

**INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH**

PRACE ITME

DIAMENT SYNTETYCZNY

część I

**WYBRANE ZAGADNIENIA
SYNTEZY DIAMENTU**

1986

Zeszyt 20

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Ewa ABGAROWICZ
Andrzej JAWORSKI
Paweł PIETRASZEK
Jolanta PODEDWORNA
Andrzej SZYMAŃSKI
Anna TARŃOWSKA-PERSON**

DIAMENT SYNTETYCZNY

część I

**WYBRANE ZAGADNIENIA
SYNTEZY DIAMENTU**

Redaktor naczelny PRAC ITME: dr inż. Mieczysław FRAŃKI
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 21-1986 cz. II – „Metody badania własności i zastosowanie” składa się z następujących rozdziałów:

1. *Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarn diamentu syntetycznego* – M. Substyk.
2. *Własności magnetyczne diamentów syntetycznych oraz możliwości ich wykorzystania w procesie segregacji ziarna* – A. Abgarowicz, A. Jaworski.
3. *Wytrzymałość statyczna diamentu syntetycznego* – A. Jaworski, G. Jurkowski.
4. *Metoda określania kruchości dynamicznej mikroziarna ściernego* – A. Tarnowska-Person.
5. *Diament syntetyczny w elektronice* – A. Tarnowska-Person.

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.

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie w zagadnienia produkcji diamentów syntetycznych - Andrzej Jaworski, Andrzej Szymański	7
Analiza możliwości sterowania procesem syntezy diamentu - Anna Tarnowska-Person	12
Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy statycznej - Andrzej Jaworski	39
Zagospodarowanie ścieków kobaltowych powstających przy produkcji diamentów syntetycznych - Ewa Abgarowicz, Paweł Pietraszek, Jolanta Podedworna	60
Metoda wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w obudowie z węglika wolframu - Andrzej Jaworski	76

Andrzej JAWORSKI, Andrzej SZYMAŃSKI: "Wprowadzenie w zagadnienia produkcji diamentów syntetycznych"

Omówiono światowe i krajowe tendencje w zakresie rozwoju produkcji diamentu syntetycznego oraz podano rys historyczny organizacji przemysłu ściernego w Polsce.

Anna TARNOWSKA-PERSON: "Analiza możliwości sterowania procesem syntezy diamentu"

Podano tendencje zmian wydajności, rozkładu granulometrycznego oraz jakości ziarna diamentowego przy zmianach następujących parametrów procesu syntezy: ciśnienia, temperatury, czasu trwania oraz stosunku zawartości grafitu do katalizatora w kapsule dla dwu różnych katalizatorów - kobaltu i kowaru.

Andrzej JAWORSKI: "Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy statycznej"

Omówiono wyniki eksperymentów z zakresu statycznej syntezy diamentu w prasie typu Quintus firmy ASEA, w warunkach wysokich ciśnień i temperatur. Zastosowano zmodyfikowaną geometrię wsadu złożonego z układu kobalt - grafit, umożliwiającą powstanie promienistego gradientu temperatury w przekroju poprzecznym wypraski.

W wyniku procesu syntezy trwającego 23 minuty, w trzech różnych warunkach ciśnienia i temperatury, powstały zrosty kryształów diamentów o niespotykanej dotąd wielkości /skrajnie o wymiarach 3 x 6 mm/, o zróżnicowanym kształcie i o niebywale bogatej morfologii powierzchni poszczególnych kryształów oraz ich strukturze wewnętrznej.

Ewa ABGAROWICZ, Paweł PIETRASZEK, Jolanta PODEDWORNA: "Zagospodarowanie ścieków kobaltowych powstających przy produkcji diamentów syntetycznych"

W artykule przedstawiono wyniki badań nad neutralizacją ścieków kobaltowych umożliwiającą odzyskanie ziarna diamentowego i metali w nich zawartych. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano układ technologiczny oczyszczalni ścieków.

Andrzej JAWORSKI: "Metoda wytwarzania spieków diamentowo - metalowych w obudowie z węglika wolframu"

W roku 1984 opracowano w ITME nową metodę wytwarzania spieków diamentowo - metalowych w pierścieniowej obudowie z węglika wolframu jako półfabrykatu do wytwarzania ciągadeł do drutów. Badania materiału po wysokociśnieniowym i wysokotemperaturowym spiekaniu w prasie ASEA stosowanej do syntezy diamentu dostarczyły także informacji o dyskutowanej od dawna genezie zewnętrznej warstewki wzbogaconej w kobalt tworzącej się w narzędziach /m.in. w matrycach i tłokach/ wykonanych z WC, pracujących w warunkach wysokich ciśnień i temperatur.

Andrzej JAWORSKI, Andrzej SZYMAŃSKI: "Introduction in synthetic diamond production's problems"

The World and home tendencies in synthetic diamond production's evolution have been discuss and historical outline of abrasive industry organization in Poland has been done.

Anna TARNOWSKA-PERSON: "Analysis of possibility of diamond synthesis process' control"

The paper presents the tendencies of output deviations, of grain-size distribution as well as of the diamond grain quality variations following the variation of the synthesis process' parameters specified below: pressure, temperature, duration period and the relation of graphite content to the catalyst mass in the capsule for two different catalysts: cobalt and kovar.

Andrzej JAWORSKI: "Polycrystalline skeleton diamonds as a product of static controllable synthesis"

An experimental results of diamond static synthesis in Quintus type press from ASEA in terms of high pressures and temperatures have been discussed. Modyfy in geometry of capsule consisting Co - graphite set that allowed radial temperature gradient occurrence was used. In synthesis which was lasting 23 minutes in 3 different terms of pressures and temperatures have been formed adhesions of diamond crystals unknown until now in size /max dimensions 3x6 mm/, diversified in shapes and very rich in surface morfology and inside structure of single crystals.

Ewa ABGAROWICZ, Paweł PIETRASZEK, Jolanta PODEDWORNA: "Utilizátion of cobalt industrial waste effluent formed in synthetic diamond product production"

Results of cobalt waste effluent nutrealization which make possible diamond grain and metals recuperation are presented in a paper. Basing on results obtained the system of sewage treatment has been suggested.

Andrzej JAWORSKI: "A new method of manufacturing of metal-diamond sinter in the tungsten carbide holder"

A new method of metal-diamond sinter in fing tungsten carbide holder as the semifabricate for wire drawing dies production, was developed in 1984 in ITME. The analyses of the material after the high-pressure and high temperature sintering in the ASEA press, applied in diamond synthesis, brought about some information concerning the long-discussed origins of the outer layer enriched with Co and being formed on the tools /i.a. on dies and pistons/ made of WC and used in high pressure and temperature conditions.

А. ЯВОРСКИ, А. ШИМАНЬСКИ: "Введение в проблемы производства синтетических алмазов"

Обсуждены мировые и отечественные тенденции в сфере развития производства синтетических алмазов, а также представлена историческая зарисовка организации промышленности в Польше.

А. ТАРНОВСКА-ПЭРСОН: "Анализ возможности управления процессом синтеза алмаза"

В работе представлены тенденции изменений производительности, гранулометрического состава и качества алмазного зерна в зависимости от изменений следующих параметров процесса синтеза: давления, температуры, продолжительности и отношения содержания графита к катализатору в капсуле для двух катализаторов - кобальта и кобальта и кобальта.

А. ЯВОРСКИ: "Поликристаллические скелетные алмазы как итог управляемого статического синтеза"

Обсуждены результаты экспериментов синтеза алмаза статическим методом при использовании аппаратуры высокого давления и высокой температуры /пресс Квинтус, созданный фирмой АСЗА/. Применена видоизмененная форма состава графит - кобальт, позволяющая возникновение радиального градиента температуры в поперечном сечении вкладки.

В результате процесса синтеза, продолжающегося 23 мин. при трех различных условиях давления и температуры. Сформировались сращения кристаллов алмаза необыкновенной величины, достигающие размеров 3x6 мм различных форм, необычно богатой морфологии поверхности и внутренней структуры отдельных кристаллов.

Э. АБАГАРОВИЧ, П. ПЕТРАШЕК, К. ПОДЕДВОРНА: "Утилизация кобальтовых сточных вод, образовавшихся при производстве синтетических алмазов"

В статье представлены результаты исследований нейтрализации кобальтовых сточных вод, которые дают возможность получения алмазного порошка и содержащихся в нем металлов. На основе результатов предложена технологическая схема очистки сточных вод.

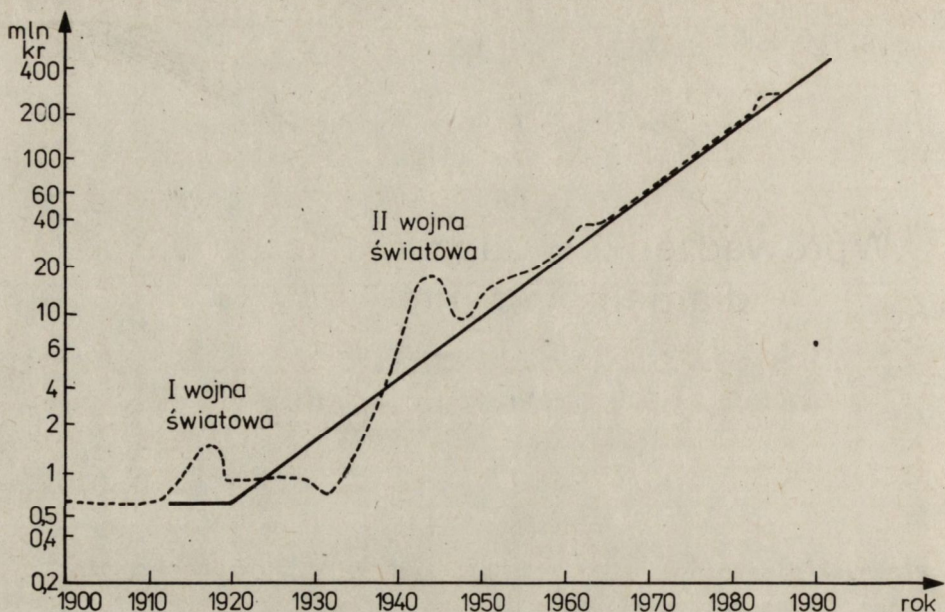
А. ЯВОРСКИ: "Метод изготовления алмазно-металлических композитов в гильзе из карбида вольфрама"

В 1984 г. в ИТМЕ разработан новый метод изготовления алмазно-металлических композитов в гильзе из карбида вольфрама как полуфабриката для производства инструментов для волочения проволоки. Испытания материала после спекания под высоким давлением и при высокой температуре в прессе АСЗА, используемой при синтезе алмаза дали информацию о давно обсуждаемой генезе внешнего слоя, обогащенного кобальтом, который возникает в инструментах /напр. матрицах и поршнях/, изготовленных из карбида вольфрама, работающих при высоких давлениях и температурах.

Wprowadzenie w zagadnienia produkcji diamentów syntetycznych

Przemysł diamentowy na świecie przeżywa w chwili obecnej swoisty renesans. Żadne uprzemysłowione państwo nie może się obyć bez diamentu, eksploatacja złóż naturalnych tego minerału nie zaspokaja zapotrzebowania, które od 65 lat wzrasta niewspółmiernie do możliwości wydobywczych, a także technicznych, związanych z jego wytwarzaniem na skalę przemysłową. Zużycie diamentu jest proporcjonalne do wielkości produkcji stali, wynosi około 1 miliona karatów na każde 4 - 6 mln ton stali i wzrasta średnio o 9,75% w skali roku. Zużycie tego ścierniwa wyraźnie wzrasta /czasem 2-krotnie/ w okresie konfliktów światowych, maleje natomiast w okresie kryzysów gospodarczych /rys. 1/. Wskazuje to dziedziny przemysłu, które diament stosują i dowodzi, że stał się on surowcem strategicznym. Metody wytwarzania, sposoby segregacji i obróbki chemicznej, a nawet badań jego własności, objęte są embargiem. Mimo to literatura dotycząca tych zagadnień za lata 1965-85 osiąga cyfrę ponad 1000 publikacji, patentów, dysertacji itp., a na rynkach światowych, obok dwóch wiodących wielkich koncernów wytwarzających ten syntetyk /De Beers i General Electric/, pojawiają się coraz to nowi producenci, których w samej Europie jest już czternastu.

Nie zapewnia to nadal pokrycia zapotrzebowania światowego na diament syntetyczny /około 100 mln kr/r/. Deficyt diamentu wynosi około połowy, licząc tylko surowiec o granulacji od mikroproszków do 800 μm . Obserwuje się również wzrost cen specjalnie uszlachetnianych diamentów syntetycznych pozyskiwanych w wyniku zastosowania coraz bardziej skomplikowanych procesów syntezy i segregacji oraz innych zabiegów regulujących własności ścierniwa. Nawet przemysłowe syntezy borazonu - materiału o znacznie szerszym zastosowaniu niż diament w zakresie obróbki metali, ich węglików oraz spieków diamentowych - nie zahamowały tendencji rozwoju produkcji diamentu syntetycznego na świe-



Rys. 1. - Światowe zużycie diamentów przemysłowych /wg firmy De Beers/
Linia ciągła - roczny wzrost zapotrzebowania /9,75%/, linia
przerywana - faktyczne zużycie w gospodarce światowej

cie. Nie ma w chwili obecnej żadnych danych światowych sygnalizujących zmianę tego trendu, przeciwnie, szuka się intensywnie nowych metod wytwarzania diamentów o wymiarach powyżej 1 mm np. metodą epitaksji, hodowli zarodków w prasach sześciennych itp.

W Związku Radzieckim diament syntetyczny pokrywa już blisko 90% całego zapotrzebowania na ten surowiec, mimo posiadania bogatych złóż diamentu naturalnego.

Zapotrzebowanie krajowe na materiały supertwarde wykazuje tendencję rosnącą a stopień jego pokrycia utrzymuje się prawie na niezmiennym poziomie 400 - 500 tys. kr, czyli rzędu 7 razy mniejszego od potrzeb w 1985 r. szacowanych po korekcie planów rozwojowych na 3,5 mln kr /zamiast szacowanych w 1976 r. na blisko 5 mln kr/.

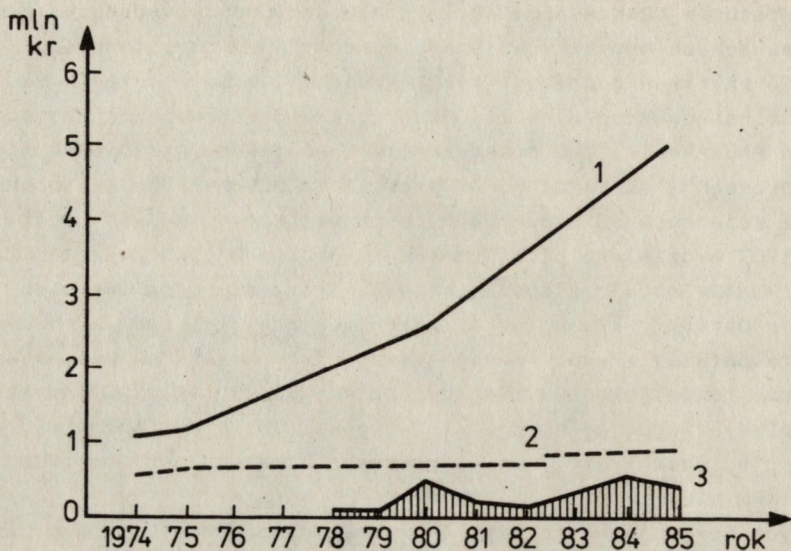
W latach czterdziestych i do połowy lat pięćdziesiątych jednostką naukowo-badawczą dla przemysłu ściernego /FTŚ w Grodzisku Mazowieckim, FTŚ w Bielsku-Białej i Fabryki Papierów i Płócien Ściernych w Sosnowcu/ był Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. W latach 1955/56 wydzielony z IMP pion ścierny został przejęty przez tworzone na bazie Fabryki Narzędzi im. K. Świerczewskiego /VIS/ i laboratorium FTŚ w Grodzisku Mazowieckim, Centralne Biuro Konstrukcji Narzędzi. Pion ścierny tego biura zlokalizowano na terenie FTŚ w Grodzisku Mazowieckim. W roku

1958 powołano w CBKN zespół ds. syntezy szafirów i technologii narzędzi diamentowych pod kierownictwem mgra Wiktora Chrostowskiego. W 1960 r. oddano do użytku wybudowany dla CBKN budynek w Warszawie na ul. Suwak 4 i natychmiast dołączono do tej jednostki pion obrabiarek zespołowych z CBKO w Pruszkowie. Tak powstało Biuro Projektów Obrabiarek i Narzędzi "Koprotech", dla którego niezrozumiała dla mechaników technologia narzędzi ściernych od początku była przysłowiową "kulą u nogi". Toteż w roku 1967 wydzielono pion ścierny "Koprotechu" jako warszawski oddział PONAR-Jotes'u z Łodzi, w 1969 r. przeniesiono ten pion do Instytutu Obróbki Skrawaniem w Krakowie, jako jego oddział w Warszawie. Trzy lata później zespół ten został przejęty przez OBR Monokryształów i włączony razem jako OBR Narzędzi do KPN VIS. Niestety "Koprotech" usunął pion ścierny ze specjalnie wyposażonych budynków na ul. Suwak /instalacje, ścieki itp./ do pierwotnego baraku drewnianego CBKN na terenie KPN VIS.

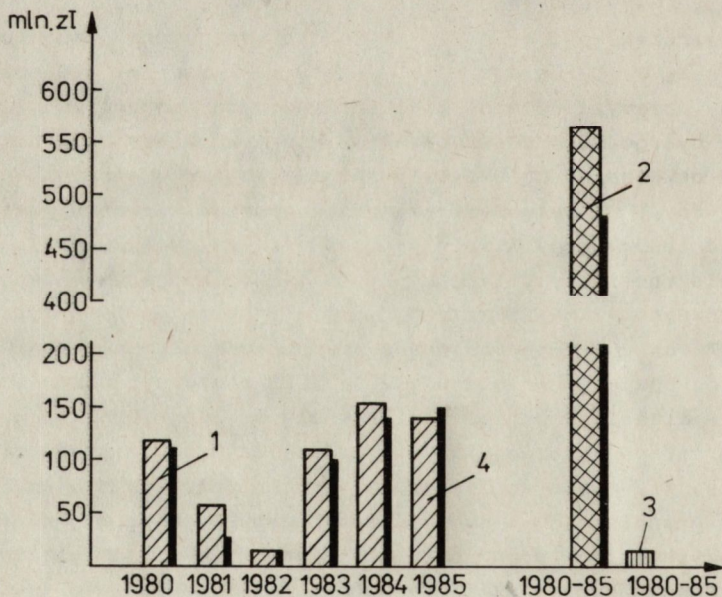
Na tych operacjach translokacyjnych i niepewności jutra przemysł narzędziowy stracił bardzo wiele. Ze 120-osobowego zespołu badawczo - technologicznego w roku 1965 pozostało w KPN VIS około 15 osób. Reszta zmieniła instytucje na bardziej pewne i stabilne. Dziesięciu wyrosłych z zespołu doktorów: A. Badzian, A. Bakoń, J. Górczyński, M. Janiec, J. Kowalska-Smoleń, J. Raabe, J. Majewski, J. Pańczyk, I. Świdorski, A. Szymański przeszło do Instytutu Przemysłu Gumowego, Instytutu Szkła i Ceramiki, Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, na Politechnikę Warszawską i do OBRTG. Trzech organizatorów zespołu: S. Skupiński, W. Chrostowski i T. Niemyski - zmarło. Nie można powiedzieć, aby przemysł ścierny miał szczęście do reorganizacji. Część zespołu z byłego OBR Monokryształów, który w latach sześćdziesiątych opracował oryginalną polską technologię syntezy diamentów, przeszła w r. 1976 do ITME. Wyłączyli się oni z tematyki ścierniej zmieniając trochę podstawowy profil zainteresowań. Liczyli na nowy klimat przy dynamicznie rozwijającym się zapleczu technologicznym materiałów elektronicznych /ITME/CNPME/.

W 1977 roku CNPME zobowiązane zostało uchwałą Rady Ministrów nr 26/77 do podjęcia w latach 1977 - 1979 produkcji diamentów syntetycznych w ilości około 1,3 mln kr rocznie. Już w 1980 r. wyprodukowano i sprzedano znaczącą dla kraju ilość diamentu syntetycznego /342,7 tys. kr/ w postaci ścierniwa trzech gatunków MDS, MDS-K i PDS o różnych granulacjach i własnościach użytkowych /rys. 2/.

W dalszych latach produkcja była nierytmiczna i ciągle poniżej możliwości technicznych, jakimi dysponowano. Nie udało się także utrzymać powtarzalności własności użytkowych ścierniwa danego gatunku. Wyłoniły się trudności związane z zapewnieniem systematycznego spływu importowanych narzędzi do pras, z zabezpieczeniem reżimu technologii wytwarzania diamentu oraz z właściwą organizacją produkcji a także



Rys. 2. - Zapotrzebowanie na materiały supertwarde /1/ i stopień jego pokrycia /2/ oraz wartość produkcji diamentu syntetycznego /3/ w latach 1974-1985. /Dane z analizy KPN VIS oraz własne/



Rys. 3. - Wartość produkcji diamentów syntetycznych wytwarzanych w latach 1980-1985.
 1 - wartość rocznej sprzedaży, 2 - wartość sprzedaży za lata 1980-1985, 3 - wartość produkcji niesprzedanej w latach 1980-1985, 4 - wielkość kosztów wytwarzania diamentów

prac naukowo-badawczych na rzecz Wydziału Diamentów. Jedynym niewątpliwym sukcesem prac badawczych było wytworzenie krajowych zamienników importowanych matryc z węgliku wolframu, Rozpoczęto także badania technologii procesu wytwarzania diamentu oraz doboru bardziej ekonomicznych katalizatorów procesu syntezy, a także zastąpienia importowanego pirofyllitu krajowym zamiennikiem. W latach 1981-1983 nastąpiła przerwa w działalności komórki badawczej ITME, którą reaktywowano w czerwcu 1983 r. jako Pracownię Diamentu Syntetycznego pod kierunkiem pierwszego z autorów niniejszej przedmowy.

W tym też czasie następowały kolejne, mniej lub bardziej udane, zmiany organizacyjne Wydziału Diamentów CNPME, roczna produkcja diamentu przekroczyła w 1984 r. 350 tys. kr, ale wzrosły także niewspółmiernie koszty jego wytwarzania, które w 1985 r. znacznie przekroczyły wartość wyprodukowanego surowca /rys. 3/. Nadal rosną zapasy ścierniwa niesprzedajnego, których ilość w 1985 r. osiągnęła 59,3 tys. kr a organizacja Wydziału reprezentuje etap sprzed 3 lat. W tej sytuacji podjęto w ITME dwuletnie prace badawcze z zakresu sterowania procesem syntezy, wytwarzania nowych gatunków ścierniwa diamentowego, badania jego własności fizycznych, chemicznych i użytkowych. Prace te, najogólniej mówiąc, wskazały nowe kierunki działań w zakresie ulepszenia technologii syntezy, nowych antyimportowych katalizatorów procesu i możliwości jego sterowania. Uzyskano po raz pierwszy w kraju bardzo użyteczne dla przemysłu narzędziowego nowe gatunki ziarna diamentowego, różne odmiany spieków diamentowo-metalowych oraz półfabrykatów do produkcji ciągadeł do drutu. Przedstawiono także propozycje wykorzystania niesprzedajnego mikroziarna diamentowego i wyniki zastosowania tego ścierniwa w formie aerozolowych zawiesin ściernych oraz zagospodarowania ścieków produkcyjnych.

Przedstawiony w niniejszym numerze Prac ITME zestaw publikacji obejmuje wyniki wyżej omówionych, dwuletnich badań wykonanych w Pracowni Diamentów Syntetycznych ITME, referowanych na seminarium w dniu 3 lutego 1986 r. przy udziale kilkudziesięciu zaproszonych fachowców z zakresu przemysłu narzędziowego, obróbki ścierniej i inżynierii materiałowej.

Analiza możliwości sterowania procesem syntezy diamentu

WSTĘP

Jest rzeczą niewątpliwą, że w wielu ośrodkach na świecie prowadzone są prace nad sterowaniem procesem syntezy diamentów, jednak wyniki tych prac publikowane są bardzo rzadko i fragmentarycznie [1 + 5]. W artykule niniejszym przedstawiono pierwsze wstępne wyniki zapoczątkowanych w ITME systematycznych prac nad wpływem poszczególnych parametrów syntezy na jej wynik /tj. wydajność, rozkład granulometryczny i gatunkowy ziarna, jego czystość, morfologię i wytrzymałość/, które mają na celu doprowadzenie do możliwości takiego sterowania procesem, aby zawartość w wyprasce aktualnie pożądanego rodzaju ziarna była jak największa.

Przeprowadzono wstępne badania nad wpływem następujących parametrów: temperatury, ciśnienia i czasu trwania syntezy oraz stosunku zawartości grafitu do katalizatora w kapsule dla dwu katalizatorów - kobaltu i kowaru.

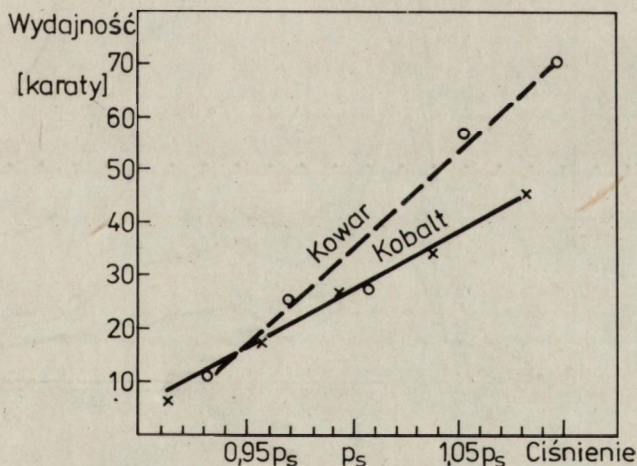
Ponieważ nie wyskalowano jeszcze pras, więc przy badaniach nie posługiwano się bezwzględными wartościami ciśnienia i temperatury w kapsule lecz wielkościami proporcjonalnymi do nich - ciśnieniem oleju pod tłokiem prasy oraz mocą prądu grzania /grzanie wypraski bezpośrednio, oporowe/.

Podczas poprzednich badań stwierdzono, że bardzo duży wpływ na wynik syntezy ma wysokość wypraski. Na przykład w jednym z eksperymentów zmiana wysokości wypraski o 0,5 mm /tj. poniżej 1%/ powodowała ok. piętnasto procentowy spadek wydajności - tj. taki, jak obniżenie ciśnienia syntezy o ok. 4%. Stąd zaistniała konieczność bardzo dokładnego utrzymywania tego parametru na stałym poziomie.

Liczba czynników, które swym wpływem mogą deformować wyniki badań jest bardzo duża. Są to, poza wspomnianym rozrzutem wysokości kapsuły, np. puste przestrzenie w kapsule pochodzące od odkształconych, sprężynujących, krążków katalizatora i niepełskorównoległych krążków grafitowych, złe dopasowanie pyrofillitowej kapsuły do matrycy /eliptyczność kapsuły, różne, nierównomierne rozszerzanie się matrycy podczas pracy - beczkowate lub stożkowe/, różna jakość uszczelek gumowych oraz różne dla różnych wyprasek straty mocy prądu na kontaktach między stołem a tłokiem oraz tłokiem i kapsłem. W efekcie wyniki badań obarczone są trudnymi do określenia i różnymi błędami. W dalszych rozdziałach przedstawiono zatem jedynie jakościowe ujęcie wpływu parametrów syntezy na jej wynik.

