

Lucyna Jaworska

## Metody syntezy diamentu\*

### Diament - historia zastosowań

Diament ma długą historię zastosowań w technice. Obecnie najczęściej jest stosowany do cięcia metali, wiercenia i obróbki powierzchniowej materiałów konstrukcyjnych, materiałów twardych i supertwardych.

Pierwsze ślady zastosowania diamentu do celów grawerskich pochodzą już z 300 roku p.n.e. W 1773 roku zastosowano diamentowe nakładane narzędzie do operacji toczenia precyzyjnego. Diament jako „oczko” ciągadła został zastosowany w Anglii w 1819 roku. W XVIII i XIX wieku diament wykorzystywano do drażenia skał [1]. W 1862 roku szwajcarski inżynier J.R. Leschot opracował nową koncepcję zastosowania diamentu w koronkach wiertniczych. Pięć lat później w pobliżu Portswill w USA, M.C. Bullock wykonał pierwszy odwiert o głębokości 228,6 m, wykorzystując narzędzie według pomysłu Leschota [2]. W 1842 roku Pitchard opisał szlifowanie i polerowanie soczewek mikroskopu przy użyciu ścierniwa diamentowego wbitego w odlewane z żeliwa narzędzie. Pierwszy patent dotyczący ściernic diamentowych został zgłoszony przez A.L. Caverdona we Francji w 1878 roku. Patent dotyczył narzędzia zawierającego drobne cząstki diamentu zakleszczone we wgłębieniach wykonanych na powierzchni metalowego kółka.

### Diament syntetyczny - otrzymywanie

Poważnym ograniczeniem w szerszym wykorzystaniu narzędzi skrawających wykonywanych z diamentu jest wysoka cena proszków. Natomiast ograniczeniem zastosowania diamentu naturalnego jest brak naturalnych kryształów w pełnym zakresie wielkości. W chwili obecnej diament naturalny stanowi jedynie 10% diamentu stosowanego do celów technicznych, 90% zapotrzebowania pokrywa diament syn-

\* Tekst złożono do druku 26 września 2005 roku.

tetyczny. Syntezą diamentu na przestrzeni lat 1953–1958 zajmowały się trzy niezależne zespoły naukowców firm: ASEA w Szwecji, General Electric w USA oraz De Beers w RPA. Otrzymano diament syntetyczny drogą przemiany alotropowej grafitu, w obecności katalizatorów, w warunkach wysokich ciśnień i temperatur (rys. 1) [1]. W latach 70. XX wieku pojawiła się metoda syntezy i spiekania dużych polikryształów diamentu, a pod koniec lat 80. powstała nowa niskociśnieniowa koncepcja wytwarzania diamentu syntetycznego metodą krystalizacji chemicznej z fazy gazowej *CVD* (ang. *chemical vapour deposition*). Ta technika pozwala nakładać diament na duże powierzchnie. Diament otrzymywany metodami *CVD* charakteryzuje się czystością chemiczną oraz prawidłowością struktury krystalograficznej. Diament taki ma wysoką przewodność cieplną (do sześciu razy większą od miedzi), jego przezroczystość w zakresie światła widzialnego i podczerwieni otwiera drogę do nowych zastosowań w elementach dla elektroniki, czy w urządzeniach pracujących w podczerwieni.

