

## Polikrystaliczne spieki diamentowe

### 1. WSTĘP

Od czasu kiedy w latach pięćdziesiątych po raz pierwszy otrzymano w laboratorium syntetyczne diamenty, stały się one obiektem zainteresowania ze względu na swoje szerokie możliwości zastosowań. Z powodu wysokiej twardości stały się poszukiwanym materiałem ściernym w wielu gałęziach przemysłu.

Produkcję proszku diamentowego na skalę przemysłową rozwinięto w wielu krajach.

Obecnie obserwuje się duże zainteresowanie polikrystalicznymi spiekami diamentowymi, których przemysłowe zastosowanie jest znacznie szersze niż monokrystalicznych diamentów [2].

W przeciwieństwie do monokryształów diamentu naturalnego, polikrystaliczny spiek jest materiałem izotropowym, ma wysoką twardość i może być używany w przemyśle narzędziowym, wiertniczym oraz w elektronice.

Diament charakteryzuje się także wysokim przewodnictwem cieplnym. Monokryształy diamentu naturalnego mają w temperaturze pokojowej najwyższe przewodnictwo cieplne ze znanych materiałów [3]. Mają także wysoką oporność elektryczną, niską stałą dielektryczną oraz mały współczynnik tłumienia mikrofal.

Mierzone w jednostkach  $\frac{W}{cm \cdot K}$  przewodnictwo cieplne diamentu typu I wynosi 9, a diamentu IIa aż 24, w porównaniu do 4 jednostek dla wolnej od tlenu wysokoprzewodzącej miedzi i węgla krzemu. W spiekanych materia-



Zach, takich jak ceramika alundowa współczynnik ten wynosi 0,4, a ceramika berylowa 1,9. Z powodu tak wysokiego przewodnictwa cieplnego diament IIa był używany jako podłoże odprowadzające ciepło w diodach lawinowych używanych do generacji drgań wysokiej częstotliwości.

Diament typu IIa jest jednak bardzo rzadką odmianą kryształów diamentu naturalnego. Jest to także powodem badań nad otrzymaniem spieków diamentowych o wysokim przewodnictwie cieplnym w celu zastosowania w urządzeniach półprzewodnikowych. Pierwsze próby pozwoliły na otrzymanie spieków o przewodnictwie cieplnym rzędu  $5 \cdot 10^9 \frac{W}{cm \cdot K}$  [3].

## 2. NATURALNE DIAMENTY POLIKRYSTALICZNE

Znane są naturalne formy polikrystalicznego diamentu [9]. Ze względu na swoją wysoką twardość i wytrzymałość mają długą historię przemysłowych zastosowań. Głównie używane były, i są także obecnie, jako materiał na koronki wiertnicze w poszukiwaniach geologicznych.

Najczęściej występującą formą polikrystalicznego diamentu jest carbonado. Po raz pierwszy znaleziony został w Brazylii w 1843 r. Jest to porowaty materiał o przypadkowej orientacji krystalograficznej ziaren diamentowych, drobnokrystaliczny; wielkość ziaren waha się w granicach 1-15  $\mu m$ . Gęstość zmienia się w przedziale od 3,01 - 3,47  $g/cm^3$ . Nie ma żadnej charakterystycznej płaszczyzny łupliwości, jak zwykły naturalny diament i jest bardzo trudny w obróbce.

Dyfrakcją rentgenowska wykazuje przypadkową orientację ziaren, wyraźnie występujące "halo" związane z obecnością amorficznego węgla, intensywne tło na zdjęciach rentgenowskich oraz pewną grafityzację ziaren.

Występuje głównie w Brazylii i Afryce Południowej. Przeciętna wielkość agregatów waha się w granicach 30-40 ots, a największy znaleziony agregat miał wagę 3167 ots. Szacunkowa roczna produkcja carbonado na świecie wynosiła w 1968 r. około 0,5 mln ots. Framesit jest odmianą carbonado o wyraźnie widocznych ziarnach.

Ballas jest polikrystalicznym diamentem, który wykazuje zorientowany sferyczny wzrost. Kryształy rozłożone są radialnie w kierunkach [110]. Znaleziono agregaty w kształcie zbliżonym do sferycznego o wielkości kilku mm, kolor ziaren zmienia się od szaro-zielonych, poprzez ciemno-żółte, do białych.

Gęstość agregatu jest wyższa niż w przypadku carbonado i wynosi około 3,49 - 3,51  $g/cm^3$ . Również większa jest wielkość krysztalitów odmiany ballas. Wynosi ona głównie 30-40  $\mu m$ , a zdarzają się też kryształy o wielkości dochodzącej do 200  $\mu m$ . Kryształy wykazują na ogół wielokrotne zbliźniczenia. Ballas występuje w Brazylii, Południowej Afryce oraz na Uralu.



Inną naturalnie występującą formą polikrystalicznego diamentu jest jego odmiana heksagonalna o sieci analogicznej do wurcytu tzw. lonsdenit [4]. Znalaziono agregaty o wielkości 0,05-0,3 mm, które nie wykazywały żadnej prawidłowej budowy zewnętrznej, kolor zmieniał się od jasno-żółtego do czarnego.

Badania rentgenowskie wykazały, że agregaty te są zbudowane z ziaren odmiany krystalograficznej analogicznej do wurcytu. Sieć przestrzenna tych ziaren jest zdeformowana. Wysoki stopień deformacji może sugerować, że ulegały one procesom udarowym.

Interesujące właściwości mechaniczne naturalnych polikrystalicznych diamentów spowodowały rozwój badań nad spiekami syntetycznymi o parametrach zbliżonych do form naturalnych.

### 3. SYNTETYCZNE SPIEKI DIAMENTOWE

Technologia spiekania ziarna diamentowego w spójny materiał rozwija się obecnie w dwóch zasadniczych kierunkach.