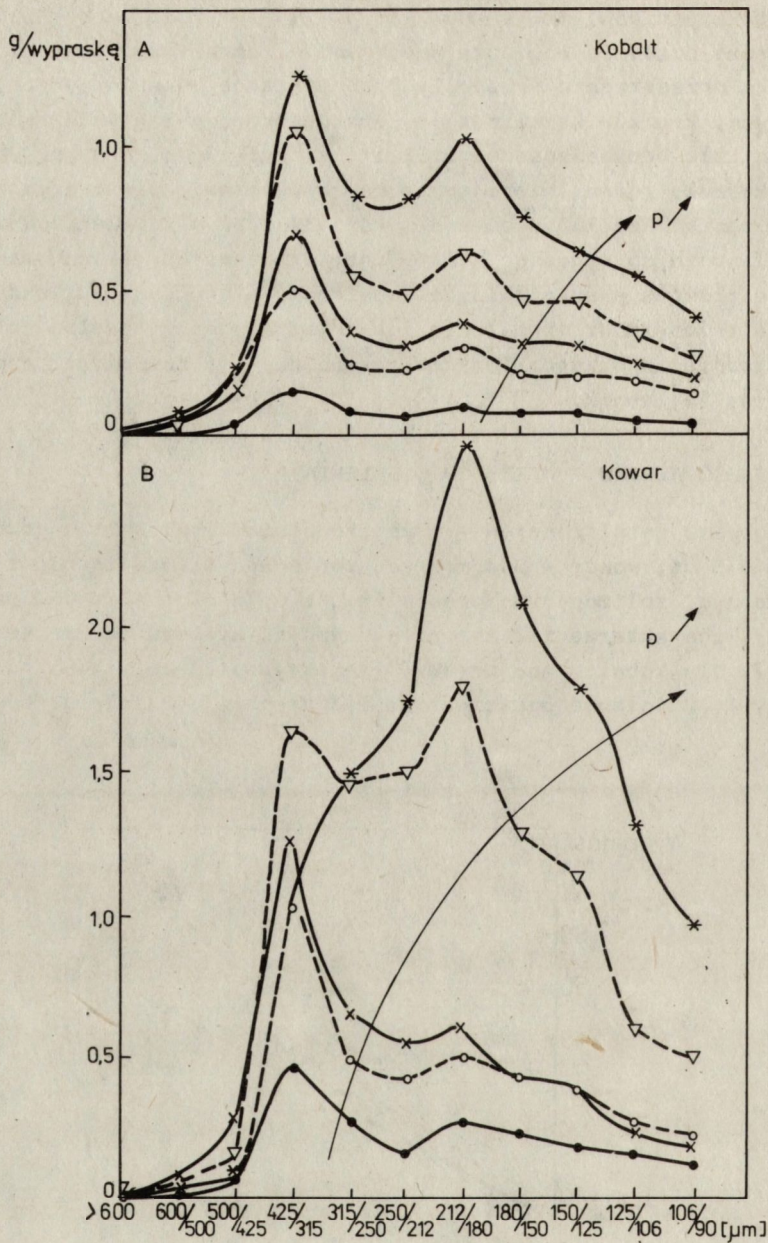
2. ZALEŻNOŚĆ WYNIKU SYNTEZY OD CIŚNIENIA

Dla obydwu katalizatorów - rozpuszczalników /kobalt o grubości krążków 0,5 mm, kowar - 0,4 mm/ zaobserwowano istnienie bardzo silnej i o podobnym, zbliżonym do prostoliniowego /w obserwowanym obszarze ciśnień/, charakterze zależności wydajności syntezy od ciśnienia /rys. 1/. Dla kobaltu moc prądu grzania wynosiła 25,9 kV·A, dla kowaru 28 kV·A. Ciśnienie oznaczone na rysunkach 1 + 8 jako p_s to takie



Rys. 1. Wydajność syntez /w karatach na wypraszkę/ w funkcji ciśnienia dla diamentu syntetyzowanego przy użyciu kobaltu i kowaru jako rozpuszczalników - katalizatorów.

p_s - ciśnienie maksymalne w kapsule, dla którego maksymalne ciśnienie oleju pod tłokiem prasy = 820 atm. Zakres zmian ciśnienia podczas doświadczeń - ok. 16%.
Moc prądu grzania dla ziarna otrzymanego na kobaltcie 25,9 kV·A. Ziarno kowarowe syntetyzowane przy mocy prądu grzania wyższej - 28 kV·A



Rys. 2. Rozkłady granulometryczne /w gramach na wypraskę/ ziarna diamentowego syntetyzowanego przy użyciu:

A - kobaltu

B - kowaru

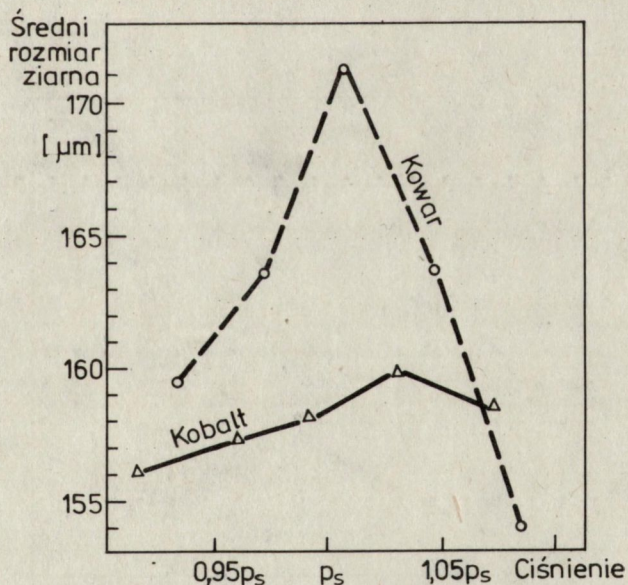
jako katalizatorów, dla różnych ciśnień syntezy.
Warunki syntez jak dla rysunku 1

<http://rcin.org.pl>

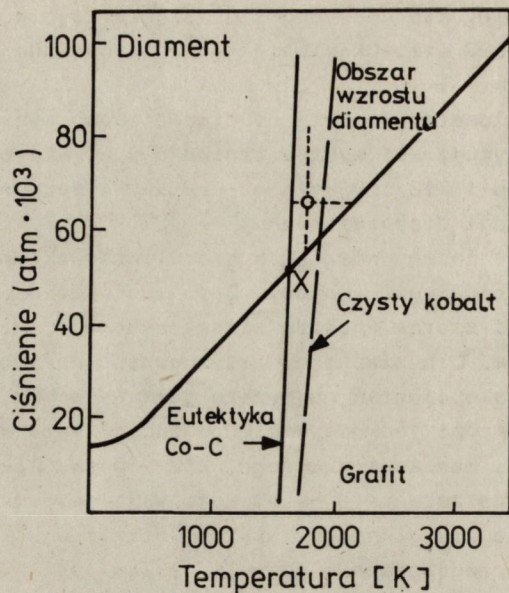
ciśnienie w kapsule, któremu odpowiada ciśnienie oleju pod tłokiem prasy o wartości 820 atm. Ciśnienie syntez zmieniano w zakresie ok. $\pm 8\%$ wart. p_s .

Rozkłady granulometryczne ziarna diamentowego syntetyzowanego w CNPME charakteryzują się występowaniem dwu wyraźnych maksimów - dla frakcji 425/315 μm i 212/180 μm oraz dwu lub trzech maksimów dużo niższych dla frakcji drobniejszych.

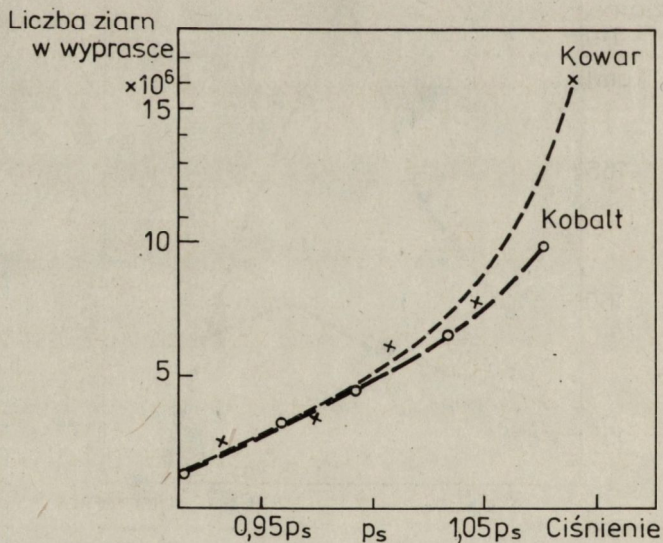
Rys. 2 pokazuje zmiany rozkładów granulometrycznych ziarna diamentowego ze zmianami ciśnienia syntezy. Z powodu trudności z segregacją niewielkich ilości ziarna analizę sitową wykonano tylko do frakcji 106/90 μm włącznie. Dla ziarna syntetyzowanego na kobaltcie w całym przebadanym zakresie ciśnień najwyższe jest maksimum pierwsze, 425/315 μm , a zachodzi jedynie względna zmiana jego wysokości w stosunku do wysokości maksimum drugiego, 212/180 μm . Dla ziarna syntetyzowanego na kowarze zmiany te są większe - wzrost ciśnienia powoduje tu przemieszczanie się głównego maksimum rozkładu w kierunku ziarna drobnego, za co prawdopodobnie odpowiedzialna jest wyższa temperatura syntezy. Wpływ zmian ciśnienia na zmiany średniego rozmiaru ziarna okazuje rys. 3. Obliczenia średniego rozmiaru ziarna w wyprasce wykonano metodą podzielenia sumy iloczynów liczby ziarn we frakcjach



Rys. 3. Średni rozmiar ziarna w kapsule w funkcji ciśnienia syntezy dla kobaltu i kowaru jako katalizatorów. Warunki syntez jak dla rysunku 1



Rys. 4. Układ równowagi termodynamicznej grafit - diament oraz linia topliwości kobaltu i eutektyki Co - C [19]



Rys. 5. Liczba ziarn w wyprasce o rozmiarach większych od 106 μm w funkcji ciśnienia syntezy dla kobaltu i kowaru. Warunki syntezy jak dla rysunku 1

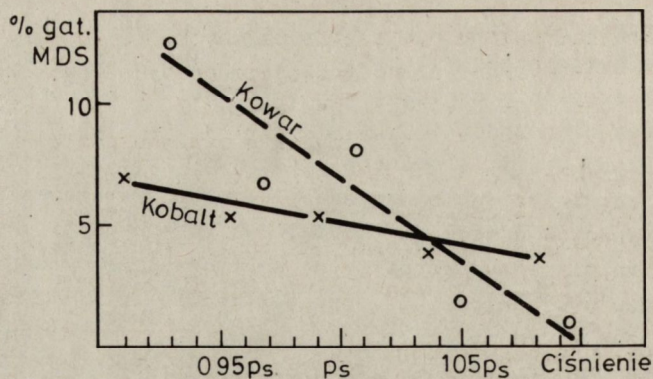
<http://rcin.org.pl>

i średnich rozmiarów ziarn w danych frakcjach przez całkowitą liczbę ziarn. Próba wytłumaczenia przebiegu tej zależności może być następująca: wzrost ciśnienia syntezy przy $T = \text{const}$, jak w omawianym eksperymencie, jest równoznaczny z oddalaniem się od krzywej równowagi termodynamicznej grafit - diament /rys. 4/. W tych warunkach przesylenie rozpuszczalnika węglem wzrasta i wzrasta zarazem prędkość powstawania zarodków a więc i liczba w konsekwencji wykrywalnych ziarn diamentu. Wzrost ten, wg teorii zarodkowania jest w przybliżeniu wykładniczy [6], co jest zgodne z otrzymanymi wynikami obliczeń liczby ziarn w wyprasce w funkcji ciśnienia syntezy zobrazowanymi na rysunku 5. /Obliczenia przeprowadzono metodą sumowania ilorazów masy diamentu w poszczególnych frakcjach przez średnią masę cząstki w tych frakcjach/. Zarazem też, oprócz wykładniczego wzrostu szybkości zarodkowania, wraz ze wzrostem przesylenia roztworu następuje wzrost prędkości rozrastania się kryształów. Wzrost ten dla małych poziomów przesylenia jest kwadratową funkcją przesylenia, dla większych - funkcją liniową [6]. Średni rozmiar ziarna zatem początkowo, dla ciśnień niskich, wzrasta a dla większych, gdy na lawinowo wzrastającej liczbie zarodków odkłada się relatywnie mniejsza ilość materiału, spada. Spadek ten w przypadku kowaru jest dość gwałtowny.

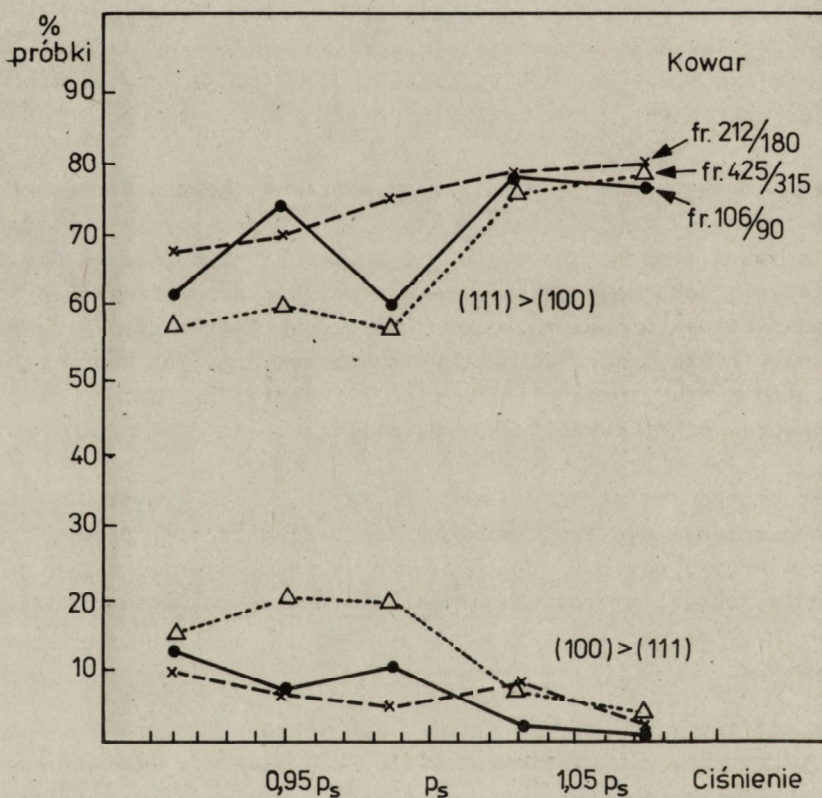
Powyższe rozumowanie jest bardzo uproszczone, gdyż nie uwzględnia złożoności zjawisk zachodzących w kapsule. Przede wszystkim zarówno ciśnienie jak i temperatura w trakcie procesu syntezy nie są wielkościami stałymi, zarówno w czasie jak i w przekrojach wypraski. W miarę przybywania diamentu o większej od grafitu gęstości i złym przewodnictwie elektrycznym zarówno ciśnienie się zmienia, jak też zmienia się oporność wsadu, rozptyw prądu i pole temperatury. Zmiany ciśnienia wprowadza też rekryształizacja pyrofillitu.

Wzrost prędkości rozrastania się kryształów, która występuje ze wzrostem ciśnienia syntezy, zwiększa prawdopodobieństwo powstania inkluzji makroskopowych i innych błędów wzrostu. Stąd obserwowane pogorszenie jakości ziarna. Zawartość w wyprasce najlepszego gatunku diamentu /MDS/ spada dla ziarna syntetyzowanego na obydwu katalizatorach /rys. 6/.

Cechy morfologiczne ziarna gatunku MDS także zmieniają się z ciśnieniem. Przy wzroście ciśnienia syntezy dla diamentu otrzymanego na obydwu katalizatorach zauważalny jest spadek ilości ziarna o kształcie zbliżonym do sześcianu. Trzeba tu zaznaczyć, że występowanie typowych, dobrze wykształconych sześcianów i ośmiościanów jest bardzo rzadkie, dominują formy pośrednie. Metodykę klasyfikacji ziarna podaje Substyk [9].



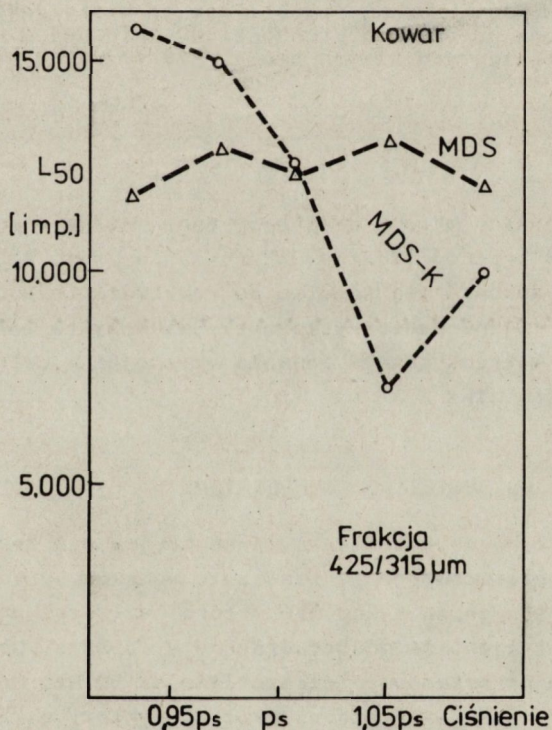
Rys. 6. Zależność zawartości ziarna gatunku MDS od ciśnienia dla diamentu syntetyzowanego na kobalcie i kowarze. Warunki syntezy jak dla rysunku 1



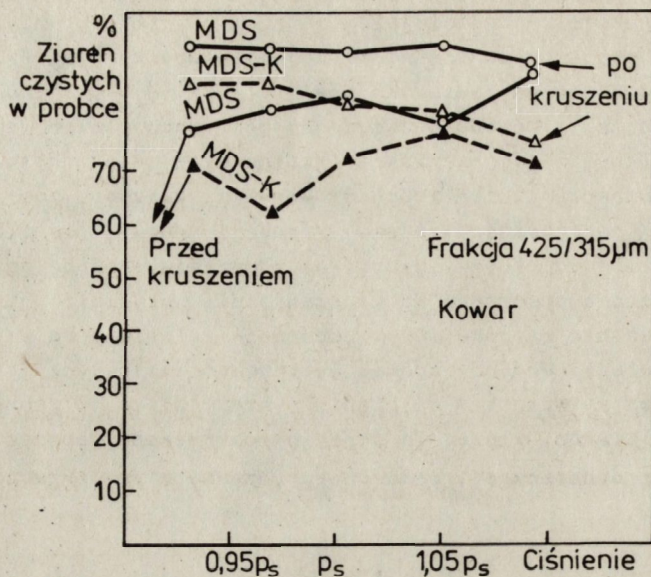
Rys. 7. Częstość występowania form krystalograficznych zbliżonych do sześcianu $\{(111) < \{100\}\}$ i ośmiościanu $\{(111) > \{100\}\}$ w ziarnie gatunku MDS otrzymanym przy użyciu kowaru w zależności od ciśnienia syntezy

Ponadto we frakcji najdrobniejszej z badanych, 106/90 μm , liczba form sześciennych jest wyższa niż we frakcjach grubych /rys. 7/.

Kruchość dynamiczna /metodyka pomiaru - [7, 8] /, także świadcząca o jakości ziarna, z powodu uszkodzenia przyrządu pomiarowego została zmierzona tylko dla jednej frakcji ziarna otrzymanego na kowarze - rys. 8. L_{50} oznacza liczbę impulsów - cykli kruszenia potrzebną do uzyskania 50% pozostałości sitowej /frakcji grubej, niepokruszonej/, która jest miarą odporności ziarna na kruszenie. Ziarno gatunku MDS wykazuje zbliżoną odporność na kruszenie dla wszystkich ciśnień syntezy natomiast dla gatunku MDS-K odporność ta maleje ze wzrostem ciśnienia syntezy. Podobny spadek wytrzymałości statycznej pojedynczego ziarna wraz ze wzrostem ciśnienia syntezy diamentu zaobserwował Drexler [2]. Ziarno, które nie zostało rozkruszone podczas badania wytrzymałości dynamicznej, poddano optycznemu określeniu czystości.



Rys. 8. L_{50} - miara odporności na kruszenie ziarna diamentowego gatunku MDS i MDS-K, frakcji 425/315 μm otrzymanego przy użyciu kowaru w funkcji ciśnienia syntezy



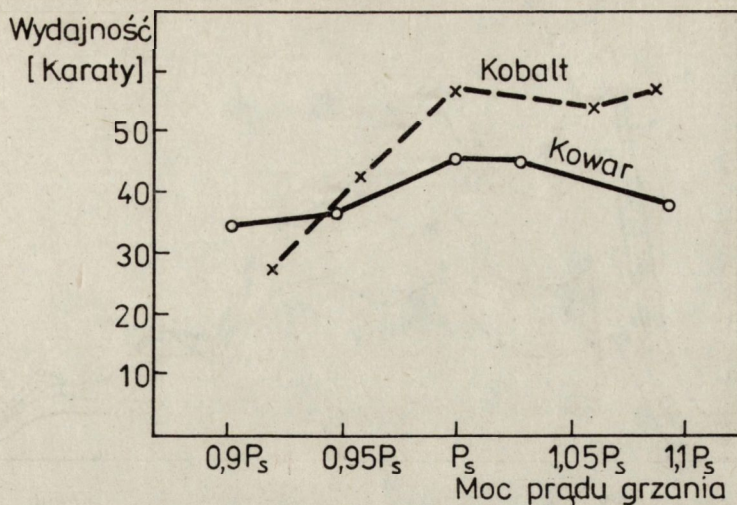
Rys. 9. Czystość ziarna syntetyzowanego na kowarze, frakcji 425/315 μm , gatunków MDS i MDS-K, pozostałego na sicie jako frakcja niepokruszona po badaniu kruchości dynamicznej w porównaniu z czystością tych samych próbek ziarna przed kruszeniem

Zaobserwowano wyraźny wzrost czystości tego ziarna w porównaniu do czystości ziarna przed poddaniem go kruszeniu /rys. 9/ świadczący wymownie o tym, że bardziej podatne na rozkruszanie podczas obciążeń dynamicznych są ziarna zanieczyszczone. Świadczy to także o celowości przeprowadzania mikroskopowego badania czystości w celu szybkiego określania jakości ziarna.

3. ZALEŻNOŚĆ WYNIKU SYNTEZY OD TEMPERATURY

Jak wspomniano we wstępie, prasy produkcyjne nie zostały jeszcze wyskalowane temperaturowo. Przy omawianiu wyników syntez posługiwano się więc mocą prądu grzania kapsuły, która bez uwzględniania strat ciepła jest proporcjonalna do temperatury w kapsule. Grzanie realizowane było prądem przemiennym o częstotliwości 50 Hz. Moc programowana przez karty sterujące jest podczas procesu syntezy utrzymywana automatycznie na stałym, zadanym poziomie pomimo zmiennej oporności kapsuł.

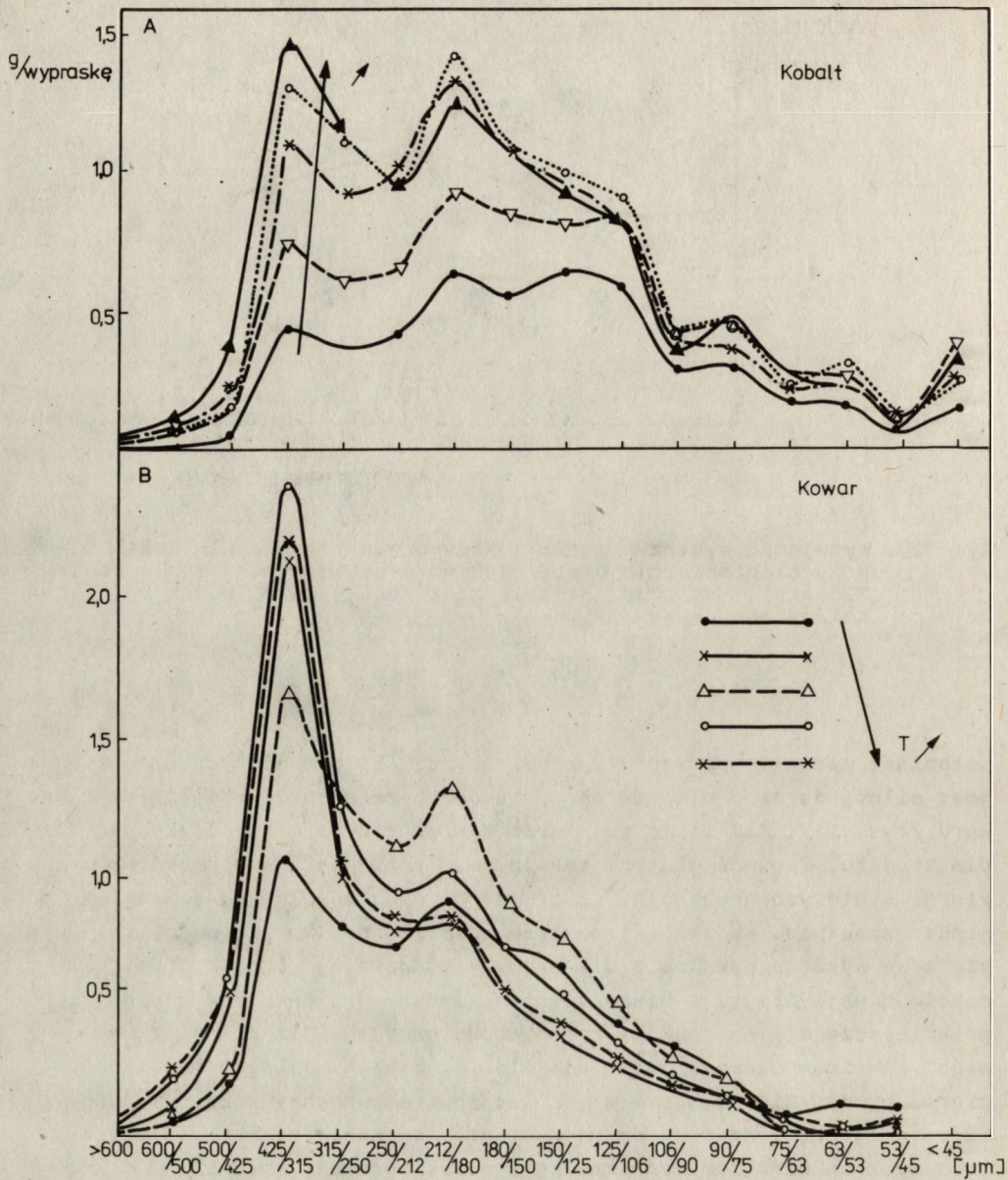
Wydażność syntez wykazuje mniejsze zmiany przy zmianach mocy prądu grzania niż przy zmianach ciśnienia. Dla danego ciśnienia istnieje pewien optymalny pod względem wydażności obszar mocy prądu /rys. 10/.



Rys. 10. Wydajność syntez w funkcji mocy prądu grzania dla kobaltu /przy ciśnieniu oleju pod tłokiem prasy 850 atm/ i dla kowaru /795 atm/. Moc prądu grzania oznaczona jako P_s równa 25,9 kV·A. Zmiany mocy prądu grzania w granicach 20%

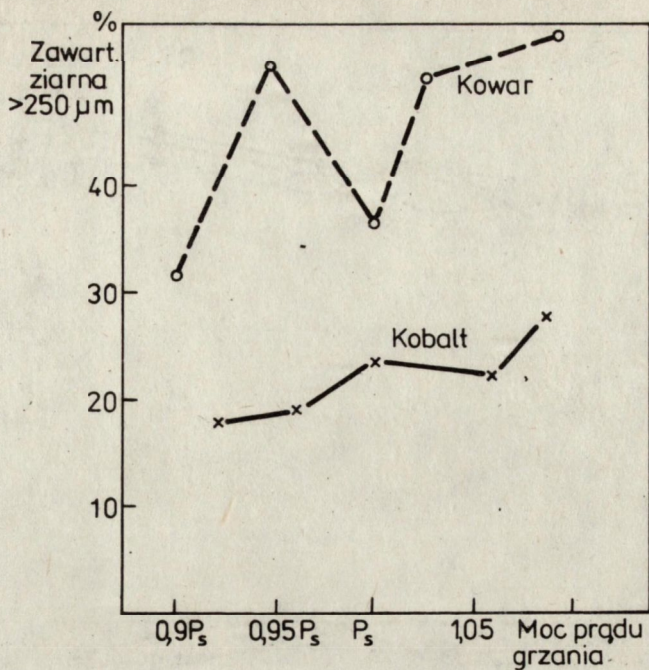
Natomiast wpływ temperatury syntezy na rozkład granulometryczny ziarna jest silny, zarówno dla ziarna otrzymanego za pomocą kobaltu jak i kowaru /rys. 11/. Ciśnienie tej serii syntez było niższe dla kowaru niż dla kobaltu. Zapewne dlatego też /m.in./ rozkłady granulometryczne ziarna syntetyzowanego przy użyciu tych rozpuszczalników różnią się od siebie znacznie. Na krzywej rozkładu dla ziarna "kobaltowego" znajdują się trzy wyraźne maksima i dla różnych temperatur różne z nich jest maksimum najwyższym. W miarę wzrostu temperatury maksimum dominujące przemieszcza się od frakcji drobnych do grubych. Dla ziarna "kowarowego" maksimum głównym pozostaje dla wszystkich krzywych maksimum pierwsze, 425/315 μm ale w miarę wzrostu temperatury zachodzi jego wzrost. Ogólną tendencję do zwiększania się zawartości frakcji grubych wraz ze wzrostem temperatury syntezy obrazuje rys. 12.

Jakość ziarna diamentowego wyraźnie zależy od temperatury syntezy - zarówno dla ziarna syntetyzowanego na kobaltcie jak i na kowarze zawartość gatunku MDS /rys. 13/ rośnie ze wzrostem temperatury, a więc ze zbliżaniem się, dla p = const, do krzywej równowagi termodynamicznej grafit - diament /rys. 4/. Świadczą o tym także obserwacje mikroskopowe - liczba ziarn czystych z reguły wzrasta ze wzrostem mocy prądu grzania. Przykładowy wynik obserwacji zawiera rys. 14. Czystość ziarna określa się poprzez liczenie ziarn czystych, lekko zanieczyszczonych oraz bardzo zanieczyszczonych w próbce o populacji 100 ziarn [9].

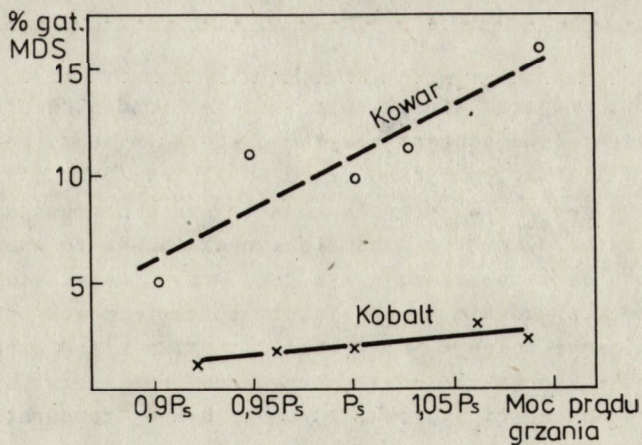


Rys. 11. Rozkład wielkościowy uzysku /w gramach na wypraskę/ ziarna diamentowego syntetyzowanego przy różnych mocach prądu grzania na kobalcie /A/ i kowarze /B/.
Warunki syntez jak dla rysunku 10

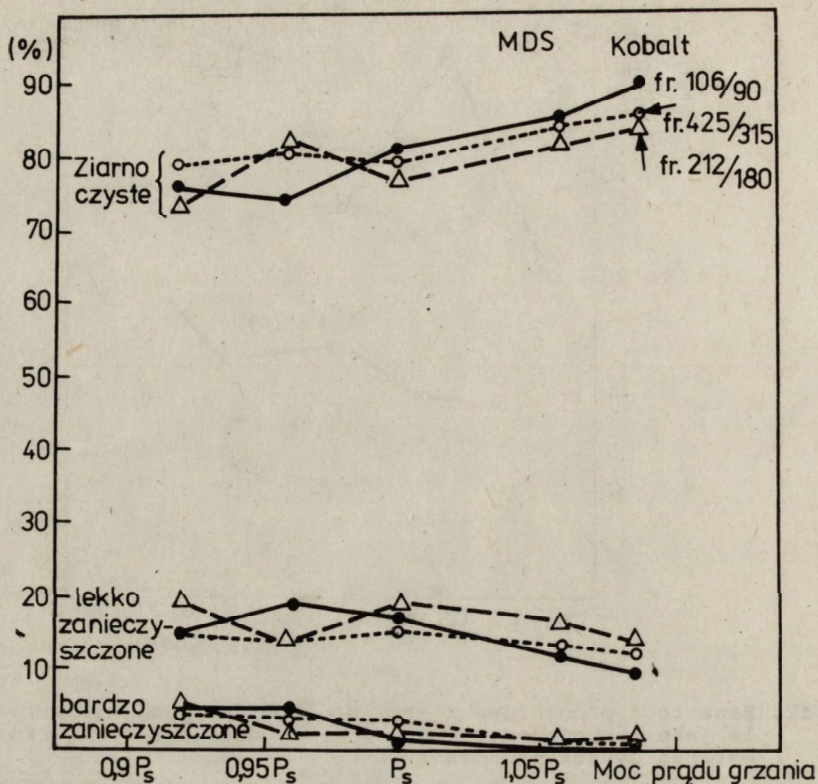
<http://rcin.org.pl>



Rys. 12. Zawartość procentowa ziarna grubego /powyżej 250 μm/ w kapsu-
le jako funkcja mocy prądu grzania dla kobaltu i kowaru.
Warunki syntezy jak dla rysunku 10

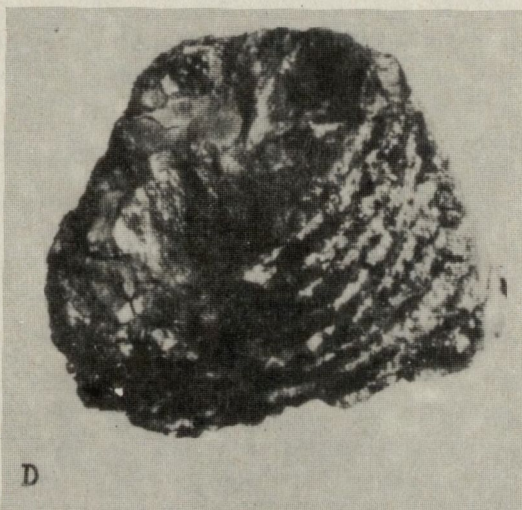
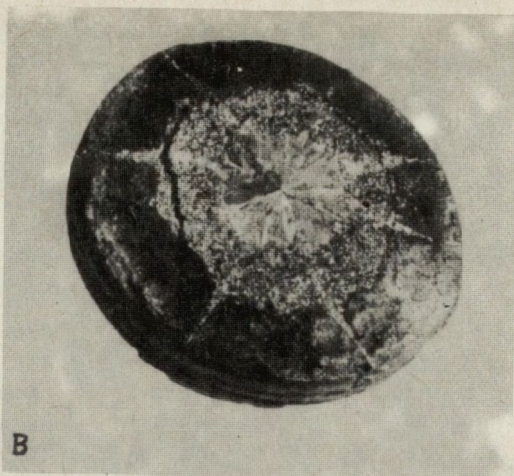
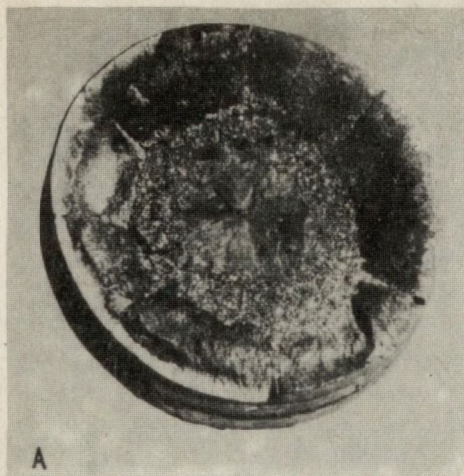


Rys. 13. Zawartość procentowa ziarna najlepszego gatunku - MDS jako
funkcja mocy prądu grzania dla kobaltu i kowaru.
Warunki syntezy jak dla rysunku 10



Rys. 14. Oceniana mikroskopowa zawartość ziarna czystego, lekko zanieczyszczonego i mocno zanieczyszczonego dla diamentu syntetyzowanego na kobaltcie, gatunku MDS w funkcji mocy prądu grzania. Obserwacje dla trzech frakcji: 106/90, 212/180 i 425/315 μm

Temperatura wewnątrz kapsuły nie jest jednorodna. W przypadku grzania bezpośredniego następuje stałe chłodzenie wsadu poprzez styk z osłoną pyrofillitową, w wyniku czego ustala się gradient temperatury skierowany radialnie. Przemieszczanie się w przekroju poprzecznym wypraski obszaru, w którym zaszła synteza diamentu wraz ze wzrostem temperatury syntezy obrazuje rys. 15. Przy niższych temperaturach synteza zachodziła jedynie na niewielkim obszarze przekroju wypraski, w pobliżu stalowego bolca w jej środku /A, B/. W miarę wzrostu temperatury obszar, w którym zachodziła przemiana, rozszerzał się w kierunku zewnętrznej części wypraski /C/. Dla pewnej temperatury /D/ prawie cały obszar przekroju wypraski wypełniony był diamentem. W temperaturze najwyższej zaś /E/, obszar wewnętrzny był już pozbawiony diamentów a największa ich liczba powstała w zewnętrznym, najchłodniejszym pierścieniu wypraski.

