

Lucyna Jaworska<sup>1</sup>, Agnieszka Twardowska, Dagmara Królicka<sup>2</sup>

## Właściwości materiałów ceramicznych spiekanych w warunkach wysokich ciśnień\*

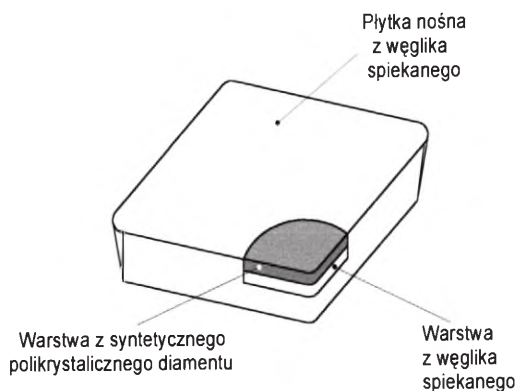
Duża twardość i odporność na ścieranie diamentu czynią ten materiał niemal idealnym na ostrza narzędzi skrawających. Diament jest niestety materiałem kruchym i na skutek obciążeń dynamicznych, pojawiających się w czasie pracy narzędzia, może ulegać wykruszaniu. Ponadto w temperaturze powyżej 980 K ulega przemianie alotropowej w grafit, stąd ostrza diamentowe w czasie pracy (skrawania) muszą być intensywnie chłodzone. Narzędzia skrawające z ostrzami z diamentu zapewniają obróbkę z dużymi prędkościami oraz gwarantują dobrą gładkość obrabianej powierzchni rzędu  $R_a=0,2 \mu\text{m}$ . Ostrzami tymi z powodzeniem można skrawać materiały tzw. trudno obrabialne.

Diament naturalny zabezpiecza jedynie 10% zapotrzebowania na ten materiał w technice. Podstawowym sposobem otrzymywania diamentu jest synteza z grafitu, którą prowadzi się w warunkach wysokich ciśnień. Tą metodą otrzymywane są głównie mikroproszki. W celu uzyskania większych cząstek diamentu przeprowadza się spiekanie mikroproszków w urządzeniach wysokociśnieniowych. Polikrystaliczne spieki diamentowe PCD (rys. 1) są zwykle wytwarzane w procesie wysokotemperaturowo-wysokociśnieniowego spiekania HT-HP. Urządzenia wysokociśnieniowe składają się z pras hydraulicznych oraz specjalnych komór umożliwiających spiekanie. Proces prowadzi się w warunkach obciążeń statycznych. Zasadniczo do celów produkcji przemysłowej stosuje się prasy, które umożliwiają spiekanie przy ciśnieniu w zakresie od 5–8 GPa i w temperaturze 1573–2273 K. Maksymalne ciśnienia wewnątrz wsadu reakcyjnego, możliwe do uzyskania w specjalnie skonstruowanych urządzeniach, wynoszą do 12 GPa [1].

<sup>1</sup> Akademia Pedagogiczna w Krakowie, Instytut Techniki; Instytut Zaawansowanych Technologii w Krakowie, ul. Wrocławska.

<sup>2</sup> Instytut Zaawansowanych Technologii w Krakowie, ul. Wrocławska.

\* Tekst złożono do druku 26 września 2005 roku. Uprzejmie dziękujemy Panu Prof. dr. hab. inż. Ludostawowi Stobierskiemu za pomoc merytoryczną i przygotowanie proszków spoiw metodą SHS oraz Panu dr. hab. inż. Jerzemu Morgielowi za analizę mikrostruktur spieków diamentowych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego.



