

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 724

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **03.09.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **05.09.1997 05.09.1997**
05.09.1997

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/97115186 1997/97115168**
1997/97115171

(33) Země priority: **RU RU RU**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.12.2001**
(Věstník č. 12/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/05579**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/12867**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 04 B 35/573

C 09 K 3/14

(71) Přihlašovatel:

FRENTON LIMITED, Douglas, GB;

(72) Původce:

Gordeev Sergey Konstantinovitch, St. Petersburg, RU;
Zhukov Sergey Germanovitch, St. Petersburg, RU;
Danchukova Lija Vladimirovna, St. Petersburg, RU;
Ekström Thommy, Stockholm, SE;

(74) Zástupce:

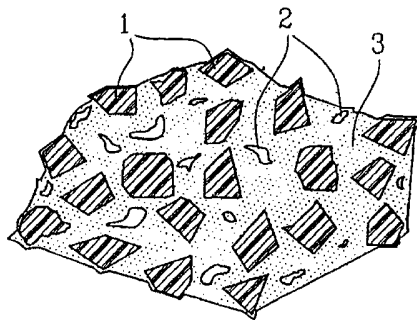
PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Brusná zrna a způsob jejich výroby

(57) Anotace:

Způsob výroby brusných zrn představuje jednak výrobu polykrystalického vzorku, obsahujícího diamantové částice v matečné látce karbidu křemíku a křemíku, a dále se drcením polykrystalického vzorku získají zrna, přičemž průměrné množství diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí 20 až 70 % objemu, 0,1 až 75 % objemu a 1 až 40 % objemu.



CZ 2000 - 724 A3

BRUSNÁ ZRNA A ZPŮSOB JEJICH VÝROBY

Oblast techniky

Uvedený vynález se vztahuje k brusným zrnům a ke způsobu výroby těchto brusných zrn.

Dosavadní stav techniky

Ukazuje se všeobecná potřeba supertvrdých materiálů pro mnoho různých oblastí použití. Tyto materiály mohou pracovat v kontaktu s ocelí, neželeznými kovy, papírem, polymery, betonem, mramorem, půdou, slinutým karbidem a brusnými kotouči kysličníku hlinitého, karbidu křemíku, diamantu nebo krychlového nitridu boru atp.

Obvykle se vyrábí syntetický diamantový prášek o velikostech menších než 600 μ . Pro některé oblasti využití, jako například vrtání, obrušování, opracování kůže, kaučuku, dřeva, jsou zapotřebí větší zrna. Zrna, která obsahují diamant, mohou být vyráběna ze smíšených diamantových materiálů, jež obsahují diamantovou kostru (samovolně vázané diamanty s malým množstvím spojujícího materiálu nebo i bez něho), nebo obsahují diamantové částice, vázané matečnou látkou, obsahující keramické fáze, vytvořené sintrováním diamantových částic za přítomnosti těchto materiálů.

Velká brusná zrna jsou vyráběna ze smíšených diamantových materiálů, jako je ballas, karbonado atp. s čistými diamantovými částicemi. Tyto materiály jsou například vyráběny sintrováním ve vysokotlakých komorách, a poté je tato směsice drcena a brusná zrna jsou tříděna.

Z důvodu nestálosti diamantu a jeho tendence přeměny v grafit je tepelné zpracování provedeno v podmínkách stálosti diamantu, a to při vysokých teplotách 1300°-1600° C, ve vysokotlakých komorách s tlakem 30 000-60 000 atm (vysoký tlak/vysoká teplota).

Nedostatkem metod, používajících vysokého tlaku a vysoké teploty, je to, že vyprodukují pouze vzorky poměrně malé velikosti. Kromě toho je výrobní technologie poněkud složitá a vyžaduje speciální vybavení. Efektivita je nízká vzhledem k množství vyrobených produktů a relativní náklady jsou vysoké.

Zde jsou uvedeny některé patenty, popisující výrobu brusných zrn :

Způsob výroby brusných zrn, která obsahují diamant, je popsán v patentu EPO 0 435 501. Tento způsob zahrnuje drcení diamantového výlisku, sestávajícího z diamantové kostry, jež zabírá 70-90 % objemu, a z křemíku, karbidu křemíku a/nebo silicidu kovu, přednostně na malé fragmenty o velikosti asi 1,5 mm. Diamantový výlisek je přednostně zhotoven sintrováním směsi diamantu, křemíku, karbidu křemíku a/nebo silicidu kovu ve vysokotlaké komoře. Po rozdrčení diamantového výlisku mohou být fragmenty sintrovány v podmínkách vysokého tlaku a vysoké teploty, aby vydaly tvrdý produkt. Nebo také může být metalická či druhá fáze zahrnuta k fragmentům, aby infiltrovala fragmenty během sintrování a lisování.

Brusná zrna, vyrobená výše popsaným způsobem, nemají dostatečnou sílu díky vysokému obsahu diamantu v rozdrčeném výlisku. Původní diamant ve výlisku byl sintrován, aby vytvořil souvislou kostru. Tato kostra je křehká (odpovídá křehkému diamantu), proto by zrna měla být křehká. Poměrně malá množství křemíku a/nebo karbidu křemíku nezabrání praskání celé kostry. Toto všechno snižuje pevnost diamantových zrn, zvláště pod dynamickým zatížením. Kromě toho je výlisek vyroben metodou vysoký tlak/ vysoká teplota.

Americký patent 4 224 380 popisuje výrobu výlisku samovolně vázaných brusných částic (diamantů a/nebo CBN), s propojenou sítí pórů, jež jsou rozptýleny všude. Výlisek je vyroben vázáním hmoty brusných částic do samovolně vázaného vzorku za použití sintrovacího pomocného materiálu pod vysokým tlakem a vysokou teplotou (VT/VT). Tento vzorek obsahuje řečené částice v samovolně vázané formě a řečený materiál, infiltrovaný v celém vzorku. Vzorek je potom upravován, aby se odstranil infiltrovaný materiál, a tím se vytvořil výlisek, skládající se ze samovolně vázaných brusných částic.

Nevýhodou této metody je použití vysokého tlaku a vysoké teploty.

Několik patentů odhaluje způsob, jak vyrobit diamantová brusná zrna bez použití vysokého tlaku a vysoké teploty :

Americký patent 3 520 667 popisuje výrobu diamantových brusných zrn, potažených karbidem křemíku, suspenzí diamantových částic v plynné atmosféře, obsahující těkavou sloučeninu křemíku, a vytvářející tepelným rozpadem křemíkové sloučeniny vrstvu karbidu křemíku na částicích. Rozpad se uskutečňuje přednostně vytvořením fluidního lože s diamanty rozptýlenými ve směsi plynů, která obsahuje vodík a těkavou sloučeninu křemíku. Lože je

zahříváno na 1300°-1500° C, aby došlo k rozpadu křemíkové sloučeniny a k vytvoření vrstvy karbidu křemíku na suspendovaných a rozptýlených diamantových částicích.

Nedostatkem tohoto způsobu výroby zrn je, že diamanty, potažené karbidem křemíku, jsou samostatné částice a nejsou vázány navzájem do aglomerátů, čímž se snižuje velikost brusného zrna a následně oblast využití.

Americký patent 4 606 738 a EPO 0 061 605 popisuje smíšené brusné částice, obsahující brusný krystal (diamanty nebo CBN) a vrstvu karbidu křemíku na řečeném krystalu. Brusné částice jsou přednostně vyrobeny infiltrací krystalů, potažených nediamantovým uhlíkatým materiálem s tekutým křemíkem. Poté je křemík vyluhován z vytvořené hmoty krystalů a matečné látky karbidu křemíku a křemíku. Výsledná vyluhovaná hmota je dále dělena, a získávají se smíšené brusné částice. Jiné provedení vynálezu představuje shluky smíšených brusných částic, které jsou propojeny matečnou látkou karbidu křemíku, která má pórzní strukturu.

Nedostatkem výše zmíněné metody je, že vyrobená brusná zrna, to znamená diamantové částice potažené karbidem křemíku, mají stejné velikosti jako původní diamantové částice. Proto je zde limit pro přípravu velkých, levných brusných zrn o velikosti několikrát větší než mají původní diamantové částice, a větších než průmyslově vyráběné diamantové částice. Shluky, vytvořené danou metodou, jsou porézní a nemají vysokou pevnost, což omezuje jejich oblast využití.

Záměrem uvedeného vynálezu je jednoduchý a levný způsob výroby diamanto-křemičitých, karbido-křemičitých brusných zrn, majících skvělé vlastnosti.

Podstata vynálezu

Záměrem tohoto vynálezu je realizace způsobu výroby brusných zrn; tento způsob se vyznačuje jednak výrobou polykrystalického vzorku, obsahujícího diamantové částice v matečné látce karbidu křemíku a křemíku, a dále drcením polykrystalického vzorku na zrna.

V přednostním provedení je polykrystalický vzorek, obsahující 20-70 % objemu diamantových částic, 0,1-75 % objemu karbidu křemíku a 1-40 % objemu křemíku, zpracován a rozdrčen na zrna.

V dalším přednostním provedení je polykrystalický vzorek, obsahující alespoň 20 % objemu diamantových částic, alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu

karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul přesahující 450 GPa, zpracován a rozdrčen na zrna.

V ještě dalším přednostním provedení je polykrystalický vzorek, obsahující alespoň 29 % objemu diamantových částic, alespoň 14 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul přesahující 540 GPa, zpracován a rozdrčen na zrna.

V dalším přednostním provedení je polykrystalický vzorek, obsahující alespoň 46 % objemu diamantových částic o velikosti maximálně 30 μ , alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul přesahující 560 GPa, zpracován a rozdrčen na zrna.

V dalším přednostním provedení je polykrystalický vzorek, obsahující alespoň 54 % objemu diamantových částic, alespoň 60 % diamantových částic o velikosti 50 μ , alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul přesahující 650 GPa, zpracován a rozdrčen na zrna.