Pierwszy to spiekanie ziarna diamentowego w warunkach wysokich ciśnień /większych niż 60 kbar/ i wysokich temperatur /około 2000 K/.

Drugi sposób zainicjowano w General Electric, gdzie rozwinięto technologię spiekania ziarna diamentowego w niskich ciśnieniach /ok. 1 kbar, 1800 K/. Technologia ta nie jest dotychczas opisywana w literaturze przedmiotu, ale pewne dane można spotkać w patentach [5, 6, 7].

Vereschagin et al. [8] zaproponowali technologię otrzymywania spieków, w trakcie samej syntezy diamentów z grafitu. Jest ona także przedmiotem patentu.

#### 3.1. Spiekanie wysokociśnieniowe

Spiekanie diamentu prowadzi się zwykle w warunkach jego termodynamicznej stabilności, to znaczy w warunkach określonych przez obszar wykresu fazowego węgla, w którym diament jest termodynamicznie stabilny /rys. 1/.

Hall [1] podał praktyczne zakresy ciśnienia i temperatury, gdzie proszek diamentowy może być spieczony w czasach rzędu od kilku dni do kilku sekund i przedstawił wykres tych parametrów.

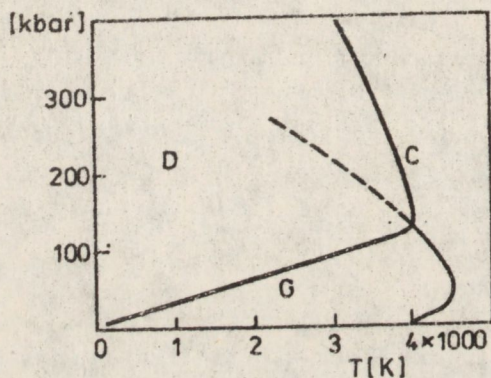
Linia 1 oddziela obszar, gdzie diament jest formą stabilną termodynamicznie /powyżej krzywej/ od obszaru grafitu.

Linia 3 określa graniczną temperaturę, przy której można otrzymać spiek diamentowy, a czas spiekania proszku w tej temperaturze wynosi kilka dni.

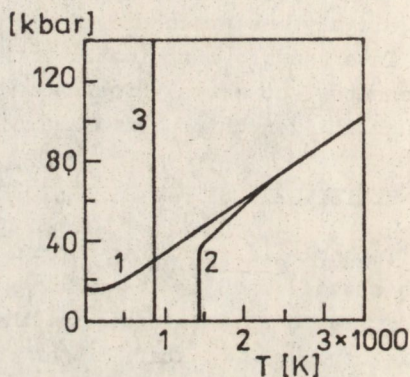
Linia 2 opisuje praktyczny obszar, gdzie diamentowy proszek będąc kinetycznie stabilny /metastabilny/ ma możliwość przemiany w grafit. Zawiera



się on pomiędzy liniami 1 i 2. Linia równowagi termodynamicznej 1 jest oczywiście niezależna od czasu reakcji. Natomiast linia 2 zależy od czasu, jak również od wielkości ziarna diamentowego, domieszek, otaczającej atmosfery itd. Wykres przedstawia przebieg krzywej dla czasu reakcji 30 min. Dla innych czasów grzania kształt krzywej jest podobny, ale krzywa nieznacznie się przesuwają.



Rys. 1. Wykres fazowy węgla  
D – obszar fazy diamentowej,  
G – obszar fazy grafitowej,  
C – obszar cieczy



Rys. 2. Zależności ciśnienia i temperatury dla procesu spiekania diamentów

Proszek diamentowy może być spieczony w spójną próbkę bez przemiany do innej niediamentowej formy węgla w obszarze pomiędzy krzywymi 2 i 3 /powyżej krzywej 1/.

Należy tu zwrócić uwagę, że obszar ten zawiera obszar termodynamicznej stabilności diamentu i nakłada się na niego ale dla otrzymania spieku diamentowego nie jest konieczne prowadzenie procesu w obszarze stabilności termodynamicznej.

Przy ustalonym ciśnieniu spiekanie zachodzi szybciej w temperaturach w pobliżu linii 2. Czas spiekania maleje raptownie ze wzrostem temperatury. Wzrost ciśnienia także zmniejsza czas reakcji.

Dla ustalonego czasu reakcji przy zadanym ciśnieniu linia 2 określa najwyższą temperaturę spiekania, przy której nie następuje jeszcze przemiana diamentu do innej formy. Otrzymany w tych warunkach spiek jest biały lub przezroczysty.



Przy silniejszym ogrzaniu próbki /temperatura poza linią 2/ w części diamentów może zajść przemiana do innej formy węgla, a otrzymany produkt jest na ogół koloru czarnego. Analiza rentgenowska wykazuje występowanie w spieku obok linii diamentowych, również linii od innej formy węgla. Ponadto czarny produkt dość dobrze przewodzi prąd elektryczny, podczas gdy biały jest izolatorem. Taka wysokociśnieniowa-wysokotemperaturowa metoda spiekania proszku diamentowego w spójną próbkę była wykorzystana w wielu eksperymentach. Obok spiekania samego proszku diamentowego w warunkach wysokich ciśnień i temperatur, często prowadzi się proces spiekania proszku diamentowego w obecności domieszki materiału wiążącego.

Hall [1] przeprowadził spiekanie proszku diamentowego o granulacji  $1-5 \mu\text{m}$ . Proces prowadzono w grafitowej formie w ciśnieniu 85 kbar i temperaturze około 2440 K, w czasie 3 min. Otrzymano próbki białego carbonado, o średnicy około 2 mm, wysokości około 3,7 mm i gęstości 3,48 g/cm<sup>3</sup>.