Rys. 1. Schemat płytki narzędziowej z ostrzem z PCD

Metoda HP-HT wprowadza silne naprężenia strukturalne w spiekach, których relaksacja może prowadzić do defragmentacji spieczonego materiału. Naprężenia poprocesowe w spiekach diamentowych mogą być zrelaksowane jedynie poprzez fazę wiążącą, ponieważ kryształy diamentu nie podlegają w niskich temperaturach odkształceniom plastycznym. Zwiększanie ilości fazy wiążącej w spiekach na ogół pomaga zredukować naprężenia, ale towarzyszy temu jednoczesny spadek twardości [2].

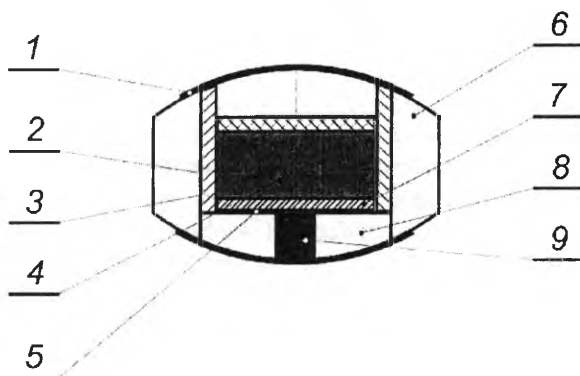
Najczęściej stosowaną fazą wiążącą w spiekach PCD jest kobalt. Metal ten wykazuje dobrą zwilżalność w stosunku do diamentu. Jednakże występujące między kobaltem a diamentem wiązania kowalencyjne sprawiają, że wytworzone połączenia są kruche. Dlatego znalezienie materiału o dobrej zwilżalności dla diamentu i jednocześnie tworzącego mniej kruche, w porównaniu do kobaltu, połączenia w spiekach PCD ma tak istotne znaczenie.

Celem niniejszego artykułu było określenie wybranych właściwości fizyczno-mechanicznych spieków diamentowych zagęszczonych metodą HT-HP z metalową, węglkową i krzemkową fazą wiążącą.

## Metodyka badań

Proszki krzemków i węgliką tytanowo-krzemowego wytworzono na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Do otrzymania krzemków oraz  $Ti_3SiC_2$  zastosowano metodę syntezy bezpośredniej z pierwiastków, odpowiednio: krzemu, molibdenu, tytanu. Substraty zestawiano wagowo w proporcjach odpowiadających stechiometrii związku i homogenizowano

w zawieszinie alkoholowej przez mieszanie z kulami teflonowymi w czasie 12 godzin. Osuszanie mieszaniny substratów prowadzono przy jednoczesnym jej mechanicznym mieszaniu w celu zapobieżenia segregacji sedymentacyjnej. Z mieszaniny wyjściowej sprasowano brykiety w matrycy stalowej. Brykiety umieszczano w tyglu grafitowym, wyłożonym folią grafitową, ogrzewano indukcyjnie w atmosferze argonu do temperatury 1723 K dla związków zawierających krzem. Produkty reakcji SHS skruszono w moździerzu Abbicha do postaci proszku o wielkości cząstek do 0,5 mm, a następnie zmielono w wibracyjnym młynku obrotowym, stosując jako zawieszinę WC w bezwodnym alkoholu izopropylowym i uzyskując proszek o powierzchni właściwej do 10 m<sup>2</sup>/g. Z tak uzyskanego materiału przygotowano mieszaniny 30% fazy wiążącej z 70% masy diamentu (De Beers 3–6 μm), a następnie formowano dyski o średnicy  $\varphi=15$  mm i wysokości  $h=5$  mm, poprzez wyciskanie w matrycy stalowej pod ciśnieniem 200 MPa. Próbki spiekano w urządzeniu wysokociśnieniowym typu Bridgmana (rys. 2), pod ciśnieniem  $8\pm 0,2$  GPa, w temperaturze  $\sim 2073$  K. Spiekaniu metodą HT-HP poddano także  $Ti_3SiC_2$ , przy ciśnieniu  $4\pm 0,2$  GPa, w temperaturze  $\sim 1673$  K. Czas spiekania wynosił jedną, dwie i trzy minuty.