Ve všech provedeních obsahuje výroba polykrystalického vzorku následující kroky : vytvoření obrobku z diamantových částic, zahřívání obrobku a regulování topné teploty a topného času tak, aby se vytvořilo požadované množství grafitu grafitizací diamantových částic, čímž se vytvoří přechodný vzorek, do kterého se infiltruje křemík. Polykrystalický vzorek se rozdrťí na zrna o velikosti alespoň 40 μ a obrobek se vytvoří z diamantových částic o velikosti 3-500 μ . Množství grafitu, vytvořeného během tepelného zpracování obrobku, tvoří 1-50 % objemu, přednostně 6-30 % objemu diamantu, a topná teplota během grafitizace je nižší než 1700° C. Topná teplota a topný čas, potřebné pro grafitizaci, jsou empiricky stanoveny pro používané vybavení. Obrobek je vytvořen s porézností 20-60 % objemu. Určité množství uhlíku se může uložit v obrobku tím, že se obrobek vystaví plynnému uhlovodíku nebo uhlovodíkům při teplotě, přesahující teplotu rozpadu pro uhlovodík nebo uhlovodíky. Přednostně je alespoň určitá grafitizace diamantových částic provedena předtím, než je obrobek vystaven plynnému uhlovodíku nebo uhlovodíkům při teplotě přesahující teplotu rozpadu pro uhlovodík nebo uhlovodíky. Obrobek je přednostně vytvořen z homogenní směsi diamantových částic různých velikostí, s konečným přidáním pojiva, a je odlit do formy(kokily), přičemž tepelné zpracování a infiltrace křemíku se dělají až poté, co je obrobek vyjmut z kokily.

Uvedený vynález se vztahuje také k brusným zrnům, vyrobeným výše popsaným způsobem;

tato zrna se vyznačují tím, že obsahují diamantové částice, karbid křemíku a křemík; diamantové částice se nacházejí v matečné látce karbidu křemíku a křemíku; průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí v tomto pořadí 20-70, 0,1-75 a 1-40 % objemu.

V přednostním provedení činí průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech v tomto pořadí alespoň 20, alespoň 5, a 1-40 % objemu .

V dalším přednostním provedení činí průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech v tomto pořadí alespoň 29, alespoň 14, a 1-40 % objemu.

V ještě dalším přednostním provedení činí průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech v tomto pořadí alespoň 46, alespoň 5, a 1-40 % objemu, a diamantové částice mají velikost 30 μ nebo méně.

V dalším provedení činí průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech v tomto pořadí alespoň 54, alespoň 5, a 1-40 % objemu, a alespoň 60 % diamantových částic má velikost alespoň 50 μ .

Diamantové částice v zrnech mají velikost 3-500 μ a faktor tepelné stability menší než 1,2, přednostně menší než 1,1.

Stručný přehled obrázků na výkresech

Vynález bude nyní popsán s odkazem na přiložené obrázky.

Obr. 1 zobrazuje schematickou strukturu diamantu, obsahující zrna, vytvořená uvedenou metodou, kde číslice 1 je diamant, číslice 2 je karbid křemíku a číslice 3 je křemík.

Obr. 2 ukazuje přednostní kroky metody podle tohoto vynálezu v diagramu (ve schématu).

Obr. 3 ukazuje stupeň grafitizace v závislosti na čase grafitizace při určité teplotě grafitizace.

Obr. 4a ukazuje vztah mezi množstvím uhlíku (α a γ), vloženým do vzorku při odlišné počáteční poréznosti ε_0 , která splňuje předpoklad $\varphi_{Si} \geq 0$ v konečném vzorku.

Obr. 4b, c ukazuje vztah mezi složením konečného vzorku a stupněm grafitizace diamantu ve vzorku, s počáteční porézností obrobku $\varepsilon_0=0,3$ a $\varepsilon_0=0,5$ v tomto pořadí.

Obr. 5a - c ukazuje výsledky analýzy ohybu rentgenových paprsků obrobku, v přechodném vzorku a konečném vzorku, v tomto pořadí.

Příklady provedení vynálezu

Záměrem uvedeného vynálezu je vyrobit brusná zrna s dokonalejšími vlastnostmi. Technického výsledku je dosaženo výrobou zrn o velikosti přesahující 40 μ rozdrčením smíšeného materiálu, obsahujícího oddělené diamantové částice, umístěné v matečné látce, tvořené karbidem křemíku a křemíkem. Poté jsou zrna tříděny podle velikosti.

Schematická struktura diamantu, obsahujícího zrna, vytvořená uváděnou metodou, je ukázána na obr. 1, kde číslice 1 představuje diamant, číslice 2 představuje karbid křemíku a číslice 3 představuje křemík. Jak ukazuje obr. 1, uváděná zrna nemají souvislou kostru diamantu jako některé dřívější známé materiály. Oddělené diamantové částice jsou vázány matečnou látkou karbidu křemíku a křemíku. To zlepšuje maximální odolnost zrn proti lomu, zvláště pak pod dynamickými vlivy. Při popraskání, to znamená při rozvoji prasklin v zrně, budou hranice mezi diamantovými částicemi a matečnou látkou rušit praskání (lom), čímž zabrání rozbití. V materiálech s diamantovou kostrou má popraskání v křehké diamantové kostře za následek rozbití celého zrna. Skutečnost, že oddělené diamantové částice jsou vázány matečnou látkou karbidu křemíku a křemíku, která obklopuje každou diamantovou částici, způsobuje vysokou tepelnou stabilitu zrn.

Je výhodné ponechat křemík v polykrystalickém vzorku předtím, než dojde k drcení. Takto vytvořené brusné zrno obsahuje diamanty, vázané karbidem křemíku a křemíkem. To umožňuje vyrobit diamantová zrna jakékoliv velikosti, a tato velikost je omezena pouze samotnou velikostí polykrystalického vzorku před drcením. To je výhodné při výrobě velkých zrn, protože zde není zapotřebí použít velkých drahých diamantů.

Diamant, obsahující směsici, používanou pro výrobu zrn drcením, obsahuje 20-70 % objemu diamantových částic, 0,1-75 % objemu karbidu křemíku a 1-40 % objemu křemíku, a má stálou strukturu, způsobenou specifickou výrobní metodou, která umožňuje spojit diamantové částice matečnou látkou vysoké pevnosti a tvrdosti s diamantovými částicemi, jež jsou ponechány nedotčené.

Diamantová směs, použitá pro drcení, je vyrobena vytvořením obrobku s porézností 25-60 % objemu ze směsi, obsahující diamantové částice o velikosti 3-500 μ , s obsahem větším než 95 % objemu, známými metodami (lisováním, odlitím brusného kalu), s pojivem nebo bez něho; tepelné zpracování řečeného obrobku probíhá v prostředí plynného uhlovodíku či plynných uhlovodíků nebo v inertním prostředí (vakuum, netečný plyn), dokud se obsah

diamantu v obrobku nesníží na ne více než 50 % váhy, a následně proběhne infiltrace kapalného křemíku do porézního přechodného vzorku. Výsledkem je vyrobená směs s předem určeným tvarem a velikostí.

Drcení směsi je prováděno určitými metodami za použití určitého vybavení, například hydraulického lisu, koryta kovové stoupy, drážkového drtiče, rotorového drtiče atp. Vyrobená brusná zrna obsahují diamantové částice v matečné látce karbidu křemíku a křemíku. Zrna jsou takto připravena k použití bez dodatečného obrábění, nebo se provádí ovalizování zrn za použití standardních metod, např. vířivým ovalizérem. Ovalizovaná zrna mohou být použita v diamantových pastách, v diamantovém nářadí, založeném na organické matečné látce (matrici) atp.

Optimální velikost zrna je větší než 40 μ . Třídění zrn, menších než 40 μ , by mělo být provedeno prosíváním za mokra nebo sedimentací namísto prosívání za sucha, které je finančně dražší.

Vlastnosti brusných zrn záleží na složení a velikosti zrn. V praxi se nevyrábějí směsi tohoto typu s obsahem křemíku menším než 1 % objemu a obsahem karbidu křemíku menším než 0,1 % objemu. Je-li obsah karbidu křemíku větší než 75 % objemu, brusné vlastnosti zrna se sníží z důvodu nízkého obsahu diamantu. Je-li obsah křemíku větší než 40 % objemu, zrna mají nízkou pevnost. Testování zrn, vyrobených drcením polykrystalického smíšeného vzorku stanoveného složení s diamantovými částicemi o velikosti 3-500 μ , ukazují dobré výsledky.

Brusná zrna mají faktor tepelné stability menší než 1,2, přednostně menší než 1,1, což znamená, že statická síla zrn, měřená standardní metodou, se po tepelném zpracování při teplotě 1200°C v inertním prostředí nesnižuje víc než o 20 % (přednostně o 10 %).

Smíšený polykrystalický vzorek podle uvedeného vynálezu je získán způsobem, který využívá grafitizace diamantu pro výrobu diamanto-křemičitých, karbido-křemičitých brusných zrn. Je také možné kombinovat grafitizaci s pyrolytickým usazováním uhlíku, ale není to nutné. To znamená, že tento vynález využívá grafitizace diamantu, to jest částečné přeměny diamantu v grafit, účelně, plánovaně a kontrolovaně.

Submikronovými diamanty jsou míněny diamantové částice menší než 1 μ a malými diamanty jsou myšleny diamantové částice menší než 20 μ a přednostně menší než 10 μ . Velké diamanty, > 20 μ , a velmi velké diamanty, > 60 μ , se také používají, často v kombinaci s

malými diamanty. V procesu podle tohoto vynálezu se přednostně používají diamanty o velikosti 3-500 μ .

Obr. 2 ukazuje v diagramu přednostní kroky tohoto procesu. Následovně jsou popsány různé kroky tohoto procesu podle uvedeného vynálezu :

Vytvoření surového vzorku je provedeno ze směsi diamantových částic různých velikostí spolu s malým množstvím přechodného nebo stálého pojiva (do 5 % váhy), nebo bez přítomnosti jakéhokoliv pojiva. Tato tvorba se provádí zavedenými technikami, například lisováním, odlitím brusného kalu, vstřikováním plastických hmot atp. V případě, kdy se pro formování použije kokila, je surový vzorek vyndán z kokily.