### Układ fazowy węgla

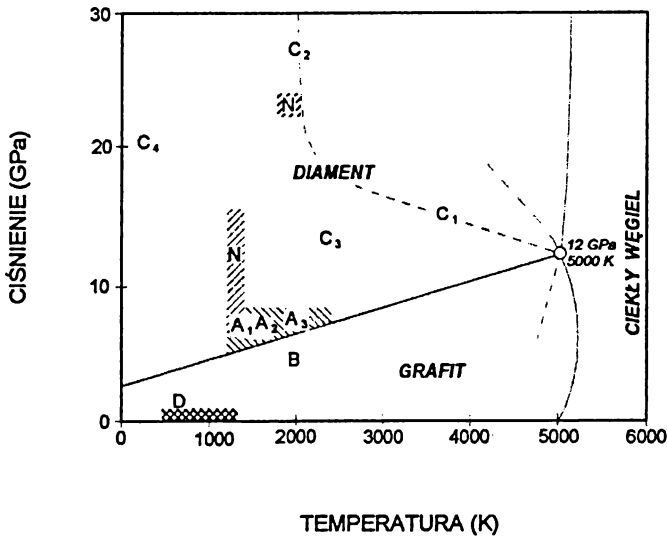
Fakt, że diament jest odmianą alotropową węgla został odkryty przez Tennanta w 1797 roku [1]. Przeprowadzenie przemiany grafitu w diament było możliwe dzięki rozwojowi techniki wysokich i ultrawysokich ciśnień. Pionierem tej dziedziny był prof. P.W. Bridgman, który od roku 1908 rozwijał sposoby wytwarzania i pomiaru wysokich ciśnień. Prowadził również prace podstawowe nad zjawiskami zagęszczania w stanie stałym, które zainicjowały rozwój badań wysokociśnieniowych na całym świecie [3]. Podstawy procesu syntezy zostały zamieszczone w artykule R. Bermana i Sir Francisca Simona, w którym opisali układ fazowy grafit–diament [4].

Diament jest fazą metastabilną termodynamicznie pod ciśnieniem atmosferycznym w całym zakresie temperatury. Wynika to z faktu, że entalpia diamentu jest większa od entalpii grafitu i w efekcie w całym zakresie temperatury energia swobodna Gibbsa  $\Delta G_{G \rightarrow D} > 0$ . Aby przemiana alotropowa była możliwa, musi być spełniony warunek:  $\Delta G_{G \rightarrow D} < 0$ . Jest to osiągalne przez zmianę energii swobodnej Gibbsa układu na drodze pracy mechanicznej  $p\Delta V$  [4, 5].

W procesie syntezy statycznej istotne znaczenie odgrywa metal–rozpuszczalnik–katalizator. Pomimo że diament otrzymywany z grafitu w warunkach wysokich ciśnień jest w dalszym ciągu podstawowym źródłem diamentu syntetycznego, to ciągle opracowywane i rozwijane są nowe metody syntezy diamentu. Celem tych prac jest uzyskanie diamentu o jak największych cząstkach (dużych monokryształów), jak najmniej zdefektowanego, bez obcych domieszek wbudowanych w strukturę krystaliczną i o jak najlepszych właściwościach mechanicznych. Grafit jest zastępowany innymi prekursorami np. żywicami fenolowymi, węglowodorami, fulerenami.

Na rys. 1 przedstawiono układ równowagi fazowej diament–grafit w zależności od ciśnienia i temperatury. Na rysunku zaznaczono warunki, w jakich prowadzone są syntezy dla różnych rodzajów prekursorów węgla i katalizatorów [1].

Zakres oznaczony  $A_1$  określa warunki syntezy proszków diamentowych, gdzie jako katalizatory stosuje się stopy metali przejściowych żelazo–nikiel, kobalt–żelazo oraz w mniejszym stopniu nikiel–magnez.  $A_2$  to obszar odpowiadający parametrom, w których zachodzi przemiana grafitu w diament w obecności związków nieorganicznych. Na rysunku 1 zostały zaznaczone dwa zakresy powstawania diamentu naturalnego, oznaczone literą N. Pierwszy występuje od 0,1 GPa i odpowiada ciśnieniu na głębokości 3 km poniżej powierzchni Ziemi, drugi zakres wyznacza ciśnienie występujące w strefie granicznej pomiędzy litosferą a astenosferą, na głębokości 150 km pod powierzchnią Ziemi. Zakresy te określono na podstawie kilku geologicznych koncepcji powstawania diamentu. Obszar B wyznacza warunki, w których diament o wielkości 200  $\mu\text{m}$  krystalizuje się ze specjalnych prekursorów żywiczych, najczęściej żywic fenolowych w obecności kobaltu.