Rys. 2. Schemat wkładu reakcyjnego do spiekania w komorze typu Bridgmana: 1 – płytka kontaktowa z molibdenu, 2 – folia z Ta lub Zr, 3 – grzejnik grafitowy, 4 – materiał spiekany, 5 – przekładka z Mo, 6 – osłona pirofyllitowa, 7 – przekładka grafitowa, 8 – krążek pirofyllitowy, 9 – element molibdenowy poprawiający rozkład temperatury

Analizę składu fazowego proszku SHS i spieków HT-HP przeprowadzono stosując dyfraktometr rentgenowski. Pomiar twardości przeprowadzono metodą Vickersa, pod obciążeniem 98 N. Analizę mikrostruktury prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego oraz transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Próbki do badań strukturalnych oraz do pomiarów twardości przygotowano w postaci zgładów, stosując tarcze żeliwne oraz pasty diamentowe. Wytrzymałość na ściskanie średnicowe mierzono na maszynie wytrzymałościowej Instron.

## Wyniki badań

### Kompozyty z metalową fazą wiążącą

Najpopularniejszym materiałem wiążącym stosowanym przy spiekaniu mikroproszków diamentowych jest kobalt. Metal ten tworzy z węglem roztwory stałe, a jego obecność ułatwia spiekanie i zapewnia pseudoizostatyczny stan naprężeń w czasie spiekania. Obecność kobaltu poprawia przewodność elektryczną materiału poprzez tworzenie przewodzących „mostków”. Kobalt jest doskonałym materiałem wiążącym w spiekach diamentowych, jednakże wywołuje alergie skórne oraz niektóre postaci nowotworów, dlatego też jako szkodliwy dla zdrowia jest sukcesywnie eliminowany z procesów technologicznych.

Do spiekania proszków diamentowych można zastosować jako fazę wiążącą metale tworzące z węglem węgliki, tzn. metale grup IVB, VB, VIB (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W). O możliwości ich zastosowania decyduje głównie ich temperatura topnienia, kinetyka reakcji z węglem, grubość utworzonej warstwy węglkowej, ale także koszt tych metali. Ponieważ temperatura stosowana przy spiekaniu mikroproszków diamentowych, ze względów technicznych, najczęściej nie przekracza 2100 K, a ze względu na rozkład naprężeń korzystne jest prowadzenie procesu spiekania z udziałem fazy ciekłej, nie spotyka się spieków diamentowych z fazą wiążącą molibdenową, tantalową czy wolframową.

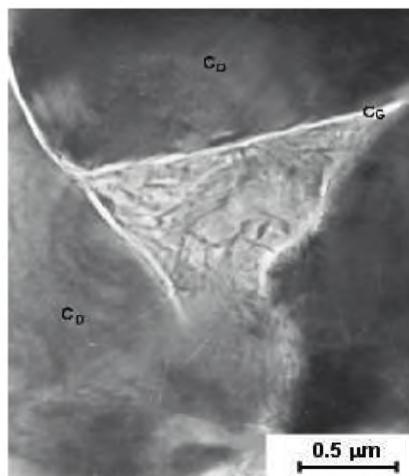
Na rys. 3 przedstawiono mikrostrukturę spieku z 5% masy tytanu. Spiek diamentowy charakteryzuje się nieznacznym obniżeniem twardości w stosunku do spieków z kobaltem (z *HVI* 66 GPa na około 58 GPa) i ma w przybliżeniu dwukrotnie wyższą wytrzymałość na ściskanie średnicowe (141 MPa, podczas gdy dla spieku z kobaltem wynosi ona 70 MPa). Ostrza z tego materiału wymagają w czasie pracy chłodzenia. Powiązanie poprzez fazę wiążącą jest słabsze niż poprzez roztwór stały węgla w kobalcie. Z tego powodu spieki diamentowe z tytanową fazą wiążącą nie mogą zostać zastosowane na oczka ciągaideł, ponieważ w procesie elektroerozyjnego drążenia otworu następuje wykuszanie się pojedynczych submikrocząstek diamentu, ale z powodzeniem mogą zastąpić ostrza narzędziowe ze spieków diamentowych z kobaltową fazą wiążącą.