Výroba obrobku je provedena odpařováním nebo tvrdnutím a rozkládáním uvedených rozpouštědel a/nebo pojidel v surovém vzorku. Je-li surový vzorek vyroben bez jakýchkoliv pojidel, je považován za obrobek. Pro zajištění rovnoměrné a kontrolovatelné grafitizace v celém objemu obrobku je nežádoucí, aby v něm byly přítomny nečistoty z pojidla. Ty mohou katalyzovat nebo zmařit proces grafitizace. Je zřejmé, že důvodem pro to, aby v obrobku bylo ne méně než 95 % váhy diamantů je to, že přesná kontrola množství přítomného uhlíku je možná pouze ve vzorku, který neobsahuje plnidla a další přídavné materiály

Tepelné zpracování obrobku pro získání přechodného vzorku

Obrobek s obsahem diamantu 95-100 % váhy celkové hmoty je tepelně zpracován, aby se získal přechodný vzorek, použitím kontrolované grafitizace diamantu, nebo použitím kombinace kontrolované grafitizace diamantu a usazování pyrolytického uhlíku, zde dále uváděného jako pyrouhlík. Použije-li se kombinace, je přednostní použít grafitizaci před usazováním pyrouhlíku.

Grafitizace pro získání přechodného vzorku

Během grafitizace je obrobek (nebo přechodný vzorek s usazeným pyrouhlíkem) tepelně zpracován ve vakuu nebo v kontrolované atmosféře, přednostně v netečném plynu při 1000°-1900°C, přednostně při 1200°-1700°C. Grafitizace je nepatrná při teplotách nižších než 1000° C. Při teplotách vyšších než 1900°C je stupeň grafitizace tak vysoký, že může být obtížné

kontrolovat s požadovanou přesností použití diamantů nízké kvality. Vakuový tlak je přednostně nižší než 1mmHg. Jako netečný plyn se dá použít dusík, argon, vodík nebo hélium, který zajišťuje nepřítomnost kyslíku v systému. Tlak netečného plynu není tak důležitý a je vybrán podle použitelnosti procesu, např. 760 mmHg.

Pyrolytické usazování uhlíku do grafitizovaného přechodného vzorku

Během pyrolytického usazování uhlíku do grafitizovaného přechodného vzorku (nebo do obrobku) je vzorek vystaven plynu uhlovodíku nebo uhlovodíků při teplotě, která přesahuje teplotu rozpadu pro běžný plyn nebo plyny, jako jsou např. zemní plyn při $T=750^{\circ}-950^{\circ}\text{C}$, nebo plyn obsahující acetylén, metan, etan, propan, pentan, hexan, benzen a jejich deriváty při $T=510^{\circ}-1200^{\circ}\text{C}$.

Infiltrace křemíku do přechodného vzorku je uskutečněna známými způsoby. Infiltrace může být přednostně provedena mimo kokilu, například roztavením tuhého křemíku nebo přiváděním kapalného křemíku na vnější povrch přechodného vzorku, užitím různých vakuových infiltračních technik nebo ponořením přechodného vzorku do kapalného křemíku. Také je zde možnost aplikovat křemík infiltrací křemíku v podobě páry nebo chemickými metodami, například použitím podobných technik jako soly-gely, chemickým výparovým usazováním atp., následovanými vysokotepeelnou reakcí .

Během infiltrace dochází k chemické reakci nediamantového uhlíku a křemíku, vedoucí k vytvoření karbidu křemíku, který spolu s konečným volným křemíkem vytvoří matečnou látku vyrobeného smíšeného vzorku.

Drcení infiltrovaného vzorku a roztržení vyrobených brusných zrn

Drcení infiltrovaného vzorku je provedeno za použití určitého vybavení, jako je např. hydraulický lis, koryto kovové stoupy, drážkový drtič, rotorový drtič atp. Vyrobená brusná zrna obsahují diamantové částice v matečné látce karbidu křemíku a křemíku. Někdy matečná látka obsahuje také malé diamantové částice.

Drcení je provedeno odlišnými kroky. Nejprve se provede drcení na hrubo, pak následuje selektivní drcení s následným tříděním a proséváním zrn určité velikosti za použití standardní prosévací sady. Někdy jsou zrna ovalizována, zaoblena vířivým ovalizérem; směs

feromagnetických částic a rozdrčená zrna jsou rotována magnetickým polem s rotační frekvencí 3000 rpm. Poté je provedeno konečné prosévání.

Vyrobená zrna jsou připravena k použití bez dodatečného obrábění, nebo se provádí ovalizování zrn za použití standardních metod, např. vířivým ovalizérem. Ovalizovaná zrna mohou být použita v diamantových pastách, v diamantovém nářadí, založeném na organické matečné látce atp.

Optimální velikost zrna je větší než 40 μ . Třídění zrn menších než 40 μ musí být provedeno finančně dražšími technikami.

Specifika při tvorbě uhlíku

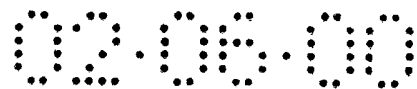
Nediamantový uhlík ve vzorku může být získán odlišnými následujícími způsoby :

1. Grafitizací neboli tepelným zpracováním diamantových částic v obrobku za účelem přeměny povrchové vrstvy diamantu na grafit.
2. Naplavováním pyrolytického uhlíku do vzorku.
3. Dodatečnou grafitizací, k níž dochází během tepelného zpracování pro infiltraci křemíku.
4. Jakožto konečný zbytkový pyrolytický uhlík z pojidel.

Určování přínosů k celkovému množství nediamantového uhlíku je provedeno

- a) stanovením finálně použitého množství pyrouhlíku.
- b) stanovením stupně grafitizace během tepelného zpracování pro infiltraci křemíku.
- c) ustavením množství jakéhokoliv zbytkového pyrolytického uhlíku z pojidel.
- d) primární grafitizací, jež vytváří dodatečně potřebné množství uhlíku.

Tudíž jedním rysem tohoto vynálezu je schopnost určovat a regulovat stupeň grafitizace diamantu simultánní kontrolou procesu a materiálových parametrů, jako je tvar časově-teplotní křivky, to znamená teplot, udržovacího času a tepelných hodnot, jejich velikosti, druhu a kvality, a nečistot v diamantových částicích, atmosféry a tlaku. Kontrola zahrnuje následující body :



1. Poměrný obsah křemíku nebo jinak zbytkových pórů, karbidu křemíku a diamantu v konečném vzorku závisí na stupni grafitizace, která následně musí být uskutečněna s přesnou kontrolou.

2. Pro submikronové a malé diamantové částice je důležité, že grafitizace nezachází tak daleko, aby se částice rozplynuly. Grafitizace by měla činit méně než 50 % objemu a přednostně se pohybovat mezi 6-30 % objemu.

3. Smísíme-li malé diamantové částice s velkými částicemi, velikost malých částic musí být pečlivě vybrána tak, aby se malé částice nerozplynuly, pokud to není žádoucí, a aby velké částice byly dostatečně grafitizovány. Grafitizace by měla činit méně než 50 % objemu a přednostně se pohybovat mezi 6-30 % objemu.

4. Rozhodující metodou pro určení stupně grafitizace je vybrat správný tvar teplotně-časové křivky od 1200° do 1700°C, ve vakuu nebo v netečném plynu při atmosférickém tlaku, jako funkci velikosti a kvality diamantové částice.

5. Pro odlišné stupně grafitizace, vhodné pro materiály, zaměřené na odlišné technologické aplikace, musí být vybrány odlišné tvary těchto křivek

6. Zvolením správného tepelného zpracování je možné dosáhnout konečného vzorku s velmi nízkou propustností, bez přítomnosti grafitu a s dobře vyváženou skladbou mezi diamantem, karbidem křemíku a křemíkem. Je-li stupeň grafitizace nízký, bude konečná směs obsahovat větší množství křemíku a poróznosti. Čím vyšší stupeň grafitizace, tím více karbidu křemíku bude konečný vzorek obsahovat.

Vzrůst teploty a udržovacího času zvyšuje všeobecně množství vyrobeného grafitu. Rychlost frontálního pohybu grafitizace z povrchu diamantové částice do vnitřku diamantové částice je určena také krystalografickým směrem a množstvím materiálových nečistot a kazů. Jsou-li všechny ostatní podmínky stejné, rychlost frontálního šíření grafitizace bude stejná pro velké i malé diamantové částice. Avšak rozdíl ve velikosti částic určuje různé odpovídající stupně grafitizace pro velké a malé částice. Stupeň je podstatně vyšší pro malé částice a je úměrný ke specifické ploše diamantu. Proto je důležité vybrat optimální podmínky tepelného zpracování, aby se výroba materiálu řídila navrženou metodou, a zvláště je to důležité při použití malých diamantových částic.

Pro malé částice je velmi důležité zvýšit tepelnou hodnotu v teplotní ploše nad 1200°C, protože míra grafitizace závisí silně na teplotě. Tímto grafitizace stoupá a stupeň grafitizace nepřesahuje žádaný limit ($\leq 50\%$ objemu). To umožňuje následné infiltrování kapalného křemíku přechodného vzorku. Křemíková infiltrace celého vzorku proběhne pouze tehdy, budou-li v celém vzorku existovat dostatečně velké póry. Proces grafitizace je choulostivý na řízení a realizaci. Musí být přizpůsoben užitému vybavení a materiálu. Některé z těchto parametrů musí empiricky souviset, aby vyhovovaly použitému vybavení a materiálům.

Obr. 3 ukazuje stupeň grafitizace α , v porovnání s časem grafitizace τ , při jedné specifické teplotě. Jak je patrné z obrázku, stupeň grafitizace stoupá rychleji pro malé diamantové částice (5/3, 10/7 a 14/10 μ) ve srovnání s velkými částicemi (28/20 a 63/50 μ). Čím větší je velikost, tím pomaleji se zvyšuje stupeň grafitizace.