Stromberg i Stevens [10] przeprowadzili spiekanie proszku diamentowego w temperaturze 2100-2200K i ciśnieniu 60-65 kbar. Naturalny, oczyszczony proszek diamentowy o wielkości ziaren 0,1-10  $\mu\text{m}$  był umieszczony w pojemniku tantalowym, o średnicy około 3 mm. W celu usunięcia resztek gazów pojemnik z diamentami był wygrzewany w próżni, następnie zamykano go, stosując spawanie wiązką elektronów. Następnie pojemnik umieszczano pod prasą, gdzie był poddawany działaniu wysokiego ciśnienia i temperatury przez okres około 1 godziny. W niektórych eksperymentach dodawano do diamentów około 1% proszku borowego, krzemowego lub berylowego, w celu lepszego związania gazów; pozwalało to na tworzenie węglików tych pierwiastków mających wpływ na wiązanie spieku. Gęstość otrzymanych spieków wynosiła około 99% gęstości naturalnego diamentu, a ich mikrotwardość odpowiednio 75-90%. Proces ten nie był nigdy stosowany na skalę przemysłową.

Często przy spiekaniu proszku diamentowego do diamentów dodaje się kobaltu, który ma pomagać w tworzeniu się spieku. Taki proces opisali Katzman i Libby [11]. Najlepsze wyniki osiągnęli używając mieszaniny proszku diamentowego i kobaltowego w stosunku 80:20 /objętościowym/, ziarna miały wielkość około  $1-5 \mu\text{m}$ . Spiekanie prowadzono w temperaturze 1900 K pod ciśnieniem 62 kbar. Proszek był umieszczony w tantalowym naczyniu. Otrzymano produkt o wymiarach: średnica około 6 mm, wysokość 3-8 mm. Stosowany jako materiał skrawający wykazywał wytrzymałość około 50% wytrzymałości monokrystalicznego diamentu. Proces ten również nie był stosowany w skali przemysłowej.

Notsu et al. [12] również badali spiekanie diamentowego proszku w obecności kobaltu. Procesy były prowadzone w temperaturze 1900-2100 K i ciśnie-



niu 80-100 kbar. Mikrotwardość otrzymanych materiałów wynosiła 5000-8000 kg/cm<sup>2</sup>. Z mikrostrukturalnych obserwacji sugerują, że trwałość otrzymywanego spieku opiera się na wiązaniach diament-diaament.

Kalashnikov i Vereschagin informują [13] o otrzymaniu syntetycznej modyfikacji diamentów typu ballas. Do tego wniosku autorzy doszli na podstawie porównania mikrostruktury otrzymanego materiału i naturalnego agregatu ballas. Nie zostały podane żadne warunki eksperymentu, ani nie ma dalszego potwierdzenia tych wyników.

W obecnej chwili mechanizm tworzenia się spieków diamentowych jest niejasny. Można otrzymać spieki o żądanych parametrach wytrzymałościowych prowadząc procesy w odpowiednich przedziałach ciśnienia i temperatury, ale wyjaśnienie zjawisk w nich zachodzących jest niezadowolające.

Otrzymanie spieku z materiałów kowalentnych jest trudne, ponieważ każdy atom takiego pierwiastka, czy związku, jest silnie związany wiązaniami kowalentnymi ze wszystkimi swoimi sąsiadami. Uważa się, że stopiony kobalt odgrywa ważną rolę w osłabieniu, lub nawet rozerwaniu, kowalentnych wiązań na powierzchni diamentu.

Na podstawie eksperymentów Giardiniego i Tydingsa [14] można zakładać, że działanie kobaltu w tym aspekcie jest najefektywniejsze spośród wszystkich metali przejściowych.

Notsu et al. [12] sugerują następujący mechanizm tworzenia się spieku diamentowego w obecności kobaltu.

Przy ustalonym ciśnieniu w wyniku wzrostu temperatury może nastąpić grafityzacja diamentu na powierzchni, w następstwie czego tworzy się eutektyczna mieszanina węgla z kobaltem. Kiedy temperatura przekracza punkt topienia mieszaniny eutektycznej, stopiony kobalt rozpuszcza powierzchniowo diament. Atomy węgla i ciekłego metalu tworzą cząstki /agregaty/, które mogą umieszczać się w porach. Nie można wykluczyć, że tworzą się tu metastabilne węgliki metalu /kobaltu/. Przy obniżaniu temperatury, atomy węgla wytrącają się jako diament zajmujący miejsce w porach; a w przypadku zbyt niskiego ciśnienia węgiel wytrąca się natomiast jako grafit tworząc wiązanie pomiędzy ziarnami spieku.

### 3.2. Otrzymywanie polikrystalicznego diamentu w procesie syntezy

Możliwe jest otrzymanie polikrystalicznego spieku diamentowego w procesie samej syntezy diamentowej.

Spektralnie czysty grafit w formie krążków poprzekładanych na przemian krążkami z metalu katalizatora /Ni, Co/ jest umieszczany w komorze reakcyjnej i poddawany działaniu wysokiego ciśnienia /ok. 70 kbar/ i wysokiej temperatury / > 1500 K/ w czasie potrzebnym do syntezy diamentów. Komora, w której prowadzona jest reakcja, otoczona jest materiałem będącym izolatorem cieplnym /pirofilit/, co uniemożliwia odprowadzenie z niej ciepła



powstającego w procesie przemiany grafitu /lub innego materiału wyjściowego zawierającego węgiel/ w diament. Tak więc, temperatura rośnie i osiąga wartość na krzywej równowagi diament-grafit /dla danego ciśnienia/ układu fazowego. W tych warunkach mogą powstawać polikrystaliczne diamenty wyraźnie gruboziarniste osiągające wielkość do 2 mm. Wytrzymałość takich polikryształów jest jednak bardzo niska. Występują w nich wyraźne wytrącenia metaliczne, wzdłuż których diamenty łatwo pękają, co powoduje że są one praktycznie bezużyteczne w zastosowaniu jako narzędzia.