### Spieki diamentowe z węglkową fazą wiążącą

Niekorzystny stan naprężeń w procesie spiekania stwarza warunki ciśnieniowe sprzyjające przemianie diamentu w grafit. Czynnikiem wpływającym na stan naprężeń w materiale jest różnica pomiędzy współczynnikami rozszerzalności cieplnej diamentu i fazy wiążącej, która powinna być jak najmniejsza [2]. Zastosowanie zwiększonego udziału fazy wiążącej w postaci związków żaroodpornych pozwala podwyższyć temperaturę przemiany alotropowej diamentu w grafit.



Rys. 3. Mikrostruktura spieku otrzymanego z diamentu oraz 5% masy Ti [1].

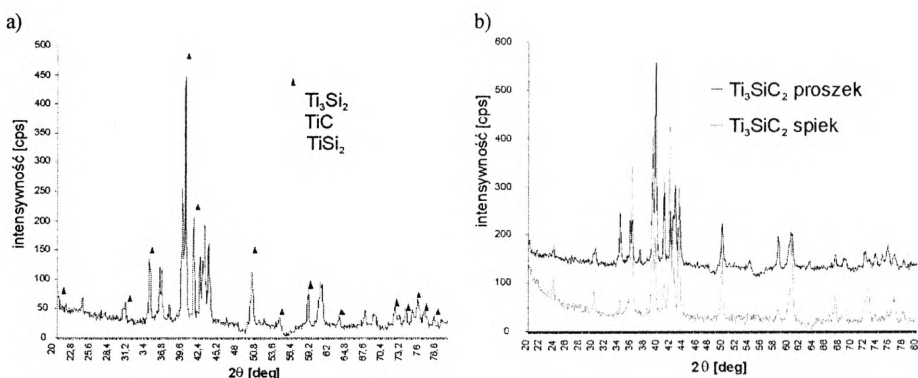


Rys. 4. Mikrostruktura elektronowa (TEM) kompozytu diamentowego z fazą wiążącą w postaci SiC [1]

Decydujące znaczenie w doborze węglikowej fazy wiążącej ma wpływ zastosowanych węglików na właściwości otrzymanych spieków. Na przykład dla fazy wiążącej w postaci TiC maleje wytrzymałość mechaniczna w warunkach wysokich temperatur. Konsekwencją tych zmian jest trzykrotne zmniejszenie wielkości ziarna wyjściowego i wykruszanie się submikroziaren TiC podczas pracy ostrza wykonanego z tego materiału, a w efekcie pogorszenie gładkości obrabianego przedmiotu [1].

Zastosowanie w spiekach diamentowych fazy wiążącej w postaci SiC powoduje zwiększenie udziału grafitu, co wykazała analiza rentgenowska składu fazowego tego materiału. Jest on wynikiem wzrostu właściwości wytrzymałościowych SiC wraz ze wzrostem temperatury. Zwiększony udział grafitu w tych spiekach sprawia, że w stosunku do spieków diamentowych z TiC, materiał ten charakteryzuje się mniejszą twardością i mniejszą odpornością na ścieranie. Poprawę właściwości mechanicznych spieku można uzyskać poprzez związanie tworzącego się w wyniku przemiany alotropowej grafit–diament np. przez wprowadzenie dodatku czystego krzemu (np. w postaci mieszaniny Si z SiC, w stosunku wagowym 1:1).