Jednou z výhod grafitizačního procesu je zlepšení povrchu diamantu. Všeobecně závisí cena diamantů na kvalitě a velikosti. Je známo, že povrchová vrstva většiny diamantových částic má velké množství kazů. Kazy a nečistoty na povrchu snižují mechanickou a chemickou stabilitu. Je žádoucí nemít povrchové kazy a nečistoty, když se nepoužívá drahých, vysoce kvalitních diamantů. Toho se dosáhne záměrnou přeměnou povrchové vrstvy diamantu na grafit tepelným zpracováním. Grafitizace začíná na povrchu, a postupně se šíří hlouběji do částice. A navíc se grafitizací diamantu může vylepšit nejen povrch diamantu, nýbrž jeho celkové vlastnosti. Procesy šíření v diamantu započnou, když je zahříván. Tímto procesem šíření jsou kovové a jiné nečistoty přesunuty k povrchu diamantu a usazeny v karbidu křemíku nebo křemíku. Jakmile grafitizace přemění vadnou vrstvu na povrchu diamantu, bude to mít za následek zlepšení vlastností celé částice, a následně ještě celého smíšeného materiálu. Aby se dosáhlo těchto vylepšení, měla by grafitová vrstva, obklopující diamantovou částici, být alespoň 50 nm, přednostně tlustší než 200 nm. Grafitizace by neměla činit méně než 1 % objemu a přednostně alespoň 6 % objemu.

Jiným velice důležitým úspěchem grafitizace diamantu je neobyčejně silná vazba vytvořeného SiC, pokrývajícího každou jednotlivou částici diamantu. Diamant bude vázán k matečné látce a při žádoucí aplikaci nebude vytržen.

Během celého výrobního procesu, vedoucího k hustému nebo téměř hustému vzorku bez přítomnosti grafitu, musí být dodržena určitá pravidla :

Poróznost materiálů spočívá v pórech různé velikosti; větších pórech a menších pórech. Obrobky mají určité objemové procento poréznosti a určité velikosti pórů před tepelným zpracováním a před infiltrací křemíku, určené velikostí diamantových částic a mírou rozložení, ostatními přítomnými nebo přidanými materiály, a konečným lisováním surových vzorků. Obsah diamantu klesá úměrně množství grafitu, který se tvoří během grafitizace diamantů. Celkové množství nediamantového uhlíku ve vzorku, zahrnující přidaný pyrouhlík nebo pyrouhlík z možných zbytků pojidla, musí být regulováno, aby se dosáhlo konečného materiálu s optimálním obsahem karbidu křemíku (vytvořeného reakcí mezi nediamantovým uhlíkem a křemíkem), odpovídajícího elementárnímu křemíku, kde elementární křemík vyplňuje porovitost, a vytváří hustý nebo téměř hustý vzorek.

Počáteční poréznost a stupeň grafitizace ovlivňuje vlastnosti konečného materiálu. Při poréznosti obrobku větší než 60 % objemu je pevnost obrobku dostačující pro uskutečnění následných kroků procesu. Je-li poréznost obrobku menší než 25 % objemu, je obtížné infiltrovat křemík do přechodného vzorku, a konečný vzorek bude mít podstatnou zbytkovou poréznost. Stejně problémy se objevují, činí-li stupeň grafitizace více než 50 % objemu nebo činí-li množství uloženého pyrouhlíku a zbytkového uhlíku z pojidel více než 25 % objemu, neboť omezující malé póry nebudou dostačovat (vzhledem k příliš silným vrstvám uhlíku). V těchto případech je během infiltrace křemíku vytvořena hustá vrstva karbidu křemíku v povrchové zóně přechodného vzorku, která blokuje pronikání kapalného křemíku do vnitřních částí přechodného vzorku.

Pro danou počáteční poréznost obrobku ϵ_0 je na obr. 4a zobrazeno maximální množství uhlíku, připraveného grafitizací a usazováním pyrouhlíku a jakéhokoliv možného zbytkového pyrolytického uhlíku z pojidel, který v pozdějším výrobním kroku umožní reakci mezi veškerým uhlíkem a infiltrovaným křemíkem za účelem vytvoření karbidu křemíku. Z tohoto obrázku jsou také rozpoznatelná poměrná množství grafitu (α) a pyrouhlík se zbytkovým uhlíkem z pojidel (γ) pro jakoukoliv jejich přijatelnou kombinaci. Proces je limitován celkovým množstvím uhlíku, týkajícího se poróznosti. Při určité počáteční poréznosti bude konečná směs obsahovat větší množství křemíku, je-li množství uhlíku příliš malé. Je-li množství uhlíku příliš velké, určitá množství zbytkového uhlíku budou ponechána v konečné směsi, což je nežádoucí, protože uhlík působí jako kazy v materiálu. Sledujte rovněž dva grafy, obr. 4b a 4c, které ukazují vztah mezi stupněm grafitizace pro určitou počáteční poréznost a složením konečné

směsi. Jak je patrné, variace složek diamantu, karbidu křemíku a křemíku je lineární. Jak roste stupeň grafitizace, roste obsah uhlíku, zatímco obsahy diamantu a křemíku klesají.

Tyto obrázky byly vytvořeny použitím těchto následujících rovnic za předpokladu, že celkový objem vzorku se nemění a že ve vyrobeném vzorku nejsou žádné póry:

Obsah diamantu v konečném materiálu je: $\varphi_D = (1-\varepsilon_0) (1-\alpha)$ { rovnice 1 }, kde α je stupeň grafitizace, to znamená množství grafitu, ε_0 je počáteční poréznost obrobku.

Obsah karbidu křemíku v konečném materiálu je určen množstvím uhlíku, který reagoval s křemíkem:

$\varphi_{SiC} = (1-\varepsilon_0) (\gamma+\alpha) \rho_D M_{SiC} / (\rho_{SiC} M_C)$ { rovnice 2 }, kde ρ_D a ρ_{SiC} jsou hustoty diamantu a karbidu křemíku, M_{SiC} a M_C jsou molekulové hmoty karbidu křemíku a uhlíku.

Obsah křemíku v konečném materiálu je: $\varphi_{Si} = 1-(\varphi_{SiC}+\varphi_D)$ { rovnice 3 }

Pro provedení výroby neporézního materiálu je nezbytné splnit předpoklad $\varphi_{Si} \geq 0$. Tento předpoklad je zcela splněn hodnotami α a γ , svažujících se do pásu, zobrazených na obr. 4a. Proto množství pyrouhlíku a zbytků pojidel, jež může být přidáno, aby se splnil předpoklad $\varphi_{Si} \geq 0$, závisí z velké míry na stupni grafitizace. Řešení rovnic 1, 2 a 3 při $\gamma=0$ udává vztah mezi složením diamantové směsi a počáteční porézností obrobku podle obr. 3b-c.

Obr. 5 ukazuje výsledky analýzy fázového ohybu rentgenových paprsků vzorků podle tohoto procesu. Z obr. 5a je zřejmé, že počáteční obrobek, vytvořený z diamantového prášku, obsahuje diamantovou fázi (označenou „D“). Následné tepelné zpracování obrobku pro získání přechodného vzorku vede k vytvoření grafitové fáze, jak může být patrné na obr. 5b (označené „G“). V následné křemíkové infiltraci přechodného vzorku reaguje křemík s grafitem a vytváří karbid křemíku. Obr. 5c ukazuje, že v konečném produktu se objevuje diamant, karbid křemíku (označený jako „SiC“) a křemík (označený jako „Si“), zatímco grafit zde přítomen již není.

UŽITÍ PARAMETROVÝCH ZMĚN RÚZNÉHO DRUHU

Změny parametrů mohou být aplikovány na materiál během různých kroků zpracování, aby se kontrolovaly jak konečné vlastnosti produktu, tak výrobní výdaje. Lze použít různé kombinace parametrových modifikací. Použité parametry jsou :

- velikost diamantové částice
- kvalita diamantu

- vazba diamantu
- množství karbidu křemíku a křemíku

Některé z těchto parametrů jsou vzájemně závislé. Budou ukázány v následujících příkladech kontroly konečných vlastností použitím parametrových změn a jejich kombinací..

Změna velikosti diamantové částice; Kombinace diamantů různých velikostí

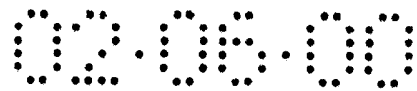
Materiál podle uvedeného vynálezu může zahrnovat nejen jednu, nýbrž i několik velikostí diamantových částic. Použití diamantů několika velikostí dodá materiálu speciální vlastnosti. Velké diamantové částice poskytují materiál s dobrými brusnými vlastnostmi. Avšak nižší poměrná odolnost proti opotřebení matečné látky SiC/Si může vést k odvázení, ztrátě těchto velkých diamantů z matečné látky, zvláště za těžkých provozních podmínek, čímž se sníží životnost smíšeného nástroje.

Kombinováním velkých diamantových částic s malými ve stejnorodé směsi se životnost nástrojů zvýší následkem zvýšené odolnosti proti opotřebení nově vytvořené matečné látky. Malé diamantové částice posílí směsici. Tím, že jsou malé diamantové částice rozvedeny po celé matečné látce SiC-Si, zvýší Youngův modul, tepelnou vodivost, tvrdost, odolnost proti opotřebení atp. Například, je-li 40 % objemu diamantových částic o velikosti 10 μ obsaženo v matečné látce SiC-Si, Youngův modul se zvýší ze 400 na 650GPa a tepelná vodivost vzroste z 80 na 250 W/mk, jestliže srovnáváme s matečnou látkou SiC-Si bez diamantů. Takže užití malých diamantů společně s velkými neposkytuje pouze zlepšené vlastnosti materiálu, ale také je ekonomičtější, než když se použijí pouze velké diamanty.

Změna kvality diamantu

Diamanty vysoké kvality jsou všeobecně dražší než diamanty nižší kvality. Pojem kvality je chápán jako něco, co se mění s následujícími parametry; jsou to mechanické a optické vlastnosti, jestli jsou dobře krystalizované či ne, vady jako dutinky(uzavřeniny) a praskliny (většinou na povrchu), tvar, jestli jsou syntetické nebo přírodní atp.