Vereschagin [8] et al. opatentowali metodę otrzymywania polikrystalicznych diamentów, z grafitu w czasie syntezy diamentowej. Zasadniczą sprawą jest zapewnienie termicznego kontaktu pomiędzy komorą reakcyjną a zimną częścią urządzenia, w którym prowadzi się proces, ażeby umożliwić odprowadzenie ciepła wydzielanego w procesie krystalizacji diamentów.

Metal-katalizator jest umieszczony w postaci cienkiego pręta w środku komory reakcyjnej. Jego przekrój stanowi nie więcej niż 0,04 przekroju komory reakcyjnej w płaszczyźnie normalnej do kierunku, w którym jest odprowadzane ciepło.

Autorzy twierdzą, że przez odpowiedni dobór warunków termicznych procesu /w ich przypadku odprowadzenie ciepła wynosi 25 cal/min/ oraz odpowiedniego stosunku wymiarów metalu-katalizatora i grafitu, można otrzymać drobnoziarniste spieki diamentowe z minimalną zawartością wtrąceń niediamentowych, o strukturze identycznej do struktury carbonado.

Odprowadzenie ciepła z komory odbywa się poprzez metalowy pręt będący równocześnie katalizatorem lub przez materiał, którym w pewnych eksperymentach otaczana była dodatkowo komora reakcyjna. Stosowano tu hexagonalny azotek boru. Zasadą jest, aby materiał odprowadzający ciepło miał przewodnictwo cieplne nie mniejsze niż grafit.

Stwierdzono, że dla otrzymania dobrych polikrystalicznych spieków należy prowadzić proces w ciśnieniach i temperaturach odbiegających możliwie jak najdalej od krzywej równowagi wykresu fazowego, w głąb obszaru stabilności diamentu. Dla otrzymania spieku o własnościach zbliżonych do carbonado należy stosować ciśnienie przewyższające 80 kbar, temperatura natomiast powinna osiągać minimalną wartość potrzebną do syntezy diamentowej dla danego katalizatora.

Warunki procesu różnią się od warunków syntezy diamentowej. Proces jest prowadzony w ciśnieniu znacznie przewyższającym ciśnienie potrzebne do syntezy diamentów. W warunkach procesu cienki, pojedynczy pręt metalu-katalizatora zaczyna się topić i działa jako pojedyncze centrum inicjujące formowanie się spieku, z powstałych w procesie drobnych /~ 1  $\mu$ / kryształów diamentu. Obecność warstwy ciekłego metalu-katalizato-



ra prowadzi do przerastania pojedynczych kryształów, ich zbliżniania, czyli powstawania spieku. W spieku nie obserwuje się znaczących wtrąceń metalicznych, natomiast możliwe są wtrącenia grafitu.

Przykładowo Vereschagin et al. opisują proces prowadzony w ciśnieniu 89 kbar i temperaturze 1700 K. Użyto spektralnie czystego grafitu, a katalizatorem był pręt ze stopu 20% Cr, 80% Ni. Ciepło było odprowadzane z komory reakcyjnej w ilości około 25 cal/min. Proces trwał 45 s; otrzymano polikrystaliczny drobnoziarnisty spiek w kształcie kuli o średnicy 2,5 mm; obserwowano w nim niewielką ilość wtrąceń metalicznych i grafitowych. Opisana metoda pozwala na otrzymanie polikrystalicznych spieków diamentowych o zadowalających właściwościach, jednak warunki, w których prowadzony jest proces, ograniczają szerokie jej zastosowanie. Konieczność stosowania tak wysokich ciśnień w czasie procesu jest poważnym utrudnieniem technologicznym, ze względu na wytrzymałość aparatury.

### 3.3. Spiekanie niskociśnieniowe

Przy spiekaniu ciśnieniowym w obszarze niskich ciśnień wykorzystuje się osobliwość kinetyki grafityzacji diamentu. Diament jest kryształem o bardzo wysokiej energii wiązania atomów. W eksperymentach mających na celu określenie szybkości grafityzacji w funkcji temperatury ustalono, że energia aktywacji tego procesu wynosi przynajmniej 60 kcal/mol, a być może osiąga wartość 175 kcal/mol [16]. Ta druga wartość jest zbliżona do energii parowania grafitu. Widać stąd, że istnieje wysoka bariera energetyczna, która zapobiega przejściu diament → grafit. Z tego powodu diament zachowuje się metastabilnie w obszarze termodynamicznej trwałości grafitu. Podobnie zachowuje się grafit w obszarze stabilności diamentu.

Kinetyka przemiany diament → grafit zależy w pierwszym rzędzie od temperatury i ciśnienia, ale istotne są także inne czynniki, np. skład chemiczny atmosfery, w której znajduje się badany kryształ diamentu. Jak pokazały badania najistotniejsze jest działanie tlenu. Aby oddzielić czynnik utleniania powierzchni od przemiany fazowej należy badać kinetykę grafityzacji ogrzewając kryształ diamentu w wysokiej próżni. Badania Howsa przytoczone w [15] wykonane były w próżni  $5 \times 10^{-6}$  Torr. Wyniki tych badań zostały opisane następująco. Ogrzewanie w temperaturze 1700 K i w czasie 20 godzin oraz w temperaturze 1900 K i w czasie 5 godzin nie dały zauważalnej grafityzacji. Dla porównania temperatura topienia kobaltu wynosi 1765 K. Grafit został zauważony przy ogrzewaniu w temperaturze 2000 K i w czasie 15 minut. Powyżej tej temperatury grafityzacja jest wyraźnie przyspieszona. Czas potrzebny na pełne zgrafityzowanie ziaren o pokroju oktaedrycznym i o wadze 0,1 karata wynosił w temperaturze 2200 K > 10 min lecz < 30 min, a w temperaturze 2400 K > 10 sekund.



lecz < 3 minut. Grafityzacja rozpoczyna się od pewnych miejsc na powierzchni kryształu lub w jego wnętrzu.

