości 1 cala (25,4 mm) na zarejestrowanym wykresie odpowiada wartość siły ścinającej kryształ równa 100 N. Próby ściskania pojedynczych ziarn diamentu przeprowadzano umieszczając kryształ między płaskimi kowadełkami z naklejonymi płytkami z węglików spiekanych (płytki od noży tokarskich gat. H-10). Ziarno utwierdzano na jednej z płytek za pomocą kropli oleju silikonowego. Wyboru 10-20 ziarn z każdej badanej frakcji gatunku MDS i MDS-K dokonywano na podstawie przeglądu materiału pod lupą binokularną. Do badań wytrzymałościowych typowano monokryształy o prawidłowej postaci geometrycznej, pozbawione widocznych rys, pęknięć i dyslokacji wewnętrznych. Były to najczęściej ziarna barwy żółtawo-zielonej, przezroczyste, rzadziej ciemne, z silnym połyskiem. Jedynie w przypadku gatunku PDS przedmiotem badań były ziarna nieregularne, czasem polikrystaliczne. Dla grupy badanych ziarn diamentu każdej z dziesięciu frakcji w zakresie od 90 do 600  $\mu\text{m}$  obliczano średnią arytmetyczną wyników oznaczeń.



Rys. 3. Ogólny widok urządzenia typu MONSANTO do badania wytrzymałości statycznej pojedynczych ziarn materiałów ściernych.  
 Objaśnienia: 1 - płyty ściskające, 2 - układ wytwarzający nacisk na płyty, 3 - urządzenie rejestrujące na taśmie papierowej wielkość nacisku ścinającego



Tabela 1. Wyniki badań wytrzymałości statycznej pojedynczych ziarn diamentu gatunku MDS(1), MDS-K(2), PDS(4) syntetyzowanego na kobalcie oraz gatunku MDS(3) - wytworzonego przy użyciu kowaru jako katalizatora (w newtonach)

Lp.	Ziarnistość w $\mu\text{m}$	600/500	500/425	425/300	300/250	250/212	212/180	180/150	150/125	125/106	106/90
1	Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	149,8	157,8	275	249,8	261,5	186,8	151,6	156,8	65,3	43,2
	Odchylenie standardowe s	57,3	79,2	62,2	55,3	77,5	59,7	80,3	72,3	42,9	42,0
2	Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	79,2	134,8	104,7	119,8	96,7	73,5	85,8	66,1	27,2	32,8
	Odchylenie standardowe s	50,2	96,2	80,4	71,9	90,3	30,2	65,7	50,9	14,6	12,0
3	Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	144,8	243,7	282,5	287,0	-	-	-	-	-	-
	Zakres zmienności pomiarów od - do	65-310 <sup>M</sup>	55-300	170-300	115-310	-	-	-	-	-	-
4	Średnia arytmetyczna $\bar{x}$	-	-	-	-	-	35	25	-	-	-
	Zakres zmienności pomiarów od - do	-	-	-	-	-	20-60	15-45	-	-	-

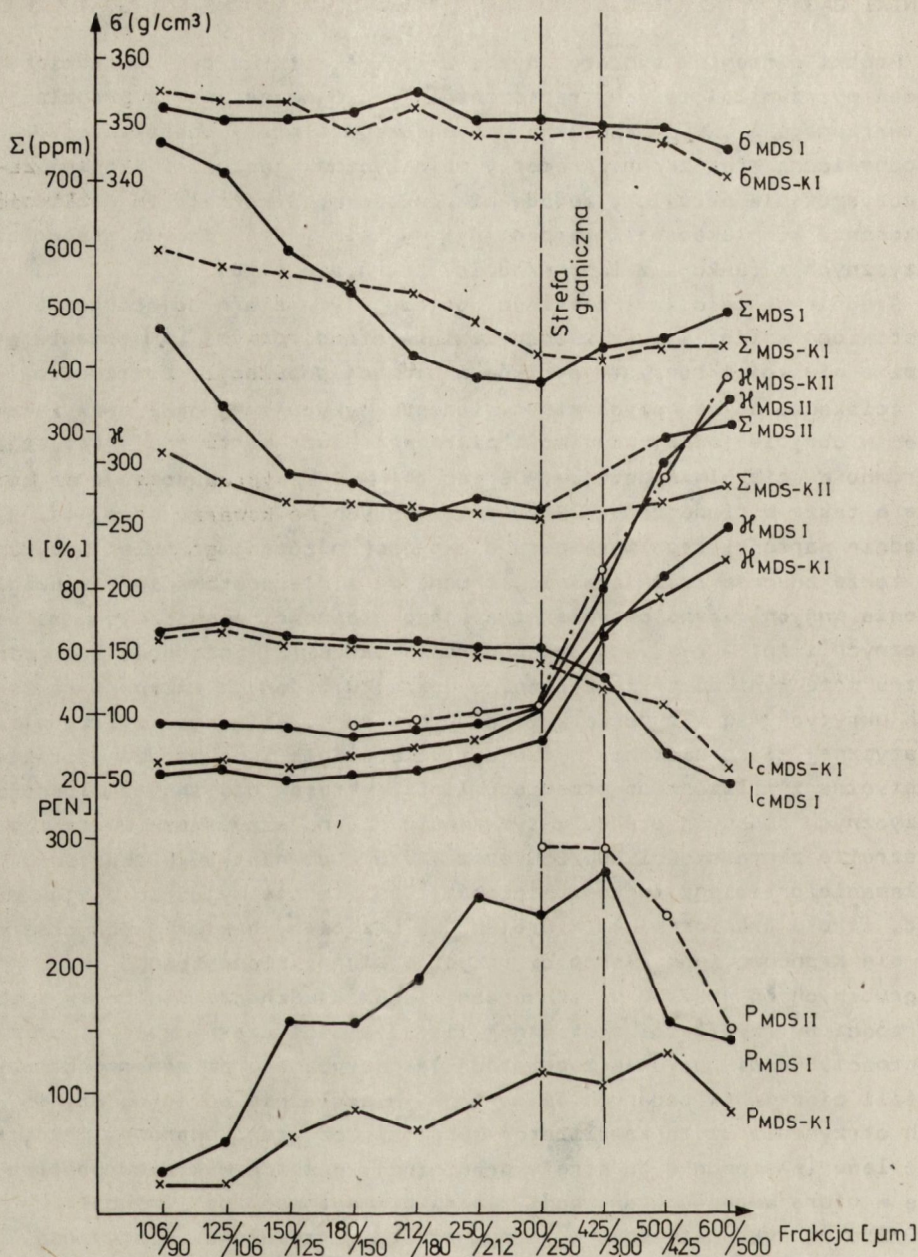
UWAGA: <sup>M</sup>W każdej badanej populacji ziarna kowarowego (3) istniało kilka przypadków braku pęknięcia ziarna na mimo wywierania nacisku maksymalnego. Średnie wartości N są dla tego ziarna na pewno wyższe od podanych w tabeli



Próbki diamentów syntetycznych, z których ziarna były przedmiotem badań wytrzymałościowych, reprezentowały główne gatunki i granulacje wytwarzanego w CNPME ścierniwa diamentowego i miały charakterystykę geochemiczną oraz znane parametry magnetyczne, gęstość i stopień zanieczyszczenia określony metodą mikroskopową. Stwarzało to możliwość dokonania kompleksowej interpretacji wyników badań różnych własności fizycznych w funkcji zmiany średnicy ziarn diamentu.

Średnie wartości wytrzymałości pojedynczych ziarn na ściskanie zestawiono w tab. 1 wraz z odchyleniami standardowymi ( $s$ ) orientującymi o wielkości rozrzutu wyników w badanej populacji. Wytrzymałość na ściskanie pojedynczych ziarn diamentu wykazuje na ogół dużą zmienność w obrębie jednej populacji ziarnowej (duża wartość  $s$  - tab. 1) zarówno w ścierniwie gatunku MDS jak też MDS-K wyprodukowanym na kobaltcie a także w diamentach MDS syntetyzowanych na kowarze (rys. 4). Średnie wartości tego parametru dla próbek o różnej granulacji wykazują także znaczne zróżnicowanie, trudne do zinterpretowania bez uwzględnienia innych własności ścierniwa (jego własności chemicznych, magnetycznych i in. - rys. 4). Jak podkreśla Bakoń [3] zmienność tego parametru może wynikać także z różnego kształtu badanych ziarn, a także ich ukrytych wad w budowie krystalograficznej. Zmienność wytrzymałości statycznej ziarn diamentu w funkcji uziarnienia jest bardzo charakterystyczna i zbliżona do przebiegu linii wykresów dla innych własności fizycznych badanych próbek w tym sensie, że na wszystkich wykresach w strefie ziarnistości 300/250 oraz 425/300  $\mu\text{m}$  następuje gwałtowne załamanie przebiegu funkcji liniowej. Jest to nie wyjaśniona, jak dotąd, strefa graniczna, od której w dwu przeciwnych kierunkach obserwuje się krańcowo inne własności fizyczne ziarna diamentowego rys. 4. W grubszych od 425/300  $\mu\text{m}$  frakcjach diamentu zaznacza się nagły spadek wartości wytrzymałości statycznej ziarn, ilości ziarn czystych oraz gęstości. Rośnie natomiast podatność magnetyczna oraz zawartość sumy metali ciężkich w badanych diamentach, niezależnie od tego, czy do ich otrzymania użyto katalizator kobaltowy czy też kowarowy. Rozpatrując lewe (w stosunku do strefy granicznej) gałęzie wykresów obserwuje się w miarę wzrostu granulacji ziarna diamentowego do frakcji 300/250  $\mu\text{m}$  systematyczny, wyraźny wzrost wytrzymałości statycznej, słabiej wyrażony wzrost podatności magnetycznej, zdecydowany spadek zawartości sumy metali ciężkich i niewielkie, ale systematyczne, zmniejszanie się zawartości ziarn czystych i gęstości omawianych próbek. W porównaniu z wykresami wytrzymałości statycznej elektrokorundów i węgla krzemu w funkcji ich ziarnistości - diament syntetyczny wykazuje (przynajmniej dla badanych frakcji od 106/90 do 600/500  $\mu\text{m}$ ) nieco odmienny jej przebieg (rys. 1). Jest to funkcja rosnąca, prawie





Rys. 4. Zmienność własności fizycznych monokrystalicznych diamentów syntetycznych MDS wytworzonych na katalizatorze kobaltowym I oraz kowarowym II.  
 Objasnienia:  $\sigma$  - gęstość piknometryczna w G/cm<sup>3</sup>,  $\Sigma$  - suma metali ciężkich grupy żelaza oraz Cu (w ppm),  $\chi$  - podatność magnetyczna w  $\% \cdot 10^{-6} \text{SI}$ ,  $c$  - procent ziarn czystych w próbce, N - wytrzymałość na ściskanie pojedynczych ziarn (w N), MDS-K - monokrystaliczny diament syntetyczny tzw. okruczowy



prostoliniowa, która w zakresach granulacji 300/250 oraz 425/300  $\mu\text{m}$  przechodzi w krzywoliniową z wyraźnym maksimum średnich wartości wytrzymałości statycznych z wyraźną tendencją malejącą dla granulacji wyższych niż 425/300  $\mu\text{m}$ . Wykres powyższy nie może być w chwili obecnej kontynuowany w kierunku większych ziarnistości niż 600  $\mu\text{m}$ , gdyż jest to górna granica aktualnie produkowanego w kraju diamentu syntetycznego.

Wytrzymałość statyczna na ściskanie pojedynczych ziarn różnych odmian korundów i węgla krzemu w odniesieniu do monokrystalicznych diamentów syntetycznych gatunków MDS i MDS-K tych samych frakcji jest kilkadziesiąt razy mniejsza (rys. 1 i 2). Trzeba jednak uwzględnić fakt, że z wyjątkiem SiC, pozostałe z wymienionych ścierniw mają strukturę polikrystaliczną.