Materiál podle tohoto vynálezu může být vyroben užitím kombinace levnějších diamantů nižší kvality a diamantů dobré kvality, aby se změnila skladba materiálu. Některé málo kvalitní diamanty jsou grafitizovány rychleji než kvalitnější diamanty, čímž dávají větší množství



grafitu, a tím větší množství karbidu křemíku, vyrobeného v následném infiltračním kroku. Přídavně grafitizace zlepši povrch diamantů, které mají horší kvalitu povrchu.

Změna vazby velkých diamantů

Náš proces umožňuje přizpůsobení materiálu různým oblastem použití optimálním provedením smíšených brusných zrn pro každou oblast. Díky své mimořádné tvrdosti je diamant ve směsi složkou, která je užívána pro hlavní část pracovního úsilí, tudíž toto přizpůsobení může být provedeno změnou diamantových parametrů; typu, velikosti částice a koncentrace.

Existuje několik druhů diamantových částic; od dobře krystalizovaných hranatých jednoduchých krystalů s ostrými řeznými hranami až po druhy, obsahující odlišné diamantové vrstvy, např. cibulovitě tvarované, kde každá vrstva má řezné hrany. Tento druhý typ je někdy označován jako drolivý. Tyto dva typy mají podstatně odlišné vlastnosti a mezi těmito extrémny existuje velká rozmanitost diamantových druhů.

Je známo, že v jiných materiálech, např. je-li použit pro brusné kotouče, má zvolený druh diamantu velký vliv na vlastnosti brusného kotouče. Aby se vlastnosti přizpůsobily vhodným způsobem, je však nezbytné přizpůsobit sílu vazby (vaznost) diamantů použitému diamantovému typu. Ve známých materiálech brusných kotoučů je obtížné dosáhnout tak detailního přizpůsobení vazby, potřebného pro optimální provedení. Pro brusné kotouče se používají zejména tři různé typy vazeb; pryskyřičná vazba, kovová vazba a sklovitá vazba.

Metoda podle tohoto vynálezu skýtá dobré možnosti provést přizpůsobení vazby velkých diamantů ($>20\mu$) a vytvořit vlastnosti vazné matečné látky (zde sestávající z malých diamantů, karbidu křemíku a křemíku). Může být zvolena vhodná tvrdost matečné látky, čímž mění koncentraci malých diamantů o velikosti $<20\mu$, (20-70 % objemu); karbidu křemíku (0,1-75 % objemu) a křemíku (1-40 % objemu) a tím také odolnost proti opotřebení matečné látky a následnou vazbu velkých diamantových částic.

Je možné vybrat tvrdost matečné látky v rozsahu asi 20-63 GPa změnou skladby matečné látky; tvrdost diamantu je asi 100 GPa, karbidu křemíku asi 25 GPa a křemíku mnohem méně než 10 GPa. Tímto druhem přizpůsobení je provedení našeho zlepšeného materiálu co nejlépe rozvinuto pro různé aplikace.

Tvrdość matečné látky 20-30 GPa je přednostní pro typy diamantů, vyžadující poměrně slabou vazbu; 50-60 GPa pro typy diamantů, které potřebují silnou vazbu; a tvrdość 30-50 GPa pro typy diamantů nebo směsi, vyžadující přechodnou vaznou sílu.

Změna množství karbidu křemíku a/nebo křemíku

Matečná látka karbidu křemíku a křemíku je pevně vázána k diamantovým částicím, poskytující skvělé vlastnosti materiálu podle uvedeného vynálezu. Kromě toho obsah karbidu křemíku je důležitý pro vlastnosti materiálu; ovlivňuje např. tvrdość a vazbu diamantů. Množství křemíku také ovlivňuje vlastnosti - zvýšený obsah křemíku sníží tvrdość a odolnost proti opotřebení. Dalšími vlastnostmi, které jsou ovlivněny skladbou, jsou např. tepelná vodivost, zvyšující se s obsahem diamantu, elektrická vodivost, rostoucí s obsahem křemíku atp.

Diamant, obsahující směsici, užívanou pro výrobu zrn drcením, obsahuje 20-70 % objemu diamantových částic, 0,1-75 % objemu karbidu křemíku a 1-40 % objemu křemíku, a má rovnoměrnou strukturu díky specifické výrobní metodě. V praxi nejsou směsice tohoto druhu s obsahem křemíku méně než 1 % objemu a karbidu křemíku méně než 0,1 % objemu vyráběna. Je-li obsah karbidu křemíku větší než 75 % objemu, brusné vlastnosti zrna se sníží kvůli nízkému obsahu diamantu. Je-li obsah křemíku větší než 40 % objemu, zrna mají malou pevnost.

Z toho důvodu je žádoucí docílit dobře vyvážené skladby mezi diamantem, karbidem křemíku a křemíkem. Tato vyváženost ve skladbě závisí na zamýšlené specifické aplikaci materiálu. Změnou skladby je možné regulovat vlastnosti a tím je přizpůsobit pro specifickou aplikaci. Způsob, jak změnit obsah křemíku a karbidu křemíku v konečném vzorku, znamená upravit množství nediamantového uhlíku co se týče dosažitelné porézności. To je provedeno změnou podmínek tepelného zpracování, dávajícího různé množství vytvořeného grafitu a přidaného pyrouhlíku, různým množstvím nediamantového uhlíku, zbylého z pojivových usazenin, změnou velikosti diamantu, změnou velikosti pórů atp.

Po rozdrčení konečného vzorku s určitým obsahem diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku nebudou mít jednotlivá získaná zrna stejný obsah diamantu, karbidu křemíku a křemíku jako tento vzorek. Avšak průměrný obsah zrn, to znamená obsah diamantu, karbidu

křemíku a křemíku v jakémkoliv patrném množství těchto zrn, bude odpovídat obsahu v tomto konečném vzorku.

VÝHODY METODY A MATERIÁLU PODLE UVEDENÉHO VYNÁLEZU

Jednou z velkých výhod uvedeného vynálezu je, že pro dosažení žádoucí grafitizace diamantu v obrobku mohou být parametry procesu měněny, aby se umožnily optimální podmínky pro výrobu polykrystalických brusných zrn, majících žádoucí pevnost, a fyzické a mechanické vlastnosti.

V porovnání s metodami, kde uhlíkem potažené nebo nepotažené diamanty jsou smíšeny s uhlíkatými materiály pro výrobu diamanto-křemičitých, karbido-křemičitých směsí, navrhovaná metoda, užívající grafitizace a případného usazení pyrouhlíku, má několik výhod :

- 1) Během grafitizace diamantu je grafit vytvořen přímo na povrchu všech diamantových částic a během případného usazení pyrouhlíku přímo na grafitizovaných diamantech. Z toho důvodu je uhlík pevně v kontaktu s povrchem. Tudíž kritické malé póry mezi částicemi zůstávají volné pro následnou křemičitou infiltraci přechodného vzorku. Menší částice sazí nebo uhlíkových vláken apod. jsou umístěna mezi diamanty, použijeme-li známých technik smíšení uhlíkatých materiálů s diamantovými částicemi. Tyto menší částice se mohou shlukovat v zúžených pórech, a tudíž dělají velikost porů ještě menší, což může negativně ovlivnit infiltraci křemíku.
- 2) Distribuce uhlíku je důležitá pro vlastnosti konečného materiálu. Uhlíková vrstva je v těsném kontaktu s diamantovým povrchem diamantovou přeměnou na grafit a případným usazením pyrouhlíku na vzorku. Tento těsný kontakt zaručuje vytvoření karbidu křemíku přímo na povrchu diamantových částic, a tudíž i vytvoření rozhraní diamantu a matečné látky s vysokou soudržností, to jest diamanty jsou pevně vázány k matečné látce karbidu křemíku a křemíku. Vlastnosti jsou zlepšeny díky vysoké adhezi malých i velkých diamantů. Diamanty se nebudou tak snadno vydrolovat z matečné látky, když se použijí pro různé aplikace. Materiál je nesmírně odolný proti opotřebení. Když použijeme v operacích, vyžadujících velmi silnou vazbu, velké diamantové částice, budou použity v procesu úplně, zatímco v tradičních brusných materiálech(s kovovými nebo organickými vazbami) jsou diamanty použity z 50 % objemu před vytažením z matečné látky.

- 3) Tepelné zpracování konečného pojiva a grafitizace mohou být provedeny užitím stejného zařízení jako pro infiltraci křemíku (když není použito usazování pyrouhlíku). Tudíž tyto procesní kroky se mohou uskutečnit postupně ve stejné peci a mají za následek celkové zkrácení času pro výrobu konečného materiálu.
- 4) Grafitizace diamantu začíná na povrchu diamantových částic a postupně se šíří hlouběji do částice. Grafitizace přetváří vadnou vrstvu na povrchu diamantu a má za následek zlepšení vlastností částic a v důsledku toho i celého smíšeného materiálu, například pokud jde o tepelnou stabilitu. To umožňuje použití poměrně levných diamantů.
- 5) V uvedeném vynálezu se grafitizace diamantu s usazeným pyrouhlíkem nebo bez něho vyhýbá různým problémům, spojeným s fyzickým míšením v uhlíkatých materiálech coby zdroje uhlíku. Tyto problémy zahrnují nestejnou rozvedení uhlíku, neúplnou reakci s křemíkem, ucpání pórů a nestejnorodosti, způsobené odlišnou velikostí, tvarem a hustotou smíšených materiálů.
- 6) Grafitizace zajistí rychlou a náležitou tvorbu uhlíku v celém objemu vzorku, počínaje od povrchu diamantu a rozšiřující se lineárně. Přemění se pouze poměrně malé množství diamantu. Tudíž když se vyrábí velmi tlusté a velké vzorky, je grafitizace výhodná vzhledem k schopnosti vytvářet uhlík i v hlubších částech vzorku bez rizika ucpání pórů pro následnou infiltraci.
- 7) Užitím dříve známých metod je tvorba surových vzorků diamantů, potažených nebo nepotažených uhlíkem, smíšených s uhlíkatými materiály, provedena v současné kokile nebo ve stejné kokile jako vypařování nebo rozkládání pojidel a infiltrace křemíku. Pro tuto tvorbu může být požadováno poměrně velké množství pojidel, zvláště použije-li se velkých diamantových částic. Produktivita se snižuje tím, že každý surový vzorek potřebuje kokilu, když je umístěn do pece. Spotřeba kokil je vysoká a životnost kokily se snižuje kvůli vysokému opotřebení při procesech tepelného zpracování. Také zde může být problém s uvolněním směsí z kokil. Obvykle se používají grafitové kokily, a během infiltrace kapalného křemíku může některý křemík reagovat s grafitem, čímž způsobí problémy s uvolněním vzorku z kokily. Metoda podle uvedeného vynálezu se vyhýbá finančně náročnému použití kokily během úkonů tepelného zpracování a infiltrace křemíku, a vede tudíž k finančním výhodám.
- 8) Metoda podle uvedeného vynálezu poskytuje značné cenové výhody vzhledem k faktu, že značné množství velkých částic může být vyrobeno v jedné várce a hlavní metoda výroby