Z przedstawionych powyżej danych wynika, że wykorzystując powolną grafityzację diamentu w wysokich temperaturach można przeprowadzić spiekanie ziarna diamentowego bez stosowania wysokich ciśnień, należy tylko zapewnić atmosferę o bardzo niskiej zawartości tlenu.

Wykonanie spieków na podstawie przedstawionej zasady składa się z następujących etapów:

- a/ Przygotowanie ziarna diamentowego o odpowiedniej granulacji /najlepiej mieszanej/ oraz pokrycie próżniowo warstwą metalu, który odgrywa rolę środka wiążącego i ochraniającego przed utlenianiem. W innych przypadkach do ziarna diamentowego dodaje się środek wiążący w postaci proszku /np. Si/.
- b/ Wykonanie wypraski prasując izostaticznie na zimno do ciśnień rzędu 10 kbar. Osłona z heksagonalnego azotku boru służy tutaj jako środek przenoszący ciśnienie quasihydrostatycznie.
- c/ Przeprowadzenie spiekania metodą prasowania na gorąco w formie grafitowej przy ciśnieniu rzędu 0,1-1 kbara i w temperaturze wyższej od temperatury topienia środka wiążącego /np. Co, Ni/. Czas prasowania musi być krótki - rzędu kilku minut. Tak krótki czas osiągnięcia porządanej temperatury jest możliwy przy zastosowaniu ogrzewania indukcyjnego o częstości rzędu 10 kHz. Warunkiem koniecznym do przeprowadzenia tego procesu jest zachowanie niskiego poziomu zawartości tlenu w atmosferze otaczającej wypraskę. Ogrzewanie można prowadzić w wysokiej próżni, w azocie lub argonie z dodatkiem wodoru.

Temperatura procesu ma związek z lepkością stopionego środka wiążącego. Ważne jest osiągnięcie maksymalnego wnikania tego środka we włoskowate kanały międzyziarnowych.

Technologia opisana powyżej w zarysie została opracowana przez amerykańską firmę General Electric. Otrzymywane tą metodą wypraski noszą zastrzeżoną nazwę "Compax". Czasami mylnie obdarza się tą nazwą spieki otrzymane metodą wysokociśnieniową.

Jedną z głównych zalet tej metody jest możliwość przygotowania spieków diamentowych na podłożach z metalu lub ceramiki /do wymiaru 25 mm/, a także uzyskanie wzmocnienia mechanicznego przez umieszczenie spieku wewnątrz tulei z WC/Co. Ten ostatni przypadek jest istotny przy wytwarzaniu ciągadeł do przeciągania drutów. Spiek diamentowy, w którym wykonuje się później otwór jest wstępnie ściśnięty w tulei WC/Co, co czyni go bardziej odpornym na działanie sił deformujących w procesie przeciągania. Z drugiej strony działanie tych sił jest zmniejszane z powodu dobrego odprowadzenia ciepła /wysokie przewodnictwo cieplne diamentu/ z powierzchni spieku atakowanej przez drut.



#### 4. DOŚWIADCZENIA ZE SPIEKANIEM ZIARNA DIAMENTOWEGO

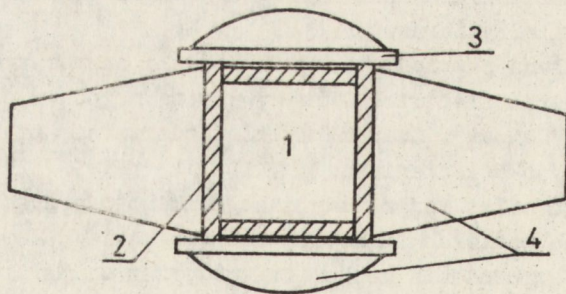
Doświadczenia ze spiekaniem diamentów w warunkach stabilności termodynamicznej przeprowadzono w kowadłach miseczkowych. Konstrukcja tych kowadeł wykonana przez Dra J. Majewskiego i inż. J. Boguszewskiego jest modyfikacją wcześniejszej koncepcji P. W. Bridgemaana udoskonalonej przez F. Bundego i Halla. Kowadła, którymi posługiwaliśmy się w tej pracy pozwalają, przy zastosowaniu pirofilitu jako materiału przenoszącego ciśnienie, na osiągnięcie ciśnień 90 kbar i temperatury około 3300 K.

Dysponując powyższym zakresem ciśnień i temperatur przeprowadzono próby spiekania proszku diamentowego ze środkiem wiążącym oraz bez tego środka. Próby bez środka wiążącego miały na celu stwierdzenie możliwości otrzymania spieków, które mogłyby posłużyć jako kowadła do komór rentgenowskich dyfrakcyjnych lub spektralnych. Takie zastosowanie spieku wymaga, aby współczynnik absorpcji promieni rentgenowskich był możliwie najmniejszy, należy więc unikać obecności w nim materiałów o dużym współczynniku absorpcji.

Drugim powodem prób bez środka wiążącego jest badanie mechanizmu spiekania. Jeżeli chodzi o próby ze środkiem wiążącym, to stosowano napyłanie próżniowe ziarna diamentowego Co lub przekładanie cienkimi płytkami z Co lub Ni wsadu ziarna diamentowego.

##### 4.1. Opis procesu

Rys. 3 przedstawia wsad do komory ciśnieniowej, który stosowany był w procesie spiekania.