#### WNIOSKI

Zamieszczona na wstępie analiza metod badań wytrzymałości statycznej pojedynczych ziarn diamentu oraz wyników badań produkowanego diamentu MDS, MDS-K i w niewielkim zakresie PDS wszystkich granulacji powyżej 106/90  $\mu\text{m}$  wskazuje, że zastosowana w tej pracy metoda pomiaru wytrzymałości może być z powodzeniem stosowana do badań własności ścierniwa diamentowego. Wyniki badań omawianego parametru wykazują zmiany jego wielkości średnich w zależności od granulacji ścierniwa oraz jego gatunku korespondujące ze zmiennością innych własności fizycznych badanych diamentów. Duże zróżnicowanie wyników pomiarów pojedynczych ziarn tej samej granulacji pozostaje w związku ze wzrostem zawartości wtrąceń grafitu oraz węglików metali (?), zwłaszcza we frakcjach ziarn powyżej 300/250  $\mu\text{m}$ . Istnieje także związek wytrzymałości diamentu z kierunkiem wywieranego nacisku w stosunku do osi krystalograficznych. Prace nad tym zagadnieniem jeszcze trwają, za wcześniej więc na ostateczne wnioski.

Spośród produkowanych gatunków ziarna diamentowego najwyższą wytrzymałość statyczną mają frakcje 300/250 oraz 425/300  $\mu\text{m}$  gatunku MDS i MDS-K, przy czym monokrystaliczny diament syntetyczny (MDS) wykazuje zawsze wyższą wytrzymałość statyczną od jego odmiany tzw. okruchowej (MDS-K). Najniższe wartości tego parametru oznaczono w ziarnach gatunku PDS, którego dość dowolnie komponowany skład, zawierający najczęściej nie więcej niż 10%, a bardzo rzadko 30% ziarn rzeczywiście polikrystalicznych, uzupełniany jest mielonymi frakcjami najszabszych, pod względem wytrzymałości na ściskanie, ziarn magnetycznych i innych odpadów z młyna. Daje to mieszaninę ziarn o dużej zmienności wytrzymałościowej, średnio o rząd wielkości mniejszą niż MDS.

Omawiana metoda badań wytrzymałości statycznej może stanowić dodatkowe kryterium wyróżniania nowych gatunków ścierniwa diamentowego oraz może być pomocna do klasyfikacji użytkowej ziarna ściernego.



## LITERATURA

1. Woźniak K.: Materiały ściernie, wytwarzanie i własności. Wyd. Nauk.-Techn., 1982
2. Borkowski J.: Badania statycznej wytrzymałości na ściskanie ziarn ściernych. Mechanik, 1974, nr 9
3. Bakoń A.: Fizykochemiczna analiza własności syntetycznych diamentów w aspekcie możliwości rozszerzenia zakresu zastosowań. Rozprawa doktorska, 1980



## Metoda określania kruchości dynamicznej mikroziarna ściernego

### WSTĘP

Metoda określania kruchości dynamicznej ziarna diamentowego poprzez ściśle kontrolowane kruszenie próbki materiału znana jest już od roku 1964 i szeroko stosowana w krajach kapitalistycznych [1, 2, 3].

Ziarno ściernie podczas pracy podlega uderzeniom i ścieraniu. Urządzenie do kontroli jakości ziarna musi symulować obie te formy zużycia. Przyrząd o nazwie FRIATESTER, zbudowany w laboratorium firmy de Beers spełnia te warunki i pozwala na powtarzalne, dość szybkie i nieskomplikowane pomiary statystycznie dużej liczby cząstek.

Badaną próbkę ziarna o ściśle określonej masie, wraz z kulką stalową, wprowadza się w ruch wibracyjny w pojemniku z hartowanej stali. Drgania te mają ustaloną, dokładnie kontrolowaną amplitudę oraz częstotliwość a ich liczba może być każdorazowo zmieniana. Po procesie kruszenia próbkę przesiewa się i określa masę ziarna, które nie uległo rozkruszeniu. Jako kryterium wytrzymałości dynamicznej przyjmuje się liczbę drgań potrzebną do rozkruszenia 50% masy próbki. Określane jest to poprzez ważenie ziarna, które zostaje na sicie po przesianiu próbki na sicie o jeden numer mniejszym od drobniejszego sita, określającego granulację danej próbki.

Urządzenie spełniające podobne funkcje zbudowane zostało w WSI w Koszalinie [4, 5, 7, 8].

### OPIS METODY POMIAROWEJ

Powyższa metoda jest możliwa do zastosowania dla ziarna o granulacji minimalnej ok. 45  $\mu\text{m}$  lecz już dla frakcji o granulacji  $\leq 100 \mu\text{m}$  jest ona bardzo uciążliwa, ponieważ przesiewanie próbek, ze względu na zlepianie się ziarna, należy prowadzić na mokro. Dla tych frakcji, jak również dla poprzednio zupełnie nie mierzonych mikroziarna ( $< 60 \mu\text{m}$ ),



opracowano metodę określania kruchości dynamicznej, w której do oceny stopnia rozkruszenia badanej próbki służy szesnastokanałowy analizator wymiarów cząstek - Coulter Counter TAI. Działanie jego oparte jest na pomiarze prądu elektrycznego płynącego między dwiema elektrodami zanurzonymi w słabo przewodzącej cieczy po obu stronach małej szczeliny, przez którą przepływają zawieszone w cieczy cząstki. W czasie każdego przejścia cząstki przez szczelinę zmienia się rezystancja między elektrodami i wytwarza się impuls elektryczny o krótkim czasie trwania, którego wielkość jest zależna od objętości przechodzącej cząstki. Serie impulsów są elektronicznie skalowane i zliczane i dają informacje o liczbie zliczonych cząstek, o ich rozkładzie wymiarowym oraz o procentowym rozkładzie objętościowym próbki.

Wynik procesu kruszenia ziarna ściernego zależy od całego szeregu czynników [1, 3, 5, 7] - nie tylko od wytrzymałości ziarna, stanu jego naprężeń wewnętrznych, stopnia częściowego spękania, kształtu i granulacji ale również od warunków operacji kruszenia, tj. wielkości masy próbki, masy i rodzaju materiału kulki, rozmiaru i materiału kapsuły oraz stopnia ich zużycia, częstotliwości, amplitudy i kształtu sygnału wymuszającego drgania, a także sposobu przesiewania próbki. Wszystkie te parametry muszą być bardzo dokładnie kontrolowane, aby wpływ ich zmian na wyniki pomiarów był minimalny. Utrzymywano następujące warunki kruszenia: masa próbki:  $0,4 \pm 0,002$  g, masa kulki:  $2,025 - 2,045$  g, częstotliwość sygnału wymuszającego ruch wzbudnika elektrodynamicznego:  $40 \pm 0,05$  Hz, amplituda sygnału:  $5$  mm  $\pm 5\%$ . W opisywanej metodzie pomiarowej zamiast przesiewania rozkruszonej próbki dokonuje się pomiarów objętościowych rozkładów wielkości cząstek analizatorem wymiarów cząstek dla kilku próbek ziarna, po procesach kruszenia różniących się między sobą jedynie liczbą cykli drgań wzbudnika. Dla ziarna nie podawanego procesowi kruszenia określa się z rozkładu objętościowego średnią wielkość ziarna  $D_{0.5}$  oraz numer kanału  $N$ , którego dolna granica jest najbliższa  $D_{0.5}$ . Sumaryczną objętość ziarna zawartą w kanałach  $\geq N$  traktuje się jako frakcję grubą odniesienia i oznacza  $A_0$ . Odczytane z rozkładów objętościowych wielkości cząstek objętości ziarna zawarte w tych samych,  $\geq N$  kanałach, dla próbek o różnej liczbie cykli kruszenia  $k$ , oznacza się jako  $A_k$ .  $A_k$  podzielone przez objętość odniesienia ziarna nie pokruszonego  $A_0$  traktuje się jako wielkość odpowiadającą procentowi frakcji grubej przy analizie sitowej w grubszych od  $100 \mu\text{m}$  frakcjach ziarna i oznacza jako  $R_k$ . Przedstawiając graficznie  $\ln R_k$  w funkcji liczby impulsów  $k$  otrzymuje się krzywą, z której można odczytać  $L_{50}$  - liczbę impulsów potrzebną dla otrzymania 50% pozostałości sitowej, a więc miarę kruchości dynamicznej ziarna.

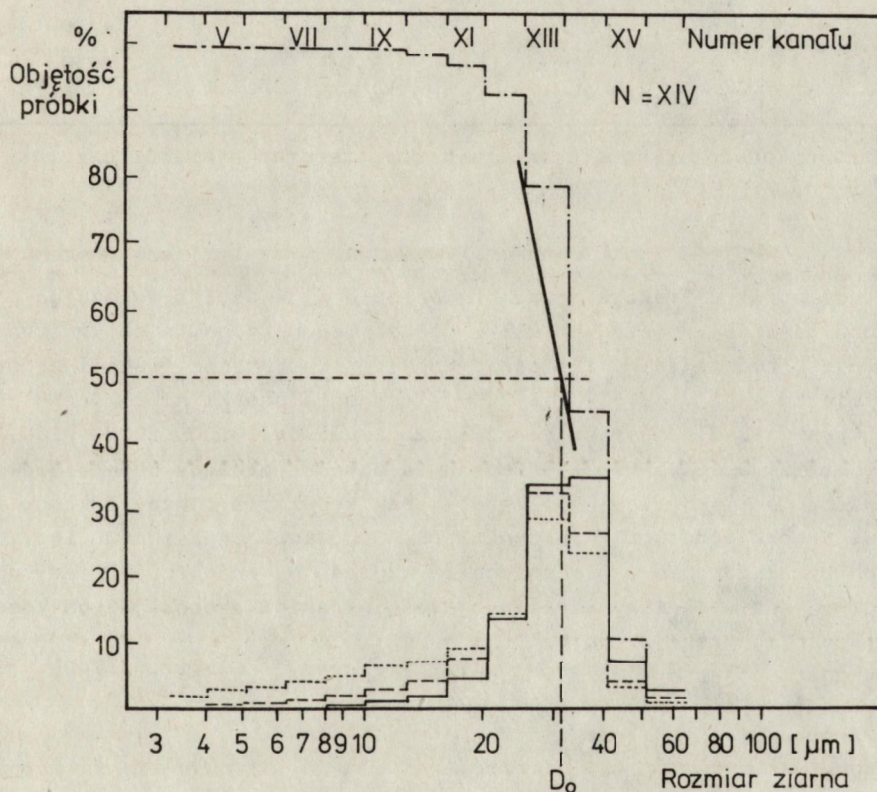


## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Powyżej opisaną metodą określono kruchość dynamiczną szeregu próbek mikroziarna diamentowego oraz węglika krzemu. Przykładowo podane zostaną wyniki otrzymane dla mikroziarna diamentowego mDS 40/28  $\mu\text{m}$  oraz dla czterech próbek węglika krzemu o różnych granulacjach.

### Mikroziarno diamentowe 40/28 $\mu\text{m}$

Przykładowe objętościowe rozkłady granulometryczne: różnicowy (linia ciągła) i skumulowany (kreska - kropka) mikroziarna diamentowego frakcji 40/28  $\mu\text{m}$  zawiera rys. 1. Wyznaczone z rozkładu skumulowanego średnie ziarno tej próbki wynosi  $D_{0,5r} = 31 \mu\text{m}$ . Kanał, którego dolna granica jest najbliższa  $D_{0,5r}$ , to kanał N = XIV (32,0  $\mu\text{m}$  - tab. 1).