uhlíku, grafitizace diamantu, je rychlejší metodou než pyrouhlík a bez použití plynu. Bez přidání pyrouhlíku je tento proces „jednorázovým procesem“, kde grafitizace diamantu je provedena během zvyšování teploty před infiltrací křemíku. Není zde zapotřebí použití kokil, než pro, v některých případech, tvarování. Mohou se použít diamanty poměrně nízké ceny.

9) Tato metoda umožňuje použít diamant, který obsahuje zrna velkých velikostí, mající široké technologické použití.

10) Užitím uvedené metody pro výrobu těchto zrn je možné nalézt novou zdařilou aplikaci pro velmi drobné typy diamantů, které jsou poměrně levné, a kterým se dostává v tuto chvíli dosti malého ekonomického využití.

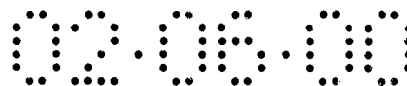
Brusná zrna podle uvedeného vynálezu mají několik výhod :

Univerzálnost této metody je jedinečná. Parametry tohoto procesu mohou být proměňovány, aby dodaly vyrobenému materiálu žádané vlastnosti. S touto metodou je možné vyrábět materiály s dobrou odolností proti opotřebení a s vylepšeným provedením pro brusné a další mechanické operace.

Jedním rysem tohoto vynálezu je, že zamýšlený materiál se vyznačuje možností kombinovat současně různé znamenité vlastnosti a spojit takové vlastnosti, které nejlépe odpovídají různým zamýšleným aplikacím. Regulovatelné vlastnosti jsou :

- 1) Vysoký Youngův modul a dostatečná síla v kombinaci s nízkou hustotou.
- 2) Vysoká tvrdost a vysoká vaznost diamantů, mající za následek vynikající obrus a odolnost proti mechanickému opotřebení.
- 3) Přizpůsobení tvrdosti a vaznosti matečné látky podle typu větších diamantů.
- 4) Vysoká tepelná vodivost, nízký koeficient tepelné roztažnosti, závisující na obsahu diamantu.
- 5) Udržování mechanických vlastností po vystavení teplotám až do 1500°- 1600°C.

Když se smísí dohromady malé a velké diamantové částice, dvě věci ovlivní vlastnosti materiálu; vysoká soudržnost mezi diamantovými částicemi a matečnou látkou, a vysoká odolnost proti opotřebení matečné látky, způsobená malými diamanty, jež jsou v ní umístěny. Velké diamantové částice z materiálu odpadnou, jestliže vazba k matečné látce je nedostatečná nebo jestliže matečná látka má nízkou odolnost proti opotřebení. Malé diamantové částice posilují matečnou látku, dávají jí vysokou odolnost proti opotřebení a zvýšenou tuhost,



pevnost a tepelnou vodivost. Všechno toto výrazně zlepšuje brusné vlastnosti materiálů: zvýšená tepelná vodivost snižuje teplotu v pracovní ploše brusných zrn diamantové směsi.

PŘÍKLADY REALIZACE METODY A VLASTNOSTÍ ZRNA

Následující různé typy diamantů byly použity pro přípravu vzorků, které byly použity pro výrobu zrn, jež byly testovány: ACM 5/3 syntetické diamantové částice (rozsah velikosti 3 - 5 μ), ACM 10/7 syntetické diamantové částice (rozsah velikosti 7 - 10 μ), ACM 14/10 syntetické diamantové částice (rozsah velikosti 10 - 14 μ), ACM 28/20 syntetické diamantové částice (rozsah velikostí 20 - 28 μ), ACM 40 syntetické diamantové částice (s velikostí menší než 40 μ) a ACM 63/50 syntetické diamantové částice (rozsah velikosti 50 - 63 μ), všechny z Institutu supertvrdých materiálů v Kyjevě na Ukrajině.

Příklad 1 :

Válcové vzorky ($\varnothing = 20$ mm, $v = 3$ mm) byly vyrobeny z diamantového prášku typu ACM 10/7. Směs je zhotovena z diamantů a pojiva - 25 % lihového roztoku fenolformaldehydové pryskyřice. Množství suché pryskyřice představuje 2 % objemu z hmoty diamantového prášku. Směs je důkladně zamíchána a propouštěna skrze síto s velikostí oka 200 μ . Vytvoření vzorků je provedeno lisováním za použití kovových kokil, při pokojové teplotě, a lisování probíhá o síle 45 kN. Surové vzorky jsou odebrány z kokily a drženy při pokojové teplotě po dobu 10 hodin, poté jsou sušeny při 70°C po dobu 1 hodiny a následně tvrzeny při 150°C po dobu 1 hodiny.

Vyrobené obrobky obsahují 98 % objemu diamantu a mají poréznost 51 % objemu. Tepelné zpracování obrobků probíhá ve vakuu (tlak 0,1 mmHg) při 1550°C po dobu 3 minut. To snižuje obsah diamantu v přechodných vzorcích o 15 % objemu. Infiltrace přechodných vzorků je provedena tavením křemíku na površích přechodných vzorků při 1550°C.

Vyrobené polykrystalické vzorky obsahují 41 % objemu diamantu, 44 % objemu karbidu křemíku a 15 % objemu křemíku a mají Youngův modul 570 GPa.

První hrubé drcení vzorků bylo provedeno hydraulickým lisem o síle 1,5 MN. Po hrubém drcení následovalo selektivní drcení s drážkovým drtičem. Po prvním drcení byla prosévána

brusná zrna větší než 2500 μ Po druhém drcení byla prosévána brusná zrna větší než 2000 μ . Po drcení následoval úkon třídění, který je proveden za použití standardního síta

Některá zrna byla ovalizována, zaoblena vířivým ovalizérem. Směs ferromagnetických částic a rozdrcených zrn je rotována magnetickým polem s rotační frekvencí 3000 rpm. Poté je provedeno konečné prosévání.

Statická a dynamická síla ovalizovaných a neovalizovaných zrn byla měřena (viz tabulka 1) a tepelná stabilita zrn byla měřena, to znamená síla po zpracování v prostředí argonu po dobu 20 minut při teplotě 1200°C (viz tabulky 2-3). Brusná zrna o velikosti 125/100 μ byla používána pro výrobu brusných past následovně :

Následující složky - 21 g stearinu, 0,4 g vosku, 32,6 g vazelíny a 5 g kyseliny olejové - byly umístěny do speciální nádoby. Tyto složky byly zahřívány na 60-76°C zahříváním nádoby ve vodní lázni tak dlouho, dokud se směs úplně neroztavila. 40 g brusných zrn se namočilo v 10 g kyseliny olejové a míchalo při zahřívání na 40-50°C. Nakonec byly tyto dvě směsi smíchány dohromady.

Vyrobená pasta byla testována na základě své brusné schopnosti. (Viz tabulka 1)

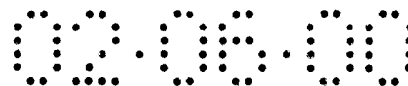
Příklad 2:

Válcové vzorky byly vyrobeny z diamantového prášku typu ACM-40 (homogenní směs diamantu o velikostech 1 až 40 μ) jako v příkladu 1. Vyrobené vzorky obsahují 43 % objemu diamantu, 39 % objemu karbidu křemíku a 18 % objemu křemíku, a Youngův modul materiálu je 560 GPa.

Ovalizovaná a neovalizovaná brusná zrna byla vyrobena podle stejných metod jako v příkladu 1, právě tak jako brusné pasty. Brusná zrna a brusné pasty byly testovány jako v příkladu 1. Výsledky testu jsou ukázány v tabulkách 1 - 3.

Tabulka 1 *

| vzorek | původní typ diamantu | velikost brusných zrn (μ) | statická síla zrn (N) | dynamická síla zrn | brusná schopnost pasty (mg) |
|--------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------------|
| 1 | ACM 10/7 | 1000/800 (O) | - | 105 | - |
| 2 | | 1000/800 | - | 98 | - |
| 3 | | 500/400 (O) | 111,85 | 58 | - |



| | | | | | |
|----|------------|-------------|--------|----|-----|
| 4 | | 500/400 | 102,37 | 42 | - |
| 5 | | 250/200 (O) | 19,0 | - | - |
| 6 | | 250/200 | 16,9 | - | - |
| 7 | | 160/125 (O) | - | 67 | - |
| 8 | | 160/125 | - | 60 | - |
| 9 | | 125/100 (O) | 8,24 | - | - |
| 10 | | 125/100 | 6,03 | - | 207 |
| 11 | ACM <40 | 500/400 (O) | 114,35 | 62 | - |
| 12 | | 500/400 | 105,81 | 44 | - |
| 13 | | 250/200 (O) | 15,2 | - | - |
| 14 | | 250/200 | 10,5 | - | - |
| 15 | | 160/125 (O) | - | 55 | - |
| 16 | | 160/125 | - | 49 | - |
| 17 | | 125/100 (O) | 6,1 | - | - |
| 18 | | 125/100 | 5,5 | - | 203 |

Poznámka: (O) znamená ovalizovaný prášek

Tabulka 1 ukazuje, že brusná zrna vykazují vysoké hodnoty jak statické tak dynamické síly. Tato zrna se vyznačují vysokou odolností proti dynamickým vlivům. Dynamická síla se zvyšuje s rostoucí velikostí brusného zrna.