Rys. 3. Wsad do komory wysokociśnieniowej

1 - ziarno diamentowe, 2 - grzejnik grafitowy, 3 - kontakty tantalowe, 4 - osłony pirofilitowe



a/ Synteza bez środka wiążącego. Naturalny proszek diamentowy o granulacji 3/1  $\mu\text{m}$  był umieszczony w cylindrycznym grzejniku grafitowym o średnicy zewnętrznej  $\phi$  3,9 mm, wewnętrznej  $\phi$  3,0 mm i wysokości 6,0 mm. Ciśnienie we wsadzie było utrzymywane na poziomie 70 kbar. Przebieg ogrzewania był następujący:

Tabela 1

Przebieg spiekania proszku diamentowego bez obecności środka wiążącego

Czas /min/	Napięcie /V/ wartości przybliżone	Natężenie /A/	Moc /kW/
1	1,4	400	0,65
2	1,9	460	0,9
4	2,1	510	1,1
5	2,3	480	1,1
6	2,5	470↓	1,1
7	2,5	420↓	1,0
7,5	2,7	460	1,1
8	2,7	420↓	1,05
8	2,7	430	1,1
9	2,7	450	1,15
10	2,7	440	1,1
11	2,7	460	1,2
16	2,7	480	1,2
17	2,7	460↓	1,5
18	stopniowe obniżenie prądu		

Strzałki oznaczają samoczynny spadek prądu

Maksymalna temperatura osiągnięta w procesie wynosiła około 2300 K i została określona na podstawie oszacowania wynikającego z topienia małych próbek metali umieszczonych we wsadzie.

Rys. 4 przedstawia obraz powierzchni takiego spieku.

Zdjęcie 4a/ przedstawia materiał wyjściowy sprasowany w niskim ciśnieniu /5 kbar/ w temperaturze pokojowej, 4b/ obraz powierzchni spieku diamentowego po procesie, w warunkach około 70 kbar ciśnienia i temperaturze 2300 K. Otrzymano jednolity spiek charakteryzujący się wysoką twardością i odpornością na ścieranie.

b/ Synteza ze środkiem wiążącym. Ziarno diamentowe użyte w tej próbie pochodziło z produkcji CNPME i nie było segregowane. Zostało ono pokryte próżniowo kobaltem.



Grzejnik grafitowy miał wymiary  $\phi$  wewn. 3,0 mm,  $\phi$  zewn. 4,0 mm, wysokość 6,0 mm. Ciśnienie wynosiło około 80 kbar. Przebieg ogrzewania przedstawia tabela.

Tabela 2

Przebieg spiekania proszku diamentowego z Co jako środkiem wiążącym

Czas /min/	Napięcie /V/ wartości przybliżone	Natężenie /A/	Moc /kW/
0,5	0,5	430	0,4
1	0,8	530	0,7
1,5	1,3	610	1,0
2	1,9	630	1,3
2	1,9	530 ↓	1,05
2,5	1,9	470 ↓	1,0
3	2,5	490	1,3
3	2,5	370 ↓	0,9
5	2,5	300 ↓	0,8
8	2,5	300	0,75

Temperatura oszacowana została na około 2100 K

Otrzymano spieki diamentowe, które przedstawione są na rys. 5. Proces spiekania ziarna diamentowego był prowadzony bezpośrednio w grzejniku grafitowym. Obserwowane w spieku pierwiastki Al oraz Si pochodzą z otaczającego grzejnik pirofilitu. W warunkach wysokich ciśnień i temperatur atomy tych pierwiastków mogą migrować do wnętrza grzejnika. W celu zapobieżenia migracji atomów Al i Si do spieku diamentowego wewnątrz grzejnika umieszczona była folia molibdenowa o grubości 25  $\mu$ m. Inne warunki procesu nie ulegały zmianie. Rys. 6. przedstawia zmiany koncentracji Si na powierzchni spieku i na zewnątrz osłony. Występuje wyraźna różnica w koncentracji krzemu po obu jej stronach. Przedstawiony jest także rozkład molibdenu na granicy pomiędzy osłoną a spiekem diamentowym.

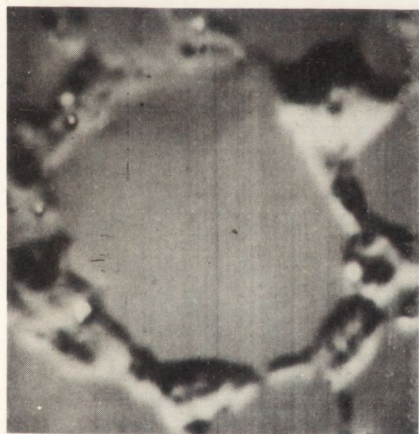
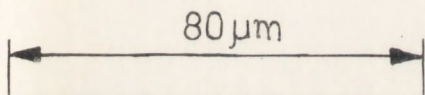
Spiekanie ziarna diamentowego wymaga czystych chemicznie warunków, które są jednak trudne do osiągnięcia w trakcie procesu wysokociśnieniowego. Jednym z wymagań jest zapewnienie atmosfery beztlenowej. Drugim warunkiem jest ograniczenie migracji materiału z osrodka przenoszącego ciśnienie i z grzejnika grafitowego.

Opisana powyżej migracja pierwiastków z osłony pirofilitowej powoduje zachodzenie reakcji chemicznych pomiędzy C, Si, Al oraz metalami używanymi jako środek wiążący spiek. W wyniku krystalizacji powstałych w ten sposób faz, przeważnie kruchych, następuje osłabienie wiązania zia-

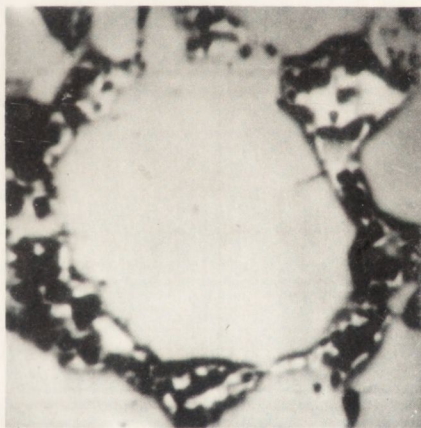




Rys. 4. Zdjęcie z mikroskopu skaningowego; obraz elektronów wtórnych (pow. 1000×)  
a – materiał wyjściowy, b– spiek diamentowy