**Rys. 1.** Układ równowagi fazowej P – T węgla: A: zakres temperatur i ciśnień dla syntezy diamentu z grafitu w obecności katalizatorów,  $A_1$ : powszechnie stosowane katalizatory z grupy żelazowców,  $A_2$ : niekonwencjonalne katalizatory np. Cu, Zn, Ge,  $A_3$ : niemetaliczne katalizatory, głównie sole i krzemiany; B: obszar syntezy diamentu z żywic fenolowych w obecności kobaltu; C: zakres bezpośredniej przemiany grafitu w diament, gdzie linia przerywana  $C_1$ – $C_2$  oznacza przemianę w stanie stałym grafitu w diament w warunkach dynamicznej syntezy,  $C_3$ : obszar przemiany węglowodorów w diament,  $C_4$ : obszar przemiany fulerenów  $C_{60}$  w diament polikrystaliczny; D: zakres wzrostu diamentu w warunkach niskich ciśnień; N: zakres powstawania diamentu naturalnego [5, 1].

Krzywa  $C_1-C_2$  wyznacza granicę tworzenia się heksagonalnego i regularnego politypu diamentu. Oprócz syntezy w warunkach obciążeń statycznych, diament jest otrzymywany w warunkach obciążeń dynamicznych (metodą wybuchową). Na rys. 1 syntezie tej odpowiada obszar ciśnień powyżej 20 GPa. Diament o strukturze heksagonalnej powstaje w wyniku zagęszczenia detonacyjnego lub szybkiego podgrzewania, najczęściej w ogrzewanych laserowo komorach diamentowych. W wyniku takiego bezpośredniego przekształcenia grafitu diament jest mocno zdefektowany, niezależnie od budowy strukturalnej, regularnej czy heksagonalnej. Przyczyną zdefektowania jest krótki czas oddziaływania temperatury i ciśnienia. Metodami syntezy wybuchowej uzyskuje się głównie nanoproszki diamentu.

Obszar  $C_3$  odpowiada przemianie prekursorów organicznych (antracen, kamfen, fluoren, pyren, polietylen, adamantan, parafina), które są przekształcane w bardzo drobny diament, około  $1\mu\text{m}$  [6]. Związki alifatyczne przekształcają się w diament w odpowiednich warunkach, natomiast związki organiczne zbudowane z pierścieni aromatycznych tworzą grafit. Uważa się, że przyczyną powstawania grafitu zamiast diamentu jest zbyt duża zawartość azotu. Diament można wytwarzać także z fullerenów. Na rysunku 1 warunki syntezy diamentu z fullerenów oznaczono zakresem  $C_4$ . Drogą syntezy wysokociśnieniowej można wytwarzać duże kryształy o wielkości do 5 karatów [2].

Osobną grupę szeroko rozwijających się badań stanowi tzw. synteza hydrotermalna diamentu. Prowadzi się ją w różnych warunkach, najczęściej jednak niskociśnieniowych i wykorzystuje się ciecze C-H-O [7].

W latach 90. XX wieku nastąpił intensywny rozwój krystalizacji diamentu w warunkach niskich ciśnień. Syntezę niskociśnieniową realizuje się np. metodami *CVD* z różnymi rodzajami aktywacji środowiska gazowego, technikami implantacyjnymi i metodą osadzania fizycznego z fazy gazowej *PVD*. Większość znanych metod *CVD* krystalizacji diamentu przeprowadza się w warunkach niskich ciśnień od 0–0,5 GPa i w temperaturach 675–1300 K.

Rodzaj materiału	Monokryształ diamentu naturalnego	Warstwa diamentowa <i>CVD</i> *	Diament polikrystaliczny**
Gęstość ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,515	2,8–3,51	4,12
Pojemność cieplna w 300 K ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	6,195	6,12	–
Przewodność cieplna w 298 K ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	2200	2100	540
Współczynnik rozszerzalności cieplnej 298–473 K ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ )	0,8–1,2	~2,0	3,8
Pasma wzbronione (eV)	5,45	5,45	–

Oporność elektryczna ( $\Omega$ cm)	$10^{16}$	$10^{12}$ – $10^{16}$	–
Stała dielektryczna dla 45 MHz – 20 GHz	5,7	5,6	–
Wytrzymałość dielektryczna ( $V\text{ cm}^{-1}$ )	$10^6$	$10^6$	–
Moduł Younga (GPa)	910–1250	820–900 w temp. 273–1273 K	453
Wytrzymałość na ściskanie (GPa)	8,68–16,53	–	7,6
Stała Poissona	0,1–0,16	–	0,102
Twardość Vickersa (GPa) dla różnych kierunków krystalogr.	57–104	50–100	50