Statická síla ovalizovaných zrn jakosti 500/400 odpovídá vysoce kvalitním syntetickým diamantům typu AC65, a dynamická síla je větší než dynamická síla u nejlepších syntetických diamantů FSU, diamantů typu AC160 podle GOST požadavku číslo 9206-80. (GOST požadavek: Statická síla AC65 je 103 N. Dynamická síla AC160 je 50.)

Brusná schopnost pasty, obsahující brusná zrna (měřeno jako hmota brusného slinutého karbidu při 0,1 g diamantu obsaženém v pastě splňuje požadavky, kladené GOST požadavkem číslo 255993-83 (GOST požadavek je 160mg) na syntetické diamanty, navzdory tomu, že obsah diamantu v zrnech je menší než 50 % objemu.

Tabulka 2 * - Tepelná stabilita zrn při statické síle

| vzorek | velikost brusných zrn (μ) | statická síla (N) | | faktor tepelné stability, Kt |
|--------|---------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| | | před tepelným zpracováním | po tepelném zpracování | |
| 1 | 2000/1600 | 398,57 | 374,68 | 1,060 |
| 2 | 1600/1250 | 289,75 | 262,65 | 1,100 |
| 3 | 1250/1000 | 244,36 | 241,51 | 1,010 |
| 4 | 1000/800 | 228,83 | 227,19 | 1,007 |
| 5 | 800/630 | 145,11 | 146,97 | 0,987 |
| 6 | 630/500 | 118,34 | 119,46 | 0,990 |

Tabulka 3 * - Tepelná stabilita zrn při dynamické síle

| vzorek | velikost brusného zrna (μ) | dynamická síla | |
|--------|----------------------------------|---------------------------|------------------------|
| | | před tepelným zpracováním | po tepelném zpracování |
| 1 | 1250/1000 | 52 | 51 |
| 2 | 1000/800 | 43 | 42 |
| 3 | 800/630 | 35 | 35 |
| 4 | 630/500 | 51 | 49 |
| 5 | 500/400 | 53 | 55 |

Tabulka 2 a 3 ukazuje statickou a dynamickou sílu zrn po tepelném zpracování, po dobu 20 minut při teplotě 1200°C v netečném prostředí, prakticky beze změny. Tepelná stabilita odpovídá tepelné stabilitě přírodního diamantu. Síla syntetického diamantu se za stejných testových podmínek snižuje s faktorem pohybujícím se od 2,5 do 5,0 a větším, viz „Fyzikální vlastnosti diamantu: Příručka“, Kyjev 1987, str. 67.

Příklad 3:

Dva brusné kotouče na rovinné broušení typu 12A2-45 (rozměry 125x10x3x32) s normální koncentrací brusného materiálu 100 %, to znamená brusná zrna zabírají 25 % objemu v

kotouči, byly vyrobeny na základě zrn, připravených v příkladu 2. Pro výrobu kotoučů byla použita zrna o velikosti 160/125 μ a organická vazba B2-01 (Institut pro supertvrde materiály v Kyjevě na Ukrajině).

Tyto kotouče byly testovány pro broušení slinuté slitiny T15K6 (79 % WC, 15 % TiC, 6 % Co) (slinutý karbid) a ocele P18 (0,7-0,8 % C, 17-18,5 % W, 0,5-1,0 % Mo, 3,8-4,4 % Cr, 1-1,4 % V). Výsledky testu jsou ukázány v tabulce 4.

Testové podmínky: $V=20\text{m/vt}$ (rychlost otáčení), $\text{podélně}=2,0\text{mm/min}$ (podélné dodávání), $\delta_{\text{příčné}}=0,02\text{ mm}$ (příčné dodávání pro dvojitý běh).

Tabulka 4 *

| parametry | slinutá slitina T15K6 | ocel P18 |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| poměrná spotřeba kotouče | 1,2 - 1,6 mg/g | 0,7 mg/g |
| povrchová hrubost po obrábění | 1,25 μm | 0,8 - 1 μm |
| síla broušení | 1,5 - 2,0 kW | 1,7 - 2,0 kW |

Závěry z příkladů :

1. Vyrobená zrna diamanto-křemičitého, karbido-křemičitého materiálu mají vynikající hodnoty jak statické, tak dynamické síly, které je činí srovnatelnými s vysoce kvalitními syntetickými diamanty.

2. Vyrobená zrna udržují svoji sílu po tepelném zpracování při teplotě 1200°C. Tyto vlastnosti dosahují úrovně vlastností přírodních diamantů a jsou 2-5 krát větší ve srovnání se syntetickými diamanty.

3. Vyrobená diamantová zrna mají vysokou brusnou schopnost, která je na stejné úrovni, jakou mají syntetické diamantové částice. Všimněte si, že obsah diamantových částic ve vyrobených zrnech činí přibližně 50 % objemu, to znamená pro dosažení stejné brusné schopnosti je zapotřebí méně diamantu, což je ekonomičtější.

4. Zrna mohou být použita pro výrobu různých typů diamantového náčiní, např. diamantových kotoučů, diamantových past atp. V tomto případě výrobní metody a zařízení jsou stejné jako ty, které se používají pro výrobu produktů ze syntetických diamantů.

5. Výsledky testů ukazují, že diamantové náčiní, vyrobené ze zrn, může být použito nejen pro obrábění slinutých slitin a jiných podobných materiálů, ale také pro obrábění slitin železa. Tudiž při použití těchto vyrobených zrn je možné vyrábět kombinované náčiní, které má širší pole využití.

PŘESNÝ POPIS METODY VYNÁLEZU

Vlastnosti požadovaného materiálu jsou určeny následujícími metodami.

1. Statická pevnost v tlaku (kompresní síla) brusných zrn je určena souvislým měřením mezního zatížení, vedoucího k lámání určitého množství zrn:

Zrna jsou umístěna mezi dvě paralelní korundové desky a jsou vystavena jedinému osovému tlaku s plynulým zvyšováním síly. Statická síla brusných zrn byla určena postupným drcením 50 zrn. Mezní zatížení byla vypočítána následovně :

$$P = \frac{\sum_1^{50} P - \sum_1^n P}{50 - n}, \quad \text{kde}$$

n - množství zrn, která byla zlomena pod zatížením větším než $2P_{med}$

P_{med} - střední síla 50 zrn

2. Tepelná odolnost brusných zrn, (tepelná odolnost faktor K_t), je určena následujícím poměrem :

$$K_t = P_1/P_2, \quad \text{kde}$$

P_1 - statická kompresní síla prášků před tepelným zpracováním

P_2 - statická kompresní síla prášků po tepelném zpracování

Tepelné zpracování je provedeno při teplotě 1200°C v prostředí netečného plynu (argon) po dobu 20 minut.

3. Dynamická síla je určena užitím zařízení typu Fritester. Práškový vzorek (zrna) je umístěn do válcové ocelové nádoby s ocelovou kuličkou, která se volně pohybuje kolem osy nádoby. Nádoba je upevněna ve stroji, který jí obstarává vibrační pohyb podél její osy. Množství zatěžovacích cyklů je zaznamenáno. Síla prášku je určena množstvím zatěžovacích cyklů, které jsou nezbytné pro zlomení 50 % váhy zrn původní sondy. Dynamická síla je vypočítána jako aritmetický průměr po testu tří vzorků $2 \pm 0,2$ karátu.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby brusných zrn, v y z n a č u j í c í s e úkony zpracování polykrystalického vzorku, obsahujícího diamantové částice v matečné látce karbidu křemíku a křemíku, a rozdrčení tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e zpracováním polykrystalického vzorku, obsahujícího 20-70 % objemu diamantových částic, 0,1-75 % objemu karbidu křemíku a 1-40 % objemu křemíku, a rozdrčením tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e úkony zpracování polykrystalického vzorku, obsahujícího alespoň 20 % objemu diamantových částic, alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul, přesahující 450 GPa, a rozdrčení tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e úkony zpracování polykrystalického vzorku, obsahujícího alespoň 29 % objemu diamantových částic, alespoň 14 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul, přesahující 540 GPa, a rozdrčení tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
5. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e úkony zpracování polykrystalického vzorku, obsahujícího alespoň 46 % objemu diamantových částic o velikosti nejvýše 30 μ , alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul, přesahující 560 GPa, a rozdrčení tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
6. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e úkony zpracování polykrystalického vzorku, obsahujícího alespoň 54 % objemu diamantových částic, alespoň 60 % diamantových částic o velikosti alespoň 50 μ , alespoň 5 % objemu karbidu křemíku, přednostně více než 15 % objemu karbidu křemíku, a křemík, Youngův modul, přesahující 650 GPa, a rozdrčení tohoto polykrystalického vzorku na zrna.
7. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1-6, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e zpracování polykrystalického vzorku obsahuje následující kroky:

- vytvoření obrobku z diamantových částic;
zahřívání obrobku a regulace ohřívací teploty a ohřívacího času tak, aby se vytvořilo určité
žádoucí množství grafitu grafitizací diamantových částic, čímž se vytvoří přechodný vzorek;
infiltraci křemíku do přechodného vzorku.
8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1-7, v y z n a č u j í c í s e drcením polykrystalického vzorku na zrna, která mají velikost alespoň 40 μ .
 9. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 1-8, v y z n a č u j í c í s e vytvořením obrobku z diamantových částic, které mají velikost 3-500 μ .
 10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-9, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e množství grafitu, vytvořeného během tepelného zpracování obrobku, je 1-50 % objemu, přednostně 6-30 % objemu množství diamantu.
 11. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-10, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e ohřívací teplota během grafitizace je nižší než 1700°C.
 12. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-11, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e ohřívací teplota a ohřívací čas, potřebné pro grafitizaci, jsou empiricky určeny pro použité ohřívací zařízení.
 13. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-12, v y z n a č u j í c í s e vytvořením obrobku s porézností 25-60 % objemu.
 14. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-13, v y z n a č u j í c í s e usazováním určitého množství uhlíku v obrobku tak, že se obrobek vystaví plynnému hydrouhlíku nebo hydrouhlíkům při teplotě přesahující teplotu rozkladu pro hydrouhlík nebo hydrouhlíky.
 15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e alespoň určitá grafitizace diamantových částic je provedena předtím, než je obrobek vystaven plynnému hydrouhlíku nebo hydrouhlíkům při teplotě přesahující teplotu rozkladu pro hydrouhlík nebo hydrouhlíky.
 16. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-15, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e obrobek je vytvořen ze stejnorodé směsi diamantových částic různých velikostí s konečným přidáním pojiva.
 17. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7-16, v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e vytvoření obrobku je provedeno v kokile, tepelné zpracování a infiltrace křemíku se uskuteční poté, co je obrobek vyjmut z kokily.