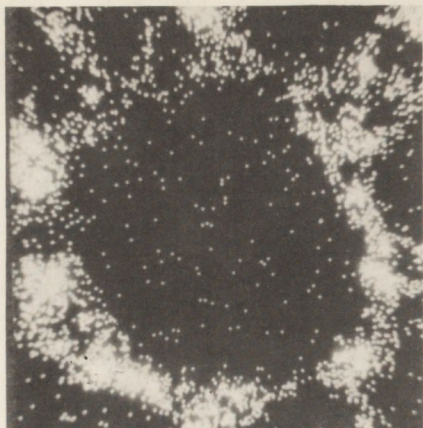
Rys. 5a



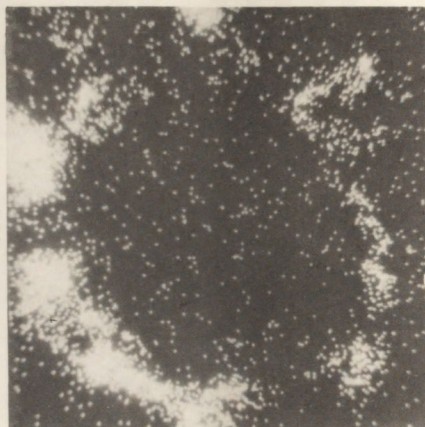
Rys. 5b

Rys. 5. Obrazy spieku diamentowego otrzymane za pomocą mikrosondy elektronowej  
a) topografia powierzchni (elektrony odbite), b) skład chemiczny (elektrony odbite),





Rys. 5c  
Rozkład powierzchniowy Al,



Rys. 5d  
Rozkład powierzchniowy Si,



Rys. 5e  
Rozkład powierzchniowy Co,

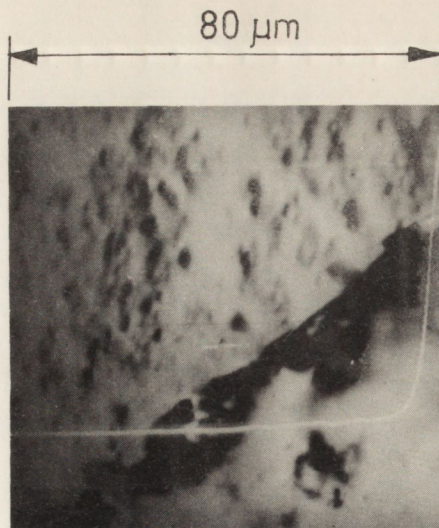




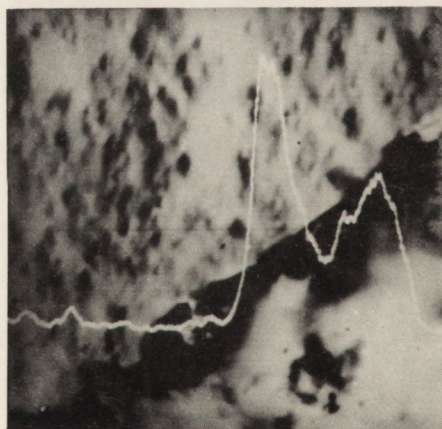
Rys. 5f

Obraz powierzchni spieku z widocznymi skupiskami Co otrzymany za pomocą mikroskopu skaningowego; elektrony wtórne (pow. 1000×)





Rys. 6a



Rys. 6b

Rys. 6. Obraz powierzchni spieku diamentowego. Krzywe na zdjęciach pokazują profil zmian koncentracji Si (a) i Mo (b) na jego powierzchni otrzymany za pomocą mikroskopy elektronowej



ren diamentowych. Pod względem krystalochemicznym fazy te nie zostały zidentyfikowane.

Zachodzące na powierzchni procesy, które prowadzą do łączenia się ziaren diamentowych i formowania materiału o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, nie zostały jeszcze całkowicie wyjaśnione.

W opinii autorów proces spiekania należy wiązać ze współistnieniem, w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury, dwóch faz: diamentu i cieczy w układzie fazowym węgiel-metal. Może wtedy zachodzić proces rekryształizacji diamentu. Dowodem na to, może być wyraźniejszy sygnał w widmie ramanowskim dla materiału spieczonego niż dla mieszaniny wyjściowej, co wywołane jest powstawaniem drobnych kryształów diamentów na granicach ziaren [17].

W formowaniu się spieku może także odgrywać rolę powstawanie metastabilnego węgliku metalu  $\text{CoC}_x$ ;  $x \approx 1/4$  oraz występowanie atomów międzywęzłowych w kryształach diamentu [18]. Ze względu na krystalograficzne zależności pomiędzy strukturami  $\text{CoC}_x$  i diamentu,  $\text{CoC}_x$  może tworzyć mostki pomiędzy ziarnami diamentu. Zjawiskiem ułatwiającym spiekanie jest migracja metalu w obszarach międzyziarnowych diamentu, która ujednorodnia rozkład metalu w spieku. Zjawisko to przedstawione jest w pracy [19], a obserwowane było także podczas spiekania BN.

#### 4.2. Ocena spieków

a/ **B a d a n i e ś c i e r a l n o ś c i.** Najlepszym kryterium oceny spieków są bezpośrednie próby eksploatacyjne, w których zostanie sprawdzona przydatność spieku w konkretnych warunkach. W pracach badawczych zjawiska spiekania ocenę jakości spieku można przeprowadzić przede wszystkim na podstawie odporności na ścieranie. Ocena spieku na podstawie prób mikrotwardości jest mało wiarygodna. Jedną z przyczyn jest nieliniowa zależność mikrotwardości od siły nacisku. Mikrotwardość jest wyznaczona z rozmiarów piramidy wyciśniętego ostrza diamentu. Ogólnie w praktyce stwierdza się, że rozrzut wyników mikrotwardości jest bardzo duży w sytuacji, gdy twardość badanego materiału jest zbliżona do twardości ostrza.