Rys. 1. Uśrednione rozkłady objętościowe próbek mikroziarna diamentowego mDS 40/28  $\mu\text{m}$ :  
linia ciągła - próbka bez kruszenia  
linia przerywana - po 5000 impulsów  
linia kropkowana - po 12 500 impulsach  
Z objętościowego rozkładu skumulowanego próbki bez kruszenia (kropka - kreska) pokazano sposób wyznaczenia wartości  $D_{0,5r}$  - średniego rozmiaru ziarna



Tabela 1. Przykładowy rozkład objętościowy mikroziarna diamentowego mDS 40/28  $\mu\text{m}$  nie poddanego kruszeniu

Numer kanału	Granice kanału $\mu\text{m}$	% objętości próbki w kanale	Skumulowany % obj. w kanale
IV	3,17 - 4,00	0,1	100,3
V	4,00 - 5,04	0,1	100,2
VI	5,04 - 6,35	0,1	100,1
VII	6,35 - 8,00	0,2	100,0
VIII	8,00 - 10,08	0,2	99,8
IX	10,08 - 12,7	0,6	99,6
X	12,7 - 16,0	1,1	99,0
XI	16,0 - 20,2	3,4	97,9
XII	20,2 - 25,4	12,6	94,5
XIII	25,4 - 32,0	34,7	81,9
XIV	32,0 - 40,3	36,4	47,2
XV	40,3 - 50,8	6,0	10,8
XVI	50,8 - 64,0	4,8	4,8

Pomiary wykonano szesnastokanałowym analizatorem wymiarów cząstek Coulter Counter TAI

Dla tego pomiaru frakcja gruba odniesienia  $A_0 = 45,3\%$ . Wykonując pomiary rozkładów objętościowych kilku próbek tego samego, niepokruszonego ziarna i uśredniając wyniki otrzymano średnią wartość frakcji grubej odniesienia  $A_{0\text{sr}} = 48,5\%$ ;  $\sigma = 2,68$ . Następnie próbki mikroziarna poddano kruszeniu dla następujących liczb impulsów: 2500, 5000, 7500, 12 500 i 15 000. Rysunek 1 przedstawia oprócz rozkładu objętościowego (różnicowego i skumulowanego) próbki bez kruszenia, także rozkłady różnicowe próbek poddanych kruszeniu przy 5000 imp. oraz 12 500 imp. Innych rozkładów nie zamieszczono ze względu na przejrzystość rysunku. Widoczny jest stopniowy wzrost objętości frakcji drobniejszych kosztem rozkruszanych frakcji grubych.

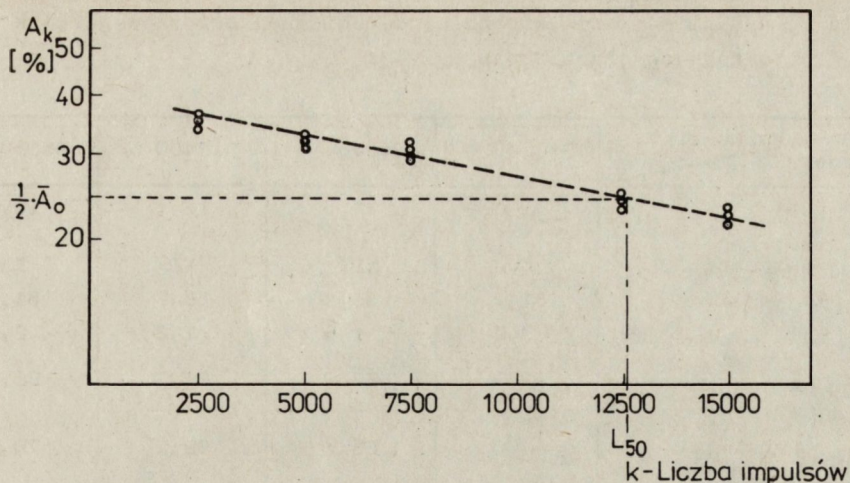
Wykonano po cztery rozkłady objętościowe dla każdej z próbek.

Otrzymano:

$A_{2500}$ :	35,8%;	36,7%;	35,3%;	35,1%
$A_{5000}$ :	32,8%;	32,5%;	31,5%;	33,1%
$A_{7500}$ :	32,6%;	29,8%;	30,8%;	29,3%
$A_{12500}$ :	24,1%;	24,8%;	23,5%;	24,2%
$A_{15000}$ :	23,1%;	21,7%;	21,4%;	22,3%

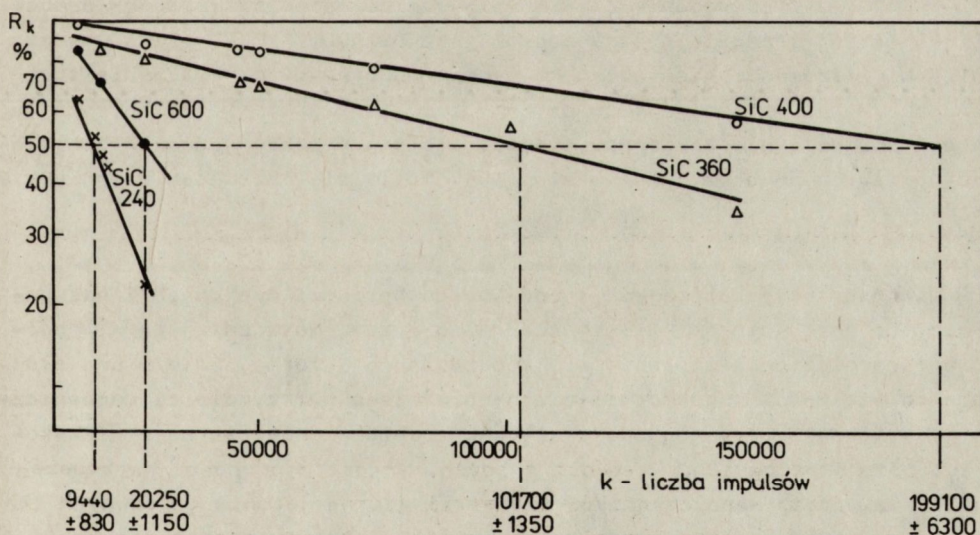
Rysunek 2 przedstawia  $\ln A_k$  w funkcji liczby impulsów k.





Rys. 2. Zależność  $\ln A_k$  od liczby impulsów  $k$  dla mikroziarna diamentowego mDS 40/28  $\mu\text{m}$ . Połowa masy ziarna zostaje pokruszona (czyli  $A_k = 0,5 A_0$ ) dla  $L_{50} = 12680 \pm 1420$  impulsów

Aproksymując metodą najmniejszych kwadratów punkty pomiarowe prostą otrzymujemy  $L_{50} = 12\ 680 \pm 1420$  jako liczbę impulsów potrzebną do otrzymania  $A_k = 0,5 A_0$  czyli 50% masy ziarna rozkruszonego frakcji 40/28  $\mu\text{m}$  mikroziarna diamentowego.



Rys. 3. Zależność wartości  $\ln R_k$  od liczby impulsów  $k$  dla czterech próbek ziarna węgla krzemu o różnych granulacjach



Tabela 2. Wyniki pomiarów kruchości dynamicznej próbek węglika krzemu o różnych granulacjach

Nazwa próbki Parametr	SiC240	SiC360	SiC400	SiC600
$D_{0,5r}$ ( $\mu\text{m}$ )	41,0	21,5	17,1	10,1
N - numer kanału granicznego	XV	XII	XI	IX
$\bar{A}_0$ (%)	51,2	53,5	55,7	51,5
$\sigma_{A_0}$ (%)	3,0	1,5	1,2	2,1
$\bar{R}_{5000}$ (%)	62,9	89,9	99,3	86,2
$\bar{R}_{9000}$ (%)	53,4			
$\bar{R}_{10000}$ (%)	48,0	83,7	98,2	70,7
$\bar{R}_{12000}$ (%)	44,9			
$\bar{R}_{20000}$ (%)	23,2	78,3	86,9	50,6
$\bar{R}_{45000}$ (%)		69,8	85,4	
$\bar{R}_{70000}$ (%)		62,8	77,7	
$\bar{R}_{100000}$ (%)		56,8		
$\bar{R}_{150000}$ (%)		35,9		
$L_{50}$ - liczba impulsów potrzebna do otrzymania $\bar{R} = 50\%$	9440 $\pm$ 830	101 700 $\pm$ 1350	199 100 $\pm$ 6300	20 250 $\pm$ 1150

### Węgiel krzemu

Tabela 2 oraz rysunek 3 zawierają wyniki pomiarów czterech próbek SiC o różnej granulacji oznaczonych jako SiC600, SiC400, SiC360 oraz SiC240. Otrzymano ogromnie różne wyniki odporności na kruszenie tych próbek. Można spróbować tłumaczyć je tym, że próbki nie tylko różniły się granulacją ale także czystością, nie miały także jednakowego składu politypowego oraz w dużym stopniu różniły się kształtem ziarn [8, 9].

### PODSUMOWANIE

Mikroziarno ścierna jest stosowane do narzędzi spojonych i nasypowych, do past ściernych i jako ścierniwo luzem. Najważniejszą własnością technologiczną ziarna jest jego zdolność ścierna. Zależy ona głównie od wielkości i geometrii ziarna oraz jego wytrzymałości mechanicznej. Wysoka kruchość powoduje szybkie rozdrobnienie ziarna i niewykorzystanie w pełni jego krawędzi tnących. Wzrost odporności na kruszenie oraz wzrost współczynników izometrii ziarna jedynie do pewnych ich wartości powoduje wzrost zdolności ścierniej. Dalszy wzrost zaokrąglania ziarn i wzrost ich wytrzymałości mechanicznej powoduje spadek zdolności ścierniej [12, 13].



Dlatego też znajomość podatności mikroziarna na rozkruszanie, której pomiar przedstawia opisana wyżej metoda, może być przydatna przy ocenie ziarna i klasyfikacji do poszczególnych zastosowań i wyróżniania gatunków.

#### LITERATURA

1. Belling N., Dyer H.: Impact strength determination of diamond abrasive grit. De Beers Diamond Research Laboratory, Johannesburg, South Africa
2. Friatester MARK V. Operating Manual. De Beers Industrial Diamond Division
3. Belling N., Bialy L.: The Friatester - 10 Years later. De Beers Research Laboratory, Johannesburg, South Africa. Diamond Information Series L33/1978
4. Borkowski J., Charkiewicz L., Okowicki I.: Badania kruchości dynamicznej ziarn węgla krzemu. Prace naukowe WSI Koszalin. Zeszyt nr 4 (1981) BM, Seria A, 107-115
5. Borkowski J., Charkiewicz L.: Badanie kruchości dynamicznej ścierniw diamentowych. IV Konferencja Naukowo-Techniczna Obróbki Ściernej - Łódź 1981, str. 117-120
6. Kostkowski A., Niedbalska A., Szymański A.: Diament syntetyzowany w skali wielkoseryjnej w CNPME. IV Konferencja Naukowo-Techniczna Obróbki Ściernej - Łódź 1981. Zeszyt Obrabiarki i Narzędzia, 111-116
7. Bakoń A., Charkiewicz L.: Badania porównawcze wytrzymałości mechanicznej ziarna diamentowego na obciążenia dynamiczne. Mechanik, 5 (1982), 289-292
8. Borkowski J., Charkiewicz L.: Badania odporności materiałów ściernych na kruchość dynamiczną. Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, 30 (1984)
9. Kulesza E.: Określenie własności importowanych mikroproszków ściernych. Sprawozdanie CNPME, 1984
10. Ullrich O.: Analyse de la Dimension de Particules Fines et Resultats Obtenus Avec un Analyseur Electrique. Instrument Society of American Conference, New York 1960
11. Coulter Counter TAI - Operating Manual
12. Woźniak K.: Materiały ścierne. Wytwarzanie i własności. WNT, Warszawa, 1982
13. Bogdanowicz i in.: Zależność zdolności ścierniej ziarna diamentowego od wytrzymałości mechanicznej ziarna. Sinteticzeskije Ałmazы, 1977 nr 2



## Diament syntetyczny w elektronice

### WSTĘP

Główne zastosowania diamentów syntetycznych, które pochłaniają prawie całą światową ich produkcję, jak też większość (poza jubilerstwem) diamentów naturalnych, to zastosowania w narzędziach do mechanicznej obróbki materiałów trudnoobrabialnych, jak: węgliki metali, szkło, ceramika, kamień i in. Ilości diamentów znajdujących inne zastosowania są wręcz pomijalnie małe lecz często zastosowania te są tak specyficzne, że nie da się w nich diamentu zastąpić innymi materiałami, np. diament naturalny w fizyce eksperymentalnej lub astronomii. Także możliwości zastosowania diamentu w elektronice, dzięki jego bardzo ciekawym i unikalnym własnościom fizycznym, są szerokie i dość obiecujące.