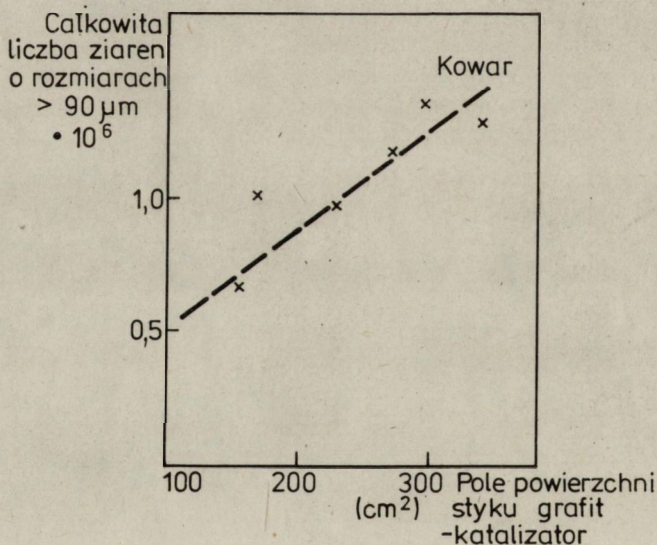


Rys. 15. Fotografie przekroju poprzecznego wyprasek diamentowych syntetyzowanych na kowarze przy ciśnieniu oleju pod tłokiem 795 atm i przy różnych mocach prądu grzania:

- A - o 10,1% niższej od P_s
- B - o 5,04% niższej od P_s
- C - P_s
- D - o 2,52% wyższej od P_s
- E - o 9,5% wyższej od P_s

4. ZALEŻNOŚĆ WYNIKU SYNTEZY OD GRUBOŚCI KRĄŻKÓW GRAFITOWYCH

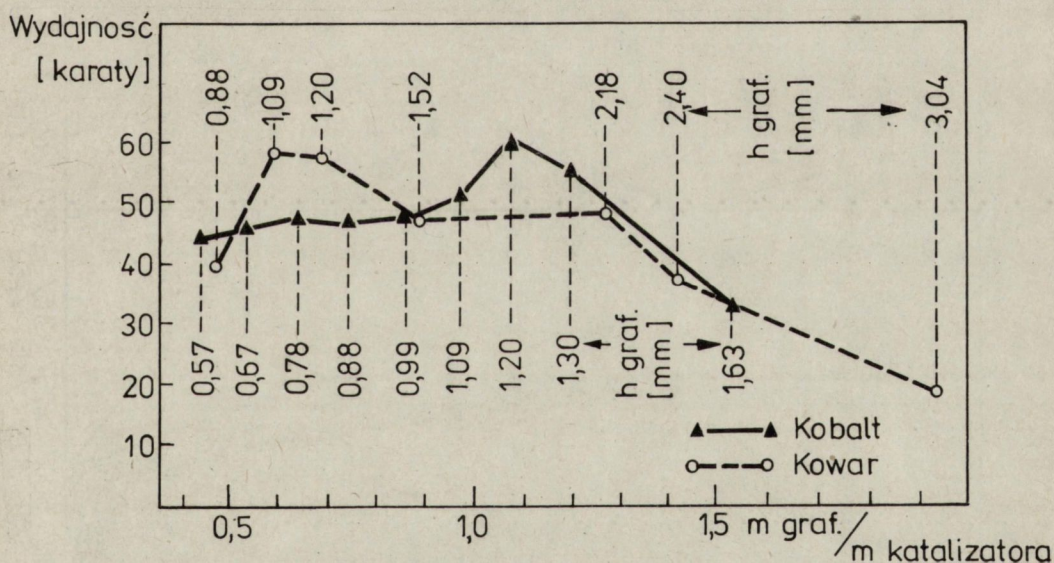
Wkład kapsuły do syntezy diamentu stanowi stos złożony z krążków grafitowych ułożonych na przemian z krążkami katalizatora. Zarówno grubość krążków grafitu jak też, choć w mniejszym stopniu [15], katalizatora, ma wpływ na wynik syntezy. Zarodkowanie kryształów diamentu zachodzi na powierzchni międzyfazowej grafit - katalizator [14]. Im cieńsze więc krążki grafitu /przy ustalonej grubości krążków katalizatora/ stanowiąc będą wsad kapsuły, tym na większej powierzchni zachodzić będzie zarodkowanie i liczba wykrystalizowanych w wyprasce ziarn diamentu powinna być, przy tych samych warunkach ciśnienia i temperatury, większa. Doświadczalnie wykazano istnienie takiej korelacji, co pokazuje rys. 16. Liczba ziarn w wyprasce obliczana była tak, jak w rozdz. 2. Dalszy rozrost zarodków diamentowych zachodzi poprzez ciekłą warstwę katalizatora w głąb grafitowych krążków. Grubość ich powinna więc być wystarczająco duża do tego, aby po ściśnięciu kapsuły wzrastający z obu stron krążka grafitowego diament nie zakłócał wzajemnie swego wzrostu. Grubość grafitu zatem określa maksymalne rozmiary prawidłowo rozrośniętego ziarna, które można otrzymać w syntezie [15].



Rys. 16. Zależność całkowitej liczby ziarn w wyprasce o rozmiarach większych od 90 μm od pola powierzchni styku grafit - katalizator dla kowaru jako katalizatora syntezy

Tabela 1. Wydajność i procent /masowy/ przemiany grafitu w diament w zależności od grubości krążków grafitowych dla dwóch katalizatorów: kobaltu o grubości 0,25 mm i kowaru o grubości 0,4 mm

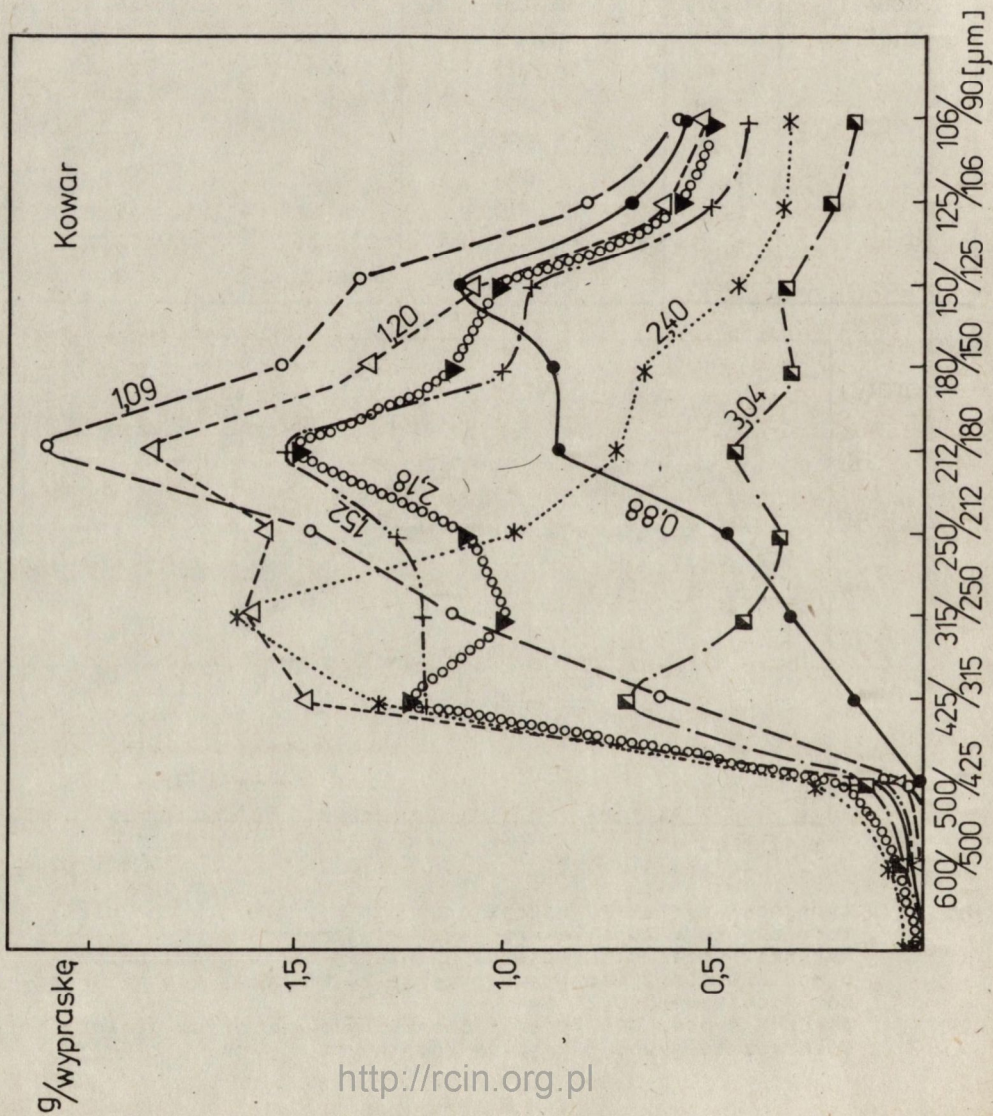
Katalizator	$h_{\text{graf.}} / \text{mm}$	$m_{\text{graf.}} / m_{\text{kataliz.}}$	Wydajność /karaty/	% przemiany grafit - diament
KOWAR 0,4 mm	0,88	0,504	40,8	26,3
	1,09	0,633	59,2	39,1
	1,20	0,721	58,3	37,7
	1,52	0,923	48,2	29,5
	2,18	1,305	49,9	28,6
	2,40	1,452	38,6	21,3
	3,04	1,970	19,8	9,5
KOBALT 0,25 mm	0,57	0,459	44,1	31,7
	0,67	0,539	46,0	31,8
	0,78	0,627	47,5	31,4
	0,88	0,703	46,8	30,2
	0,99	0,800	47,9	30,0
	1,09	0,885	51,7	31,5
	1,20	0,970	60,9	36,4
	1,30	1,066	55,5	32,8
	1,63	1,335	33,0	18,9



Rys. 17. Wydajność syntez w funkcji stosunku mas grafitu do katalizatora dla kobaltu i kowaru jako katalizatorów.

Warunki syntez dla kobaltu: ciśnienie oleju pod tłokiem prasy 860 atm., moc prądu grzania 26,25 kW·A, grubość krążków kobaltowych 0,25 mm.

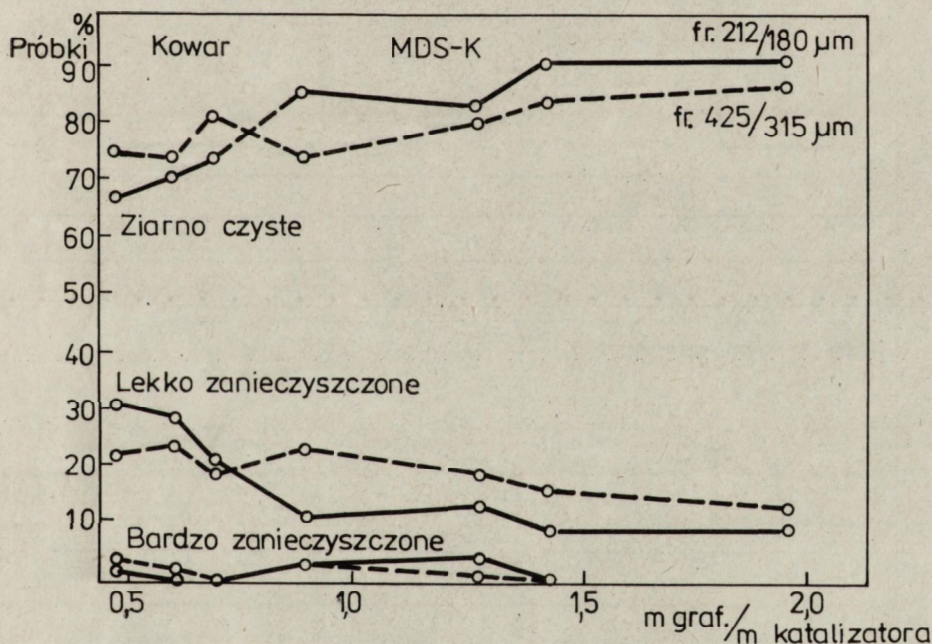
Warunki syntez dla kowaru: ciśnienie i moc prądu grzania identyczne, grubość krążków kowarowych 0,4 mm



Rys. 18.

Rozkład granulometryczny
/w gramach na wypraskę/
ziarna diamentowego
"kowarowego" dla różnych
grubości krążków grafitowych
- od 0,88 do 3,04 mm.
warunki syntezy jak dla rysunku 17

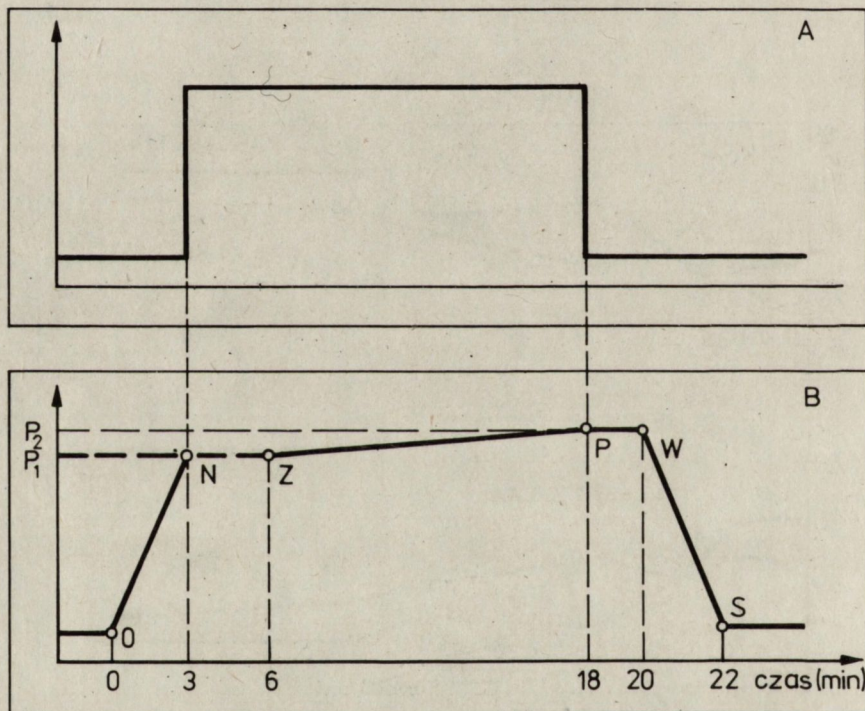
Wykonano dwie serie prób z różnymi grubościami grafitu przy ustalonej grubości krążków katalizatora, dla kowaru o grubości 0,4 mm oraz kobaltu o grubości 0,25 mm /przy normalnie używanym w produkcji kobalcie 0,5 mm/. Grubości grafitu dobierano w taki sposób, aby stosunek masy grafitu do masy katalizatora był w zakresie 0,5 do 2, co jest zalecane w literaturze [10]. Wydajność procesu syntezy dla obydwu katalizatorów zmienia się znacznie z grubością krążków grafitowych /tab. 1, rys. 17/. Dla danej grubości krążków katalizatora można doświadczalnie dobrać optymalną pod względem wydajności grubość krążków grafitu. Wraz ze wzrostem grubości krążków grafitowych bardzo znacznie wzrasta udział frakcji grubszych w rozkładzie granulometrycznym ziarna /rys. 18/ oraz, oceniana mikroskopowo, czystość ziarna /rys. 19/. Maleje także liczba zrostów i ziaren bliźniaczych.



Rys. 19. Czystość ziarna diamentowego, oceniana mikroskopowo w zależności od stosunku masy grafitu do masy katalizatora w wypraszce. Ziarno "kowarowe", gatunek MDS-K, dwie frakcje: 425/315 μm i 212/180 μm

5. WPŁYW ZMIAN CZASU SYNTEZY NA JEJ WYNIK

Przebieg ciśnienia i mocy prądu grzania w funkcji czasu podczas syntezy przedstawia rysunek 20. Prąd jest włączany w momencie dojścia ciśnienia do poziomu p_1 , zwanego ciśnieniem zarodkowania /punkt N/ i moc jego utrzymywana jest na stałym poziomie /pomimo zmieniającej się w czasie oporności kapsuły/ aż do momentu, w którym ciśnienie osiąga najwyższą wartość p_2 /punkt P/. Po włączeniu w punkcie P prądu wypraska jeszcze przez pewien czas przetrzymywana jest w ciśnieniu p_2 , chłodząc się, po czym następuje dość szybki spadek ciśnienia. Modyfikując przebieg czasowy ciśnienia zawsze tak dostosowywano do niego przebieg mocy prądu grzania, aby włączenie i wyłączenie prądu następowało zawsze w punktach N i P. Zmieniano /wydłużano i skracano/ kolejno odcinki NZ, ZP i PW, pozostawiając bez zmian, aby uchwycić kierunki i tendencje zmian wyniku syntezy pod ich wpływem.



Rys. 20. Przebieg czasowy mocy prądu grzania /A/ i ciśnienia /B/ podczas statycznej syntezy diamentu w prasach Quintus.
 odc. ON - szybkie narastanie ciśnienia przy zimnej wyprasce
 pkt N - włączenie prądu grzania
 odc. NZ - czas "zarodkowania" przy ciśnieniu $p_1 = \text{const.}$
 odc. ZP - powolny wzrost ciśnienia do wartości p_2
 pkt P - wyłączenie prądu grzania
 odc. PW - chłodzenie wypraski w warunkach wysokiego ciśnienia
 odc. WS - szybkie opadanie ciśnienia

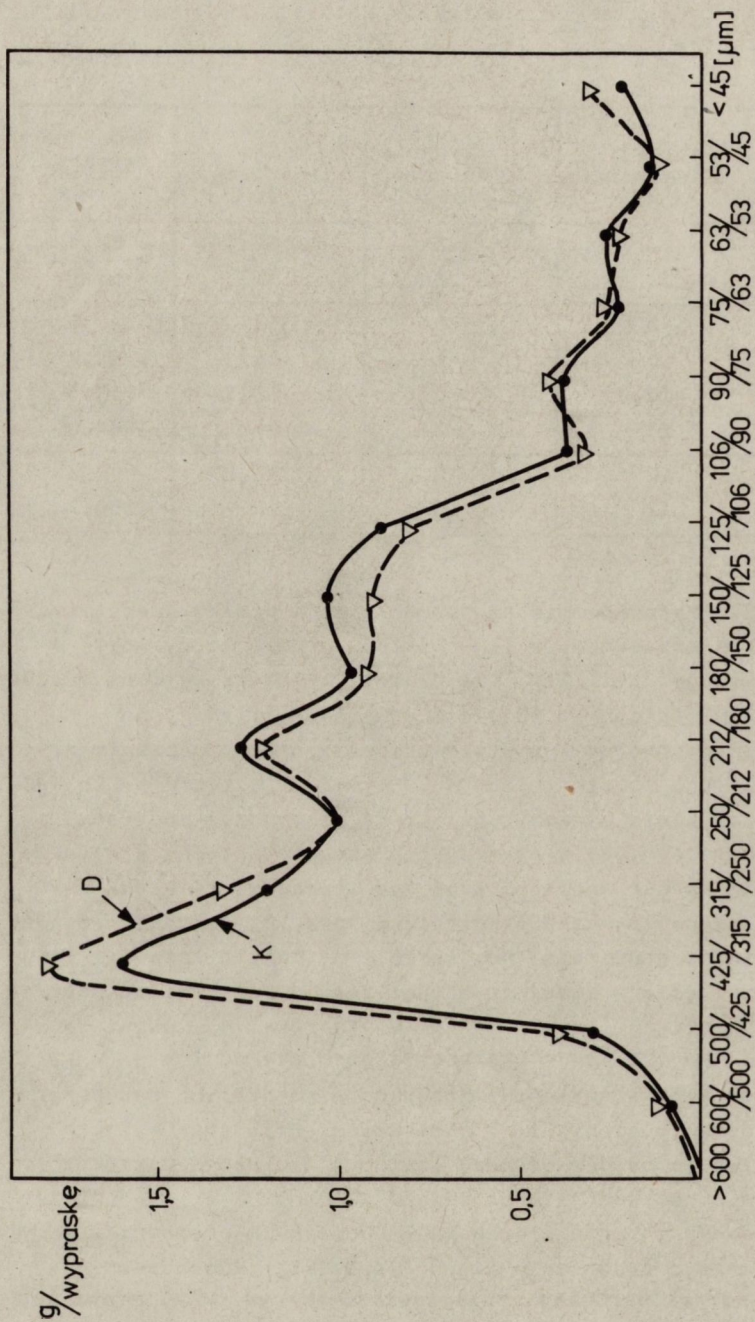
Tabela 2. Wydajności syntez różniących się długościami trwania poszczególnych odcinków syntezy. Katalizator kobalt. Czasy normalnie używane: NZ=3, ZP=12 i PW=2 minuty

NZ - czas zarodkowania /min/	ZP - czas narastania ciśnienia /min/	PW - czas wytrzymania ciśnienia /min/	Całkowity czas syntezy /min/	Wydajność /karaty/
1,5	12	2	20,5	52,6
6	12	2	25	56,1
3	3	2	13	26,5
3	6	2	16	50,3
3	10,5	2	20,5	58,3
3	15	2	25	44,0
3	12	0,5	20,5	56,3
3	12	5	25	50,7

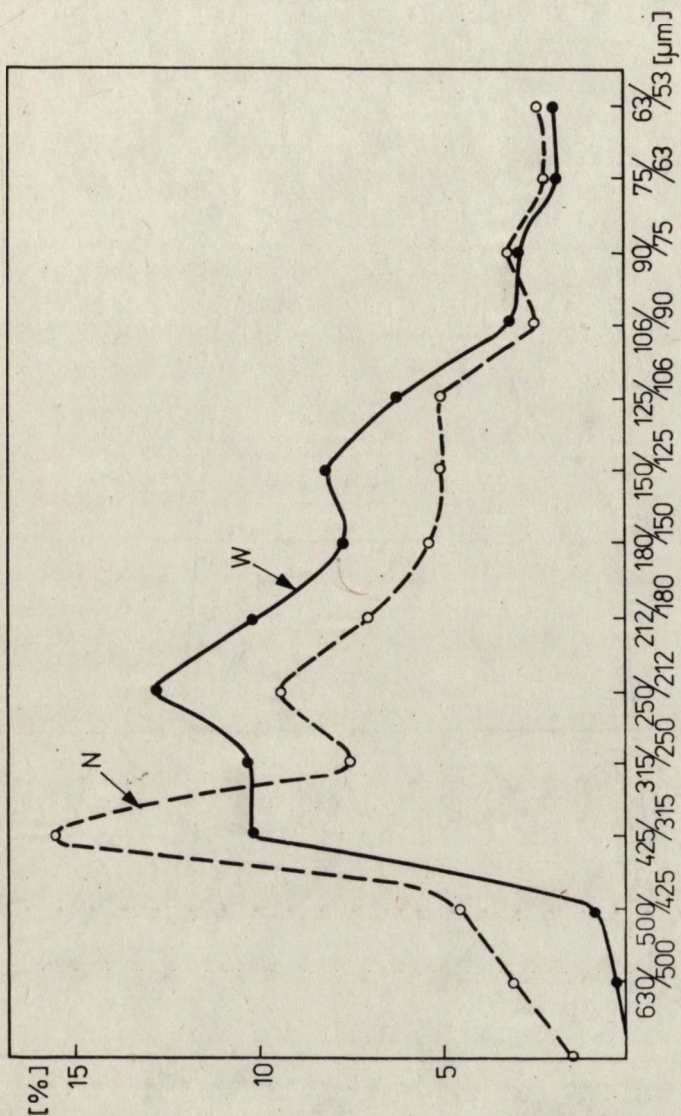
Wydłużenie czasu zarodkowania NZ powodowało niewielki wzrost wydajności /tab. 2/ oraz przesunięcie się rozkładu granulometrycznego w kierunku ziarna grubszego /rys. 21/. Dla drobniejszych frakcji nie zaobserwowano statystycznie istotnych różnic w czystości ziarn gatunku MDS. Dla frakcji grubszych próbka syntetyzowana przy dłuższym czasie miała więcej ziarn czystych. Istotną dla wyniku syntezy jest nie tylko wartość maksymalna ciśnienia syntezy, p_2 , którą dotychczas podawano określając ciśnienie syntezy w poprzednich eksperymentach, ale także wysokość ciśnienia zarodkowania p_1 oraz ich wzajemny stosunek.

Na rys. 22 pokazano, że niższa wartość p_1 przy $p_2 = \text{const}$ spowodowała powstanie ziarna grubszego. Gdy wartość p_1 jest niższa niż ciśnienie punktu przecięcia krzywej równowagi termodynamicznej grafit - diament oraz krzywej topliwości katalizatora /rys. 4 - punkt X/ wówczas nasycenie stopionego katalizatora węglem zachodzi w warunkach stabilności dla grafitu i nukleacja zarodków diamentowych zachodzi dopiero przy narastaniu ciśnienia i jest wolna. Przy zbyt wysokim ciśnieniu p_1 następuje bardzo szybka, lawinowa nukleacja zarodków krystalizacji a w konsekwencji drobniejsze ziarno.