W naszych badaniach przeprowadziliśmy próby ścierania uzyskanych wyprasek w celu uzyskania zglądów metalograficznych do badań metalograficznych i mikrosondowych. Wykonano także próbę skrawania wałka z WC/Co odłamkiem spieku diamentowego. Te wstępne próby wykazały, że w opisanych warunkach ciśnienia i temperatury można uzyskać odporne na ścieranie spieki diamentowe.

b/ **B a d a n i a m i k r o s k o p o w e.** Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu optycznego pokazują gęste upakowanie ziaren w przypadku.



próbki, w której użyto ziarna niesegregowanego.

Zacieranie się granic ziaren jest widoczne na zdjęciach wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego w przypadku stosowania proszku diamentowego 1/3 i 5/7  $\mu\text{m}$ . Obrazy powierzchni o dużym kontraście otrzymuje się w mikroskopii skaningowej, wykorzystując metodę katodoluminescencji i elektronów wtórnych.

Obrazy elektronów odbitych także mogą służyć w obserwacjach mikrostrukturalnych obszarów międzyziarnowych. Na obrazach tych można uzyskać duży kontrast fazami o różnym składzie chemicznym.

c/ B a d a n i a r e n t g e n o w s k i e. Dyfrakcja rentgenowska umożliwia badanie faz krystalicznych, które powstają w obszarach międzyziarnowych. Obraz dyfrakcyjny spieku powinien zawierać, obok linii diamentu i środka wiążącego /metal/, linie fazy powstałej w procesie spiekania, czyli węgla metalu. W przypadku gdy środek wiążący składa się z kilku pierwiastków i zachodzi migracja materiału w obszarze wsadu, warunkiem identyfikacji faz międzyziarnowych jest znajomość ich składu chemicznego.

## 5. PODSUMOWANIE

Zapotrzebowanie na spieki diamentowe i borazonowe jest wykładnikiem poziomu technicznego przemysłu. Kraje zacofane są w stanie obywać się bez tych spieków.

Niskociśnieniowa metoda spiekania ziarna diamentowego jest obecnie, najbardziej ekonomiczna i nowoczesna. Najpełniej zaspokaja ona wyrafinowane wymagania przemysłu co do kształtu, wielkości i zastosowań różnorodnych spieków diamentowych i borazonowych. Pozwala na otrzymanie spieków wielkości do 25 mm. Opanowanie jej w Polsce nie wydaje się realne w najbliższych latach.

Metoda oparta na bezpośredniej syntezie ziarna diamentowego i jednoczesnym formowaniu litego materiału polikrystalicznego pociąga za sobą duże koszty z powodu szybkiego zużywania się komór ciśnieniowych ze względu na stosowanie wysokich ciśnień /85 kbar/ w porównaniu do 60 kbar stosowanych w samej syntezie diamentowej. Utrzymanie stabilnych warunków procesu odnośnie ciśnienia i temperatury jest także trudne do zrealizowania.

Ze względu na znane kłopoty z otrzymaniem i obróbką elementów z węglików spiekanych WC/Co metoda ta jest obecnie trudna do zastosowania.

Pozostaje metoda spiekania ziarna diamentowego w warunkach zbliżonych do warunków syntezy diamentowej, która jest możliwa do wykorzystania w kraju. Może być ona przystosowana do komór wysokociśnieniowych stosowanych w syntezie ziarna diamentowego. Koszty procesów będą wtedy zbliżone.



Metoda ta niesie w sobie ograniczenia co do wielkości i kształtu spieków. Trudniejsze będzie w tym przypadku otrzymywanie spieków na odpowiednich podłożach, np. widłowych, jak również uniknięcie występowania naprężeń w spieczonym materiale.

Autorzy składają podziękowanie Panu Andrzejowi Henslowi za pomoc w technicznej realizacji pracy, oraz Pani mgr Marcie Pawłowskiej i Pani mgr Halinie Kozłowskiej za wykonanie zdjęć na mikroskopie skaningowym i mikrosondzie elektronowej.

/Tekst dostarczono 13.VI.1984 r./

#### BIBLIOGRAFIA

1. Hall H. T.: Science 169, 868, 1970
2. Wentorf R. H., De Vries R. C., Bundy F. P.: Science 208, 873, 1980
3. Pope B. J. et al.: Proc. of the fourth Int. conf on H. P. Kyoto, 1974
4. Sokhor M. et al.: Dokl Akad. Nauk SSSR 4, 209, 1973
5. Lee M. et al.: U. K. Patent GB 2006733 A, 1978
6. Lee M. et al.: U. K. Patent GB 2006731 A, 1978
7. Lee M. et al.: U. K. Patent GB 2006732 A, 1978
8. Vereschagin L. F. et al.: U. S. Patent 4, 049, 783, 1977
9. Jeynes C., Wills H.: Ind. Diamond Rev, 14, 1978
10. Stromberg H., Stevens D.: Ceram. Bull 49, 1030, 1970
11. Katzman H., Libby W.: Science 172, 1132, 1971
12. Notsu Y. et al.: Mat. Res. Bull 12, 1079, 1977
13. Kalashnikov J. et al.: Dokl. AV. Nauk SSSR 172, 76, 1967
14. Giardini A., Tydings J.: Amer. Mineral 47, 1393, 1962
15. Howes V. R.: Proc. Phys. Soc. 80, 648, 1962
16. Bundy F.: Chemistry and Phys. of Carbon, ed M. Dekker, 1973 New York
17. Akaishi M. et al.: High press sci techn. vol 1.551, 1979
18. Badzian A., Klokooki A.: J. Cryst. Growth 52, 843, 1981
19. Akaishi M. et al.: Am. Cer Soc Bull. 62, 6, 689, 1983