Pierwsza, z omawianych, grupa zastosowań diamentu - jako przyrządu półprzewodnikowego, wynika z jego własności elektrycznych.

Drugą stanowią zastosowania wynikające z jego dużej twardości i małej ściernalności, a więc w narzędziach do obróbki materiałów elektronicznych.

Trzecią w końcu stanowią zastosowania wynikające z innych ciekawych własności fizycznych tego materiału, które mogą być przydatne w elektronice.

### ZASTOSOWANIA WYNIKAJĄCE Z WŁASNOŚCI ELEKTRYCZNYCH DIAMENTU

Diament, jako odmiana węgla, a więc pierwiastka z IV grupy układu okresowego, jest kryształem o wiązaniach kowalencyjnych i bardzo dużej energii wiązania: 7,36 eV/molekułę. Jego własności są typowe dla kryształów kowalencyjnych. W niskiej temperaturze konduktywność czystego kryształu jest pomijalnie mała, jest on przezroczysty w podczerwieni, bardzo twardy, o wysokiej temperaturze topnienia, chemicznie

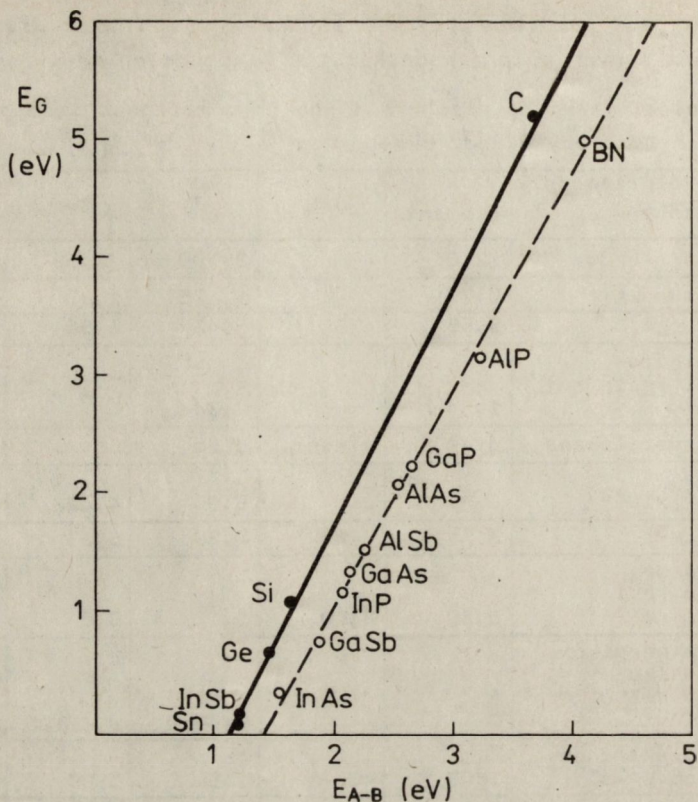


obojętny oraz jest półprzewodnikiem. Porównanie własności diamentu z własnościami innych półprzewodników pierwiastkowych zawiera tabela 1.

Tab. 1. Własności fizyczne diamentu i innych półprzewodników pierwiastkowych IV grupy układu okresowego

Półprzewodnik Cecha fizyczna	C diament	SiC	Si	Ge	$\alpha$ -Sn
Średnia masa atomowa	12,01		28,09	72,59	118,69
Promień atomu (Å)	0,77		1,175	1,22	1,40
Stała sieci (Å)	3,56	4,36	5,43	5,66	6,49
Odległość między najbliższymi sąsiadami w sieci (Å)	1,54		2,34		
Struktura krystaliczna	diam.	sześler.	diam.	diam.	diam.
Koncentracja atomów ( $\text{cm}^{-3}$ ) $\times 10^{22}$			5,00	4,42	
Gęstość ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,51	3,22	2,28	5,33	5,84
Szerokość pasma zabronionego (eV) w T = 300 K	5,30	2,80	1,12	0,67	0,08
Koncentracja nośników w półprzewodniku samoistnym w T=300 K ( $\text{cm}^{-3}$ )	0		$1,5 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	
Ruchliwość elektronów w T=300 K ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	1800	400	1350	3900	1600
Ruchliwość dziur ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) 300K	1600	50	475	1900	
Stała dielektryczna $\epsilon_s$	5,8	10,0	11,7	16,0	
Temperatura topnienia (°C)	3800	2830	1423	937	232
Energia pierwszej jonizacji (eV)	11,26	7,33	8,15	7,88	
Elektroujemność (kcal/gramoatom)	370		270	265	235
Współczynnik załamania (n)	2,419		3,42	4,00	
Twardość w skali Mohsa, T=300 K	10	9,5	6,5	6,0	1,5
Twardość w skali Knoop (kg/mm <sup>2</sup> ) T=300 K	8820	2550	1350-1150	845-385	5,3
Ściśliwość ( $\text{cm}^2/\text{dyna}$ ) $\times 10^{-12}$	0,18		0,98		
Współczynnik rozszerzalności liniowej T=300 K	$0,8 \cdot 10^{-6}$		$3,5 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
Konduktywność kryształu samoistnego ( $\Omega \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>	$10^{-10}$		$8,8 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	
Maksymalna częstotliwość drgań sieci (Hz)	$4 \cdot 10^{13}$		$1,6 \cdot 10^{13}$		
Przewodność cieplna w T=300 K ( $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	4,5		1,45	0,65	
Dopuszczalna temperatura pracy przyrządów z półprzewodnika (°C)	~ 500		~ 140	~ 100	





Rys. 1. Szerokość pasma zabronionego  $E_G$  różnych półprzewodników w funkcji energii pojedynczego wiązania  $E_{A-B}$  w  $T=300K$  [1].  
 linia ciągła - półprzewodniki pierwiastkowe i In Sb  
 linia przerywana - związki półprzewodnikowe

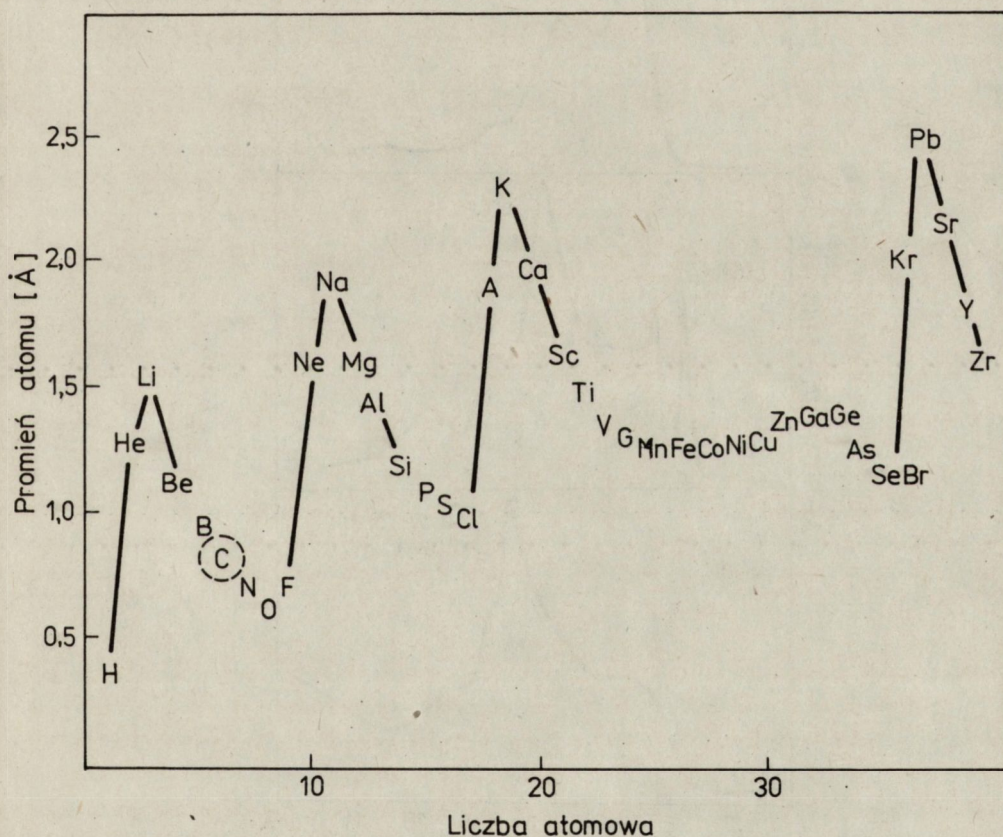
Wraz ze wzrostem masy atomowej półprzewodników pierwiastkowych szerokość ich pasma zabronionego maleje. Dla diamentu, o masie spośród półprzewodników pierwiastkowych najmniejszej, szerokość przerwy zabronionej w temperaturze pokojowej wynosi 5,3 eV, co jest wartością tak dużą, że koncentracja swobodnych nośników w diamencie samoistnym praktycznie jest równa zeru. A więc diament samoistny, bez domieszek, jest dobrym izolatorem. Szerokość pasma zabronionego w funkcji energii wiązania dla różnych półprzewodników pokazuje rysunek 1.

#### Diament jako półprzewodnik

Diament jest jedynym z półprzewodników spotykanym w przyrodzie w naturalnym stanie monokrystalicznym lecz zarazem czystość jego, w porównaniu z czystością np. półprzewodnikowego, sztucznie monokryształizowanego krzemu, jest dużo gorsza, i to zarówno diamentu naturalnego jak i (jak dotąd), syntetycznego. Tak więc opisywana wyżej sytuacja diamentu jako półprzewodnika samoistnego praktycznie nigdy nie



istnieje. Tym niemniej, biorąc pod uwagę ilość zanieczyszczeń, które znajdują się w stopie, z którego diament krystalizuje (zarówno w warunkach naturalnych jak i laboratoryjnych), to czystość jego jest i tak zdumiewająco dobra. Jest ona wynikiem dwu czynników - małych odległości między sąsiadującymi ze sobą atomami węgla oraz silnych wiązań między nimi, dzięki którym istnieje naturalna tendencja do wyrzucania z rozbudowującej się podczas rozrostu sieci krystalicznej diamentu atomów, które swymi rozmiarami "nie pasują" do niej i powodują lokalne jej odkształcenia, a przez to wzrost energii kryształu. Jedynie atomy o zbliżonym do węgla promieniu (rys. 2) wbudowują się w jego sieć łatwo. Zanieczyszczenia w diamencie występują w formie wtrąceń oraz w postaci rozproszonej. Wtrącenia mogą mieć różne rozmiary i zawierać ogromną gamę pierwiastków i związków chemicznych (od minerałów, jak oliwin i granat, poprzez metale, ich węgliki, grafit a nawet pęcherzyki gazów). Wrostki i wtrącenia obecne są w diamencie zawsze, jednak w bardzo różnej dla różnych warunków jego krystalizacji

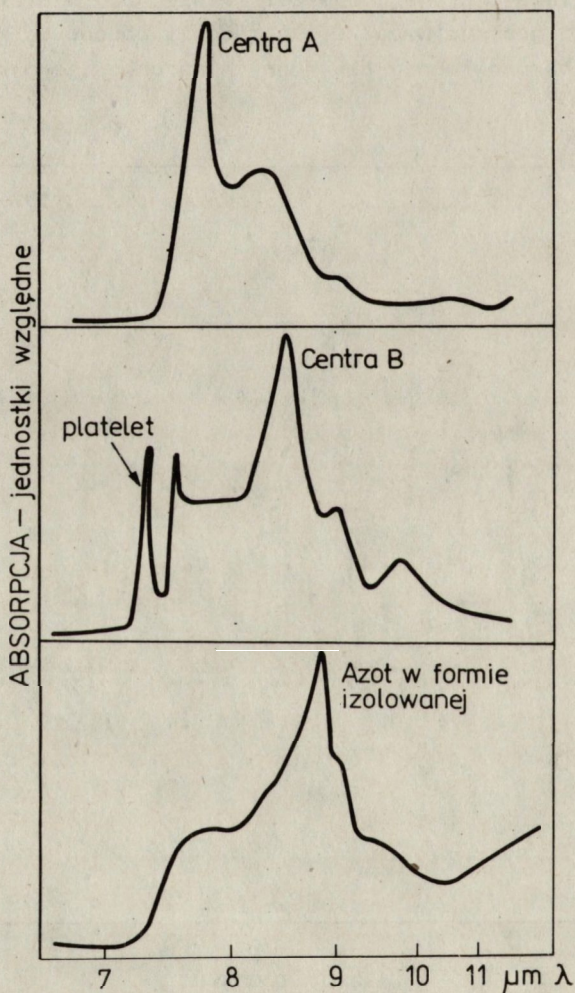


Rys. 2. Promień atomu w zależności od liczby atomowej



ilości i formie [2, 3]. Przy bardzo dużej ilości inkluzji mogą grać one główną rolę w przewodnictwie diamentu. Dla zastosowań w elektronice konieczny jest jednak diament o małej liczbie wtrąceń, gdzie zanieczyszczenia obecne są głównie w postaci rozproszonej.