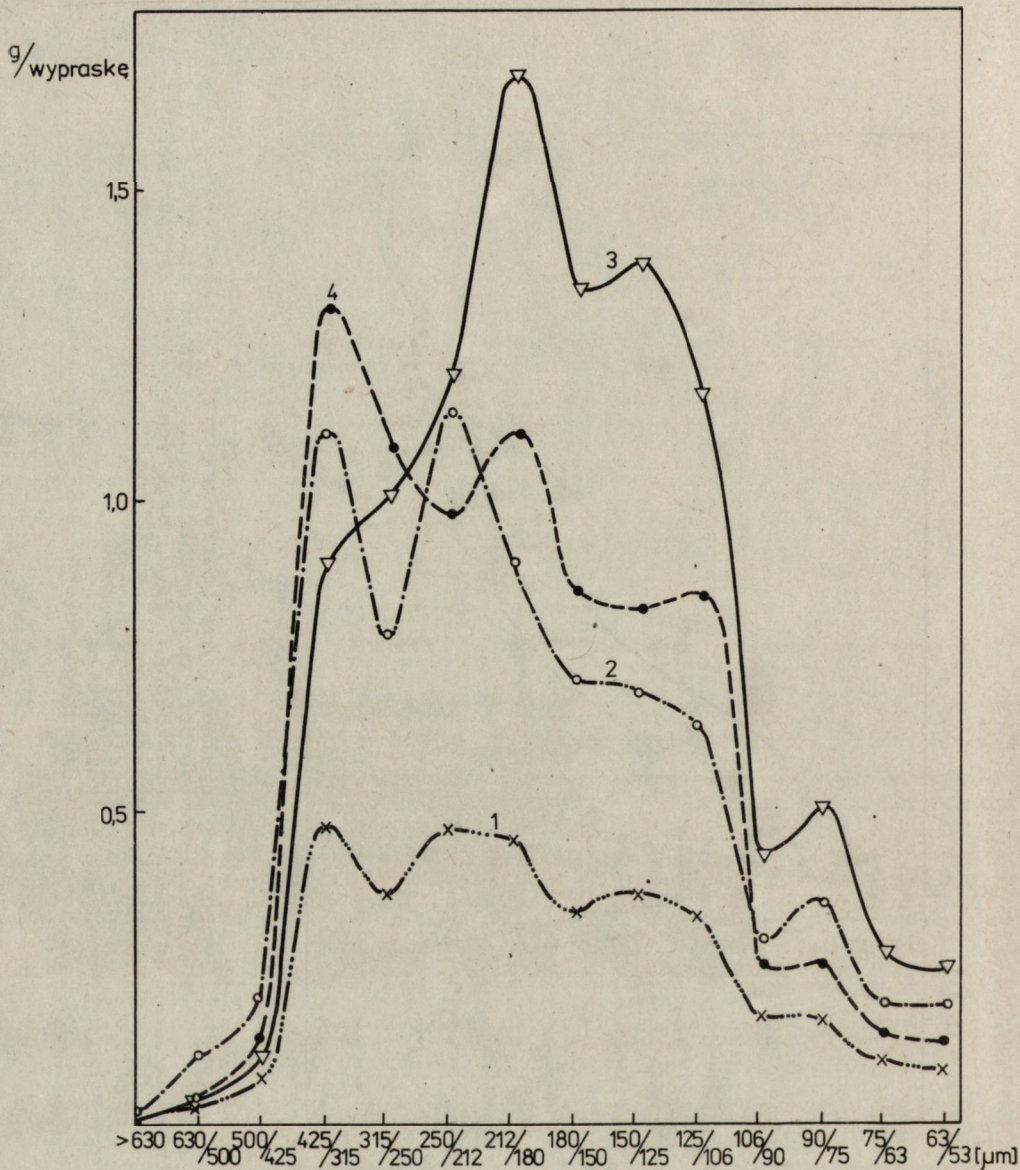
Skracanie czasu narastania ciśnienia - odcinek ZP prowadzi przede wszystkim do wyraźnego drobnienia ziarna /rys. 23/. Równocześnie ziarno staje się coraz bardziej zanieczyszczone /rys. 24/. Efekt ten jest dużo bardziej wyraźny dla grubszej, z badanych, frakcji - 425/315 μm niż dla drobniejszej, 212/180 μm . Dla całkowitego czasu syntezy równego 13 minutom, przy założeniu nukleacji ziarna w końcowym odcinku czasu NZ, rozrost ziarna do rozmiarów ok. 400 μm musi odbywać się z szybkością nie mniejszą niż 3 mg/h. Tymczasem stwierdzono [12],



Rys. 21. Rozkłady granulometryczne / w gramach na wypraskę / ziarna diamentowego syntetyzowanego przy użyciu kobaltu. Syntezy różniły się między sobą długością trwania czasu "zarodkowania":
 D - 6 minut
 K - 1,5 minuty

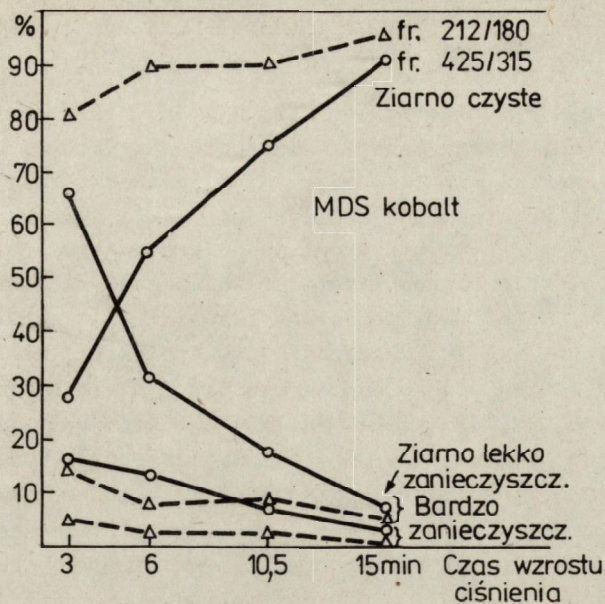


Rys. 22. Procentowe rozkłady granulometryczne ziarna diamentowego syntetyzowanego przy użyciu kobaltu dla różnych wartości ciśnienia "zarodkowania" / p_1 / przy tych samych wartościach ciśnienia maksymalnego p_2
 N - ciśnienie niższe
 W - ciśnienie wyższe
 od normalnie używanego, obydwu o 5%



Rys. 23. Rozkłady granulometryczne /w gramach na wypraskę/ ziarna diamentowego syntetyzowanego na kobaltie różniące się między sobą długością czasu narastania ciśnienia:

- 1 - 3 min
- 2 - 6 min
- 3 - 10,5 min
- 4 - 15 min



Rys. 24. Czystość ziarna diamentowego oceniana mikroskopowo, jako funkcja czasu trwania narastania ciśnienia. Ziarno gatunku MDS, dwie frakcje: 425/315 μm - linia ciągła, 212/180 μm - linia przerywana

ze maksymalną szybkością narastania kryształów diamentu wolnych od zanieczyszczeń jest 2,5 mg/h. Ogromna liczba ziarn zanieczyszczonych dla krótszych czasów syntezy nie jest więc niespodzianką. Zostało zaobserwowane, a także zgadza się to z wyliczeniami, że dla całkowitego czasu syntezy 13 minut dopiero dla ziarna o rozmiarach mniejszych od 150 μm czystość nie odbiega od czystości ziarna otrzymanego w dłuższej syntezie. A więc skracanie całkowitego czasu syntezy poprzez skracanie czasu narastania ciśnienia może być ekonomicznie uzasadnione wtedy, gdy istnieje potrzeba wyprodukowania ziarna drobnego. Tym bardziej, że maksimum wydajności leży dla krótszych odcinków ZP /tab. 2/.

Przy wzroście długości trwania odcinka czasu PW - wytrzymania ciśnienia zaobserwowano niewielkie zmniejszenie wydajności oraz takie przesunięcie krzywej rozkładu granulometrycznego, które sugerowało rozpuszczanie wytworzonego w syntezie diamentu. Być może podczas spadku temperatury do niskich wartości przy wysokim ciśnieniu w obecności kobaltu - silnie węglilotwórczego metalu istnieją sprzyjające warunki do tworzenia węglików nawet kosztem diamentu, który ulega częściowemu rozpuszczaniu. Wymaga to dalszych badań porównawczych np. z Ni, który jest metalem słabiej węglilotwórczym.

6. WPŁYW RODZAJU KATALIZATORA NA WYNIK SYNTEZY NA PODSTAWIE DWU PRZEBADANYCH KATALIZATORÓW - KOBALTU I KOWARU

Statyczna synteza diamentu możliwa jest do przeprowadzenia za pomocą bardzo dużej liczby katalizatorów pierwiastkowych, które rozpuszczają w sobie węgiel [13]. Są to m.in. pierwiastki VIII grupy układu okresowego, Cr, Mn, Ta i in. Możliwa jest także synteza przy użyciu stopów metali. Mogą nimi być stopy ww. pierwiastków - katalizatorów, jak też stopy katalizatorów z metalami nie będącymi katalizatorami, np. FeAl, FeMo, NiSn, bądź też stopy katalizatorów z pierwiastkami silnie tworzącymi węgliki /spośród których niektóre także są katalizatorami/. Do takich silnie węglilotwórczych pierwiastków należą m.in. Ti, Zr, B, Si, V, Cr, Fe, Mn, W, Co. Stopy uważane są za katalizatory lepsze i efektywniejsze gdyż mają z reguły niższą temperaturę topnienia niż tworzące je pierwiastki, a zatem syntezę prowadzić można w warunkach niższych ciśnień i temperatur, a także akcja formowania węglików /przy stopach trzeciego, z wymienionych, rodzaju/ stymuluje krystalizację diamentu /mechanizm tego zjawiska nie jest znany/. Jednakże gdy stop zawiera zbyt dużo silnie węglilotwórczych pierwiastków wówczas ich tworzenie może być reakcją współzawodniczącą z krystalizacją diamentu.

Kowar jest stopem $Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$ o temperaturze topnienia przy ciśnieniu atmosferycznym $1450^{\circ}C$. Kobalt ma w tych warunkach temperaturę topnienia wyższą - $1495^{\circ}C$.

Tabela 3. Porównanie wyników syntezy dla kobaltu i kowaru

Katalizator	Liczba wyprasek	Średnia wydajność /karaty/	% zawart. fr. 425/315 μm - I maximum	% zawart. fr. 212/180 μm - II maximum	% zawart. gat. MDS	% zawart. ziarna magnetycznego
KOBALT	7051	40,9	14,9	14,0	6,8	5,9
KOWAR	1952	42,03	18,4	13,2	8,3	5,1

Prowadząc obserwacje wyników syntezy dla statystycznie dużej /ok. 9000/ liczby wyprasek syntetyzowanych w różnych warunkach ciśnienia i temperatury przy użyciu obydwu katalizatorów - rozpuszczalników stwierdzono przewagę kowaru we wszystkich obserwowanych parametrach: wydajności, grubości ziarna, zawartości ziarna najlepszego gatunku /MDS/ oraz zawartości ziarna magnetycznego /tab. 3/. Czystość ziarna określana metodą mikroskopową także okazała się lepsza dla kowaru niż kobaltu. Krzywa zawartości ziarna czystego dla kowaru jest przesunięta o ok. 20% w górę w stosunku do kobaltu [9]. Wytrzymałość statyczna - odporność ziarna diamentowego na ściskanie dla ziarna otrzymanego na kowarze również okazała się większa niż dla ziarna otrzymanego na kobalcie [14].

7. PODSUMOWANIE

Przedstawiony w niniejszej pracy jakościowy obraz wpływu parametrów syntezy diamentu na jej wynik można podsumować następująco:

- Wydażność procesu syntezy silnie wzrasta z ciśnieniem. Dla danego ciśnienia syntezy istnieje optymalna temperatura syntezy, poniżej i powyżej której wydajność spada. Można dobrać optymalną pod względem wydajności grubość krążków grafitowych dla danego katalizatora, zależną także od grubości jego krążków. Wydajność rośnie z wydłużaniem czasu zarodkowania a w funkcji czasu narastania ciśnienia posiada maksimum.
- Grubość ziarna rośnie ze zwiększaniem grubości krążków grafitowych dla danej grubości krążków katalizatora, wydłużaniem czasu zarodkowania i narastania ciśnienia oraz obniżaniem ciśnienia zarodkowania a także podwyższaniem temperatury syntezy. Dla danej T_s istnieje optymalne pod tym względem ciśnienie syntezy.
- Ziarno jest lepszej jakości tzn. o bardziej izometrycznych kształtach oraz makroskopowo bardziej czyste dla niższych ciśnień i wyższych temperatur syntezy a więc syntetyzowane w warunkach wolniejszego rozrostu. Dłuższe czasy zarodkowania i narastania ciśnienia oraz grubsze krążki grafitowe także dają ziarno lepszej jakości.

Ponadto na podstawie statystyki dwuletnich obserwacji produkcji diamentów w CNPME zauważyć można dwie ogólne zależności:

- 1/ wzrost wydajności prowadzi do drobnienia oraz pogorszenia jakości ziarna co można tłumaczyć tym, że jest on związany z obfitszym zarodkowaniem i szybszym rozrostem ziarna, oraz
- 2/ ziarno frakcji drobniejszych jest zawsze, statystycznie rzecz biorąc, dużo czystsze od frakcji grubych, co również staje się zrozumiałe zakładając że jego wzrost do mniejszych wymiarów musiał przebiegać w takiej części kapsuły, gdzie lokalne warunki ciśnienia i temperatury sprzyjały wolnemu rozrastaniu się ziarna.

Przedstawione powyżej wyniki wstępnej fazy eksperymentów, zdaniem autorki, świadczą o celowości kontynuacji rozpoczętych prac w następnych latach.

Autorka pragnie podziękować osobom z produkcyjnego Wydziału Diamentów a w szczególności Tadeuszowi Szumerowi, mgr Zofii Jasińskiej-Jot, Zbigniewowi Gołębiowskiemu oraz Jadwidze Wierzbickiej, za trud związany z przeprowadzeniem dużej ilości nietypowych syntez oraz obróbki chemicznej i segregacji wielu partii ziarna o niewielkich masach.

LITERATURA

1. Kozłowska E., Pańczyk J.: Krystalizacja diamentu pod wysokim ciśnieniem w obecności katalizatora - rozpuszczalnika /niklu/. *Szkło i Ceramika*, 30, /1979/, 76
2. Drexler J., Kupcik F.: Effect of process parameters and dopants in the synthesis on the mechanical properties of diamond grains and cubic boron nitride. Międzynarodowa Konferencja Metalurgii Proszków. Sumpark, CSRS, 1978. Tom I 219
3. Simkin E., Tsypin N., Gargin V.: Wpływ wysokiego ciśnienia i temperatury na właściwości syntetycznych diamentów. *Fiz. Techn. Wys. Dawl.*, 8, /1982/, 44
4. Chepurov A., Paljanow Ju., Malinowski I., Godowikow A.: Wpływ ciśnienia i temperatury syntezy na morfologię diamentu. *Vlij. Wys. Dawl. na Str. i Swoj. Mater.* /1983/, 40
5. Ishizuka H.: Process for synthesizing diamonds. Pat. USA 4.128.625 /1978/
6. Mechanizm i kinetyka krystalizacji. Nauka i Technika. Mińsk, 1969
7. Substyk M.: Optyczne metody ilościowej oceny czystości i cech morfologicznych ziarn diamentu syntetycznego. *Prace ITME*, /1986/, nr 21
8. Borkowski J., Charkiewicz L.: Badanie kruchości dynamicznej ścierniwi diamentowych. IV Konferencja Naukowo-Techniczna Obróbki Ściernej, Łódź 1981, str. 117
9. Belling N., Dyer H.: Impact strength determination of diamond abrasive grit. De Beers Diamond Research Laboratory, Johannesburg
10. Bovenkerk H.: Method for producing improved diamond crystals. Pat. USA 2.992.900 /1961/
11. Strong H.: Diamond Synthesis. Pat. USA 2.947.609 /1969/
12. Strong H., Hrenko R.: Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory - made diamond. *J. Phys. Chem.*, 75, /1971/, 1838
13. Custer J., Senior W., Dyer H., Wodepohl P.: Synthesis of diamonds. Pat. USA 3.124.422 /1978/
14. Baworski A., Jurkowski G.: Wytrzymałość statyczna diamentów syntetycznych. *Prace ITME*, /1986/, nr 21
15. Strong H., Hanneman R.: Crystallization of diamond and graphite. *J. Chem. Phys.*, 16, 9 /1967/, 3668
16. Horton M., Peterson G.: Nucleation and growth of diamond. *High Temp.-High Press.*, 10, /1978/, 399
17. Kanda H., Setaka N., Fukunaga O.: Asymmetries of the crystal shapes of synthetic diamond. *J. Cryst. Gr.*, 51, /1981/, 629
18. Wentorf R.: Some studies of diamond growth rates. *J. Phys. Chem.*, 76, 12, /1971/, 1833
19. Davies G.: Diamond. Adam Hilger Ltd, Bristol, 1984

Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy statycznej

WSTĘP

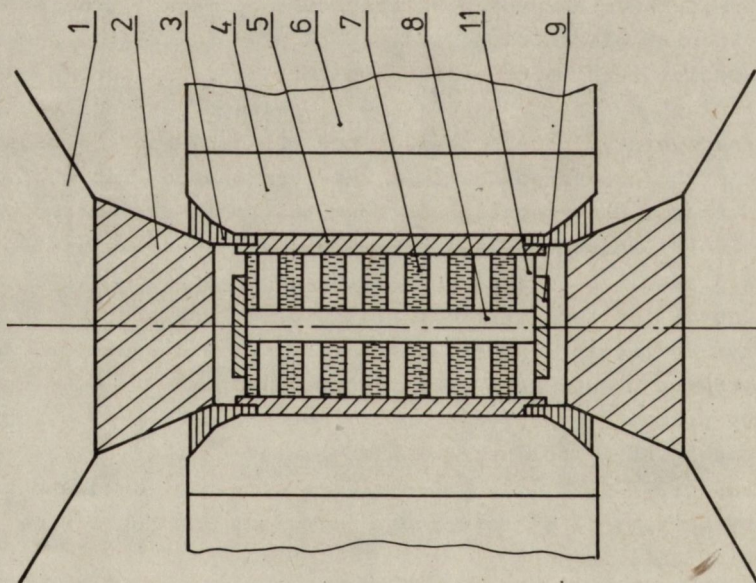
W latach 1975-1985 obserwuje się rosnące zainteresowanie produkcją spieków diamentowych jedno- i polifazowych z powodzeniem stosowanych w przemyśle narzędziowym do produkcji ciągnadeł, obciągaczy, noży skrawających, koronek wiertniczych itp.

Jedną z wielu odmian tych materiałów są polikryształy diamentów wytworzone w warunkach syntezy z materiałów wyjściowych stosowanych do produkcji ziarna syntetycznego. Powstają one nie jako wynik procesu spiekania lecz szybkiego zarodkowania i ukierunkowanego /lub bezładnego/ rozrostu ziarn, doprowadzającego do wytworzenia zrostów monokryształów diamentu. Dotychczas syntetyzowane polikryształy diamentu przypominały wyglądem i strukturą wewnętrzną znane odmiany diamentów naturalnych typu ballas /zrosty promieniste, przezroczyste, bezbarwne, o sferolitycznym kształcie/ lub carbonado /czarne, nieregularne, różnoziarniste agregaty o wyjątkowo dużej twardości/.

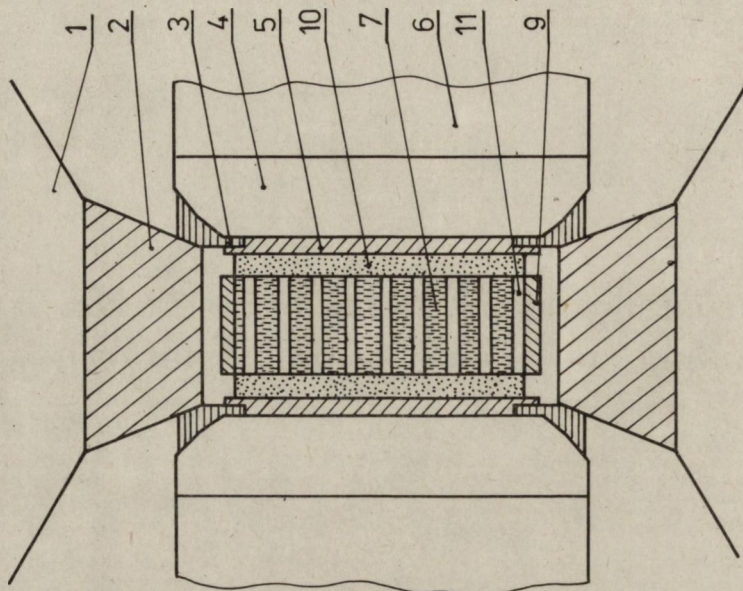
Pierwszy typ diamentu syntetycznego był wytworzony w 1969 r. przez Nikolską, Vereschagina i współpracowników, a następnie przez Yeyensa i Devisa w latach 1977-1978 [1]. Dziesięć lat wcześniej wykonano z powodzeniem próby otrzymania syntetycznego carbonado /Horton i Pope [1] oraz Vereschagin [2]/.

W 1983 r. w ITME przeprowadzono eksperymenty wytwarzania polikryształów diamentu syntetycznego w warunkach przemysłowej syntezy diamentu. Wyniki badań wykazały, że otrzymane agregaty diamentów w niczym nie przypominają odmiany ballas i carbonado, syntetyzowanych wcześniej i stanowią odrębną odmianę, nazwaną z uwagi na niezwykłą morfologię i budowę wewnętrzną - polikryształami szkieletowymi.

a)



b)



Rys. 1. Przekroje podłużne przez wsad do przemysłowej oraz eksperymentalnej syntezy diamentu.
 objaśnienia: 1 - pierścien wzmacniający stempel, 2 - stempel z węgla spiekane, 3 - uszczelka z pirofillitu, 4 - matryca z węgla spiekane, 5 - tulejka z pirofillitu, 6 - pierścien wzmacniający matrycę, 7 - krążek grafitowy, 8 - pierścien stalowy, 9 - nakładka stalowa z krążkiem pirofillitowym, 10 - piecyk grafitowy, 11 - krążek kobaltowy

Wyróżniono i opisano kilka odmian polikryształów, podano próbę interpretacji ich genezy oraz omówiono niektóre własności fizyczne i chemiczne tych syntetyków.

PARAMETRY TECHNOLOGICZNE EKSPERYMENTÓW

Obszerniejszy opis prasy typu Quintus oraz technologię wykonania syntetycznej syntezy diamentu w kamerze typu Belt podano w kilku publikacjach krajowych [3,4,5]. W tym miejscu należy wyjaśnić, że uzyskanie wysokiej temperatury jest osiągnięte przez przepływ prądu przemiennego przez tłoki i wsad do syntezy diamentu umieszczony w kapsule z pirofillitu, spełniającej rolę izolatora elektrycznego i termicznego /rys. 1 a, b/.

Maksymalna temperatura wsadu może osiągnąć 2000°C.

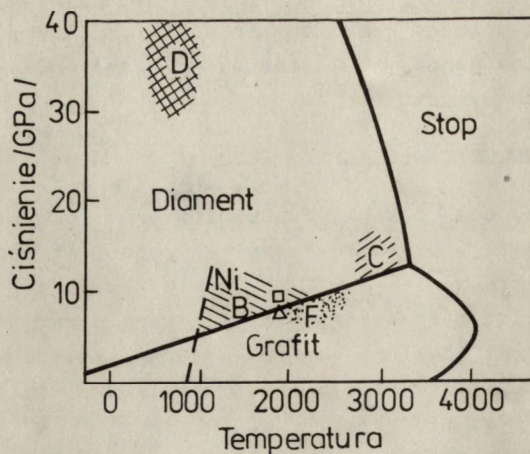
Na pulpicie sterowniczym są umieszczone rejestratory natężenia i pobranej mocy prądu, wyskalowane w procentach.

Przy wskaźniku mocy prądu 100% temperatura wsadu wynosi teoretycznie 2000°C, przy 50% około 1000°C. Wskazaniu ciśnienia na rejestratorze 100% odpowiada 100 kbar, 50% - 50 kbar. Rzeczywiste ciśnienie i temperatura wewnątrz wsadu, w trakcie procesu syntezy nie są bezpośrednio mierzalne.

W celu uzyskania znacznie większego niż w przypadku klasycznego wkładu do syntezy promienistego spadku gradientu temperatury zastosowano piecyk grafitowy, wewnątrz którego umieszczono wsad złożony z na przemian leżących krążków grafitowych i kobaltowych, o grubości odpowiednio 1,8 i 0,5 mm oraz o średnicy 12 mm. Grubość ścian bocznych piecyka wynosiła 7 mm /rys. 1b/ i okazała się wystarczająca do wytworzenia różnicy temperatur /niższej w strefie zewnętrznej piecyka, w porównaniu do temperatury wsadu/. Kierunek spadku temperatury pokrywał się z prostopadłą składową nacisku wywieranego na stemple prasy. W tabeli 1 zestawiono warunki fizyczne, w jakich zachodziły kolejne syntezy.

Tabela 1. Warunki fizyczne eksperymentów

Numer próby	Natężenie prądu grzania %	Napięcie prądu V	Moc prądu %	Ciśnienie na wskaźniku %	Masa wsadu g	Masa uzysku g
S ₁	85	5,0	66	58	21,2	6,9
S ₂	75	4,9	54	57	21,0	4,5
S ₃	65	4,6	45	58	20,9	-

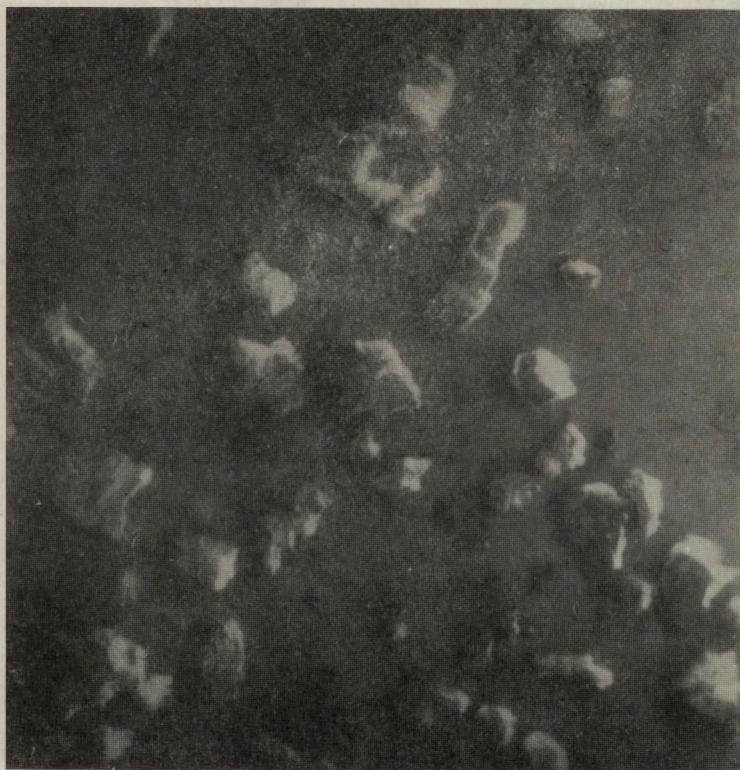
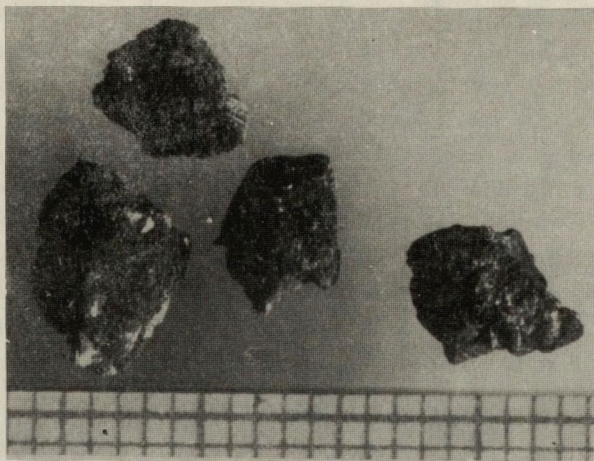


Rys. 2. Wykres fazowy węgla /wg Bundy'ego/. Prostokąt - obszar statycznej syntezy diamentu w produkcji CNPME oraz ITME; tójkąt - prawdopodobne pole syntezy eksperymentalnej; C, B, F - obszary syntezy statycznej różnych firm światowych; D - obszar dynamicznej syntezy diamentu; Ni - linia eutektyki nikiel - grafit

Próba S_3 została wykonana w warunkach obszaru metastabilności grafitu, zatem synteza diamentu nie zaszła /rys. 2/. Pozytywne wyniki dały próby S_1 i S_2 , dla których temperatury można oszacować z dużym błędem na 1700°C , i 1500°C przy ciśnieniu rzędu 58 - 57 kbar. W pierwszej próbie uzysk diamentu był wysoki w stosunku do niewielkiej masy materiału wyjściowego /34,5 kt/, w drugiej wynosił 22,5 kt. Stanowi to 32,5% przemiany materiału wyjściowego w próbce S_1 i 21,4% w próbce S_2 . Wypraski poddano procesowi obróbki chemicznej w stężonych kwasach, w celu uwolnienia ich od nadmiaru grafitu i metalu. Przegląd ziarn diamentu wykonano w mikroskopie optycznym w świetle przechodzącym i odbitym oraz w mikroskopie skaningowym.

CHARAKTERYSTYKA PRODUKTU SYNTEZY

Mikroskopowe obserwacje przełamów wyprasek wykazały, że produkty syntezy ułożone są w sposób nieprzypadkowy. Drobniejsze ziarna przeważają ilościowo w centralnej części wyprasek, większe występują z reguły w pobliżu ścian piecyka grafitowego, gdzie tworzą polikryształy o zarysie blokowym, zbliżonym do prostopadłościanu, rzadko o zarysie sześciątów /rys. 3/. Częste są formy nieregularne, zwłaszcza dla osobników o frakcji 200 - 600 μm . W próbce S_1 prawie 50% wag. uzysku stanowiły polikryształy o wymiarach rzędu 3×6 mm, w S_2 było ich 26% wag. Ziarna o frakcji < 25 μm zajmowały około 10% masy omawianych wyprasek. Wśród ziarn drobnych przeważały osobniki o pokroju maczugowatym, zbliżone kształtem do ziarna typu CDA-L produkowanego przez firmę de Beers.



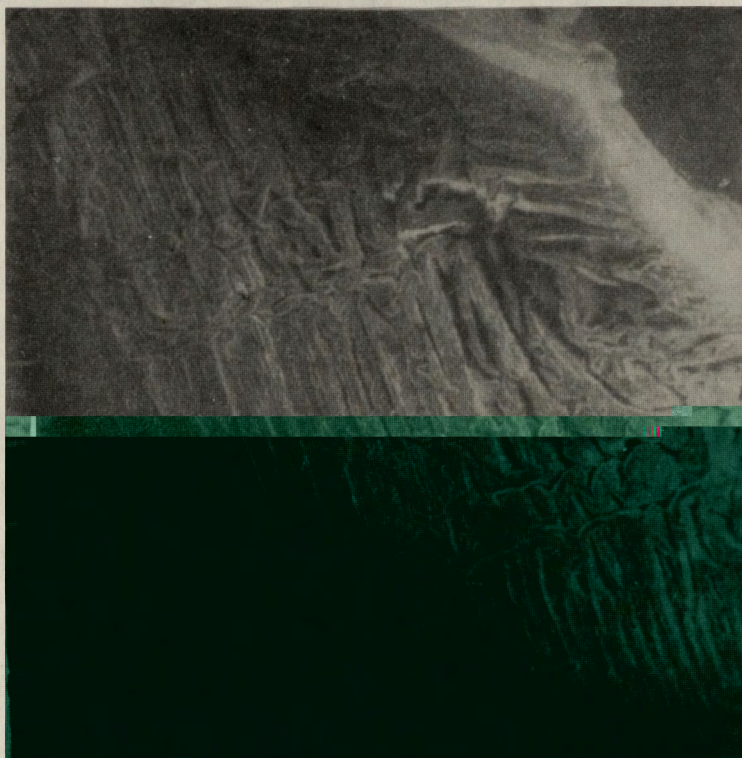
Rys. 3 Fotografia polikryształów diamentu szkarłatowego na tle siatki milimetrowej /a/ oraz ziarn drobniejszych w SEM /b/. Pow. 60x

<http://rcin.org.pl>

Wszystkie polikryształy diamentu są czarnej barwy, nieprzezroczyste, wyróżniają się silnym połyskiem. W odróżnieniu od produkowanych diamentów monokrystalicznych, charakterystyczną ich cechą jest bogactwo wrostków grafitu i kobaltu, a być może także węglików kobaltu, o czym świadczą licznie występujące figury trawienia na powierzchni ścian. Są one efektem obróbki chemicznej ziarna, w znacznym jednak stopniu - zdaniem autora - także rezultatem erozji kryształów przez stop kobaltu w końcowym odcinku przebiegu syntezy w tak długim czasie /23 minuty/. Efektem tych procesów jest zmienna, najczęściej jednak duża, porowatość polikryształów /do 40%/. Obecność pustek, fug międzywarstwowych, wolnych przestrzeni w centralnych partiach poszczególnych osobników, sięgających głęboko do wnętrza pojedynczych kryształów, jest powodem nadania im nazwy diamentów szkieletowych. Wyróżniono kilka ich odmian.