Węglík tytanowo-krzemowy  $Ti_3SiC_2$  jest materiałem wykazującym interesujące połączenie właściwości typowych dla ceramiki, takich jak: wysoka sztywność, odporność chemiczna i termiczna, z wysoką twardością, odpornością na pęknięcie oraz zachowaniem typu plastycznego pod działaniem obciążeń mechanicznych, charakterystycznym dla materiałów metalicznych. Zastosowany węglík tytanowo-krzemowy uzyskano w procesie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS [3, 4]. Produktem reakcji jest mieszanina faz złożona z  $TiSi_2$ , TiC oraz  $Ti_3SiC_2$ , który stanowi fazę główną o udziale objętościowym ~85% (rys. 5a).

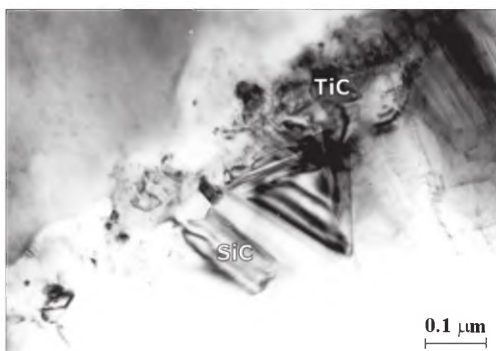


**Rys. 5.** Rentgenowska analiza fazowa: a) proszku  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , wytworzonego metodą SHS; b) spieku diamentowego z fazą wiążącą  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ , otrzymanego metodą HT-HP

Rentgenowska analiza fazowa proszku wytworzonego metodą SHS oraz spieku otrzymanego z tego samego materiału metodą HT-HP wykazała, iż skład fazowy obu próbek jest bardzo podobny, co oznacza, że podczas spiekania metodą HT-HP nie nastąpiła dekompozycja  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Jediną różnicą między dyfraktogramami jest intensywność występujących pików (rys. 5b).

Wieloskładnikowy charakter fazy wiążącej potwierdziły badania mikrostrukturalne (rys. 6). Ziarna  $\text{SiC}$ , o wydłużonym kształcie, przylegają bezpośrednio do diamentu, natomiast ziarna  $\text{TiC}$  (zaokrąglone) rozmieszczone są równomiernie w całej objętości fazy wiążącej. Stwierdzono również obecność w materiale niestechiometrycznych krzemków tytanu i nieprzereagowanego  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [5]. Twardość zagęszczonego  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  silnie zależała od czasu spiekania. Najlepsze rezultaty uzyskano dla próbek spiekanych przez 3 minuty: twardość próbki spiekanych przez jedną minutę i trzy minuty wynosiła odpowiednio: 12 GPa oraz 14,1 GPa.

Spieki diamentowe z  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  jako fazą wiążącą charakteryzują się najlepszymi właściwościami spośród wszystkich badanych: wytrzymałość na ściskanie średnicowe tych spieków wynosi do 341 MPa.



**Rys. 6.** Mikrostruktura elektronowa (TEM) granicy pomiędzy diamentem a fazą wiążącą w kompozycie diamentowym z 30% masy  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  [1, 5]

### Kompozyty diamentowe z fazą wiążącą w postaci krzemków

Zastosowanie krzemków umożliwiło wprowadzenie do spieku diamentowego metali, które w postaci metalicznej nie są stosowane jako faza wiążąca, głównie ze względu na ich wysoką temperaturę topnienia. Przeprowadzono badania z kilkoma różnymi krzemkami metali wysokotopliwych, w tym z krzemkiem molibdenu.

W spieku z 30% masy  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$ , podobnie jak w przypadku diamentu z fazą wiążącą w postaci węgla tytanowo-krzemowego, materiał fazy wiążącej po procesie spiekania ma budowę wieloskładnikową.