Głównym tego typu zanieczyszczeniem diamentu, obecnym w dużej koncentracji (do  $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ ) i bardzo trudnym do eliminacji jest azot. Obecność azotu zmienia własności diamentu. Stwierdzono, że zajmuje on w sieci krystalicznej położenia węzłowe i tworzy kilka typów defektów sieci [4]. Są to: izolowane atomy N (typowa i jedyna forma występowania tej domieszki w diamencie syntetycznym i bardzo rzadko spotykana w naturalnym); pary N-N zwane Centrum A, typowe dla diamentu naturalnego; kompleksy z trzech atomów azotu - N<sub>3</sub>; podwójne pary N-N zwane



Rys. 3. Porównanie kształtu widma absorpcji w podczerwieni diamentu zawierającego różne formy azotu

<http://rcin.org.pl>



Centrum B oraz płaskie struktury o grubości jednej monowarstwy, złożone z kilkudziesięciu do kilkuset - atomów azotu, leżące na kubicznych ścianach kryształu, zwane w literaturze angielskiej "platelets". Każdy z tych defektów wprowadza swój poziom energetyczny do przerwy zabronionej diamentu. Są to poziomy donorowe o bardzo wysokich energiach jonizacji, około 4 eV [2]. Każdy z defektów wprowadza także specyficzne dla siebie pasmo absorpcji w podczerwieni (rys. 3). Dla defektów w postaci izolowanych atomów azotu widmo to ma maksimum dla długości fali 9  $\mu\text{m}$  a dla azotu połączonego w pary 7,8  $\mu\text{m}$ . Azot powoduje także silną absorpcję w nadfioletowej części widma, która rozciąga się aż na obszar widzialny dając charakterystyczny żółty (a przy dużych koncentracjach nawet zielony) kolor diamentu. Zawartość azotu w diamentach, niepożądana dla zastosowań diamentu jako przyrządu półprzewodnikowego, przy innego typu zastosowaniach - w narzędziach do obróbki mechanicznej, jest zjawiskiej cennym. Zawartość azotu bowiem (aż do koncentracji  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) zwiększa wytrzymałość mechaniczną oraz odporność termiczną diamentów [5]. Ważna jest tu także postać defektu, w którym azot występuje. Najprawdopodobniej najkorzystniejszy wpływ na twardość diamentu ma azot w postaci atomów izolowanych [6]. Naturalny diament zawiera czasami także inne domieszki węglowe i międzywęglowe: B, Al, O, Si, H i metale z grupy żelaza. Niektóre z nich silniej od azotu wpływają na jego własności elektryczne. Na przykład diamenty z domieszką boru są półprzewodnikami typu "p" i także wykazują charakterystyczne widmo absorpcji w podczerwieni. Widmo to sięga aż do fal o długościach widzialnych i powoduje niebieskie zabarwienie tych diamentów. Atomy boru są akceptorami wprowadzającymi do przerwy zabronionej diamentu dyskretne poziomy energetyczne o małych energiach jonizacji - 0,029 do 0,37 eV, w zależności od źródła [2]. Aluminium także jest w sieci diamentu akceptorem, jego energia jonizacji wynosi 0,32 eV [2], a diamenty z jego domieszką są bezbarwne. Naturalnych diamentów półprzewodnikowych typu "n" nie znaleziono, pomimo stwierdzenia obecności w niektórych naturalnych diamentach także niewielkich ilości innych (poza azotem) domieszek pierwiastków V grupy układu okresowego.

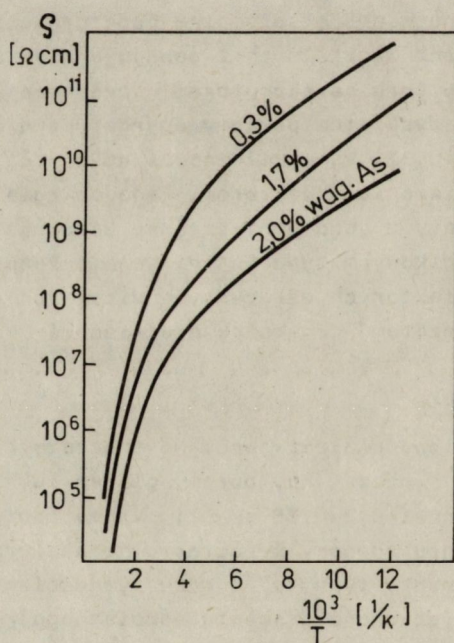
#### Domieszkowanie diamentu

Diamenty można celowo domieszkować. Najprostszą metodą jest domieszkowanie produktów do syntezy, np. borem, glinem lub berylem, którego energia jonizacji wynosi 0,2-0,35 eV [7]. Atomy domieszki wbudowują się w kryształ diamentu rosnący z roztworu je zawierającego. Otrzymywano syntetyczne diamenty typu "p" o rezystywnościach w granicach  $10^{-2} - 10^7 \Omega \text{ cm}$  rezystywność diamentu samoistnego  $> 10^{10} \Omega \text{ cm}$ . Część centrów akceptorowych w diamencie jest zwykle kompensowana przez centra donorowe, np. azot o bardzo wysokich, jak już wspomniano, energiach jonizacji. Fakt ten potwierdza widmo katodoluminescencji tych



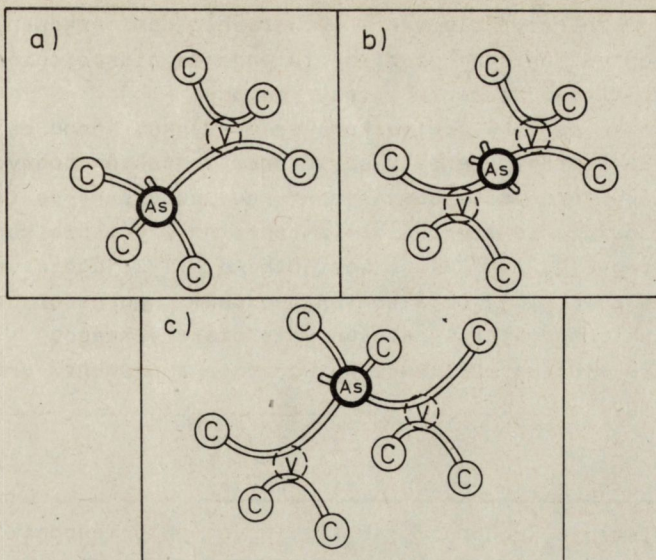
diamentów oraz pomiary zależności temperaturowej ruchliwości Halla oraz rezystywności [8]. Dlatego też, aby zmniejszyć stopień skompensovania akceptorów azotem, stosuje się metody pozwalające zmniejszyć liczbę wbudowywanych w sieć diamentu atomów azotu, np. dodając do roztworu atomów Ca lub Sr, które wiążą azot w formie cjanków [9]. Także dodanie Ti do syntezy diamentu zmniejsza w nim zawartość azotu [10].

Metodą domieszkowania materiałów wyjściowych do syntezy statycznej otrzymano także, nie spotykane w przyrodzie, diamenty typu "n" [10]. Układ grafit - katalizator domieszkowano As, Ti, In i Ga. Ti, jak już powiedziano, zmniejsza zawartość azotu w diamencie natomiast Ga i In zmniejszają szybkość narastania kryształów. W tych warunkach atomy As wbudowywały się w sieć diamentu a rezystywność otrzymanych kryształów zależała od koncentracji As w sposób pokazany na rysunku 4. Arsen w diamencie tworzy trzy rodzaje aktywnych centrów - kompleksów z wakaniami. Zobrazowano je na rysunku 5. Są one trwałe do bardzo wysokich temperatur, około 1500 K. Wprowadzają do przerwy zabronionej trzy poziomy donorowe o niewielkich energiach jonizacji:  $0,04 \pm 0,09$  eV,  $0,25 \pm 0,04$  eV i  $0,58 \pm 0,01$  eV. Część donorów jest z reguły skompensovana przez centra akceptorowe, np. dyslokacje.



Rys. 4. Rezystywność diamentu typu "n" domieszkowanego As (dla trzech poziomów domieszkowania) w funkcji odwrotności temperatury [10]





Rys. 5. Trzy typy centrów defektywnych tworzonych przez atomy As w sieci diamentu: - A - atom węzłowy As + 1 wakans  
 - B - atom międzywęzłowy As + 2 wakansy  
 - C - atom węzłowy As + 2 wakansy [10]

Inną metodą domieszkowania diamentu jest dyfuzja wysokociśnieniowa [7, 11]. Dyfundując bor w warunkach:  $47 \div 65$  kbar,  $1300 \div 2000^\circ\text{C}$ ,  $30 \div 60$  min, otrzymano spadek rezystywności diamentów do  $10^3 \Omega \text{ cm}$ .

Naturalne diamenty o własnościach półprzewodnikowych zazwyczaj charakteryzują się niejednorodnością koncentracji atomów domieszki, co można czasem zaobserwować oceniając różną intensywność zabarwienia poszczególnych partii kryształu. Diament syntetyczny można domieszkować bardziej jednorodnie, choć i tutaj regułą są różnice koncentracji między poszczególnymi ziarnami pochodzącymi z jednej syntezy jak też we wnętrzu pojedynczych ziarn. W szczególnych warunkach zdarza się także zjawisko domieszkowania nie całej objętości kryształu (co powinno zajść podczas domieszkowania materiałów wyjściowych do syntezy), lecz tylko cienkiej powierzchniowej warstewki [12].

Oprócz powyższych metod domieszkowania próbowano domieszkować diament implantacyjnie. Implantowanie diamentu jest dużo trudniejsze niż innych półprzewodników. Dawka jonów nie może być większa od  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  aby zapobiec grafityzacji. Bardzo trudne jest także usunięcie defektów radiacyjnych w uszkodzonym obszarze [13]. Pozytywne rezultaty otrzymano jedynie dla najłżejszych jonów: B (typ przewodnictwa "p") i Li "n". Lit zajmuje najprawdopodobniej położenia międzywęzłowe. Podczas wygrzewania defektów radiacyjnych dyfunduje on z warstwy uszkodzonej w głąb diamentu, co w rezultacie daje przewodzącą warstewkę "n" zagrzebaną pod wierzchnią warstwą izolującą [2].