Polikryształy wstęgowe - warstwowe

Są to najczęściej wydłużone, o mniej lub więcej płaskich ścianach, polikryształy zbudowane z sinusoidalnie wygiętych wstęg diamentu,



Rys. 4. Polikryształ wstęgowy, SEM, pow. 180x

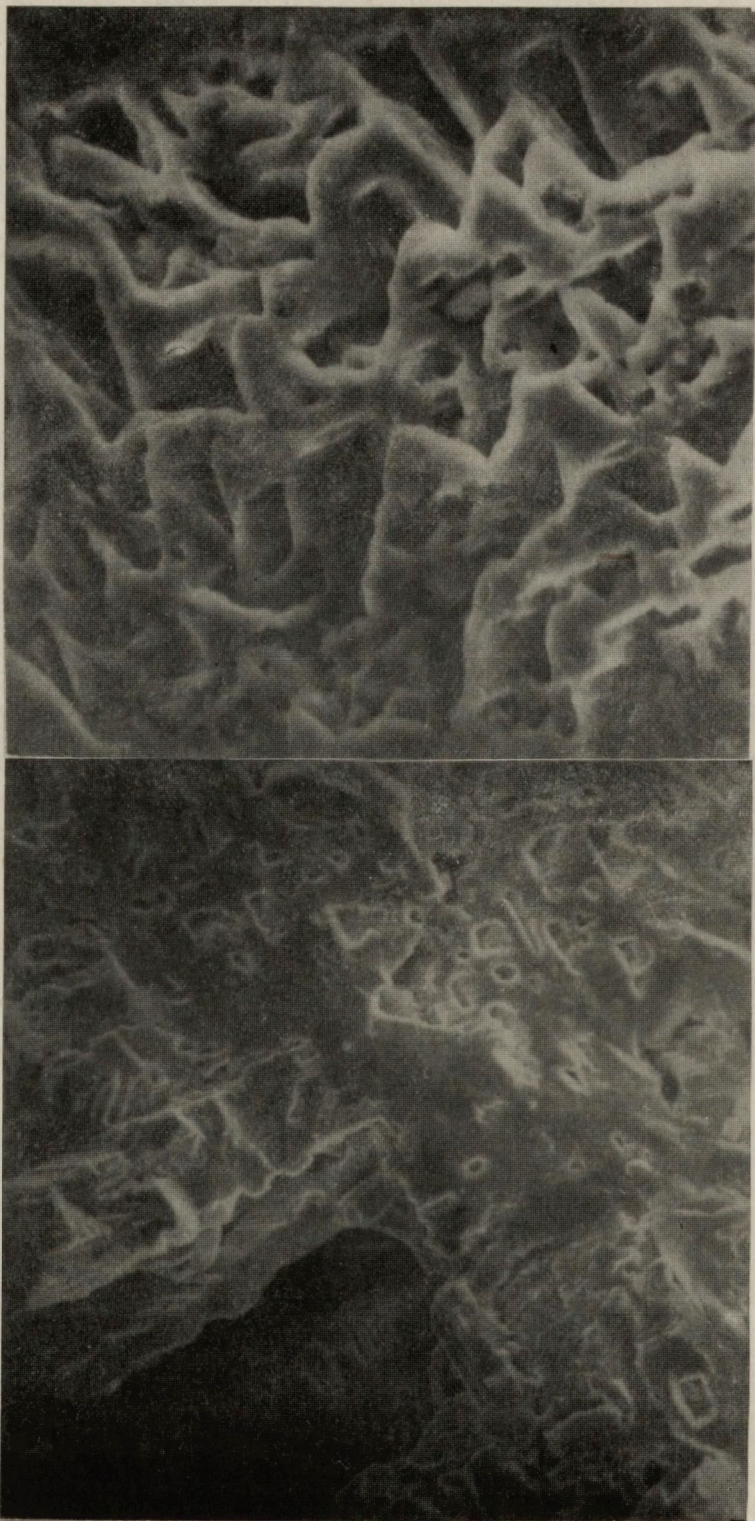
<http://rcin.org.pl>



Rys. 5. Ten sam polikryształ - w dolnej części obrazu widoczne płaszczyzny powstałe z rozrostu wstęg materii diamentowej; SEM, pow. 1800x

o jednakowej "amplitudzie", tworzących naprzemianlegie grubsze i cieńsze warstwy /rys. 4/. Wstęgi te rozrastają się wszerek, likwidując szczeliny międzywstęgowe, co doprowadza w końcu do powstania płaszczyzn przyszłych ścian kryształów /rys. 5/.

Zależnie od temperatury syntezy [6] omawiane płaszczyzny mogą wytworzyć albo zarysy wysokotemperaturowej formy ośmiościennej /rys. 6a/, zlokalizowanej w obrębie strefy polikryształu bliższej środkowej partii wypraski lub niskotemperaturowych sześciątów, czy kombinacji obu tych form krystalograficznych /rys. 6b/, charakterystycznych dla pośrednich temperatur syntezy, w granicach 1500 - 1700°C przy ciśnieniu 57 kbar [6].



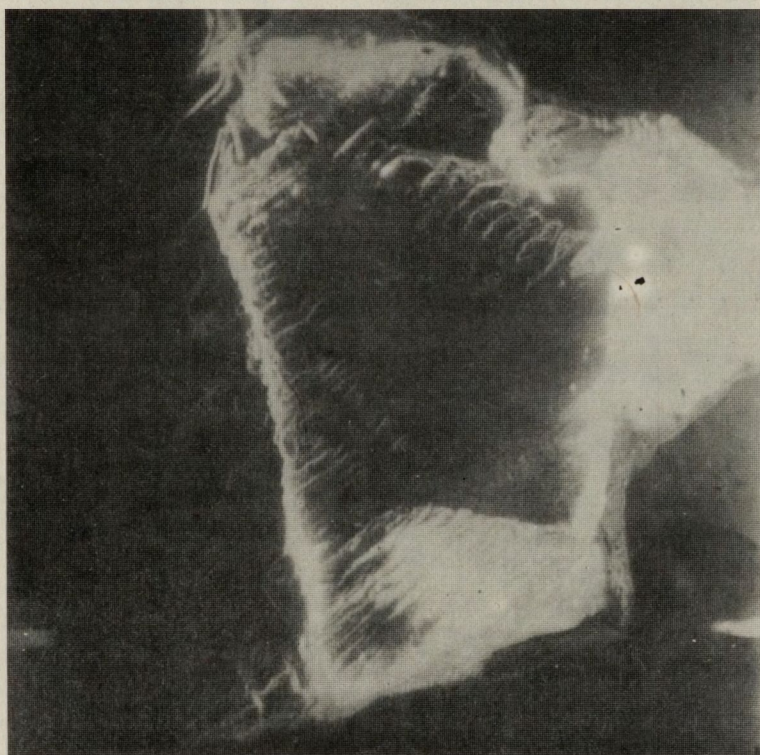
Rys. 6. Ten sam polikryształ – część położona najbliższej centralnej
osi pionowej piecyka grafitowego. Tworzenie się ścian ośmio-
ścianów /a/ i kombinacji sześciianu z ośmiościanem /b/. SEM, pow.
1800x /a/ oraz 600x /b/

Polikryształy warstwowe

Mają nieregularne kształty, często o zarysie zrębowo - blokowym formy zewnętrznej. Zawsze widoczne jest wyraźnie równoległe warstwowanie materii diamentowej w obrębie stref powstawania pojedynczych osobników /rys. 6b/. Liczne, mniej lub bardziej regularne, figury trawienia kontynuują się wewnątrz polikryształów w formie szczelin i różnokształtnych próżni, nadając mu strukturę szkieletową, często gąbczastą.

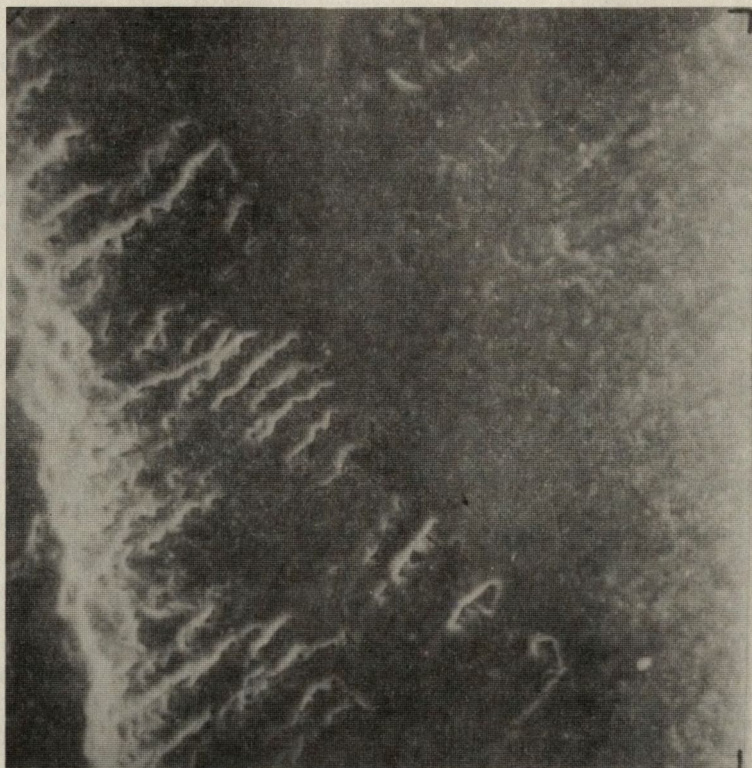
Polikryształy warstwowo - chmurkowe

Najprawdopodobniej stanowią mniej porowatą, bardziej zagęszczoną przestrzennie formę zrostów polikrystalicznych opisanych powyżej.



Rys. 7. Polikryształy warstwowo - chmurkowe. SEM. Pow. 600x

<http://rcin.org.pl>

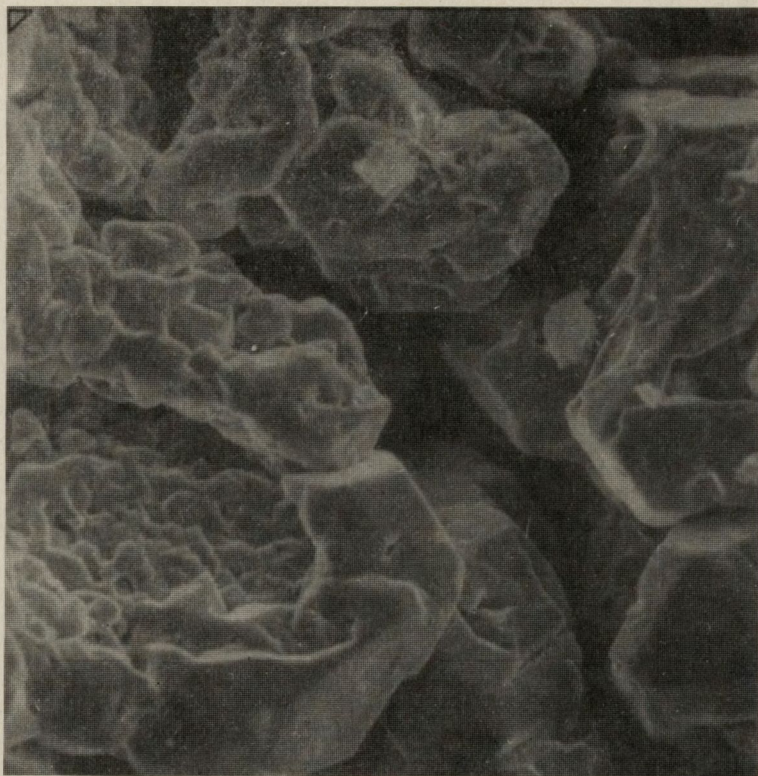


Rys. 8. Chmurkowa powierzchnia jednego z czterech monokryształów pokazanych na rys. 7. SEM. Pow. 600x

Na powierzchni poszczególnych osobników widoczne są jeszcze resztki mniej więcej równoległe ułożonych warstw diamentowych, których części krawędziowe, z widocznymi figurami trawienia, są podobne do układu chmur odmiany cirrus /rys. 7, 8/. Polikryształ prezentowany na rys. 7 jest zrostem 4 monokryształów o budowie warstwowo - chmurkowej. Każdy z nich jest kombinacją sześcianu z ośmiościanem, z przewagą ścian sześcianu.

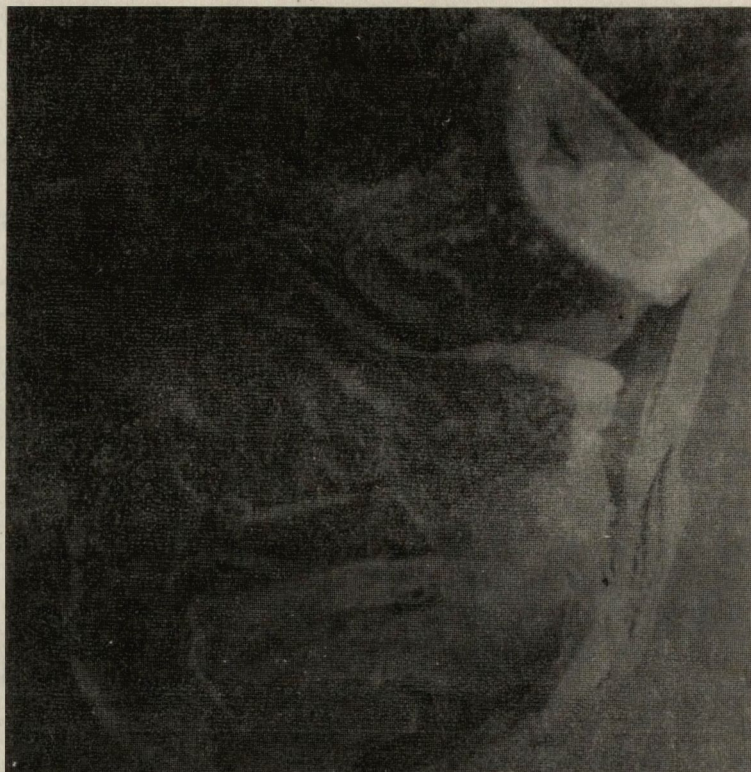
Polikryształy blokowe

Są zrostami lepiej lub gorzej wykształconych monokryształów stanowiących kombinację ośmiościanu z sześcianem /rys. 9-11/. Mają one często dobrze zarysowane ściany i ostre, wyraźne krawędzie, niekiedy także naroża. Widoczne są jednak reminiscencje budowy szkieletowej



Rys. 9. Polikryształ blokowy. SEM. Pow. 600x

typu warstwowego /rys. 9, 10/, zobrazowane na rys. 6 i 7. Charakterystyczne dla tego typu zrostów są równoległe fugi międzyziarnowe /rys. 9/. Ziarna są zatem spojone niewielkimi powierzchniami i wykazują znaczną makroporowatość. Niektóre powierzchnie monokryształów mają charakterystyczne figury wzrostu w kształcie czworościanów, często opisywane w literaturze dotyczącej morfologii powierzchni diamentów /rys. 11/. Wszystkie wyżej opisane polikryształy szkieletowe charakteryzują się wzrostem prostoliniowym /rys. 4, 7/, bądź bezładnym ułożeniem monokryształów /rys. 9/. W badanych produktach syntezy wykryto również zrosty ukierunkowane zgodnie z osią spiralną, które określono mianem polikryształów łuskowych.



Rys. 10. Polikryształ blokowy z wykształconymi fragmentarycznie dwiema ścianami ośmiościanu oraz relikdami budowy wstęgowej. SEM. Pow. 180x

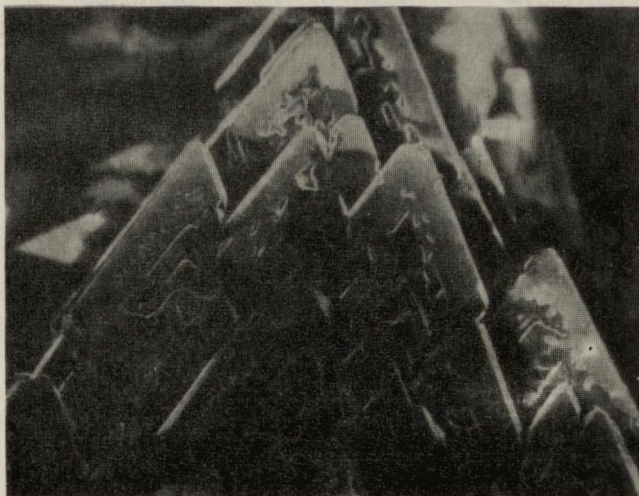


Rys. 11. Fragment ściany monokryształu z figurami wzrostu. SEM. Pow. 180x



Rys. 12. Polikryształ łuskowy. SEM. Pow. 60x

Są to wydłużone zrosty kryształów o pokroju piramidalnym, w rzucie płaskim trójkątne, równoboczne /rys. 12/. Poszczególne osobniki sprawiają wrażenie, że stanowią część przekroju ośmiościanu, przy czym część dolna monokryształu jest przykryta dachówkowato przez kryształ leżący wyżej, ten z kolei jest pokryty częściowo kolejnym osobnikiem

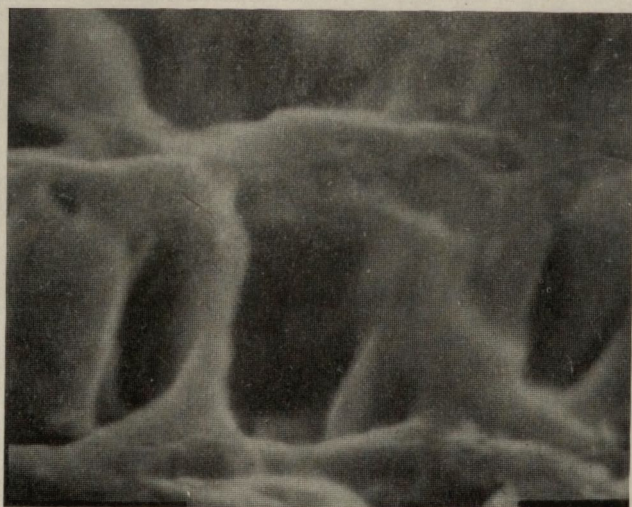


Rys. 13. Sposób ułożenia monokryształów w polikryształe łuskowym.
SEM. Pow. 250x

/rys. 13, 14/. Układ trójkątnych monokryształów o równoległych, płaskich powierzchniach zrostu, jest podobny do rybiej łuski. Monokryształy są ułożone wzdłuż osi spiralnej, prawoskrętnej, a ich wachlarzowate ułożenie jest dobrze widoczne na rys. 12. Wyróżniają się one bardzo urozmaiconą morfologią powierzchni, przepełnionych figurami trawienia tak rozległymi i głęboko kontynuującymi się w kryształe, że substancja diamentowa buduje zaledwie zarysy kryształu i tylko częściowo wypełnia jego wnętrze /rys. 13 - 16/.



Rys. 14. Powierzchnia polikryształu łuskowego w mikroskopie kruszcowym /światło odbite/. Pow. 100x



Rys. 15. Mikrostruktura komórkowa diamentu szkieletowego. Widoczne rozległe kawerny po rozpuszczonych zanieczyszczeniach zaabsorbowanych w czasie wzrostu diamentu. SEM. Pow. 12500x



Rys. 16. Powierzchnie polikryształu diamentu szkieletowego typu łuskowego. Obszary białe - diament, czarne - próżnie międzyziarnowe. Światło odbite. Pow. 100x

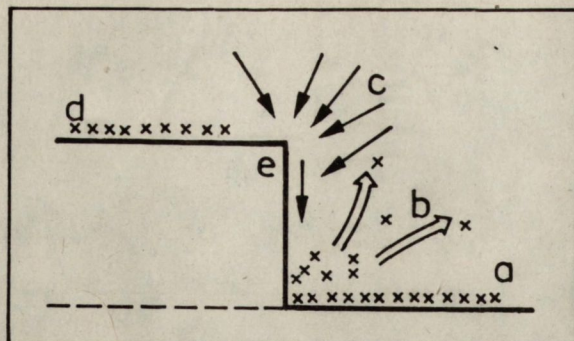
UWAGI GENETYCZNE

W literaturze brak jest zgodności poglądów na sposób zarodkowania diamentu w procesie syntezy statycznej. Nie jest wyjaśniona w pełni również rola metalu stosowanego w syntezie jako rozpuszczalnika czy też katalizatora procesu. Nie wyklucza się możliwości, że spełnia on rolę podwójną /rozpuszczalnika i katalizatora/, ale istnieją dane o tak zwanych suchych aktywatorach procesu syntezy, jakim jest np. tytan. Brak też jest wiarygodnej, udokumentowanej eksperymentalnie koncepcji wzrostu zarodka i budowy kryształu diamentu /równoległo-warstwowa, spirala wzrostu?/.

Niemniej skomplikowanym i niejasnym w pełni zagadnieniem jest sposób tworzenia się omawianych polikryształów szkieletowych o tak różnorodnej makro- i mikrostrukturze wewnętrznej.

W rozważaniach autor oparł się na pracach Wentorfa /8, 9/, traktujących m.in. o warstwowym wzroście kryształów diamentów, z których pochodzi schemat wzrostu /rys. 17/.

Koncepcja ta szczególnie dobrze tłumaczy wzrost polikryształów warstwowych i łuskowych. Warunkiem powstania zarodka pierwszej warstwy diamentu /i następnych/ tworzących kryształy, jest istnienie w przestrzeni wsadu do syntezy stref przesylenia atomami węgla, o wysokich energiach kinetycznych, tzw. strefy zarodkowania /nukleacji/. Im większe przesylenie, tym większa wysokość nowej warstwy i gęstość jej

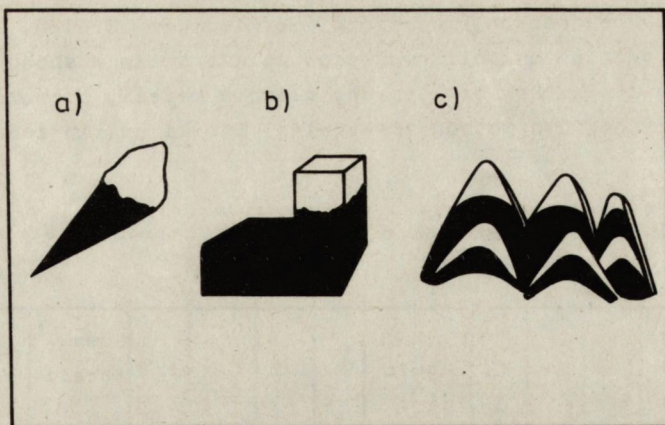


Rys. 17. Schemat tworzenia się materii diamentowej w rejonie aktywnego wzrostu kryształu /wg. Wentorfa, [7].

Objaśnienia: a - powierzchnia "starej" warstwy z zanieczyszczeniami, b - kierunki ekspansji zanieczyszczeń, c - kierunki najintensywniejszego dopływu atomów węgla, d - powierzchnia "nowej" warstwy z zanieczyszczeniami, e - naroże "nowej" warstwy

upakowania atomami węgla diamentowego. Wg Wentorfa warstwa bierze początek z zarodków atomowych zlokalizowanych na krawędzi kryształu lub w jego pobliżu, a więc w strefie najszybszego wzrostu ściany, gdyż partie krawędziowe otrzymują w procesie wzrostu największe porcje atomów węgla, a także sporo zanieczyszczeń /rys. 17/. Te ostatnie koncentrują się przy powierzchni warstwy podłożowej /starej/ i w czasie szybkiego wzrostu krawędzi warstwy górnej /nowej/, mogą być uwięzione w kryształach w formie wrostków. Im szybszy wzrost, tym więcej zanieczyszczeń grafitem i metalami w kryształach, które po wytrawieniu pozostawiają figury trawienia - pustki niezabudowane substancją diamentową. Zjawisko izomorficznego rozproszenia pierwiastków w sieci krystalicznej diamentu, jako zagadnienie mało istotne dla morfologii polikryształów w rozważaniach genetycznych można pominąć.

Trudno jednak wyjaśnić w chwili obecnej genezę opisanych wyżej polikryształów wstęgowych, rytmicznie warstwowych /rys. 4/. Być może, że rytmiczność ta jest odzwierciedleniem przemienności prądu grzewczego przepływającego przez wsad /jego pulsacji/. Z obserwacji w mikroskopie optycznym w świetle odbitym i w mikroskopie skaningowym nasuwa się wniosek, że fugi międzywarstwowe /rys. 4, 5/ są w trakcie syntezy stopniowo zawężane, zabudowywane, w wyniku czego tworzy się warstwa litego diamentu /rys. 8/. Zaobserwowano także interesujące zjawisko "resorpcji" zanieczyszczeń kobaltem i grafitem, które po pewnym czasie syntetyzują w czysty żółtawy diament, jakby nadbudowujący stare, zanieczyszczone kryształy w kierunku przeciwnym do ich wzrostu, a więc od



Rys. 18. Rysunki typowych polikryształów "nadbudowanych" diamentem przezroczystym. Lupa binokularna. Pow. 50x

ścian piecyka ku środkowi wypraski. Przejście diamentu czarnego w żółtawy widoczne było często w drobnych, silnie wydłużonych maczugowatych kryształach, ale także w polikryształach blokowych i w narożach osobników o trójkątnych kształtach w polikryształach łuskowych /rys. 18/. W obrazie elektronów wtórnych w mikroskopie skaningowym zjawiska tego nie obserwuje się, jest ono jednak doskonale widoczne w świetle przechodzącym, w zwykłej lupie binokularnej. Można przypuszczać, że w początkowym etapie syntezy polikryształy rozrastają się gwałtownie w kierunku na zewnątrz od osi pionowej wsadu, a więc w kierunku spadku jego temperatury. Po pewnym czasie temperatury wsadu i piecyka wyrównują się, osiągając maksymalną dla danego układu ciepłotę i stabilizację ciśnienia. W obrębie czarnych, szybko narośniętych kryształów, które wchłonęły pewną ilość grafitu i kobaltu, następuje resynteza. Porowatość czarnego diamentu zanika, czyste, bezbarwne partie kryształów są lite. Przy przedłużeniu czasu syntezy ponad 23 minuty omawiany proces powinien objąć większe partie polikryształów. Można założyć, że reprezentują one produkt nie ukończonego jeszcze procesu syntezy, diamentu. Odpowiedniki niektórych z wyżej opisanych polikryształów warstwowych i łuskowych występują także w warunkach naturalnych, w złożach brazylijskich [10].

WŁASNOŚCI CHEMICZNE, FIZYCZNE I UŻYTKOWE POLIKRYSZTAŁÓW

Określenie ilościowego składu chemicznego diamentu jest niezwykle trudne z powodu znacznej jego odporności chemicznej, która uniemożliwia przeprowadzenie w roztwór jego składników głównych i śladowych. Czułość stosowanych metod oznaczeń jest zbyt mała żeby oznaczyć ilość

niektórych mikroelementów, zwłaszcza pierwiastków lotnych. Analiza rentgenowska omawianych polikryształów potwierdziła w sposób jakościowy skład pierwiastków nielotnych, głównie metali, oznaczony ilościowo lub półilościowo metodą spektralną. Wyniki analiz zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Średnie zawartości metali w polikryształach oraz w diamentie gatunku MDS /w ppm/

Pierwiastki Gatunek diamentu	Mn	Cr	Al	Mg	Ti	V	Ni	Ca	Cu	Suma metali	Fe + Co /półilościowo/
	Polikryształy szkieletowe	89	8	270	10	3	-	5	60	-	445
Diament MDS	247	49	75	2,3	1,6	1,6	2,6	110	25	322	1000

Polikryształy szkieletowe, w porównaniu do diamentu MDS produkowanego również z katalizatorem kobaltowym, zawierają blisko czterokrotnie więcej domieszki glinu i magnezu, dwukrotnie więcej tytanu i niklu, znacznie mniej natomiast manganu, chromu i wapnia. Nie stwierdzono w nich wanadu i miedzi. Czarna ich barwa wskazuje na obecność wrostków grafitu. Zawartość Fe i Co jest bardzo wysoka, poza zakresem ilościowego oznaczania metodą spektralną /tab. 2/. Suma metali w polikryształach jest o 123 ppm wyższa niż w diamentach MDS, a główną rolę w kryształach szkieletowych odgrywają pierwiastki lekkie /Al, Ca/ przy braku V i Cu oraz znacznie niższych stężeniach Mn i Cr. Być może w licznych porach i szczelinach polikryształów osadza się powstały w trakcie obróbki chemicznej chlorek glinu i nie zidentyfikowany, nie mniej trudno odmywalny, związek wapnia, które to pierwiastki stwierdzono w zrostach w ilościach znacznie większych niż w kryształach diamentu gatunku MDS. Skład chemiczny polikryształów szkieletowych odzwierciedla się także w ich własnościach fizycznych, takich jak gęstość, podatność magnetyczna oraz wytrzymałość mechaniczna /tab. 3/.

W porównaniu do diamentów gatunku MDS omawiane kryształy szkieletowe są materiałem lżejszym, bardzo porowatym, o blisko trzykrotnie mniejszej odporności na ściskanie i przeszło trzykrotnie większej podatności magnetycznej. Obserwacje w mikroskopie grzewczym wykazały, że już po 56 minutach wygrzewania polikryształów w powietrzu do temperatury 830°C nastąpiła wyraźna grafityzacja, zwłaszcza naroży i krawędzi kryształów, które zatraciły swój pierwotny kształt, a następnie

Tabela 3. Własności fizyczne polikryształów szkieletowych oraz diamentu MDS /wartości średnie/

Własności fizyczne	Ciepota właściwa	Ciepota masowa	Podatność magnetyczna	Wytrzymałość statyczna	Początek grafityzacji	Wytrzymałość dynamiczna /liczba impulsów, która daje 50% wag. frakcji nie po-kruszonej/	Uwagi
Odmiana diamentu	g/cm ³	g	$4\pi \cdot 10^{-6}$ /SI/	N	°C		
Polikryształy szkieletowe	3,38	1,62	380	48	830	6000	całkowite przejście w grafit w 980 °C
Diament MDS	3,50	1,91	101	170	950	15000	całkowite przejście w grafit w 1100 °C

zaczęły wykazywać znaczne ubytki masy. W 980°C nastąpiło całkowite przejście w grafit. W pozostałości grafitowej nie stwierdzono obecności węglików kobaltu, które w tej temperaturze nie powinny się rozłożyć i musiałyby pozostać w formie twardych, mniejszych lub większych ziarn. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły obecność grafitu przy braku nawet śladów węgla kobaltu. Reasumując wyniki badań własności fizycznych i chemicznych polikryształów szkieletowych należy podkreślić, że nie stanowią one w obecnej formie materiału przydatnego w przemyśle narzędziowym. Mogą znaleźć ewentualne zastosowanie w specjalnych typach proszków polerskich - ostrych ale podatnych na rozdrobnienie przy przeciążeniach procesem obróbki.