Badania TEM struktury spieku wykazały obecność następujących faz:  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{MoC}$ ,  $\text{Mo}_{24}\text{Si}_{15}\text{C}_3$  [1]. Materiał ten poddano wygrzewaniu przy temperaturze 1473 K, w próżni. Dyfraktogram materiału w stanie po procesie wyżarzania wskazuje na wzrost intensywności pików pochodzących od  $\text{Mo}_{24}\text{Si}_{15}\text{C}_3$ , natomiast grafit oraz  $\text{MoC}$  praktycznie nie są rejestrowane. Faza wiążąca ma zdolność wiązania powstającego w wyniku działania wysokiej temperatury grafitu. W efekcie materiał po wygrzewaniu wykazuje nieznaczne zmiany w stosunku do spieków niewyżarzonych, co jest zjawiskiem korzystnym.

### Podsumowanie

Właściwości spieków diamentowych można modyfikować poprzez zastosowanie różnych rodzajów faz wiążących.

Wprowadzenie żaroodpornej ceramicznej fazy wiążącej umożliwiło pracę ostrza wykonanego z takiego materiału, bez stosowania trudnych do utylizacji i szkodliwych dla środowiska emulsji chłodzących. Zwiększony udział fazy ceramicznej w spieku diamentowym pozwala ograniczyć przemianę alotropową diamentu w grafit. Spieki diamentowe z ceramiczną fazą wiążącą mają małą przewodność elektryczną, ukierunkowuje to obróbkę tych materiałów na metody ultradźwiękowe lub laserowe.

Zastosowanie  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  jako fazy wiążącej w PCD zapewnia spiekowi diamentowemu bardzo wysoką twardość, najlepszą wytrzymałość na ściskanie średnicowe (do 341 MPa) spośród przedstawionych spieków. Metoda HT-HP zawsze powoduje silne naprężenia, mogące prowadzić do powstawania pęknięć, a nawet do defragmentacji materiału.  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  spiekany metodą HP-HT nie wykazuje zachowania plastycznego podobnego do prasowanego na gorąco (metodą HIP) proszku zawierającego 85% vol  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  oraz 15% vol  $\text{TiC}$ .

Dzięki dużej aktywności faz krzemkowych i ich zdolności do wiązania węgla, materiały diamentowe z krzemkowymi fazami wiążącymi zachowują swoje właściwości (przede wszystkim twardość) w temperaturach przekraczających 1473 K.

## Bibliografia

- [1] Jaworska L., *Wysokociśnieniowe spiekanie proszku diamentowego*, Prace IOS, seria Zeszyty Naukowe, nr 82, Kraków 2002
- [2] Jaworska L., Gibas T., Królicka B., Morgiel J., Skrzypek S., *High Pressure Research* 18 (2000), p. 271
- [3] Ničl J., Schweitzer K.K., Luxenberg P., *Gasphasenabscheidung im systeme Ti-C-Si*, *J. Less-Common Met.* 1972, 26, p. 283
- [4] Pampuch R., Lis J., Stobierski L., Tymkiewicz M., *Ti<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>-based materials produced by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and ceramic processing*, *J. Mater. Synth. Process* 1993, 1, p. 93
- [5] Jaworska L., Morgiel J., Stobierski L., Lis J., Szutkowska M., *Diamond-Ti<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub> composites*, *J. of Materials Science Letters* 2001, 20, p. 1783–1786

## The microstructure and mechanical properties of polycrystalline diamond compacts sintered in high-pressure conditions

### Summary

The microstructure and mechanical properties of polycrystalline diamond compacts are strongly influenced by the type of applied bonding phase. In this paper, various aspects of diamond powders sintering with Ti, TiC, SiC, Ti<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub> and Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> bonding phases, as the replacement of popular cobalt, are presented. Diamond compacts are prepared using high temperature-high pressure Bridgman-type apparatus. Sintering of the diamond compacts is carried out at ~2073 K and 8±0,2 GPa. The best properties of the examined diamond compacts were measured for those with titanium compounds bonding phase: their radial compressive strength was up to 341 MPa. Diamond compacts with ceramics binders are more thermally stable.