Pozytywne rezultaty daje także wytwarzanie domieszkowanych warstw epitaksjalnych na powierzchni diamentu podczas niskociśnieniowego wzrostu epitaksjalnego diamentu z fazy gazowej [14].

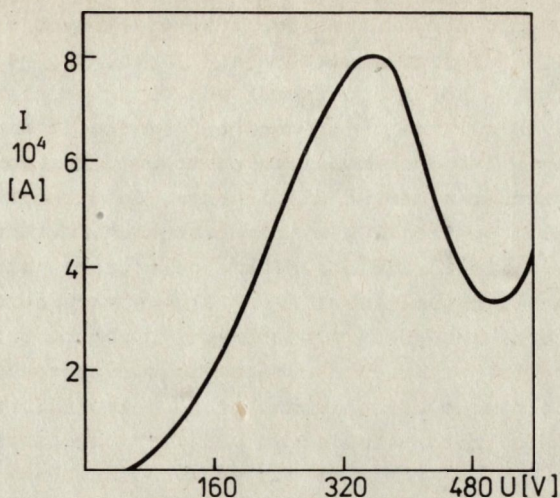
Istnieją więc sposoby domieszkowania diamentu, znane są także metody wytwarzania kontaktów prostujących oraz kontaktów omowych do diamentu. Np. napylenie próżniowe Al na target podgrzany do temperatury  $1000^{\circ}\text{C}$  [15], nałożenie stopu złota z tantalem i grzanie kontaktu do  $T > T_{\text{topn}}$  stopu [2] lub też naniesienie Ag, Ti i jego stopów, a także stopów Hg, In i Ta [16], daje kontakty o małej oporności, omowe w pewnych zakresach temperatur i natężeń pola elektrycznego.

Wszystko to stwarza możliwość wytworzenia z diamentu przyrządu półprzewodnikowego.

### Diody diamentowe przełączające i generacyjne

Diode z diamentu, podobnie jak i z innych półprzewodników, można otrzymać dwójako - poprzez wytworzenie w objętości diamentu złącza p-n bądź też wytworzenie kontaktu metal - diament o własnościach prostujących czyli bariery Schottky'ego. Najlepsze złącza otrzymano implantując Li do diamentu typu "p" i wygrzewając warstwę w temperaturze  $1700\text{ K}$  [16]. Ze względu na szeroką przerwę zabronioną oraz znaczną oporność objętościową diamentu spadek potencjału na diodach diamentowych spolaryzowanych w kierunku przewodzenia jest duży - 6 do 8 V. Złącza Schottky'ego, które można wytworzyć nanosząc na powierzchnię diamentu metale, np. W, Ni i wiele innych, mają bariery potencjału o wysokości niezależnej od pracy wyjścia elektronów z metalu i równej  $1,5 \div 1,7\text{ V}$ . Świadczy to o dużej gęstości stanów powierzchniowych na diamencie [17]. Charakterystyki prądowo - napięciowe diod diamentowych przy polaryzacji wstecznej są podobne do zwykłych diod z lawinowym typem przebicia. Przebicia lawinowe zachodzą po mikrowtrąceniach i zwiększenie jednorodności diamentu znacznie zwiększa napięcie przebicia (są to wartości napięć sięgające kilkuset V). Charakterystyki w kierunku przewodzenia zawierają odcinek ujemnej rezystancji typu N (w przypadku diamentu niskoomowego), typu S (w przypadku diod wysokoomowych przy dużych prądach przewodzenia) lub typu mieszanego N-S [18, 19]. Spadek prądu dla charakterystyki typu N występuje dla dużych wartości napięć (kilkuset V) i jest duży -  $2 \div 3$  krotny (rys. 6). Objaśniany jest on rekombinacją wstrzykiwanych nośników na parach donorowo-akceptorowych azot - bor. W strukturach tego typu zachodzi także luminescencja z energiami fotonów bliskimi różnicy między energiami aktywacji tych domieszek. Wysoki wzrost prądu dla diod z charakterystyką typu S tłumaczony jest natomiast wzrostem przewodności dzięki ogrzaniu próbki, oswobodzeniu spułapkowanych nośników i wzrostem czasu ich życia.





Ryc. 6. Charakterystyka prądowo-napięciowa z obszarem ujemnej rezystancji typu N typowego diamentu półprzewodnikowego o przewodnictwie typu "p" domieszkowanego borem [15]

Własności diod diamentowych stwarzają perspektywy zastosowania ich jako przyrządów przełączających o bardzo dużych mocach oraz jako przyrządów pracujących przy ekstremalnych wartościach natężeń pola elektrycznego i bardzo dużych częstotliwościach, np. w diodach lawinowo-przelotowych. Natężenie pola elektrycznego konieczne dla uzyskania efektu lawinowego jest dla diamentu ok. 50 razy większe niż dla Si a szybkość unoszenia nośników dwukrotnie większa [16]. Łącznie z wysoką przewodnością cieplną i wysoką dopuszczalną temperaturą pracy dają to możliwości kilkudziesięciokrotnego wzrostu mocy dopuszczalnej oraz podwyższenia częstotliwości granicznej diod lawinowo-przelotowych z diamentu w porównaniu z diodami krzemowymi.

#### Diamentowe diody elektroluminescencyjne

Luminescencja diamentu zachodzi pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, promieniowania  $\gamma$ , szybkich elektronów, pola elektrycznego i przy wstrzykiwaniu swobodnych nośników ładunku poprzez spolaryzowane łącze [20]. Ten ostatni sposób wykorzystywany jest w diodach elektroluminescencyjnych. Maksimum widma luminescencji diamentu znajduje się w zielono-niebieskiej części widma. Są to te długości fal, dla których istnieje bardzo niewiele materiałów zdolnych do efektywnego ich wypromieniowywania. Rekombinacja promienista nośników poprzez centra rekombinacyjne (pary donor-akceptor) daje w diamencie szerokopasmową luminescencję z maksimum w zielonej i poboczem w niebieskiej części widma. Luminescencja zielona, z maks. dla długości fal



520-535 nm, zachodzi przy rekombinacji na oddalonych od siebie przestrzennie parach domieszek, niebieska, z maks. dla 440 - 420 nm, przy rekombinacji na parach domieszek znajdujących się w sąsiednich węzłach sieci krystalicznej. Intensywność świecenia niebieskiego wzrasta ze wzrostem skompensowania akceptorów przez domieszki donorowe a więc i ze wzrostem oporności diamentu. Jest ono także intensywniejsze w niskich, poniżej 200 K, temperaturach. W temperaturze pokojowej przeważa świecenie zielone. Także polaryzacja złącza wpływa na kolor świecenia - przy polaryzacji w kierunku przewodzenia przeważa kolor zielony, przy zaporowej - niebieski. Z powodu dużej oporności diamentu najbardziej obiecujące wydaje się być zastosowanie struktur p-i-n z wysokooporowego diamentu dwustronnie implantowanego B i Li, z bardzo cienkim obszarem samoistnym [21] lub też cienkich warstw epitaksjalnych [22], dla których nie są wymagane wysokie napięcia pracy. Wydajności kwantowe diamentowych diod są na razie niewielkie. ok. 4% [16].

#### Tranzystory diamentowe

Pozytywnie zakończyły się próby udowodnienia, że możliwe jest wykonanie z diamentu zarówno tranzystora bipolarnego [23] jak i unipolarnego [24]. Tranzystor bipolarny wykonano implantując diament typu "p" jonami C o 4 różnych energiach i odpowiednio dobranych dawkach w celu wytworzenia warstwy "n" o możliwie jednorodnej koncentracji. Obszar bazy maskowano cienkim drutem wolframowym. Spadek napięcia na złączu EB (spolaryzowanym w kierunku przewodzenia) sięgał 20 V, lecz przy wzroście temperatury do 250°C redukował się do 2 V. Współczynnik wzmocnienia prądowego tego tranzystora wynosił tylko 0,11 lecz przy dopracowaniu geometrii złącz EB i BC, poprawie jednorodności domieszkowania oraz rozwiązaniu trudnego problemu kontaktu do obszaru bazy powinien on być kilkaset razy większy.

Tranzystor unipolarny z diamentu, dzięki wysokiej oporności, ma małe napięcie odcięcia i wysokie rezystancje wejścia i wyjścia. Kanał przewodzący można wykonać podobnie jak dla tranzystora bipolarnego, implantując diament jonami węgla. Temperatura implantacji ma krytyczny wpływ na rezystancję otrzymanej warstwy - implantacja przy 77 K prowadzi do powstania czarnej warstewki na powierzchni diamentu o oporności  $10^6$  razy większej od warstewki implantowanej w temperaturze 300K.

Przyпуска się, że dzięki zastosowaniu laserów dużych mocy do formowania obszarów przewodzących na powierzchni diamentu o własnościach izolujących prace nad ulepszeniem tranzystorów diamentowych przeznaczonych do specyficznych, wysokotemperaturowych zastosowań, zostaną ułatwione i przyspieszone.



## Teristory diamentowe

rdowo-napięciowe charakterystyki diamentów syntetycznych zawierają, jak już wspomniano, obszar ujemnej rezystancji, który można wykorzystać konstruując z diamentu termistor [25]. Osobniki otrzymane podczas jednego procesu domieszkowania diamentu mają bardzo zróżnicowane oponości. Kryształy należy więc dobierać indywidualnie, zwracając uwagę na to, aby plato rezystywności leżało w wysokich temperaturach, dzięki czemu czułość ich jest większa. Obniżenie czułości termistora mog wprowadzić także kontakty - muszą być one nie tylko omowe ale i tkie, aby nie wzrastała przez nie termiczna pojemność termistora jak całości (sam diament ma bardzo dużą przewodność cieplną i niskie ciepło właściwe). Kontakty ze stopu Ti-Ag-Cu są odpowiednie dla tego typ zastosowań. Termistory diamentowe mają wysoką czułość, - temperatury współczynnik oporu przy 300 K wynosi dla nich  $(-27 \div -4,4) \cdot 10^{-2} K^{-1}$ . Mają bardzo szeroki zakres temperatur pracy: 2 - 1000 K, mogą pracować w środowisku agresywnym. Dzięki małym rozmiarom i wadze oraz dużej zdolności do odprowadzania ciepła do otoczenia mają małą pojemność cieplną a także małą stałą czasową. Mają także dość dużą rezystancję: 1 - 10 k $\Omega$  przy 300 K, dzięki czemu rezystancje kontaktów i doprowadzeń są do pominięcia. Ponadto parametry ich są bardzo stabilne w czasie, gdyż dyfuzja elektrycznie aktywnych domeszek w diamencie w przedziale temperatur pracy przyrządu jest nienaczna. Np. powtarzalność wskazań termistorowych mierników temperatury z diamentu była lepsza niż 0,2% [16].

## Warstory diamentowe

ceramiki zawierającej wysokoomową fazę diamentu oraz niskoomową fazę z czarnego SiC, spiekanej w temperaturach 750 - 850°C w obecności borksu, który redukuje powstający na ziarnach SiC tlenek krzemu, wykonno warystory [26]. Oporności warystorów oraz ich charakterystyki prądowo-napięciowe są zależne od zawartości SiC w spieku. Przy zawartościach SiC poniżej 20% masowych na charakterystykach I-U pojawia się obszar ujemnej rezystancji, podobnie jak dla monokrystalicznego diamentu. Dobierając odpowiedni skład ceramiki można otrzymać charakterystykę I-U z nasyceniem prądu a więc stabilizator prądu elektrycznego. Zaltę warystorów z tych spieków w porównaniu z powszechnie używanymi warstorami ze spieczonego SiC jest ich wielokrotnie (dziesiątki razy) wyższa moc dopuszczalna.

ceramiki diamentowej lub diamentowo-węglkowej można także wykonać diody z ujemną rezystancją, dla których odcinek charakterystyki I-U z ujemną rezystancją jest zachowany aż do temperatur 800-900 K. Spiek prądu w takiej diodzie przy zmianie napięcia od 20 do 120 V jest dwu-, trzykrotny [16]. Takie unikalne parametry są nie do osiągnięcia dla tradycyjnych materiałów.