WNIOSKI

Scharakteryzowane powyżej cztery odmiany polikrystalicznego diamentu o budowie szkieletowej stanowią niezmiernie ciekawy materiał do badań nad rozrostem ziarna w procesie syntezy w prasie typu Quintus, sterowanym w sposób bardziej wyrafinowany niż to czyniono dotychczas operując bezpośrednią zmianą temperatury, ciśnienia i czasu trwania reakcji. Jak wykazano, zmiana masy tradycyjnie sporządzonego wsadu, a zwłaszcza jego geometrii przestrzennej /rys. 1a, b/ powoduje zupełnie inny rozkład pól fizycznych w wyprasce. Umożliwia to wytworzenie nowych gatunków diamentu, a zwłaszcza dużych zrostów krystalicznych. Badania mikroskopowe wytworzonego materiału wskazują, że przy wydłużeniu czasu syntezy możliwe jest otrzymanie polikryształów przezroczystych, bez tak znacznej ilości zanieczyszczeń, a zatem o dużo lepszych własnościach użytkowych. Z uwagi na wspomniane domieszki grafitu i metali w wytworzonym materiale, jego dużą porowatość i szczelino-watość, a więc znacznie bardziej rozwiniętą powierzchnię w stosunku do diamentu MDS, polikryształy mogą stanowić doskonały surowiec do produkcji polifazowych spieków diamentowych na bazie diamentu syntetycznego.

Dr Danucie Substyk, mgrowi Michałowi Substykowi i Januszowi Wiszniowskiemu autor składa podziękowanie za wykonanie ilustracji do niniejszej pracy, Tadeuszowi Szumerowi dziękuję za nadzór technologiczny nad przebiegiem procesu syntezy w opisywanych eksperymentach, mgr Zofii Jasińskiej za obróbkę chemiczną ziarna, a mgr Marcie Pawłowskiej za wykonanie badań strukturalnych na skaningowym mikroskopie elektronowym.

LITERATURA

1. Nassau K, Nassau J.: History and present status of synthetic diamond. *J. Crystal Growth* 46, 1979, 157
2. Vershagin L.F. et all: U.S. Patent 4,049,783, 1977
3. Kostkowski A., Niedbalska A, Szymański A.: Wytwarzanie diamentu syntetycznego w Polsce. *Mechanik* 4, 1982
4. Badzian A, Kłokocki A, Weydman Z.: Polikrystaliczne spieki diamentowe. *Mat. Elektron.* 4/48/, 1984
5. Jaworski A.: Próby wytwarzania spieków diamentowych w kamerze typu Belt. VII Naukowa Szkoła Obróbki Ściernej, Koszalin 1985, 100
6. Yamaoka S, Komatsu H, Konda H, Setaka N.: Growth of Diamond with Rhombic Dodecahedral Faces, *Journ. of Cryst. Growth*, 37, 1977, 349 - 352
7. Jaworski A.: Rozrost zarodków diamentu w procesie resyntezy.
8. Wentorf R.H. Jr.: Some studies of Diamond Growth Rates. *Journal of Physical Chem.* 75, 12, 1971, 1833 - 1837
9. Wentorf R.H. Jr.: *Advances in High - Pressure Research.* Academic Press. London. 1974, 1, 249 - 281.
10. Goldschmidt V.: *Atlas der Krystallformen.* Heidelberg, 1916

Zagospodarowanie ścieków kobaltowych powstających przy produkcji diamentów syntetycznych

WSTĘP

Produkcja diamentów syntetycznych składa się z trzech etapów: syntezy, obróbki chemicznej i segregacji uzyskanego ziarna diamentowego.

Proces syntezy zachodzi w kapsule pirofyllitowej wypełnionej krążkami grafitu i katalizatora. Przez środek kapsuły przechodzi trzpień stalowy. Obecnie stosowanym katalizatorem jest kobalt z domieszką żelaza /do 5%/. Pod wpływem wysokiego ciśnienia i temperatury zachodzi przemiana fazowa grafitu w diament.

Obróbka chemiczna ma na celu oddzielenie uzyskanych diamentów od pozostałych składników wypraski-metali, grafitu i pirofyllitu.

Powstają przy tym dwa rodzaje ścieków tzw. ścieki kobaltowe i ścieki kwaśne, które są zbierane oddzielnie i oddzielnie neutralizowane.

Ścieki kobaltowe powstają w wyniku trawienia wyprasek kwasem solnym w celu rozpuszczenia metali. Zawierają one jony Fe^{+2} , Co^{+2} , Cl^{-} oraz grafit i drobnoziarnisty diament tzw. mikroziarno diamentowe. Według obowiązującej technologii [1] neutralizacja ich polega na podwyższeniu pH do wartości 7-9 roztworem NaOH, napowietrzeniu i odfiltrowaniu wytrąconych osadów wodorotlenków żelaza i kobaltu.

Ścieki kwaśne powstają podczas usuwania grafitu i pirofyllitu. Zawierają one jony K^{+} , Na^{+} , NO_3^{-} , NO_2^{-} , SO_4^{--} , F^{-} oraz mikroziarno diamentowe. Neutralizacja tych ścieków polega na podwyższeniu pH do wartości 7-9 mlekiem wapiennym i odfiltrowaniu wytrąconego osadu.

Stosowana technologia neutralizacji zapewnia odpowiednie pH ścieków odprowadzanych z wydziału, zmniejszenie ilości soli rozpuszczalnych oraz usunięcie związków nierozpuszczalnych w wodzie. Jednakże w osadach wytrąconych z obu rodzajów ścieków zawarta jest pewna ilość ziarna diamentowego, które wraz z tymi osadami usuwane jest na składowisko

odpadów i w ten sposób traczone. Poza tym wodorotlenek kobaltu w mieszaninie z wodorotlenkiem żelaza stanowi bezużyteczny odpad. Kobalt, jak wiadomo, jest surowcem importowanym a jego związki są poszukiwane jako półprodukty między innymi do produkcji barwników i farb ceramicznych.

Jednym z wymagań stawianych współczesnym technologiom jest odzysk surowców wtórnych. Przedstawione poniżej badania pozwoliły na zaproponowanie technologii neutralizacji ścieków kobaltowych umożliwiającej odzysk ziarna diamentowego oraz kobaltu i żelaza w postaci wodorotlenków.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach wyodrębniono następujące zagadnienia:

- odzysk ziarna diamentowego,
- ustalenie warunków selektywnego wytrącania wodorotlenków kobaltu i żelaza,
- zagęszczenie i odmywanie wytrąconych wodorotlenków,
- próby wykorzystania odzyskanych surowców wtórnych.

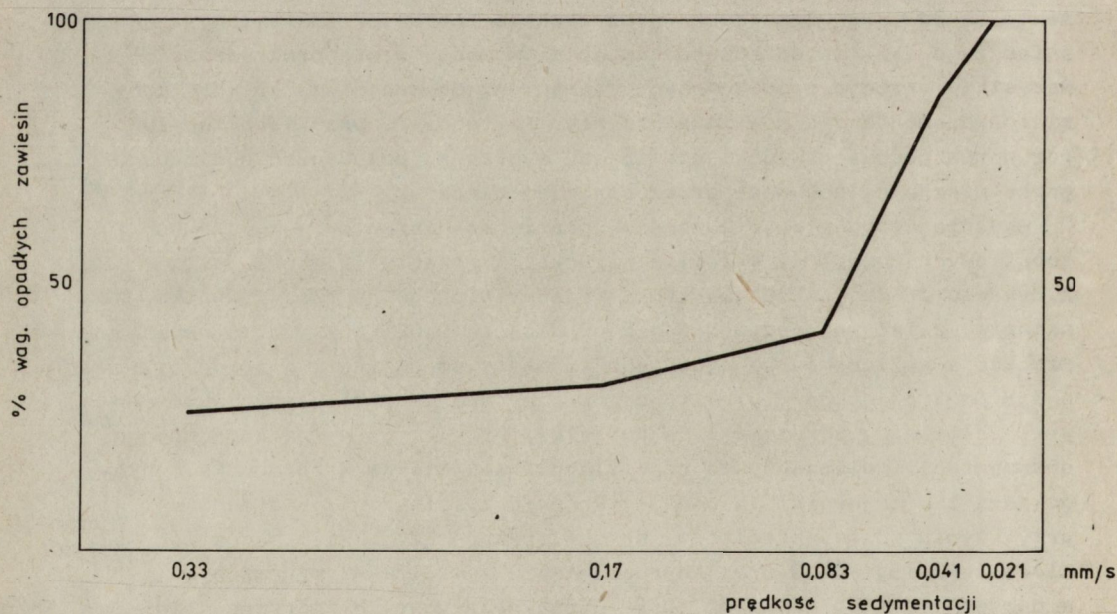
Odzysk ziarna diamentowego

Teoretycznie w ściekach powinno znajdować się tzw. mikroziarno czyli frakcja poniżej $45 \mu\text{m}$. W 1984 roku oczyszczono zbiorniki ścieków zarówno kobaltowych jak i kwaśnych i odzyskano zgromadzone w nich diamenty. Skład granulometryczny odzyskanego ziarna przedstawiony w tab. 1 świadczy o tym, że do zbiorników ścieków dostają się praktycznie wszystkie frakcje produkowanych diamentów. Obecność nie tylko mikroziarna diamentowego w ściekach wynika z tego, że przy lewarowaniu roztworów podczas obróbki chemicznej wyprasek, pojedyncze nawet bardzo grube ziarna są porywane przez strumień cieczy.

Badania sedymentacji zawiesiny grafitowo-diaamentowej w ściekach kobaltowych pozwoliły określić warunki klarowania ścieków. Z wykresu prędkości sedymentacji przedstawionego na rys. 1 wynika, że najmniejsze ziarna sedymentują z prędkością $0,021 \text{ mm/s}$. Z równania Stockes'a wyliczono, że odpowiada to cząstkom diamentu o średnicy $d=3,5 \mu\text{m}$ i cząstkom grafitu o średnicy $d=8 \mu\text{m}$ /obliczenia wykonano przy założeniu, że cząstki są kuliste/. Przyjmując wyznaczoną prędkość sedymentacji wyliczono, że czas klarowania ścieków w zbiorniku o głębokości 120 cm wynosi 16 godzin . Próby przyspieszenia sedymentacji przy użyciu polielektrolitów: Hercafloc-812, 827, 831, Magnafloc 352, Flocbel FC-15, FC-10 oraz Rokrysol WF-1, WF-2 i WF-3 stosowanych w dawkach od 1 do 10 mg/dm^3 dały wynik negatywny. Stwierdzono minimalny wpływ przebadanych polielektrolitów na przebieg sedymentacji co wiąże się z małym stężeniem zawiesiny i silnie kwaśnym środowiskiem.

Tabela 1. Skład ziarnowy diamentów odzyskanych ze ścieków

Frakcja μm	Partia I	Partia II
fr < 45	2,0	10,4
53/45	3,7	13,5
63/53	1,1	4,2
75/63	1,8	4,3
90/75	3,6	6,6
106/90	4,2	5,7
125/106	5,4	6,2
150/125	8,0	6,8
180/150	8,6	7,9
212/180	11,7	9,3
250/212	8,8	7,7
300/250	8,9	4,0
425/300	24,5	4,5
500/425	2,7	0,6
600/500	0,7	0,17
fr > 600	0,14	0,12
ziarno magnetyczne	4,35	7,5



Rys. 1. Wykres prędkości opadania zawiesiny grafitowo-diaamentowej
Początkowa zawartość zawiesin 131 mg/dm³

<http://rcin.org.pl>

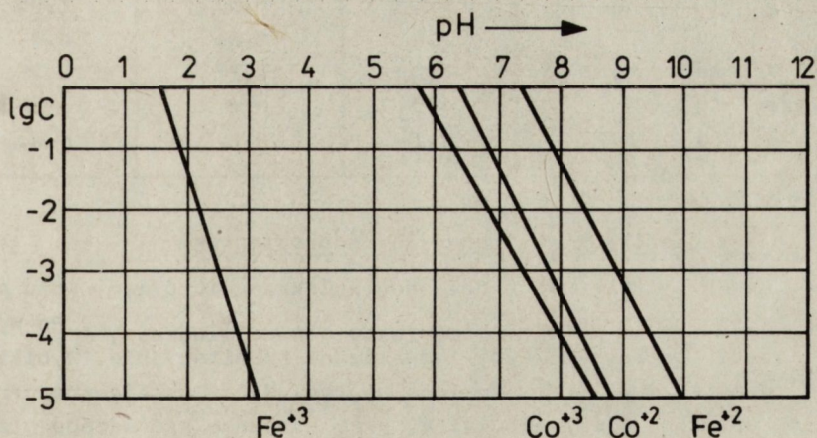
Dobór warunków selektywnego wytrącania wodorotlenków kobaltu i żelaza

Ścieki kobaltowe zawierają jony Fe^{+2} i Co^{+2} , które podczas napowietrzania utleniają się stopniowo do jonów Fe^{+3} i Co^{+3} . Dodawanie NaOH do roztworu zawierającego wymienione jony powoduje wytrącanie się trudno rozpuszczalnych wodorotlenków. Każdy z tych wodorotlenków wytrąca się przy określonym pH roztworu [2]. W tab. 2 i na rys. 2 podano iloczyn rozpuszczalności i zakresy pH wytrącania wodorotlenków żelaza i kobaltu [2, 3]. Wynika z tego, że zarówno żelazo jak i kobalt można ilościowo wytrącić w postaci wodorotlenków. Ponieważ zakres strącania $\text{Fe}/\text{OH}/_2$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ pokrywa się, rozdzielenie tych wodorotlenków jest niemożliwe. Istnieje jednak możliwość oddzielenia żelaza od kobaltu jeśli Fe^{+2} zostanie całkowicie utlenione do Fe^{+3} . Wówczas można przeprowadzić selektywne wytrącanie $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ przez podwyższenie pH do wartości około 4, odsączenie wytrąconego osadu i podwyższenie pH filtru do wartości powyżej 9. W tych warunkach nastąpi ilościowe wytrącenie wodorotlenku kobaltu.

Tabela 2. Iloczyn rozpuszczalności i zakres pH wytrącania wodorotlenków żelaza i kobaltu [2,3]

Związek	Ir	Zakres pH wytrącania
$\text{Fe}/\text{OH}/_2$	$4,8 \cdot 10^{-16}$	7,5 - 10
$\text{Fe}/\text{OH}/_3$	$3,8 \cdot 10^{-38}$	1,6 - 3,1
$\text{Co}/\text{OH}/_2$	$1,6 \cdot 10^{-18}$	6,4 - 8,9
$\text{Co}/\text{OH}/_3$	$2,5 \cdot 10^{-43}$	5,8 - 8,6 ^{x/}

^{x/} z braku danych literaturowych zakres pH wyznaczono eksperymentalnie.



Rys. 2. Krzywe wytrącania wodorotlenków kobaltu i żelaza

Utlenianie żelaza można przeprowadzić metodą napowietrzania lub przy użyciu odczynników chemicznych [4, 5]. Proces napowietrzania jest mało efektywny w środowisku kwaśnym. W technologii oczyszczania ścieków [6] do utleniania powszechnie stosowany jest chlor i jego związki /np. dwutlenek chloru, podchloryny/, których zasadniczą wadą jest działanie toksyczne. Ponadto z tymi odczynnikami wprowadza się do roztworu jony chlorkowe, których stężenie w omawianych ściekach jest już bardzo wysokie. Oprócz wymienionych odczynników jako środki utleniające stosuje się nadmanganian potasu, ozon i nadtlenek wodoru. Użycie $KMnO_4$ jest niemożliwe gdyż w wyniku jego redukcji powstaje jon Mn^{+2} , który pod wpływem zasad wytrąca się w postaci $Mn(OH)_2$ / $Ir=4 \cdot 10^{-14}$ / w zakresie pH 6,9 - 9,5 pokrywającym się z wytrącaniem $Co(OH)_2$. Użycie tego odczynnika spowodowałoby więc zanieczyszczenie wodorotlenku kobaltu. Najkorzystniejsze wydaje się zastosowanie nadtlenu wodoru, który szybko i skutecznie utlenia Fe^{+2} do Fe^{+3} i nie powoduje dodatkowego zanieczyszczenia ścieków.

Próby neutralizacji wykonano na dwóch partiach ścieków w następujący sposób: ścieki surowe utleniono nadtlenkiem wodoru i neutralizowano roztworem NaOH do pH w granicach 3,5 - 5,0. Wytrącony osad $Fe(OH)_3$ odsączono a filtrat neutralizowano dalszym dodatkiem NaOH do pH >9. Wytrącony osad $Co(OH)_2$ odsączono. W ściekach surowych i w filtratach po poszczególnych etapach neutralizacji oznaczano stężenie żelaza i kobaltu. Wyniki przedstawione w tabeli 3 świadczą o selektywnym i całkowitym wytrąceniu obu wodorotlenków.

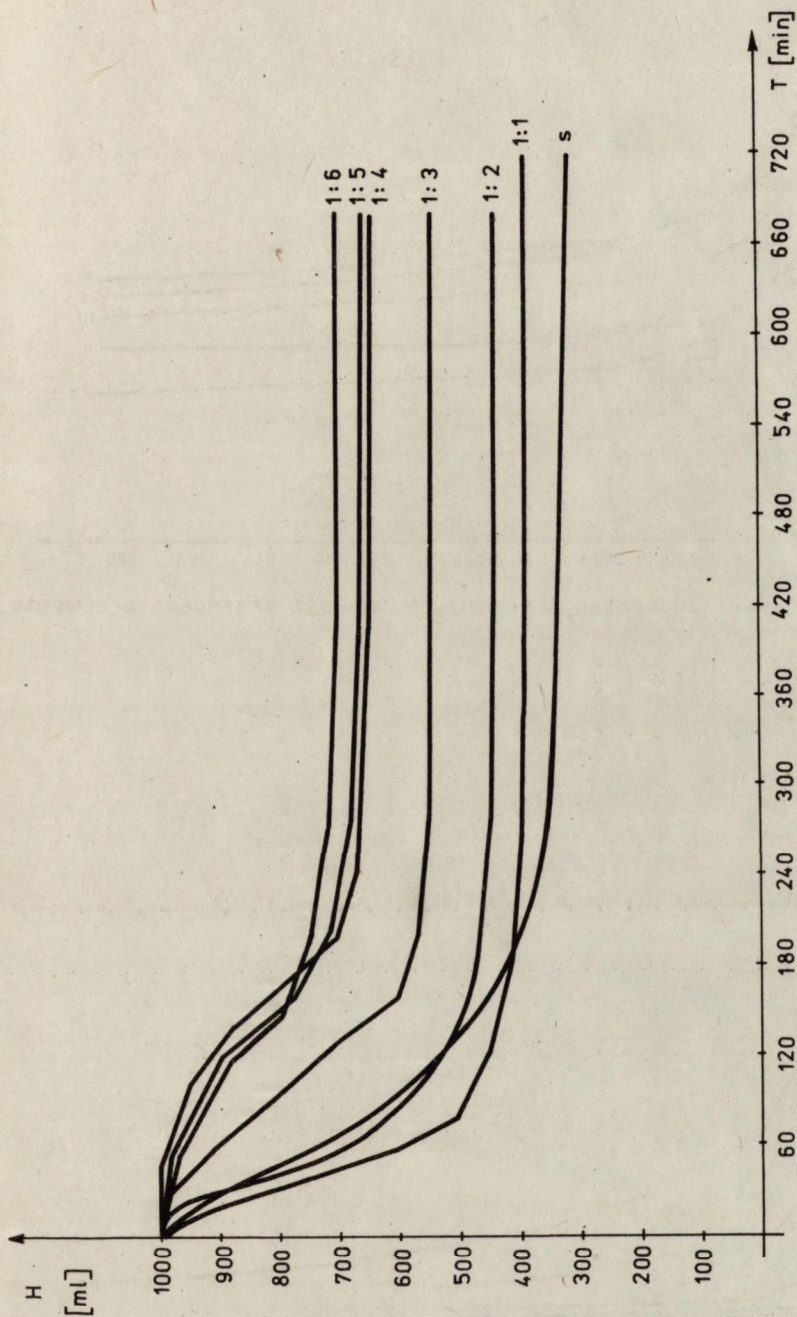
Tabela 3. Zmiany stężeń żelaza i kobaltu w procesie neutralizacji ścieków

Oznaczenie Ścieki	pH	c_{Fe} g/dm ³	c_{Co} g/dm ³
Ścieki surowe próba 1	0,4	5,10	10,46
Po wytrąceniu $Fe(OH)_3$	5,1	n.w.	7,05
Po wytrąceniu $Co(OH)_2$	10,0	n.w.	n.w.
Ścieki surowe próba 2	0,7	10,17	17,93
Po wytrąceniu $Fe(OH)_3$	4,5	n.w.	13,22
Po wytrąceniu $Co(OH)_2$	9,1	n.w.	n.w.

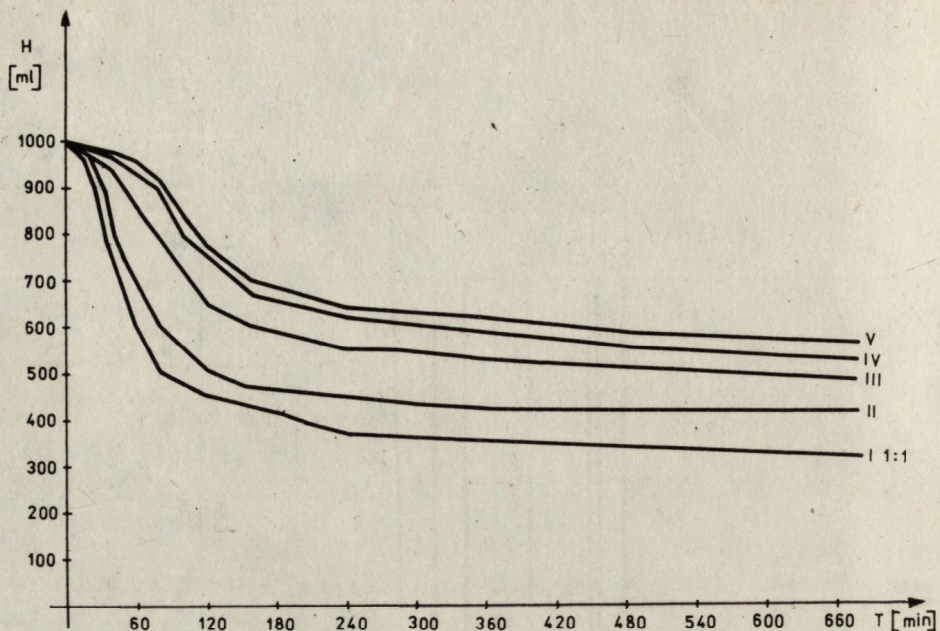
n.w. - nie wykryto

Odmywanie i zagęszczanie wytrąconych wodorotlenków

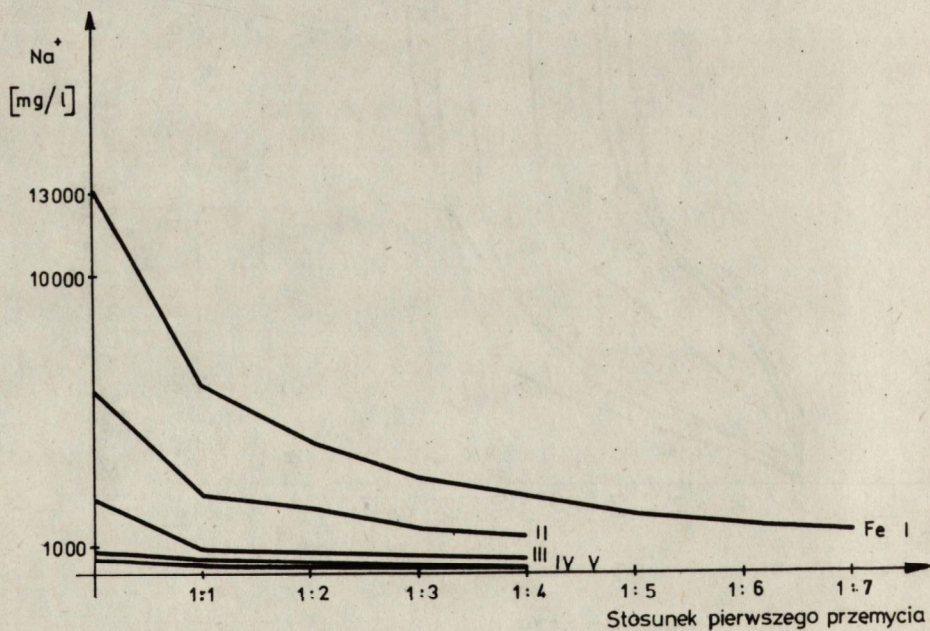
Osady $Co(OH)_2$ i $Fe(OH)_3$ poddawano wielokrotnemu przemywaniu przy różnych stosunkach przemycia / V zawisiny : V wody płuczacej/. Po wytrąceniu i każdym przemyciu osady zagęszczano grawitacyjnie. Wyniki badań dla osadu $Fe(OH)_3$ przedstawiono na rys. 3-6. Dostateczne przemycie osadu uzyskano dla krotności V , przy stosunku pierwszego przemycia 1:3 a następnych 1:1. Wówczas objętość wody płuczacej równa jest 3,5 - 4 objętości ścieku. Im wyższa krotność i stosunek pierwszego przemycia, tym gorzej przebiega zagęszczanie osadu.



Rys. 3. Krzywe sedimentacji Fe/OH/3 w funkcji stosunku przemycia dla przemycia jednokrotnego

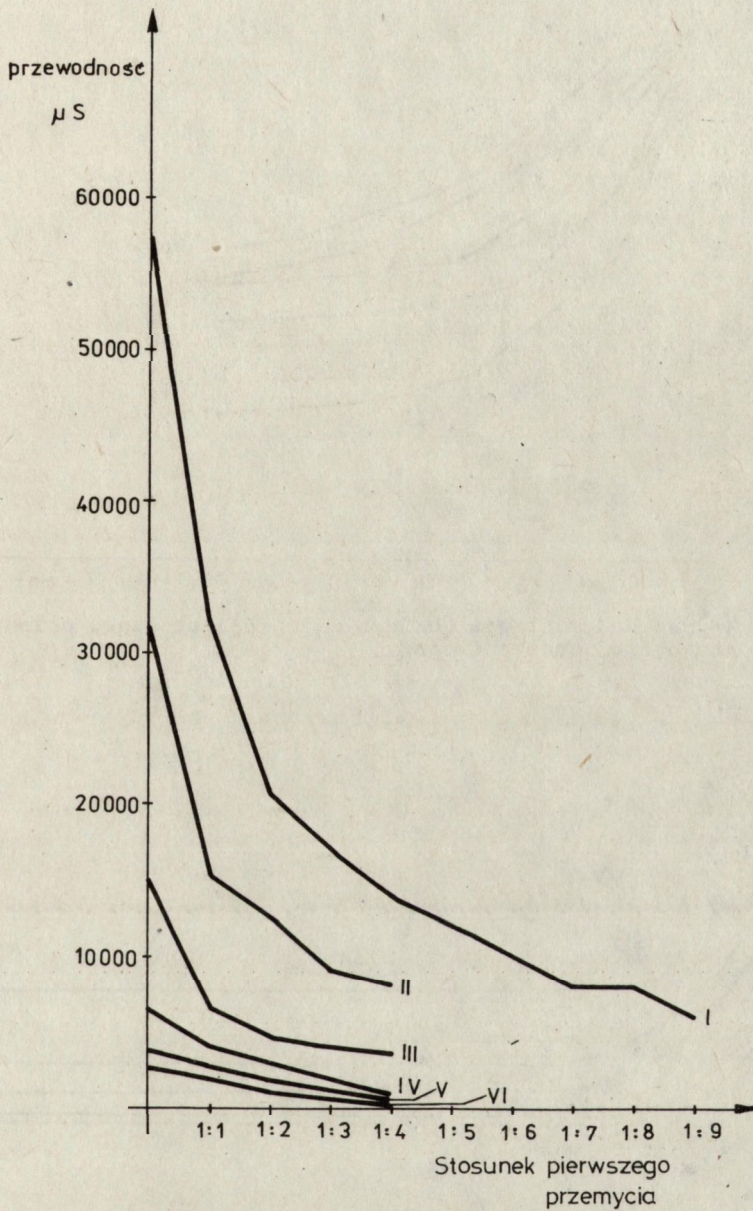


Rys. 4. Krzywe sedymentacji $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ w funkcji krotności przemycia

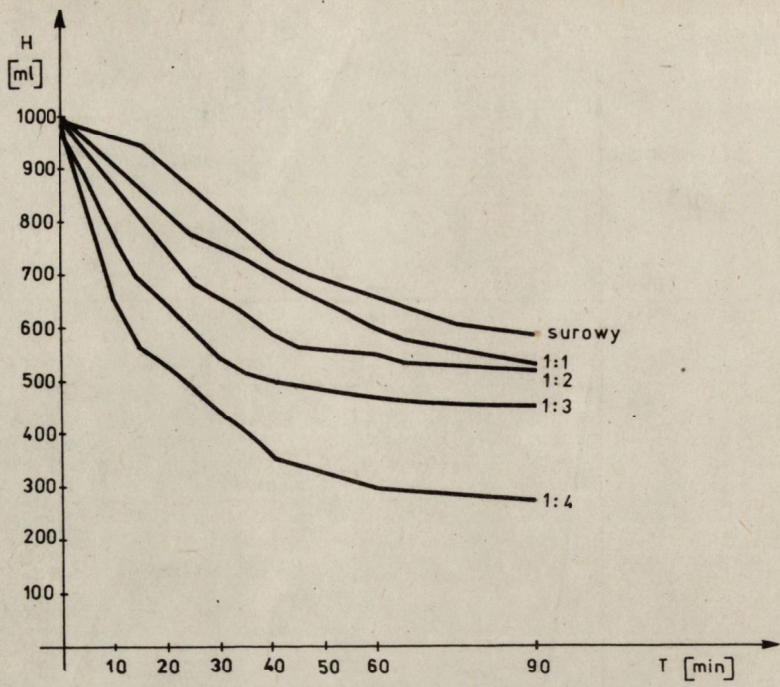


Rys. 5. Wykres zmian stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej strąconego $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ w funkcji stosunku i krotności przemycia