\*) Wartości średnie dla różnych metod *CVD*

\*\*) Polikrystaliczny diament spiekany metodą *HP-HT*, w gatunku SYNDITE 010 firmy De Beers. Materiał jest otrzymany z mikroproszków diamentowych o wielkości  $10\ \mu\text{m}$  w obecności do 10% masy kobałtu

**Tabela 1.** Właściwości diamentu otrzymanego metodą *CVD*, w porównaniu z właściwościami monokryształów diamentu [8, 9]

Metody *CVD* opierają się na rozkładzie gazowego nośnika węgla, którym najczęściej jest metan lub etan [10]. Techniki te polegają na nanoszeniu warstw diamentowych na podłoże. Mikrostruktura warstw diamentowych nanoszonych metodami *CVD* ma postać nanokryształów, o sferycznym kształcie (lub w kształcie graniastosłupów) zgrupowanych w skupiskach. Najistotniejszą zaletą tych metod jest możliwość nanoszenia warstwy diamentowej na dowolnie ukształtowane podłoże oraz wysoka czystość chemiczna tych warstw diamentowych, wskutek czego stabilność termiczna ich właściwości jest porównywalna z diamentem naturalnym (tab. 1). Szerokie zastosowanie warstw diamentowych w narzędziach skrawających ogranicza niewystarczająca adhezja cienkich warstw diamentowych do podłoża, które w większości przypadków stanowi węgiel spiekany, mała odporność na dynamiczne obciążenia (udarność) oraz zaokrąglenie krawędzi tnącej w wyniku nałożenia warstwy [11].

Jedną z nowszych technik syntezy diamentu jest przemiana nośnika węgla przy wykorzystaniu energii lasera [1].

Właściwości diamentu w zależności od metody otrzymywania – niskociśnieniowa i wysokociśnieniowa są bardzo zróżnicowane (tab. 1).

## Bibliografia

- [1] Caveney R., *Diamond Materials and their Applications*, [in:] *Handbook of Ceramic Hard Materials*, ed. R. Riedel, 2000, p. 479–481
- [2] Tillmann W., *Trends and market perspectives for diamond tools in the construction industry*, European Conference on Advanced in Hard Materials Production, Turin, Italy, November 8–10, 1999, p. 3–14
- [3] Bridgman P.W., *Solid under pressure*, 1963 [tłumaczenie ros. *Obščij obzor isliedovanija pri vysokih davljenijah*, 1966, s. 11]
- [4] Berman R., Simon F., *Zeitschrift fur Elektrochemie*, 1955 (59), s. 333–337
- [5] Olszyna A.R., *Ceramika supertwarda*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001
- [6] Wendorf R.H., *The behaviour of some carbonaceous materials at very high pressure and very high temperatures*, J. Phys. Chem. 1965, no 69, p. 3063–3069
- [7] de Vries R.C., *Advanced ceramics*, red. S. Somija, Elsevier, Amsterdam 1990
- [8] Mitura S., Sokołowska A., Szmidt J., *Perspektywy zastosowań warstw diamentowych. Szkoła Letnia „Modern Plasma Surface Technology”*, Mielno–Koszalin 1993, WSI, Koszalin 1993, s. 107–128
- [9] Pierson H.O., *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Park Ridge, New York 1993
- [10] Quaezhaegens C., *Diamond deposition technology: an overview*, Sem. „Diamond Toolings for Tool Applications: State of Art.”, Limburg Univ. Centrum, Lummen 1995
- [11] Jaworska L., *Zastosowanie cienkich warstw diamentowych w obróbce skrawaniem*, Prace IOS, seria Opracowania Analityczno-Syntetyczne, nr 4, Kraków 1996

## Methods of diamond synthesis

### Summary

In the paper, some of the most popular methods of diamond synthesis are presented. Methods of graphite- and other carbonaceous starting materials conversion to diamond, as well as low-pressure methods of diamond synthesis are demonstrated. The carbon phase diagram and areas of diamond-obtaining are shown. Some examples of diamond application are presented.

Key words: diamond, HT–HP method of crystallization, CVD crystallization, properties, applications