## Fotorezystory diamentowe

Wysoka fotoprzewodność syntetycznego diamentu o własnościach półprzewodnikowych ma miejsce dla fal o długościach 0,2 - 1,2  $\mu\text{m}$ . Przy wykorzystaniu diamentu jako fotodetektora [27, 28] najbardziej interesujący zakres to 0,2 - 0,4  $\mu\text{m}$  - nadfiolet, gdzie czułość widmowa innych materiałów półprzewodnikowych jest praktycznie zerowa. Mała koncentracja nośników w diamencie daje mały prąd ciemny a duża szerokość  $E_G$  pozwala na pracę przy wysokich napięciach, dzięki czemu osiąga się duże współczynniki fotowzmożenia. Również szybkość przełączania tych elementów jest dobra, rzędu 1 ns.

W diamentach domieszkowanych implantacyjnie litem pojawiają się dodatkowe trzy pasma fotoprzewodnictwa w podczerwieni: 3 - 4, 6 - 8 i 9 - 13  $\mu\text{m}$  [29]. Dwa pierwsze pochodzą od defektów radiacyjnych wprowadzonych podczas implantacji a trzecie od domieszki litowej. Intensywność tego trzeciego jest bardzo duża - można więc także zrobić efektywny fotodetektor diamentowy na podczerwień.

## Diamentowe detektory i liczniki promieniowania jonizującego

Diament został także z powodzeniem zastosowany do detekcji promieniowania jonizującego [8, 30, 31]. Dla diamentu bez domieszek i defektów sieci, przy szerokości przerwy zabronionej 5,3 eV, kwant promieniowania, które będzie w stanie wzbudzić elektron z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa musi mieć bardzo dużą energię. Musi to być promieniowanie o długości fali mniejszej niż krawędź absorpcji czystego diamentu w nadfiolecie: 0,225  $\mu\text{m}$ . Kwanty promieniowania, wzbudzając elektrony w ilości proporcjonalnej do mocy padającego promieniowania, zwiększają przewodnictwo diamentu. Mierząc to przewodnictwo można zmierzyć poziom radiacji. Diamenty używane do tego celu muszą być bardzo czyste i pozbawione defektów (szczególnie muszą mieć bardzo niską koncentrację azotu), gdyż zmniejszają one ich efektywność - na poziomach wprowadzanych do przerwy zabronionej przez te defekty i domieszki zachodzi rekombinacja pośrednia uprzednio wzbudzonych elektronów zmniejszająca efektywny czas ich życia. Detektory i dozymetry diamentowe są bardzo stabilne temperaturowo - nie zmieniają swych charakterystyk do 500 K a liczniki cząstek mogą pracować nawet do 600 K. Energetyczna zdolność rozdzielcza tych detektorów dla wszystkich typów promieniowania (poza cząstkami  $\alpha$ ) jest bardzo dobra. Np. dla elektronów o energii 847 keV wynosi 2,7 keV. Także trwałość radiacyjna tych detektorów jest dobra. Np. dla szybkich neutronów jest dwukrotnie wyższa niż dla detektorów krzemowych - szybkość zliczania, rozdzielczość energetyczna i położenie pików amplitudy nie zmieniają się do wysokości doz  $10^{14}$  n/cm<sup>2</sup>.



Do zalet detektorów diamentowych należy także ich radiacyjna ekwiwalentność do żywych tkanek, co stwarza perspektywy zastosowania ich w medycynie i biologii jako detektorów promieniowania rentgenowskiego i  $\gamma$ . Progowa czułość dozymetrów diamentowych wynosi ok.  $1 \mu\text{Rad/s}$ , czyli ok. 300 razy więcej od progowej czułości detektorów krzemowych (o obj.  $0,7 \text{ cm}^3$ ). Czułość prądowa sięga  $2 \cdot 10^{-14} \text{ As}/\mu\text{Rad}$  dla promieniowania  $\gamma$  o energii w zakresie 20 keV do  $1,25 \text{ MeV}$ .

Stwierdzono, że diament syntetyczny w tych zastosowaniach jest lepszy od naturalnego - detektory z diamentu syntetycznego miały średnio dziesięciokrotnie lepszą czułość od detektorów ze specjalnie dobieranego diamentu naturalnego [30].

#### ZASTOSOWANIA WYNIKAJĄCE Z WŁASNOŚCI MECHANICZNYCH DIAMENTU

Diament jest kryształem o wiązaniach czysto kowalencyjnych, o najmniejszym (spośród pierwiastków grupy IV) promieniu atomu oraz najmniejszej wśród nich stałej sieci (tabela 1). Elektryczność, czyli miara siły przyciągania elektronów przez dodatni "rdzeń atomowy" jest dla węgla spośród porównywanych pierwiastków największa. Siły wiązania są więc dla diamentu bardzo silne. Świadczy o tym także szereg własności fizycznych diamentu, np. wysoka temperatura topnienia, wysoka energia pierwszej jonizacji, mała ściśliwość, mała liniowa rozszerzalność termiczna oraz bardzo duża twardość: 10 w skali Mohsa,  $8820 \text{ kg/mm}^2$  w skali Knoopa, największa ze znanych w przyrodzie [32]. Ta właśnie ostatnia cecha diamentu jest wykorzystywana w jego najpowszechniejszych w elektronice zastosowaniach - w narzędziach do obróbki materiałów elektronicznych oraz w narzędziach do obróbki innych narzędzi, które służą do obróbki materiałów elektronicznych. Są to więc np. piły z nasypem diamentowym stosowane do cięcia monokryształów półprzewodników (Si, Ge) na płytki, do cięcia kształtek ceramicznych lub specjalnego szkła; pasty diamentowe do szlifowania itp. [33]. Druty, których używa się w elektronice bardzo dużo, także bardzo twarde, np. wolframowe ciągnięte są przez diamentowe ciągadła. Diamentowymi narzędziami obrabia się np. wykrojniki ze spieczonego węgla wolframu, którymi wykrawa się szereg potrzebnych w szeroko pojętej elektronice elementów, np. styków i ażurów. Diamenty stosowane są także w przyrządach pomiarowych, np. jako wgłębniki do mikrotwardościomierzy lub zakończenie sond do elektronicznych pomiarów grubości i gładkości powierzchni. Są także stosowane jako wskaźniki ciśnienia (rentgenowski pomiar zmian stałej sieci) w eksperymentalnej fizyce wysokich ciśnień itp.

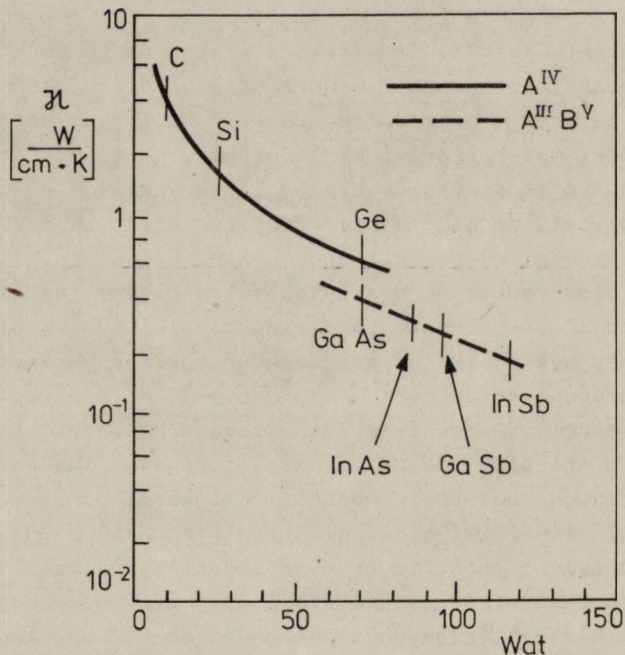
Zwilżalność diamentu przez metale grupy Fe wykorzystuje się do wytwarzania spieków polifazowych stosowanych do wyrobu ciągadeł do drutu [34], noży skrawających i in. narzędzi powszechnie stosowanych do obróbki narzędzi do syntezy diamentu i in. produktów przemysłu elektronicznego. Pierwsze próby zastosowania diamentów syntetycznych produkcji



CNPME do tych celów zostały wykonane w ITME przez Badziana et all [35] oraz Jaworskiego [34, 36]. Opracowano także metodę wytwarzania aerozolowych zawiesin ściernych do szlifowania i polerowania zarówno detali narzędziowych jak i monokryształów różnych syntetyków oraz skał i minerałów [37].

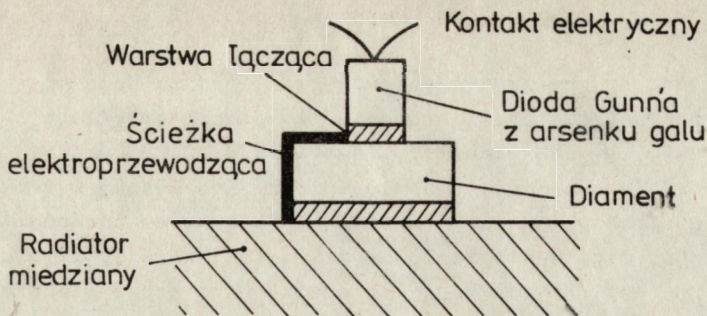
#### ZASTOSOWANIA WYNIKAJĄCE Z WŁASNOŚCI CIEPLNYCH DIAMENTU

Diament ma najlepsze ze wszystkich znanych materiałów przewodnictwo cieplne - 6 x większe od Cu w T pokojowej (rys. 7). Jest ono bardzo zależne od czystości diamentu. Np. koncentracja azotu rzędu  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  obniża je 2,5 krotnie lecz nadal jest ono bardzo wysokie. Narzuca ono następane zastosowanie diamentu w elektronice - jako bardzo efektywnego elementu odprowadzającego ciepło o dużych gęstościach z małych powierzchni. Np. mikrofalowa generacyjna dioda Gunna z GaAs lub Si przy  $f=100 \text{ GHz}$ , mocy wyjściowej przy pracy ciągłej 250 mW i przy sprawności 10% musi odprowadzać ciepło rzędu 1 kW z  $1 \text{ mm}^2$  swojej powierzchni. Powierzchnie takich diod muszą być małe, rzędu  $20 \mu\text{m}^2$ , aby czas przelotu nośników był krótki. Dla takich rozmiarów diod wystarczy

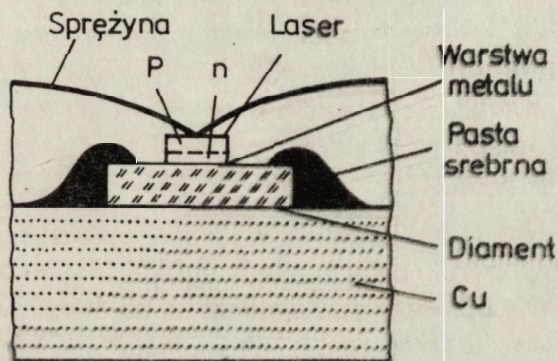


Rys. 7. Przewodność cieplna niektórych półprzewodników w zależności od średniego ciężaru atomowego  $W_{\text{at}}$  [1]





Rys. 8. Dioda Gunna z radiatorem diamentowym [4]



Rys. 9. Zasada konstrukcji lasera, w którym zmniejszenie oporu cieplnego zrealizowano przez zastosowanie przekładki diamentowej [38]

diament o powierzchni styku z diodą  $\leq 1/4 \text{ mm}^2$  aby bardzo dobrze odprowadzał z niej ciepło. Maksymalne rozmiary diamentu są również ograniczone z tego powodu, aby nie wprowadzał on dodatkowych pojemności paraszytnych. Rysunek 8 przedstawia przekrój przez diodę Gunna z radiatorem diamentowym. Pomiędzy diamentem i miedzianym radiatorem znajduje się warstewka złożona z Ti (do mocnego mechanicznego połączenia z powierzchnią diamentu), Pt (do zatrzymywania dyfundujących poprzez styk atomów Cu) oraz Au o łącznej grubości ok.  $1 \mu\text{m}$ . Tej grubości warstewka nie upośledza przewodnictwa cieplnego układu. Oprócz diod Gunna spotyka się radiatory diamentowe w innych diodach mikrofalowych dużej mocy, np. lawinowych oraz w półprzewodnikowych laserach złączonych, np. z GaAs (rys. 9). Diamentowe radiatory pozwalają kilkakrotnie zwiększyć moc tych urządzeń bez przekraczania dopuszczalnej temperatury pracy.