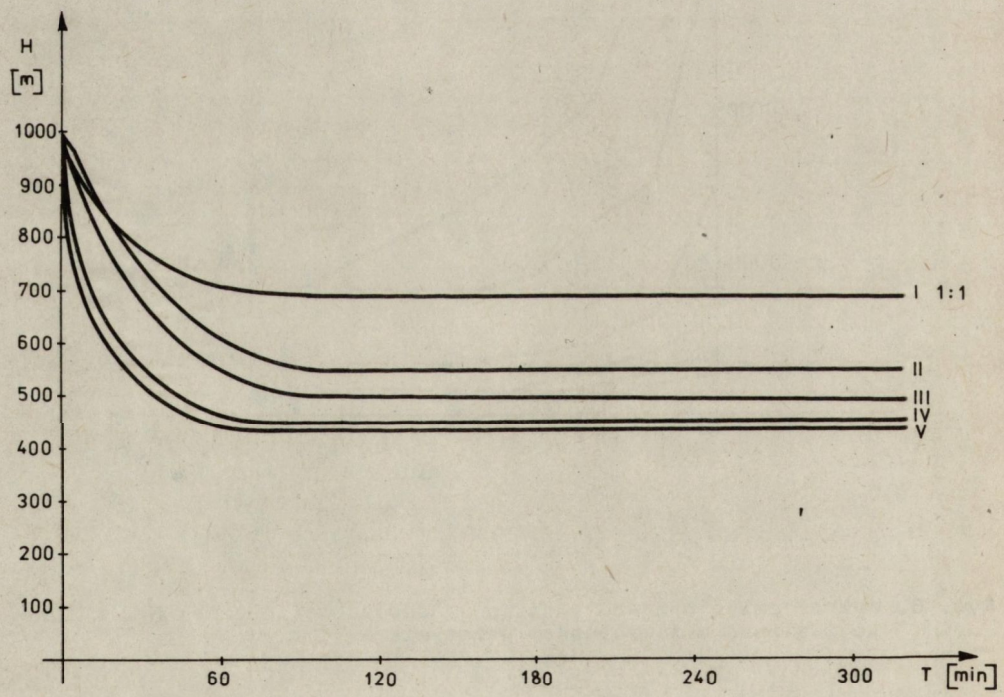
<http://rcin.org.pl>



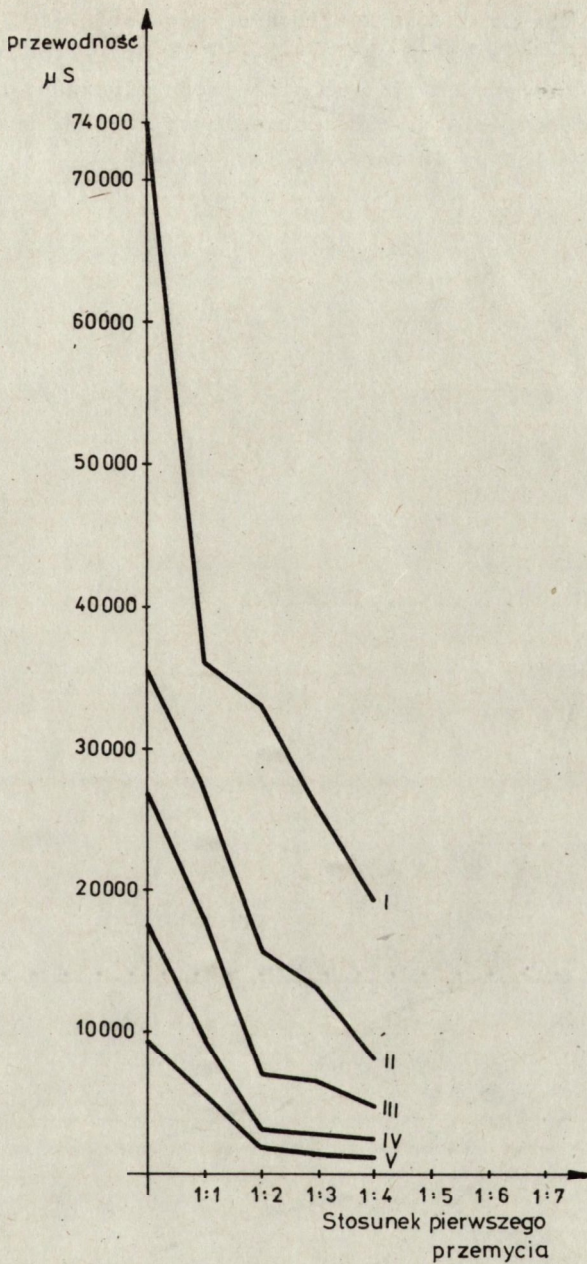
Rys. 6. Wykres zmian przewodności wody nadosadowej nad $Fe(OH)_3$ w funkcji stosunku 1 krotności przemycia



Rys. 7. Krzywe sedymentacji Co/OH_2 w funkcji stosunku przemycia dla przemycia jednokrotnego



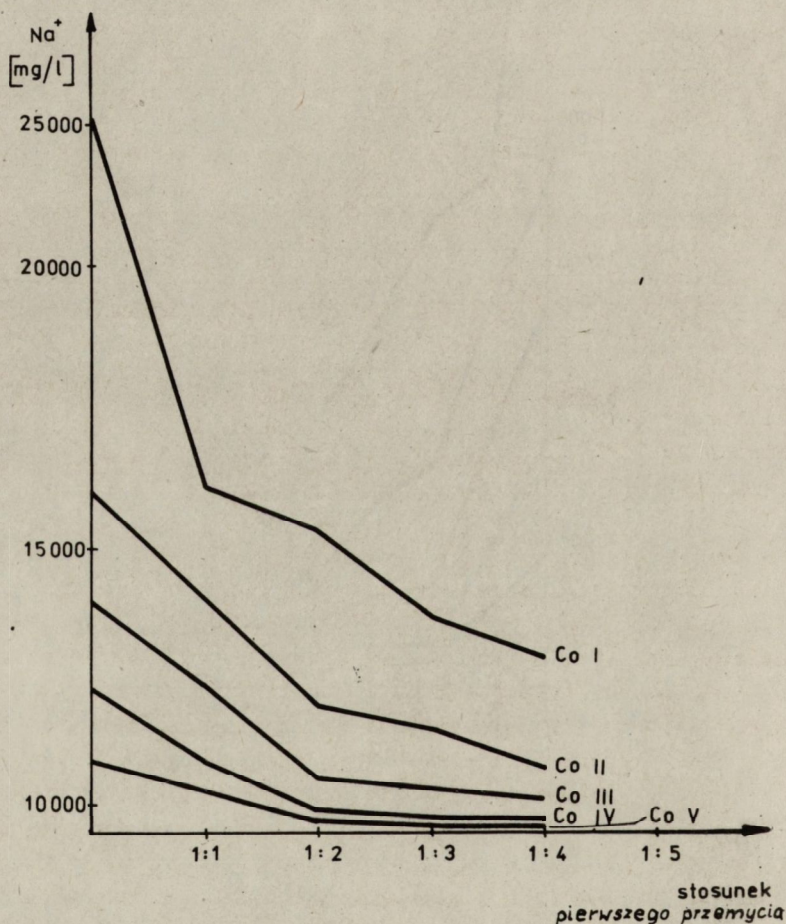
Rys. 8. Krzywe sedymentacji Co/OH_2 w funkcji krotności przemycia dla stosunku przemycia I 1:1



Rys. 9. Wykres zmian przewodności wody nadosadowej nad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ w funkcji stosunku i krotności przemycia

<http://rcin.org.pl>

Wyniki badań dla $\text{Co}/\text{OH}/_2$ zilustrowano rysunkami 7-10. Zadawalające przemycie uzyskano dla krotności przemycia IV przy stosunku pierwszego przemycia 1:3 a następnym 1:1. Objętość wody płuczącej równa się około trzem objętościom ścieku. W odróżnieniu od $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ osad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ zagęszcza się tym lepiej im bardziej jest odmyty.



Rys. 10. Wykres zmian stężenia jonów Na^+ w wodzie nadosadowej nad $\text{Co}/\text{OH}/_2$ w funkcji stosunku i krotności przemycia

<http://rcin.org.pl>

Próby zastosowania wodorotlenków żelaza i kobaltu

W tab. 4. przedstawiono zawartość żelaza i kobaltu w odzyskanych ze ścieków wodorotlenkach. W Instytucie Szkła i Ceramiki wykonano wstępne próby zastosowania wodorotlenków do syntezy barwników ceramicznych. Pozytywne wyniki uzyskano przy zastosowaniu $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ do syntezy barwnika czarnego B-810 oraz przy zastosowaniu $\text{Co}/\text{OH}/_2$ do barwników czarnego B-808 i niebieskiego B-205.

Tabela 4. Skład otrzymanych wodorotlenków

Próbka	Fe %	Co %
$\text{Fe}/\text{OH}/_3$	50,08	2,68
$\text{Co}/\text{OH}/_2$	0,027	58,26

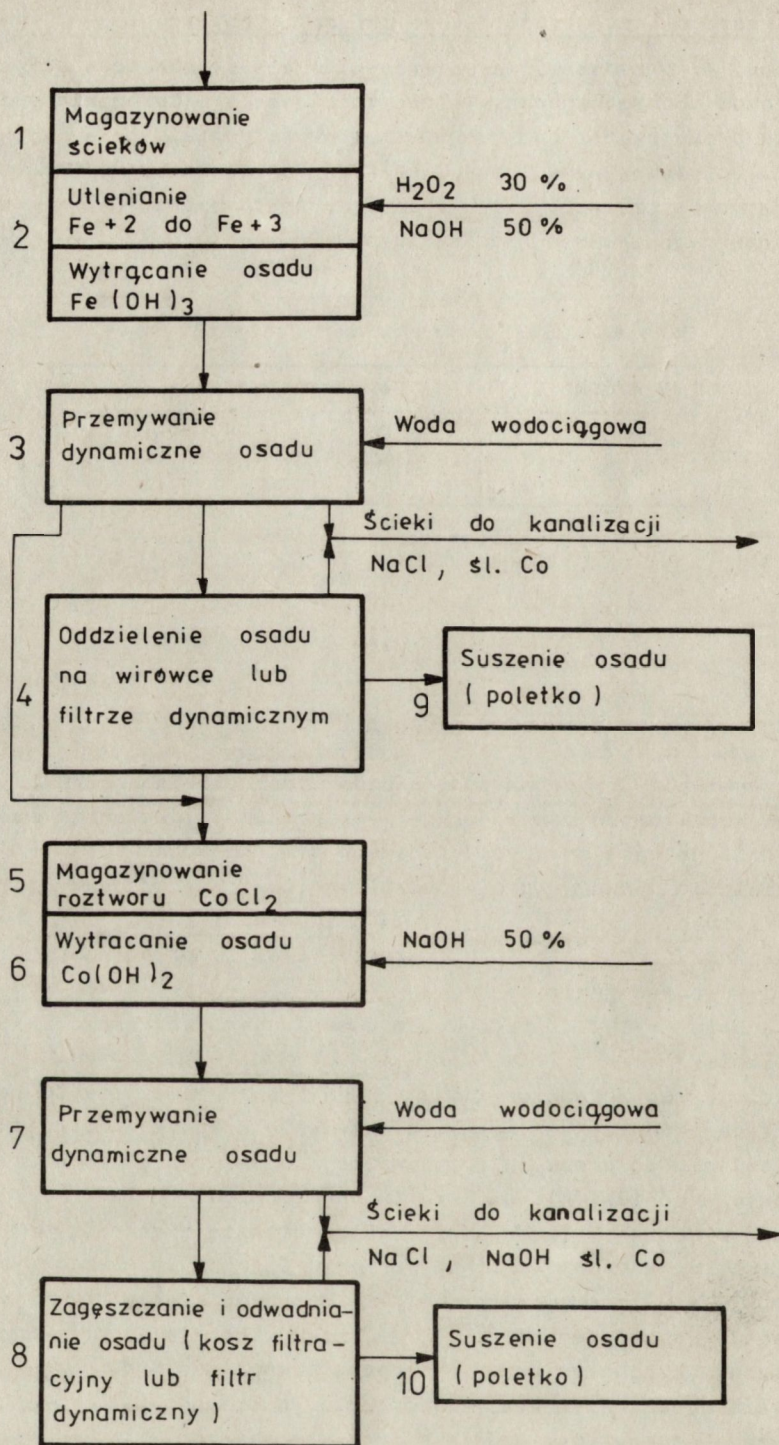
Wyniki przeliczone na próbki suche.

PROPONOWANY UKŁAD TECHNOLOGICZNY

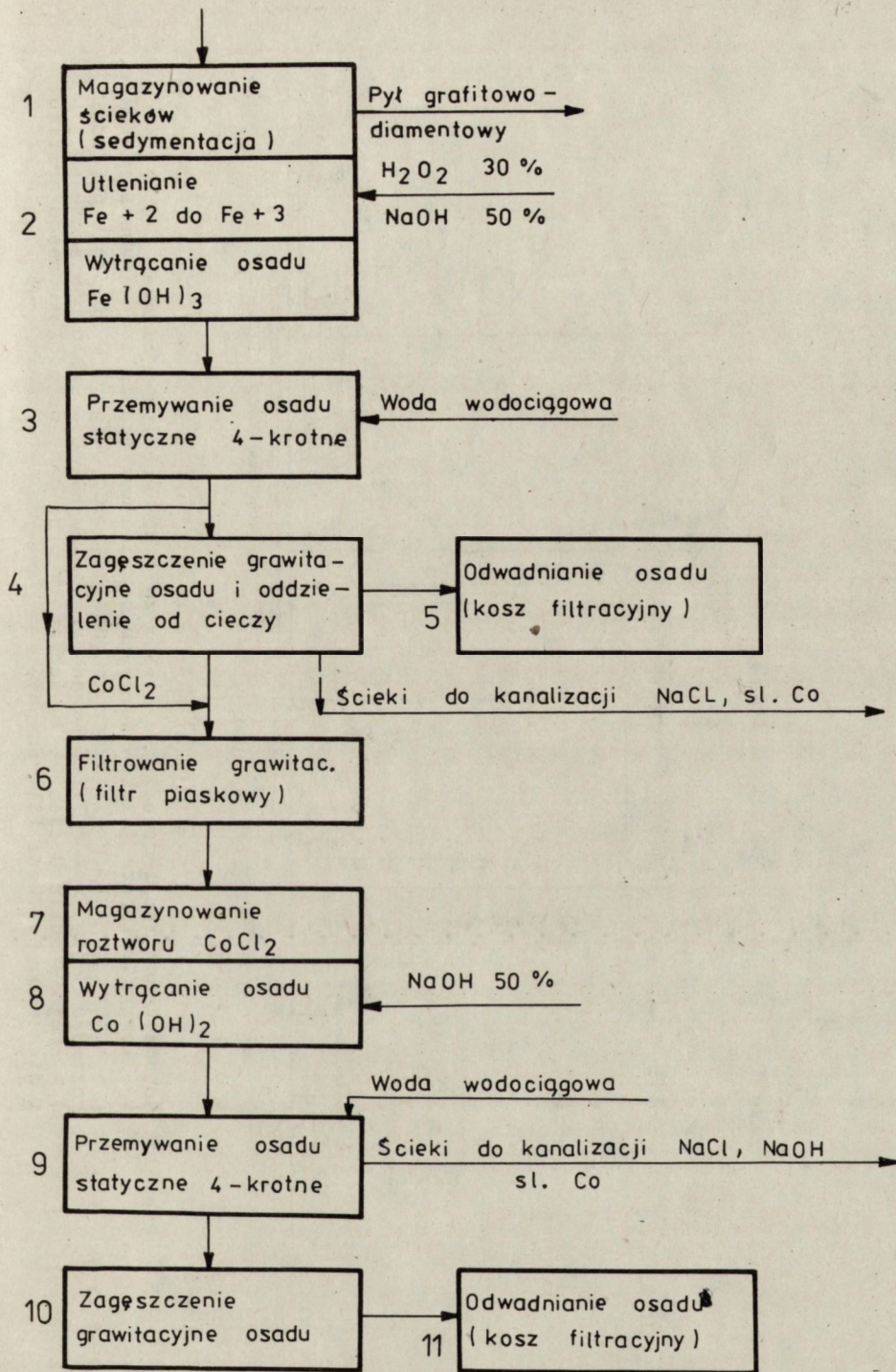
Jak wynika z przeprowadzonych badań technologia neutralizacji ścieków kobaltowych powstających przy produkcji diamentów opierać się będzie na następujących procesach podstawowych:

- oddzielanie zawiesiny grafitowo-diaamentowej /metoda sedymentacji lub filtracji/,
- utlenianie Fe^{+2} do Fe^{+3} , wytrącanie $\text{Fe}/\text{OH}/_3$, przemywanie, zagęszczanie i odwadnianie osadu,
- wytrącanie $\text{Co}/\text{OH}/_2$, przemywanie osadu i jego zagęszczanie oraz odwadnianie.

Istnieją dwa zasadnicze układy technologiczne możliwe do realizacji w praktyce produkcyjnej: układ o działaniu ciągłym, przynajmniej w odniesieniu do procesów przemywania osadów oraz układ o działaniu okresowym w odniesieniu do wszystkich procesów. Podstawowe warianty technologiczne przedstawiają schematy na rys. 11 i 12. W technologii wg wariantu I /rys. 11/ przemywanie osadów $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ i $\text{Co}/\text{OH}/_2$ odbywać się będzie w sposób ciągły /przemywanie dynamiczne/. Proces ten może być realizowany bądź w komorze z osadem zawieszonym z ciągłym przeciwnieprądowym przepływem wody myjącej, bądź w filtrze dynamicznym wraz z jednoczesnym odwadnianiem osadu. Proces ten wymaga jednak sprawdzenia w skali technicznej. Odwadnianie osadów może być także realizowane w sposób ciągły w małej wirówce sedymentacyjnej.

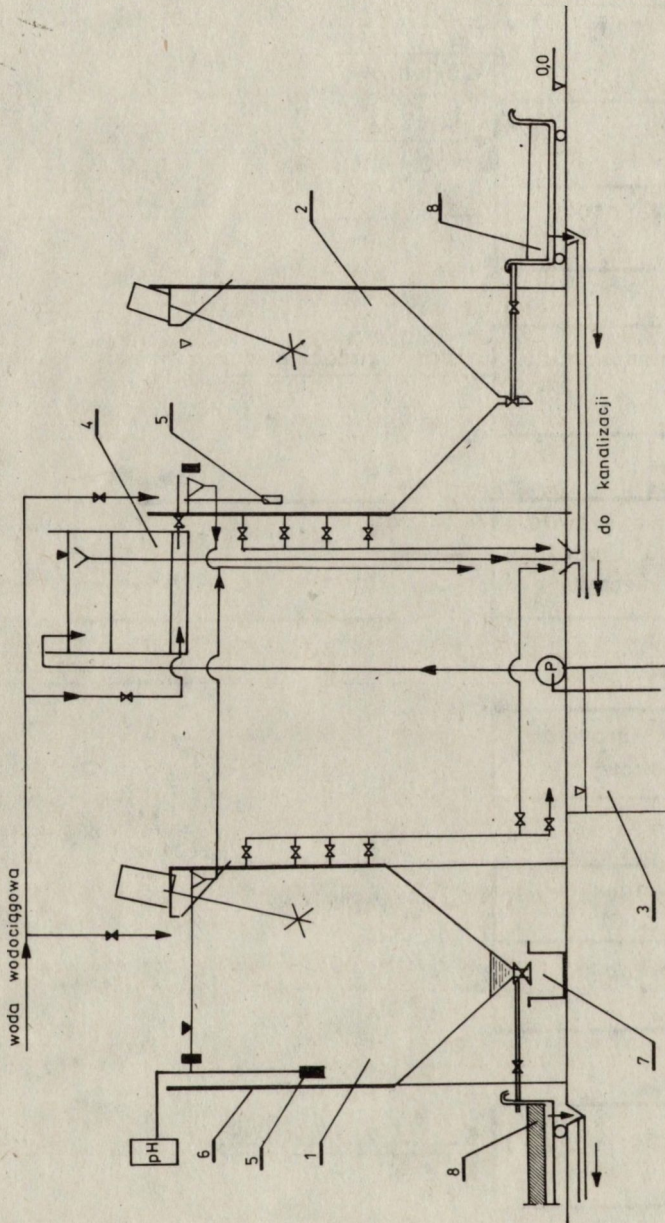


Rys. 11. Technologia odzysku osadów Fe i Co ze ścieków - wariant I



Rys. 12. Technologia odzysku osadów Fe i Co ze ścieków - wariant II

<http://rcin.org.pl>



Rys. 13. Schemat instalacji do odzysku osadów związków kobaltu i żelaza

- 1 - komora zbiorcza ścieków surowych oraz do wytrącania i przemycania $Fe/OH/3$,
- 2 - komora do wytrącania i przemycania osadu $Co/OH/2$, 3 - zbiornik pośredni roztworu $CoCl_2$, 4 - filtr piaskowy grawitacyjny, 5 - układ pomiarowy pH,
- 6 - czujnik poziomu cieczy, 7 - zbiornik przelotowy do odbioru osadu grafitu i diamentu, 8 - kosz filtracyjny.

W wariancie II /rys. 12./ wszystkie procesy obróbki osadów będą realizowane w układzie statycznym, w sposób okresowy. Upraszcza to w sposób zasadniczy konstrukcję urządzeń, jednakże przedłuża czas neutralizacji w stosunku do wariantu I. Uproszczony schemat układu urządzeń II wariantu technologicznego przedstawiono na rys. 13.

PODSUMOWANIE

Przy ustalaniu wielkości i harmonogramu pracy urządzeń należy wziąć pod uwagę względy ekonomiczne.

Najdłuższymi operacjami w proponowanej technologii są: sedymentacja zawiesiny grafitowo-diaamentowej i grawitacyjne zagęszczanie wytrąconych osadów podczas przemywania. Czas sedymentacji zawiesiny grafitowo-diaamentowej można by skrócić o połowę zakładając, że odzyskuje się ziarna większe od 5 μm , a mniejsze są tracone. Takie założenie można przyjąć tym bardziej, że frakcja ta nie jest dotychczas zagospodarowana.

Wartościowym produktem odzyskiwanym ze ścieków jest $\text{Co}/\text{OH}/_2$. Wodorotlenek żelaza jest produktem ubocznym i tanim /0,25 zł/kg/, który jednak musi być wydzielony, aby można było otrzymać $\text{Co}/\text{OH}/_2$. Dlatego też odmywanie wytrąconego $\text{Fe}/\text{OH}/_3$ należy ograniczyć do jedno- lub co najmniej dwukrotnego przemycia, którego celem jest ograniczenie strat kobaltu. $\text{Co}/\text{OH}/_2$ musi być przemywany czterokrotnie dla uzyskania dostatecznej czystości wymaganej dla surowców przeznaczonych do produkcji barwników ceramicznych.

Efekty ekonomiczne proponowanego rozwiązania są znaczne. Przy produkcji diamentów na poziomie 400 000 kr i średniej cenie ziarna diaamentowego 285 zł/kr, odzyskanie 1% ziarna przyniosłoby zysk ok. 1,2 mln zł. Zakładając, że odzyskuje się 90% kobaltu zawartego w ściekach, uzyskałoby się ok. 450 kg $\text{Co}/\text{OH}/_2$ o wartości ok. 650 000 zł. Dodatkowym efektem jest zapewnienie surowca do produkcji atrakcyjnych barwników ceramicznych.

LITERATURA

1. Majkowski S., Mróz G.: Projekt techniczny - technologiczny neutralizator ścieków z Oddziału Obróbki Materiałów Twardych w bud. nr 7. 1980
2. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia Analityczna, PWN, Warszawa 1965
3. Kalendarz Chemiczny, PWT, Warszawa 1954
4. Hartinger L.: "Draht-Welt" 53, 1967, 337
5. Hartinger L.: Taschenbuch der Abwasserbehandlung für die metallverarbeitenden Industrie, Carl Hanser Verlag, München-Wien, 1976
6. Justatowa J., Wiktorowska S.: Technologia Wody i Ścieków, PWN, Warszawa-Lódź 1980

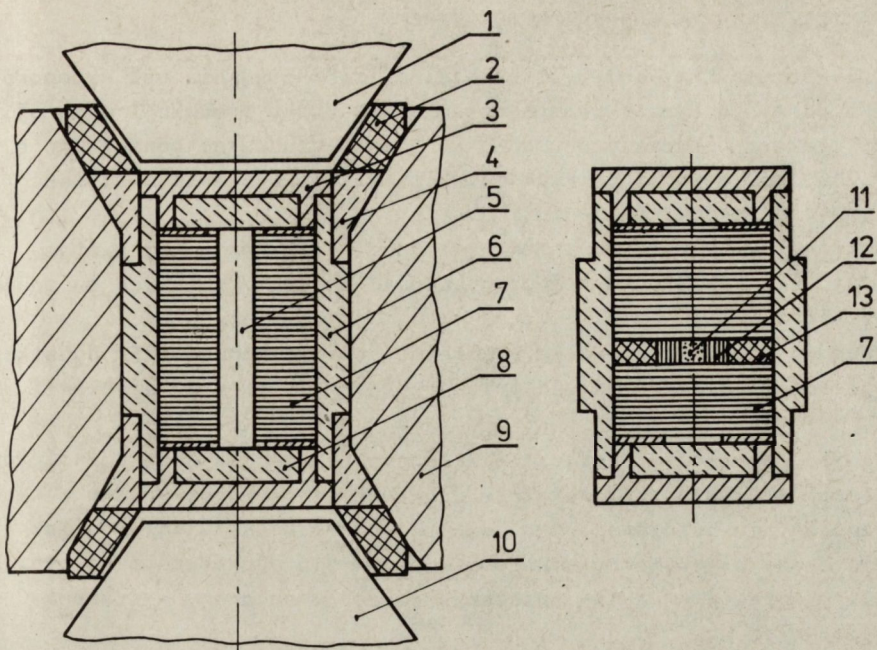
Metoda wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w obudowie z węglika wolframu

WSTĘP

Systematyczne badania procesu spiekania kompozytów jedno- i polifazowych na bazie krajowych składników /diament syntetyczny, węglik metali oraz Ni, Co i inne/ rozpoczęto w ITME w 1983 r. Poprzedziły je eksperymenty wysokociśnieniowego spiekania naturalnego ziarna diamentowego o granulacji $3/1 \mu\text{m}$ bez środka wiążącego oraz niesegregowanego diamentu syntetycznego własnej produkcji nasyconego kobałtem [1]. Obydwie próby wykonano w warunkach stabilności termodynamicznej diamentu, w prasach o kowadełkach miseczkowych konstrukcji Majewskiego i Boguszewskiego.

Obecnie wytwarzanie spieków diamentowych prowadzi się w ITME w warunkach wysokich ciśnień /ok. 60 kbar/ i temperatur /1500-1700°C/, w bardzo krótkim czasie /3-6'/, w prasach typu Quintus firmy ASEA, w komorze typu Belt [2]. Są to warunki odpowiadające etapowi intensywnego zarodkowania i rozrostu diamentu produkowanego w tych prasach z grafitu przy użyciu kobałtu jako katalizatora - rozpuszczalnika. Zmieniono znacznie geometrię wsadu do syntezy diamentu wygospodarowując miejsce na posadowienie wstępnie uformowanych kształtek lub sypkiej mieszanki wyjściowej dla spieku /rys. 1/. Szczegółowy sposób wykonania spieków dwufazowych /metal - diament/ omówił autor wcześniej [2].

Sterowanie procesem syntezy diamentu umożliwia także otrzymanie zwartych agregatów polikrystalicznych znacznych rozmiarów /3 - 6 mm/, o bardzo bogato urzeźbionej powierzchni poszczególnych osobników tworzących zrosty [3]. W jednym z eksperymentów autor otrzymał "iglastą" odmianę diamentu zbliżoną pokrojem i morfologią ścian do ziarn gatunku SDA-L firmy de Beers [3,4]. Jest on znakomitym materiałem



Rys. 1. Przekroje podłużne przez wsad do syntezy diamentu /a/ oraz spiekania ziarna w obudowie z WC.
 Objaśnienia: 1 - stempel górny, 2 - uszczelka gumowa, 3 - nakładka stalowa, 4 - pierścień pirofyllitowy, 5 - trzpień stalowy, 6 - tuleja pirofyllitowa, 7 - wkład syntezy /grafit-metal/, 8 - wkładka pirofyllitowa, 9 - matryca /forma/, 10 - stempel dolny, 11 - proszek diament-metal, 12 - tulejka z WC, 13 - pierścień grafitowy

lokowanym w narzędziu w sposób zorientowany /dłuższą osią w głąb narzędzia/, co zapobiega wyrywaniu ziarna w trakcie procesu ścierania lub cięcia.

Koncepcja spiekania diamentu w obudowie z węglika spiekanego, jako półfabrykatu do wytwarzania ciągadeł, narodziła się w dyskusji z J. Skorykowem z Fabryki Tarcz Ściernych w Grodzisku Mazowieckim, który próbował wykonać taki eksperyment spiekając w prasach miseczkowych ziarno diamentowe w otocze z sypkiego węglika kobaltu.

Trudności z wykonaniem wymaganych detali do budowy takiego sypkiego "wsadu" i spieczeniu go w posiadanych przez CENTRUM prasach do syntezy diamentu oraz ekonomiczna analiza opłacalności procesu, nasunęły autorowi pomysł wykorzystania gotowych rurek z WC, które pocięte na pierścienie grubości 3 - 5 mm, stanowiłyby obudowy dla ziarna diamentowego umieszczonego w otworze wewnętrznym pierścienia. Istniała obawa, czy obudowa ta nie ulegnie spękaniu w procesie spiekania oraz czy strefa graniczna spieku diamentowego z wnętrzem pierścienia będzie stanowić trwałe wiązanie międzystrukturalne.

CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW WYJŚCIOWYCH

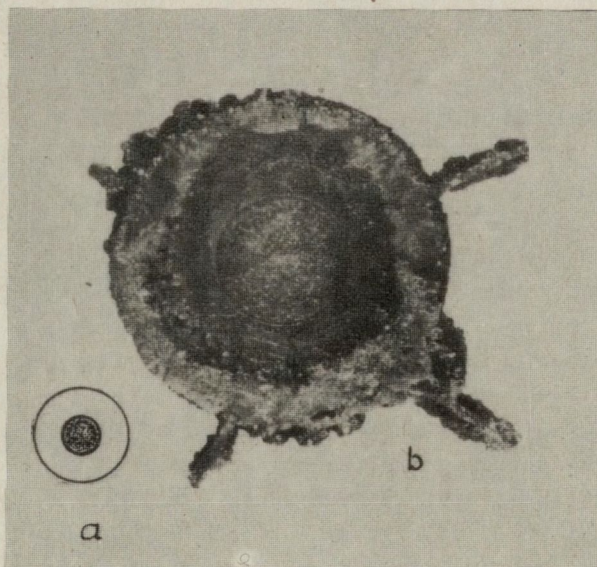
Spiek diamentowy tworzący centralną część ciągadła był skomponowany z diamentu syntetycznego gatunku PDS 60/40 produkcji własnej, który elektrochemicznie powleczono nikiem, uzyskując powierzchnie ziarn na ogół w pełni pokryte metalem. Nikiel stanowił nie więcej niż 15% wagi próbki diamentu.

Badania wykonane za pomocą Testera Kruchości Dynamicznej Ziarna Diamentowego wykazały dobrą przyczepność powłok metalowych do powierzchni syntetyku.

Obudowę spieku stanowił pierścień z WC spieczonego z 5% dodatkiem Co o średnicy zewnętrznej 12 mm, wewnętrznej 4 mm oraz wysokości około 4 mm.

Ziarno diamentowe, zmieszane z substancją zwilżającą, umieszczono w otworze pierścienia i wstępnie prasowano na zimno w prasie olejowej, w temperaturze pokojowej, przy nacisku na tłok ok. 2 kg/cm^2 . Tak przygotowaną próbkę przedstawiono w przekroju poprzecznym na rys. 2a, /biały pierścień - węgiel spiekany, obszar kropkowany - diament powleczony Ni/.

Omawiana kształtka została następnie wkomponowana w kapsułę do syntezy diamentu, w jej część centralną, obudowana grafitem oraz uzupełniona od góry i od dołu klasycznym wsadem do syntezy diamentu

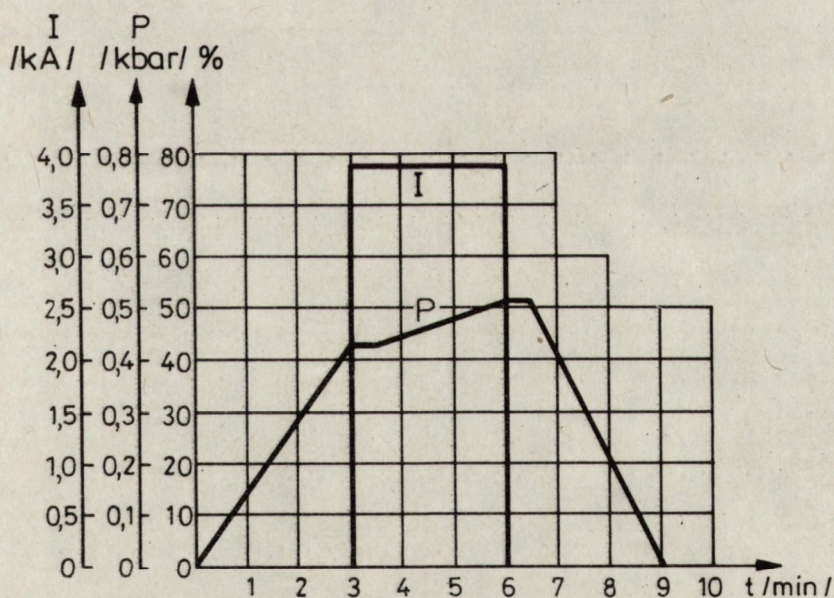


Rys. 2. Fotografie wstępnie uformowanej próbki diamentu w obudowie z węgla wolframu /a - wielkość naturalna/ oraz tej samej próbki po procesie spiekania /b - pow. ok. 4x/

/rys. 1/. Użyto krążków kobaltu z 5% dodatkiem Fe oraz grafitu odmiany K, bez otworów na bolec stalowy przechodzący przez środek wsadu do syntezy klasycznej. Pozostałe elementy składowe kapsuły pozostawiono bez zmian. Chodziło o sprawdzenie warunków fizycznych spiekania próbki poprzez ocenę mikro- i makroskopową obecności i jakości zarodków diamentu powstałego w strefie wspomnianej nadbudowy.

PRZEBIEG PROCESU SPIEKANIA

Opisany powyżej wsad do syntezy diamentu zawierający w części środkowej kształtkę materiału do spiekania umieszczono w komorze typu Belt. Zaprogramowano następujące warunki procesu: ciśnienie pod tłokiem prasy 53 kbar, natężenie prądu grzania 3900 A, czas - 6 minut. Przebieg procesu spiekania obrazuje wykres przedstawiony na rysunku 3. Był on rejestrowany w odstępach 1 minuty. Pierwszy etap prasowania /lewy, stromy odcinek łamanej p na rys. 3/ doprowadził do zagęszczenia wsadu i wytworzenia kontaktu między stemplami prasy, niezbędnym do przepływu prądu. Grzanie próbki trwało blisko 4 minuty, przy czym w najwyższej temperaturze próbka pozostawała niespełna 3 minuty /krzywa I, rys. 3/. Po wyłączeniu dopływu prądu próbka poddana została najsilniejszemu ciśnieniu



Rys. 3. Wykres zmian ciśnienia /p/ i natężenia prądu grzania /I/ w trakcie procesu spiekania. A - moment włączenia prądu grzania, B - moment jego wyłączenia

niu /53 kbar/, a następnie stygła przy jego spadku, w celu "zamrożenia" zmian zaszłych w materiale spiekany i jego otoczeniu. W wyniku tego procesu wytworzono spiek diamentowy wewnątrz pierścienia z węglika spiekane o założonym kształcie, nieco zaburzonym w wyniku przemian fazowych zachodzących w trakcie wysokotemperaturowego prasowania w spieku, a głównie w pierścieniu z WC /rys. 2b/.

BADANIA STRUKTURY SPIEKU I JEGO OBUDOWY

W wyniku wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego spiekania omawianej próbki uruchomiony został zwłaszcza kobalt zawarty w obudowie węglkowej, migrujący na zewnątrz pierścienia w postaci długich wyrostków, w przestrzeń wsadu zabudowaną grafitem /rys. 1b, 2b/. W mikroskopie skaningowym obserwuje się szczegółowiej efekt tego procesu /rys. 4,5/. Kobalt zawarty w obudowie na skutek wysokiej temperatury



Rys. 4. Zewnętrzna krawędź pierścienia z WC z widoczną /jaśniejszą/ warstwą wzbogaconą w kobalt oraz gruzłowatymi wykwitami Co. Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 100x

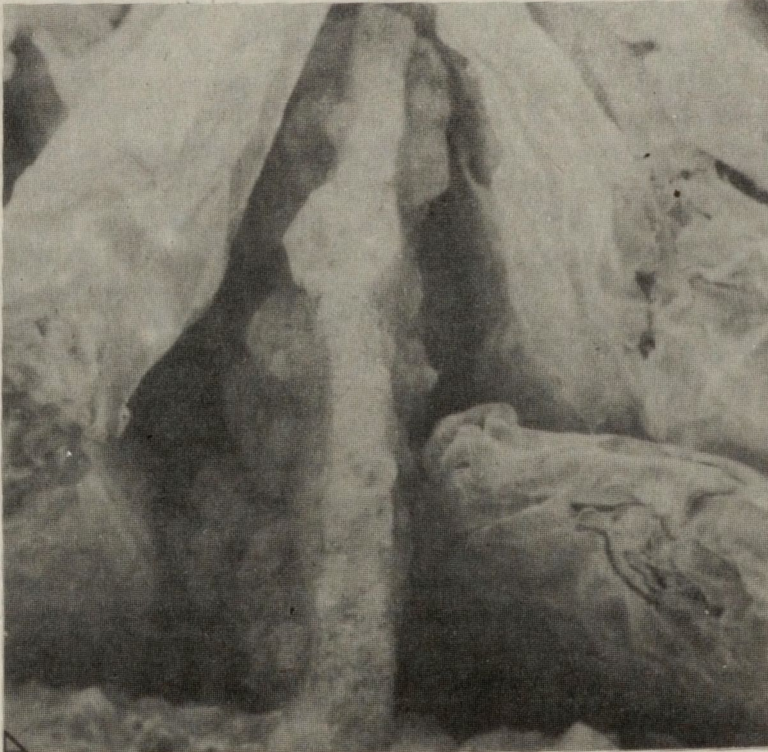
<http://rcin.org.pl>

wsadu /szacunkowo ok. 1500°C/ a zapewne także ciśnienia, zostaje rozpuszczony i migruje w kierunku zewnętrznych ścian pierścienia, w pobliżu których koncentruje się./rys. 4-7/. Nadmiar kobaltu tworzy wspomniane wypustki /rys. 2b, 4-6/ oraz wykwitły na wszystkich zewnętrznych ścianach pierścienia /rys. 2b, 4-7/. Natomiast struktura węgliką spiekane go po procesie spiekania wysokociśnieniowego różni się wyraźnie w części zubożałej w Co od warstewki wzbogaconej w ten pierwiastek większą porowatością i ziarnistością /rys. 8, 9/.

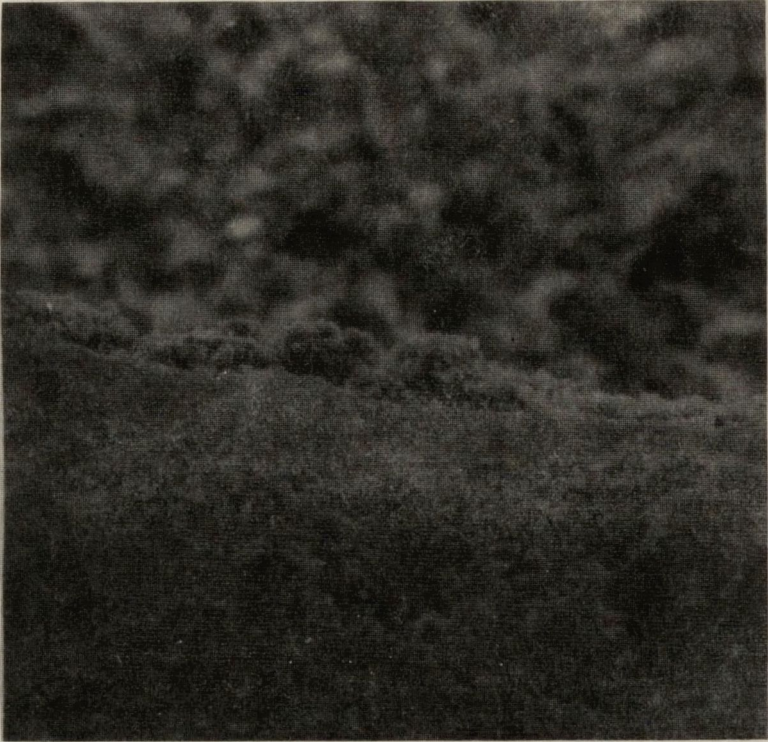
Przed procesem spiekania wysokociśnieniowego nie obserwowano żadnych przejawów zróżnicowania powierzchni pierścienia z WC ani w lupie binokularnej ani też w obrazie elektronów wtórnych /rys. 10, 11/.

Zmiany strukturalne początkowo luźno upakowanego diamentu powleczono niklem, na skutek procesu spiekania są bardzo wyraźne /rys. 12/. Jest to kompozyt różnoziarnisty, o strukturze bezkierunkowej, w którym okruchy diamentu zostały na ogół pozbawione otoczki niklowej. Nie obserwuje się tutaj obecności nadmiaru metalu. Tworzy on najczęściej wypełnienie luk międzyziarnowych zlepiających poszczególne okruchy diamentu. W spieku, w pobliżu ziarn bardziej zgrafityzowanych, można zauważyć bardzo drobne skupienia ziarn diamentu, powstałe w wyniku zarodkowania jego kryształów w obecności niklu jako katalizatora procesu syntezy. W opisanym przypadku synteza diamentu zaszła również w części górnej i dolnej wsadu /rys. 1b/, który, jak to wspomniano wcześniej, był złożony z krążków kobaltu i grafitu /rys. 1b/. Powstał w przewodzie drobny /poniżej 180 μm/ diament z przewagą ścian sześciangu - forma typowa dla etapu zarodkowania procesu syntezy - oraz mikroproszek tego syntetyku. Potwierdza to prawidłowość przebiegu spiekania zaprogramowanego na karcie urządzenia sterującego w postaci zadanych wielkości ciśnienia i natężenia prądu grzewczego.

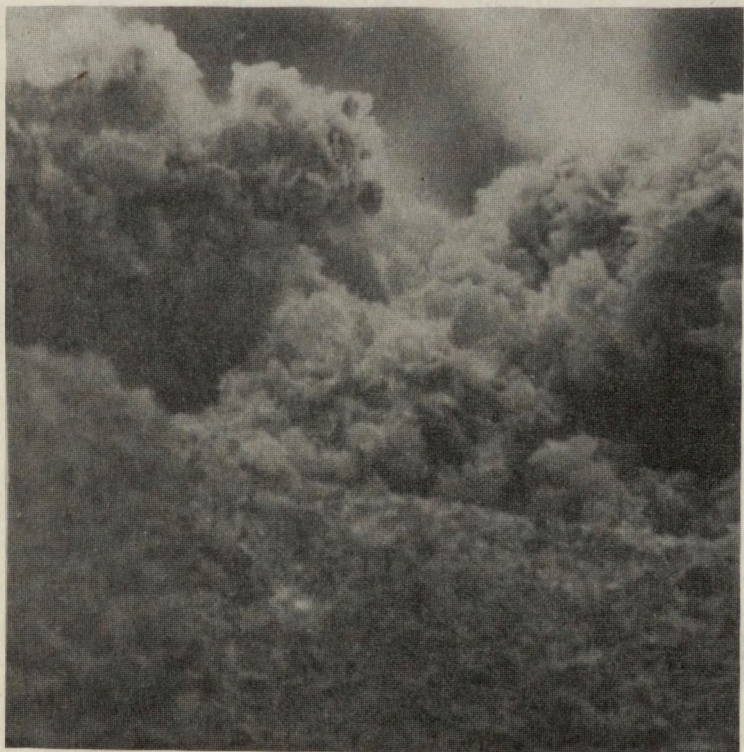
Wymogi stosowane przy wytwarzaniu narzędzi diamentowych typu ciągadeł zakładają m.in. konieczność trwałego mechanicznie umocowania spieku, w którym wykonuje się "oczko" do przeciągania drutu, z obudową odprowadzającą na zewnątrz ciepło powstałe w trakcie pracy narzędzia. Wymagania te zostały spełnione w omawianej metodzie wytwarzania półfabrykatu na ciągadła, gdyż granica spiek - obudowa jest strefą intensywnego przenikania kobaltu z węgliką w stronę spieku oraz do jego wnętrza i tworzy silne mechanicznie i odporne na działanie temperatury wiązanie diament - Ni + Co - węglik wolframu /rys. 13/. Z kolei wiązania w obrębie spieku diamentowego są też silne /metal-dia ment/, wzmocnione dodatkowo /choć nierównomiernie/ wiązaniami diament - diament w strefach, w których nastąpiła wyżej wspomniana synteza diamentu wokół ziarn z wrostkami grafitu /rys. 12/. Warto podkreślić, że powierzchnie górna i dolna spieku diamentowo - niklowego znajdują się na ogół nieco niżej od poziomu tworzonego przez



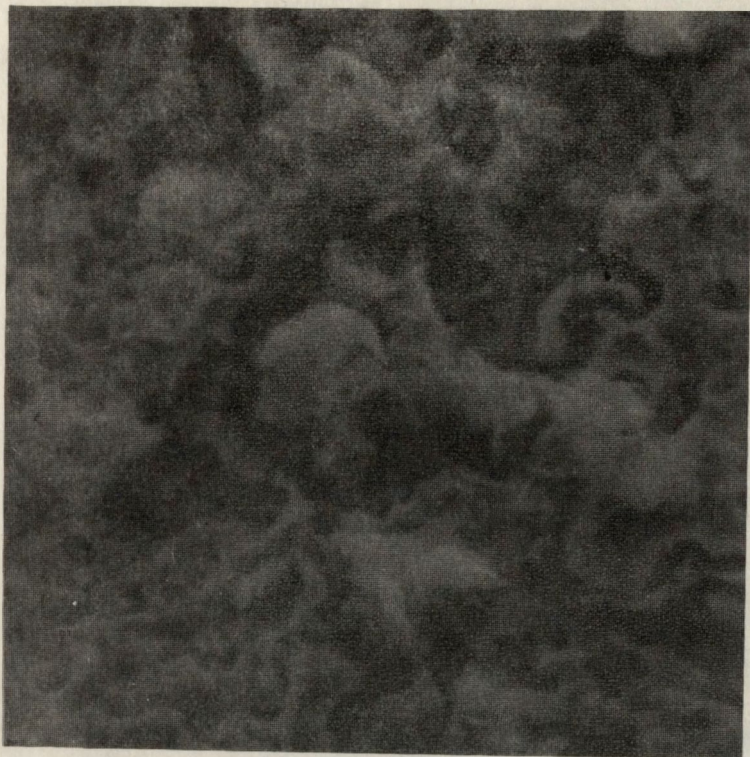
Rys. 5. Wypustki kobaltowe z zewnętrznej ściany pierścienia z WC oraz gruzłowe wykwitły Co. Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 100x



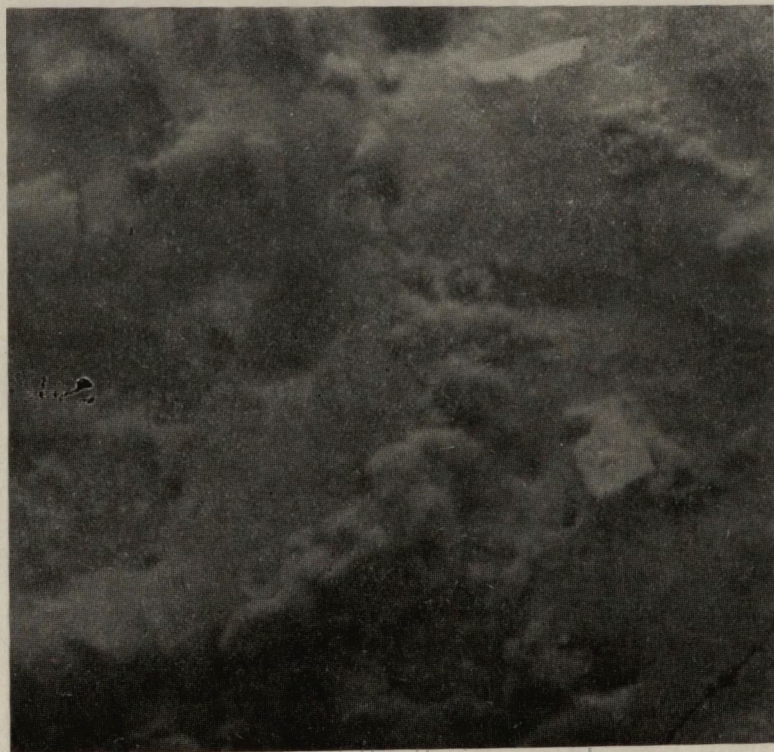
Rys. 6. Warstwka kobaltowa i wykwitły Co na wewnętrznej ścianie pierścienia z WC. Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 300x



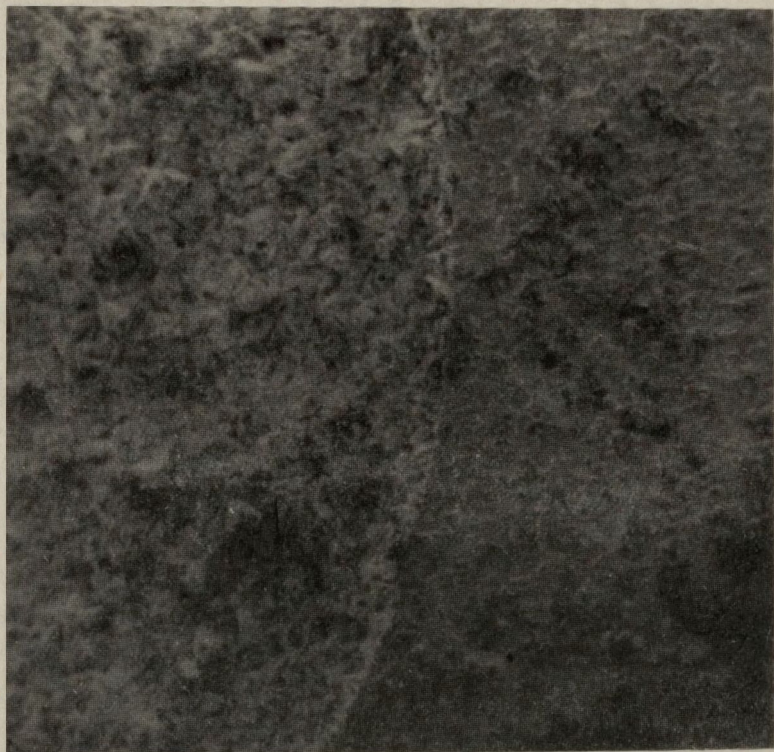
Rys. 7. Mikrostruktura warstewki kobaltowej oraz
wykwitów Co na wewnętrznej ścianie
pierścienia z WC.
Obraz elektronów wtórnych, mikroskop
skaningowy; pow. 600x



Rys. 8. Mikrostruktura powierzchni pierścienia z WC
zubożałej w kobalt.
Obraz elektronów wtórnych, mikroskop
skaningowy; pow. 5000x



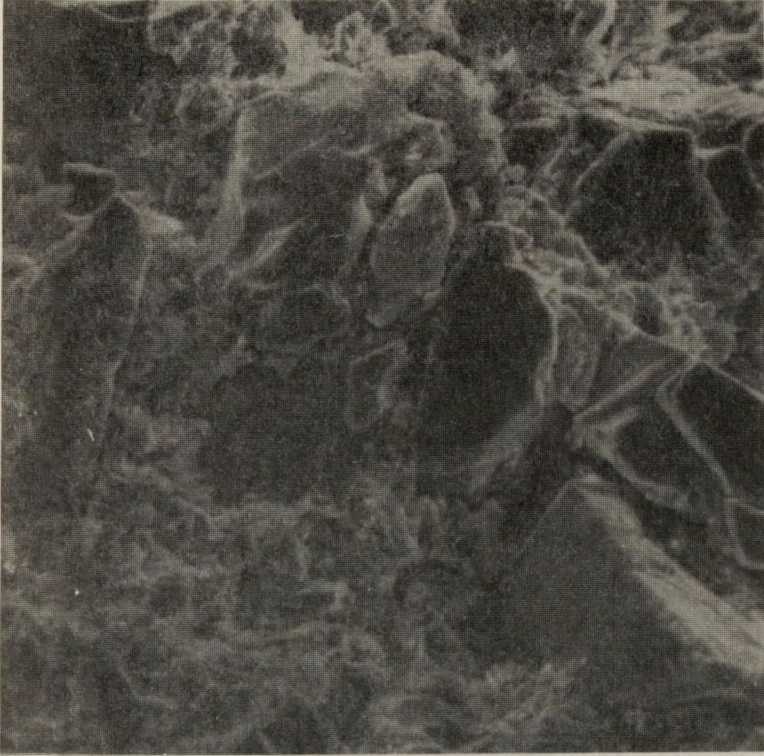
Rys. 9. Mikrostruktura powierzchni pierścieni z WC wzbogaconej w kobalt.
Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 3000x



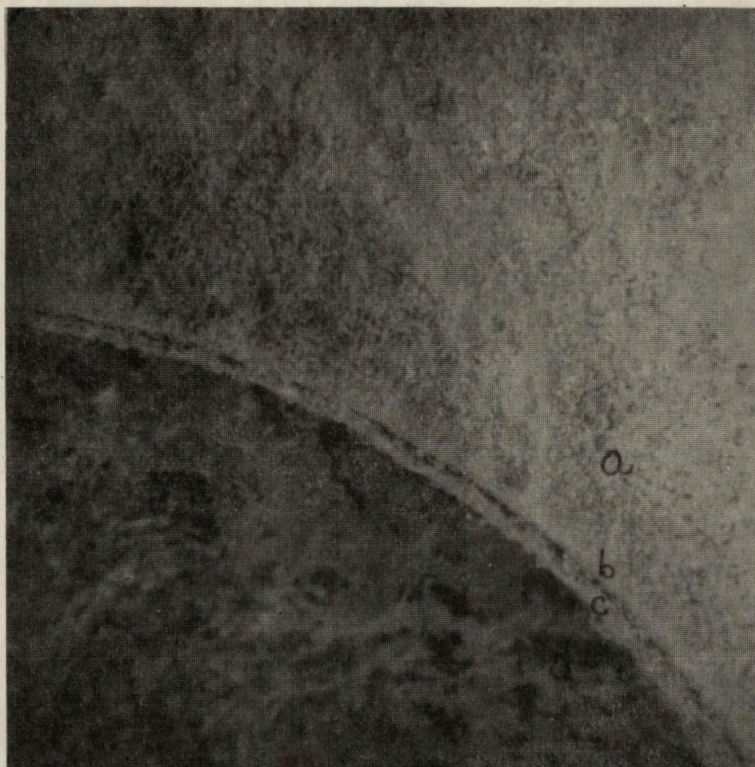
Rys. 10. Mikrostruktura węgla spiekanego oraz mieszanki diamentu powleczonego Co /górną część zdjęcia/ przed procesem spiekania.
Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 100x



Rys. 11. Mikrostruktura wewnętrznej krawędzi pierścienia z WC oraz wsadu diamentu wstępnie uformowanego przed procesem spiekania. Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 300x



Rys. 12. Mikrostruktura spieku diamentu powleczonego niklem otrzymanego w wyniku spiekania wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego. Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 200x



Rys. 13. Strefa graniczna spieku diamentowo-niklowego z pierścieniem z węgliku wolframu po procesie spiekania w warunkach syntezy diamentu.

Obraz elektronów wtórnych, mikroskop skaningowy; pow. 200x

a - obudowa z węgliku wolframu,

b - strefa przypowierzchniowa obudowy wzbogacona w kobalt,

c - wykwit kobaltowe,

d - spiek diamentowo - niklowy

górną i dolną płaszczyznę pierścienia. Ten ostatni zachował w trakcie procesu spiekania swoje kształty - jedyne deformacje, łatwe do usunięcia, pochodzą od wrostków i wykwitów kobaltowych. Nie stwierdzono obecności pęknięć i porów w węgliku po procesie spiekania, a te, które istniały w nim uprzednio, zostały zasklepione przez migrujący na zewnątrz kobalt i zachowały się w postaci resztkowej /rys. 9. 19/. Nie stanowią one istotnego osłabienia własności mechanicznych obudowy spieku.

Jakość i przydatność spieków diamentowych stosowanych w przemyśle narzędziowym jest oceniana praktycznie jedynie w próbie eksploatacji sporządzonego z nich narzędzia. Oznaczanie gęstości i mikrotwardości tych preparatów nie stanowi dobrych kryteriów ich jakości. Próba eksploatacyjna nie została jeszcze wykonana, jednak wielogodzinne

usiłowania przecięcia piłą diamentową wytworzonego spieku diamentowo - niklowego nie dały pozytywnego rezultatu. Zarysowuje on powierzchnię węgliku wolframu, nie jest kruchy, gdyż do utworzenia przełomu trzeba było użyć znacznych sił uderzeniowych. Cechy te pozwalają zakwalifikować wstępnie omawiany spiek dwufazowy jako materiał przydatny do podjęcia antyimportowej produkcji ciągadeł do drutów z metali i stopów o różnej skali twardości.

WNIOSKI

Przedstawiony sposób wytwarzania półfabrykatu na ciągadła w postaci jednoczesnego otrzymania spieku diamentowego w obudowie z WC w prasach z komorą typu Belt nie był dotąd w Polsce znany. Prosta technologia produkcji omawianego materiału, możliwość wytworzenia 2-3 sztuk półfabrykatu w jednym, zaledwie 3-6 minutowym procesie, wskazuje na nader korzystny aspekt ekonomiczny podjęcia takiej produkcji. Z poznawczego punktu widzenia nie mniej ważne są obserwacje zachowania się w procesie wysokociśnieniowego i wysokotemperaturowego spiekania pierścieni z WC stanowiących obudowę spieku diamentowo-metalowego. Chodzi o genezę przypowierzchniowej warstewki węgliku wzbogaconej w kobalt, tworzącej się także w narzędziach z WC używanych do wytwarzania ciśnienia w komorze Belt w trakcie syntezy diamentów /matryce i stemple/. Zagadnienie było przedmiotem wieloletniej dyskusji, istniały nawet propozycje wytwarzania tej warstewki w trakcie nasypu komponentów do formy matrycy przed jej spieczeniem. Z obserwacji poczynionych przez autora wynika, że strefa wzbogacona w Co przy powierzchni narzędzi zbudowanych z WC z kilkuprocentowym dodatkiem Co powstaje w wyniku grzania narzędzia ukierunkowanym przepływem prądu zmiennego, w wyniku czego uruchomione zostają kationy kobaltu które, jak wykazano w tej pracy /rys. 2b, 4-7/, migrują na zewnątrz pierścienia z węgliku wolframu, tworząc w kierunku prostopadłym do nacisku /i jednocześnie także w kierunku malenia gradientu temperatury/ wypustki i wykwyty kobaltu. Należy podkreślić, że obserwacje te dotyczą pierścieni spiekanych w ekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury, gdy temperatura, w jakiej pracuje matryca czy stemple w kamerze typu Belt chłodzonej wodą, nie osiąga nawet 100°C. Wreszcie wewnątrz kamery, po pewnym czasie, następuje na skutek mechanicznego oporu przeciw siłom rozszerzającym matrycę i zestaw pierścieni, wyrównanie rozkładu ciśnienia i zbliżenie go do stanu quasihydrostatycznego. Prawdopodobne jest zatem, że to zróżnicowanie gradientu termicznego w płaszczyźnie poziomej wsadu na skutek przepływu prądu w kierunku prostopadłym do tej płaszczyzny powoduje tak intensywną migrację metalu na zewnątrz węglkowej obudowy spieku. W matrycach

i stemplach powstaje jedynie przypowierzchniowa warstewka wzbogacona w Co, nie obserwuje się wyżej opisanych zjawisk intensywnej migracji kobaltu, gdyż temperatura pracy narzędzia jest nieporównywalnie niższa, ciśnienia także. Nie zachodzi zatem /jak w przypadku obudowy spieku/ upłynnienie kobaltu, zatem ruch cząsteczek kobaltu ku powierzchni narzędzia z WC jest wywołany głównie przepływem strumienia prądu grzania. Zjawisko t.zw. suchej dyfuzji jonów w ciałach stałych jest znane np. w geochemii skorupy ziemskiej, w której w skrajnych przypadkach dochodzi do powstania znacznych rozmiarów "frontów" mineralizacji skał.

Jednoznaczną odpowiedź odnośnie do genezy strefy kobaltowej przy powierzchni narzędzi z węglika spiekanego z dodatkiem Co powinien dać wynik eksperymentu, w którym trzeba będzie poświęcić minimum dwa stemple do badań strukturalnych węglika w płaszczyźnie prostopadłej i równoległej do kierunku przepływu prądu przez te narzędzia i porównać je z analogicznymi badaniami tych przekrojów na narzędziu, które jeszcze nie pracowało w prasie. Z uwagi na wysoki koszt dewizowy stempli i permanentny brak zapasu tych narzędzi, badania te będą wykonane w terminie późniejszym.

LITERATURA

1. Badzian A., Kłokocki A., Weydmann Z.: Polikrystaliczne spieki diamentowe. *Mat. Elektron.* 4 /48/, 1984
2. Jaworski A.: Próby wytwarzania spieków diamentowo-metalowych w kamerze typu Belt. VIII Szkoła Obróbki Ściernej, Koszalin, 1985
3. Jaworski A.: Polikrystaliczne diamenty szkieletowe jako produkt sterowanej syntezy diamentu. *Prace ITME*, 1986, nr
4. Davies G.: *Diamond*. Bristol. 1984