## ZASTOSOWANIA WYNIKAJĄCE Z WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH DIAMENTU

Diament pozbawiony zanieczyszczeń jest, jak to wcześniej wspomniano, przezroczysty dla promieniowania elektromagnetycznego w bardzo szerokim zakresie - od głębokiego nadfioletu ( $0,225 \mu\text{m}$ ) aż do dalekiej podczerwieni. Ta własność, w powiązaniu z jego wysoką wytrzymałością mechaniczną sprawia, że jest on używany na okna do laserów [4]. Np. lasery  $\text{CO}_2$  mogą wypromieniować dziesiątki kW energii o długości fali  $10,6 \mu\text{m}$ . Fale tej długości są absorbowane przez większość materiałów umożliwiając zastosowanie tych laserów np. do cięcia metalu lub niszczenia obiektów militarnych. Okno diamentowe o grubości  $0,1 \text{ mm}$  absorbuje mniej niż  $0,01\%$  mocy promieniowania lasera przechodzącego przez nie. Bardzo dobre przewodnictwo cieplne diamentu powoduje, że ta niewielka ilość zaabsorbowanej energii jest błyskawicznie odprowadzana.

## INNE WŁASNOŚCI UŻYTECZNE DIAMENTU

Mały współczynnik tarcia oraz bardzo duża odporność na ścieranie powodują powszechność zastosowania diamentów jako igieł do adapterów o bardzo wysokiej jakości. Igiły te mają czas eksploatacji stokilkadziesiąt razy większy od szafirowych a ponadto nie tylko mało ścierają się same ale także mało ścierają płytę. Diamenty w przemyśle fonograficznym używane są także do nacinania matryc, z których są tłoczono płyty.

Diamenty z siecią krystaliczną uszkodzoną radiacyjnie (np. promieniowaniem  $\alpha$ ,  $\beta$ , neutronami lub implantacyjnie) dość opornie wygrzewają swoje defekty. Stwierdzono, że określona metodami rentgenowskimi stała sieć zależy liniowo od temperatury wygrzewania oraz od czasu. Dało to możliwość kolejnego zastosowania diamentu - jako miernika temperatury o opóźnionym odczycie, używanego w takich warunkach, w których inny pomiar jest bardzo trudny lub niemożliwy [8].

## PODSUMOWANIE

Opisane w pracy niekonwencjonalne zastosowania diamentu, które spotyka się w świecie, zdaniem autorki powinny stanowić zachętę do prób wprowadzenia również i w Polsce innych, poza przemysłem narzędziowym, zastosowań diamentu.

W ITME czynione są przygotowania do podjęcia eksperymentów domieszkowania diamentów zarówno poprzez domieszkowanie materiałów wyjściowych do syntezy jak i podczas rozrostu kryształów metodą epitaksjalną z fazy gazowej. Opracowano także kilka metod pozyskiwania nowych w skali krajowej gatunków ziarna diamentowego z produktu wytwarzanego przez CNPME na drodze syntezy sterowanej [39, 40, 41], nowych sposobów segregacji [42] oraz uszlachetniania tego ścierniwa [43, 44].



Jednak wszelkie działania w zakresie nowych zastosowań krajowego diamentu syntetycznego muszą być poprzedzone dokładną znajomością składu chemicznego oraz własności fizycznych tego syntetyku. Pierwsze wstępne dane z tego zakresu [43] ujawniły brak właściwie opracowanych metod badań tych własności, a zwłaszcza metod oznaczania lotnych składników diamentu (np. azotu, boru i in.) - niezmiernie ważnych domieszek wpływających na własności diamentu.

#### LITERATURA

1. Wolf H.: Półprzewodniki. WNT, Warszawa 1975
2. Field J. /editor/, The properties of diamond. Academic Press, London, 1979
3. Badzian A.: Syntezy wysokociśnieniowe kryształów o strukturze typu diamentu i ich struktura atomowa w świetle badań rentgenowskich. Prace ITME, 1984, nr 12
4. Davies G.: Diamond. Adam Hilger Ltd, Bristol, 1984
5. Bokij W.: Charakterystyki wytrzymałościowe diamentów syntetycznych rosnących w obecności azotu. Dokłady Akad. Nauk ZSRR, 244, 4, /1979/, 885
6. Strong H., Chrenko R., Tuft R.: Annealing type  $I_B$  or mixed type  $I_B-I_A$  natural diamond crystal. USA Pat. 4.124.690 /1978/
7. Wentorf R., Bovenkerk H.: Preparation of semiconducting diamonds. J.Chem. Phys., 36, /1962/, 8, 1987
8. Berman R. /editor/: Physical properties of diamond. Clarendon Press, Oxford, 1965
9. Wentorf R.: Some studies of diamond growth rates. J.Phys.Chem., 76, 12, /1971/, 1833
10. Rotner C. i in.: O prirodzie donornego centra w syntetycznym ałmazie. Fiz.Tech. Połuprow., 17, 2, /1983/, 198
11. Wentorf R.: Method for and product produced by the introduction of boron atoms into the surface of diamond crystals. USA Pat. 3.141.855 /1964/
12. Wentorf R.: Radioactive diamond composition. Pat. USA 3.125.418 /1964/
13. Massarani B., Bourgoin J.: Radiation damage at low temperature in boron - doped synthetic diamond. Int.Conf. on Lattice Defects in Semicond., Freiburg, Ger., 1974, 301
14. Poferl D., Gardner N., Angus J.: Growth of boron - doped diamond seed crystals by vapor deposition. J.Appl.Phys., 44, 4, /1973/, 1428
15. Bogdanow A., Wikulin M.: Elektrofizyczne charakterystyki syntetycznych ałmazów, syntetyzowanych w prisudstwiu donornych primiesej. Fiz.Tech.Połuprow., 16, 6, /1982/, 1087
16. Bażenow W., Wikulin I., Gontar A.: Syntetyczne ałmazы w elektronice. Fiz. Techn.Połuprowod., 19, /1985/, 8, 1345
17. Bogdanow A., Wikulin I., Bogdanowa T.: Issledowanie mikroplazmiennogo priborja w kontaktie metalł - połuprowodnikowij ałmaz. Fiz.Tech.Połuprow., 16, /1982/, 6, 1124
18. Bogdanow A., Wikulin I.: Zawisimost wida woltampernoj charakteristiki syntetycznych ałmazów ot stepieni zapolńnienia lokalnych urowniej. Swierchtwiordyje Mater. /1979/, 3, 17
19. Bogdanow A., Wikulin I.: Otricatielnoje soprotiwlenie n-tipe polikrystaliczeskogo połuprowodnikogo ałmaza. Fiz.Tech.Połuprow. 15, /1981/, 4, 801
20. Klimenkowa N., Prokopiuk E., Łaptiew W., Presnow W., Butuzow W.: Elektroluminescencja połuprowodnikogo syntetyczeskogo ałmaza. Fiz.Tech.Połuprow., 11, /1977/, 4, 617



21. Gusiewa H., Konorowa E., Kuzniecow Ju., Siergienko W.: Dwojnaja inżekcja nosi-  
tielej w p-i-n struktury na osnowie jonno - implantowanego ałmaza. Fiz.Tech.  
Połuprow., 12, /1976/, 3, 505
22. Wawiłow W., Gippins A., Zajcew A., Dieriajin B., Spicyn B., Aleksiejenko A.:  
Issledowanie luminescencji epitaksjalnych plenek ałmaza. Fiz.Tech.Połuprow.  
14, /1980/, 9, 1811
23. Prins J.: Bipolar transistor action in ion implanted diamond. Appl.Phys.Lett.,  
41, /1983/, 10, 950
24. Prins J.: Rad. Eff. Lett., 76, /1983/, 3, 79
25. Wereszczagin L., Demidow K., Rewin O., Slesariew W.: Termistor na osnowie sinte-  
tyczeskogo ałmaza p - tipa. Fiz.Tech.Połuprow., 8, 12, /1974/, 2427
26. Bogdanow A., Dżantimirowa N., Zmiewskij I., Potaszew Ju., Płotnikowa L.: Woltam-  
pernyje charakteristiki waristorow na osnowie ałmaznoj kieramiki sodierzajusz-  
czej SiC. Swierchtw. Mater., /1985/, 2, 15
27. Ho P., Lee C., Stephenson J., Cavanach R.: A diamond opto-electronic switch.  
Optic Commun., 46, /1983/, 3, 202
28. Vermeulen L., Harris A.: A diamond radiation detector. J. Appl. Phys. 49, /1978/,  
2, 913
29. Wawiłow W., Konorowa E., Stiepanowa E., Truchan E.: Fotoprowodimost ałmaza,  
jonno-legirowannogo litiem. Fiz.Tech.Połuprow. 13, /1979/, 5, 1033
30. Burgermeister E.: Radiation detectors made from diamonds. Physica B+C, 111, 2,  
/1981/, 319
31. Konorowa E., Kozłow S.: Ałmaznyj detektor jadernych czastic. Fiz.Tech.Połuprow.,  
4, /1970/, 4, 1865
32. Szymański A., Szymański J.: Badanie twardości minerałów, skał i produktów ich  
przeróbki. Wyd. Geolog., 1976
33. Bakoń A., Jaworski A.: Możliwości poszerzenia zakresu zastosowania diamentu syn-  
tetycznego produkcji CNPME w gospodarce narodowej. Mechanik 1986 /w druku/
34. Jaworski A.: Metoda wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w obudowie  
z węgla wolframu. Prace ITME, 1986, nr 20
35. Badzian A., Kłokocki A., Weydman Z.: Polikrystaliczne spieki diamentowe. Mat. El.  
4, 48, /1984/
36. Jaworski A.: Próby wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w komorze typu  
BELT. VIII Naukowa Szkoła Obróbki Ściernej, Koszalin 1985, str. 100
37. Abgarowicz E., Jaworski A.: Aerozolowe zawiesiny proszków ściernych. VIII Nauk.  
Szkoła Obróbki Ściernej, Koszalin 1985, str. 303
38. Świt A., Pułtorak J.: Przyrządy półprzewodnikowe. WNT, Warszawa, 1979
39. Tarnowska-Person A.: Przykłady możliwości sterowania procesem syntezy diamentów.  
Prace ITME, 1986, nr 20
40. Jaworski A.: Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej synte-  
zy statycznej. Prace ITME, 1986, nr 20
41. Niedbalska A.: Perspektywy syntezy przemysłowej w komorze BELT diamentów narzę-  
dziowych o wymiarach powyżej 1 mm. VIII Nauk. Szkoła Obróbki Ściernej,  
Koszalin 1985, str. 174
42. Abgarowicz E., Jaworski A.: Własności magnetyczne diamentów syntetycznych oraz  
możliwości ich wykorzystania w procesie segregacji ziarna. Prace ITME, 1986, nr 21
43. Jaworski A. /red./: Opracowanie technologii syntezy diamentów o pożądanym składzie  
gatunkowym oraz dostosowanie najbardziej ekonomicznych katalizatorów. Sprawozda-  
nie ITME, 1985 /nieopublikowane/
44. Jaworski A.: Nowe gatunki syntetycznego ścierniwa diamentowego i możliwości ich  
aplikacji w narzędziach. Mat. IX Naukowej Szkoły Obróbki Ściernej, Kraków 1986









<http://rcin.org.pl>