18. Brusná zrna, vyznačující se tím, že zrna obsahují diamantové částice, karbid křemíku a křemík, diamantové částice jsou umístěny v matečné látce karbidu křemíku a křemíku, průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí 20-70, 0,1-75 a 1-40 % objemu.
19. Brusná zrna podle nároku 18, vyznačující se tím, že průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí alespoň 20, alespoň 5, a 1-40 % objemu.
20. Brusná zrna podle nároku 18, vyznačující se tím, že průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí alespoň 29, alespoň 14, a 1-40 % objemu.
21. Brusná zrna podle nároku 18, vyznačující se tím, že průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí alespoň 46, alespoň 5, a 1-40 % objemu, přičemž diamantové částice mají velikost přibližně 30 μ nebo méně.
22. Brusná zrna podle nároku 18, vyznačující se tím, že průměrný obsah diamantových částic, karbidu křemíku a křemíku v zrnech činí alespoň 54, alespoň 5, a 1-40 % objemu, přičemž alespoň 60 % diamantových částic má velikost alespoň 50 μ .
23. Brusná zrna podle kteréhokoliv z nároků 18 - 22, vyznačující se tím, že diamantové částice v zrnech mají velikost 3-500 μ .
24. Brusná zrna podle kteréhokoliv z nároků 18 - 22, vyznačující se tím, že zrna mají faktor tepelné stability menší než 1,2, a přednostně menší než 1,1.

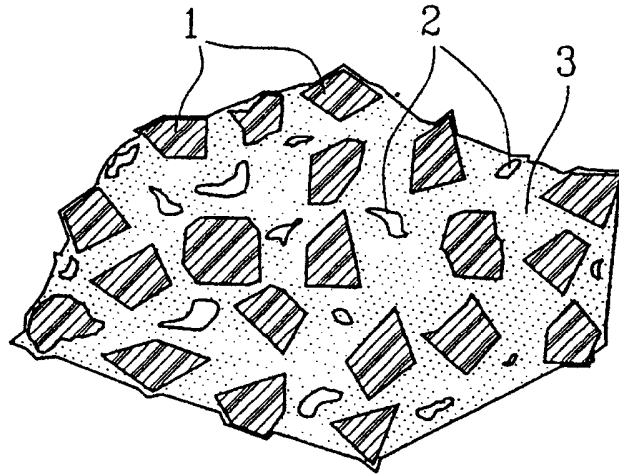


FIG. 1

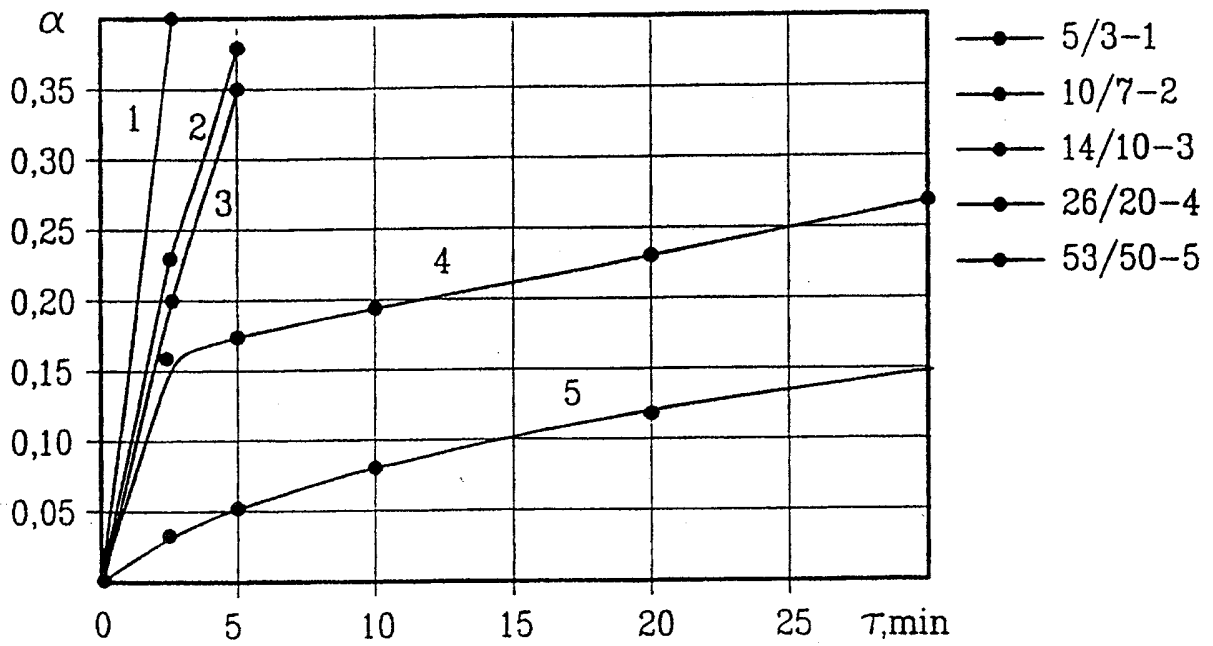


FIG. 3

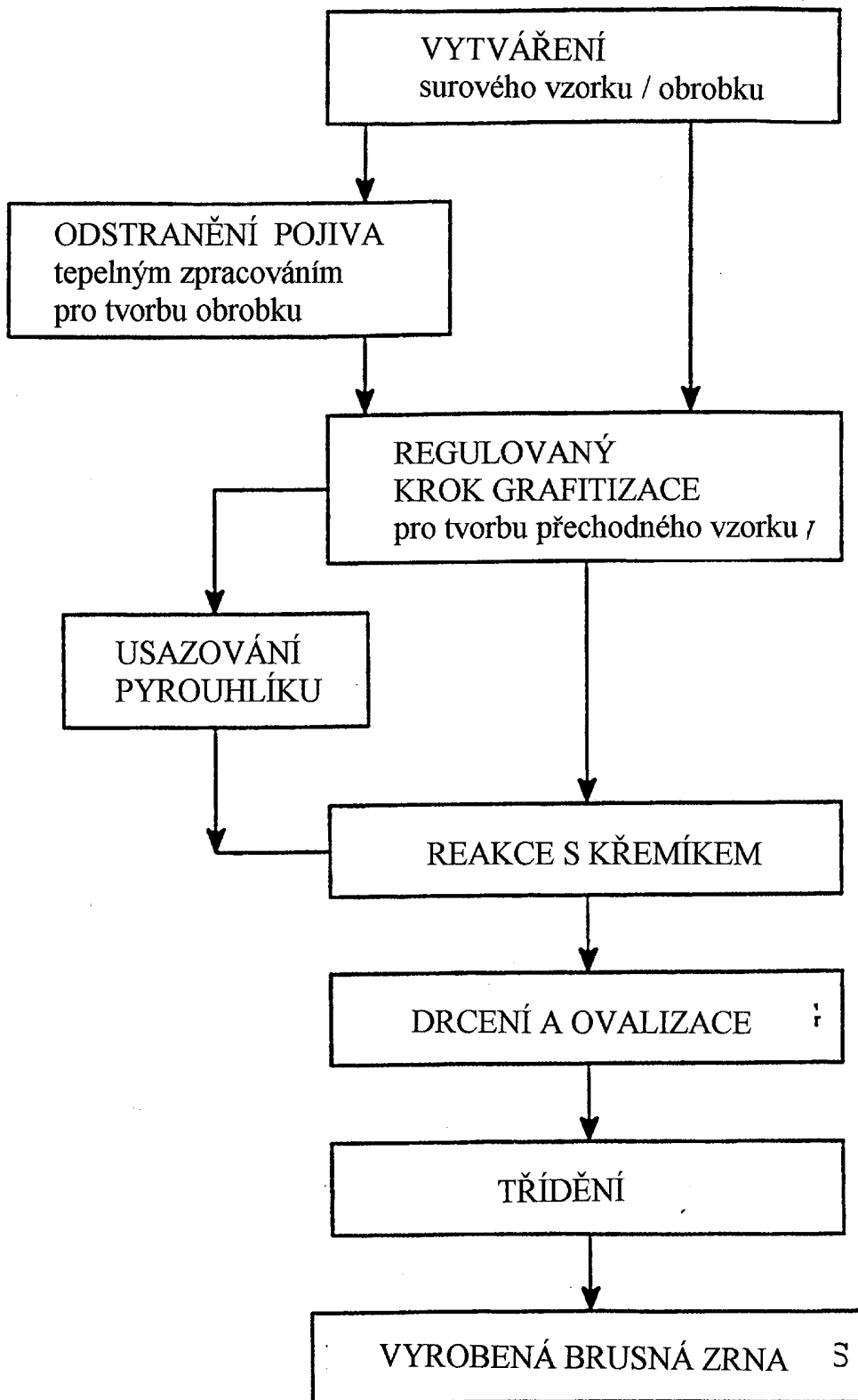


FIG.2

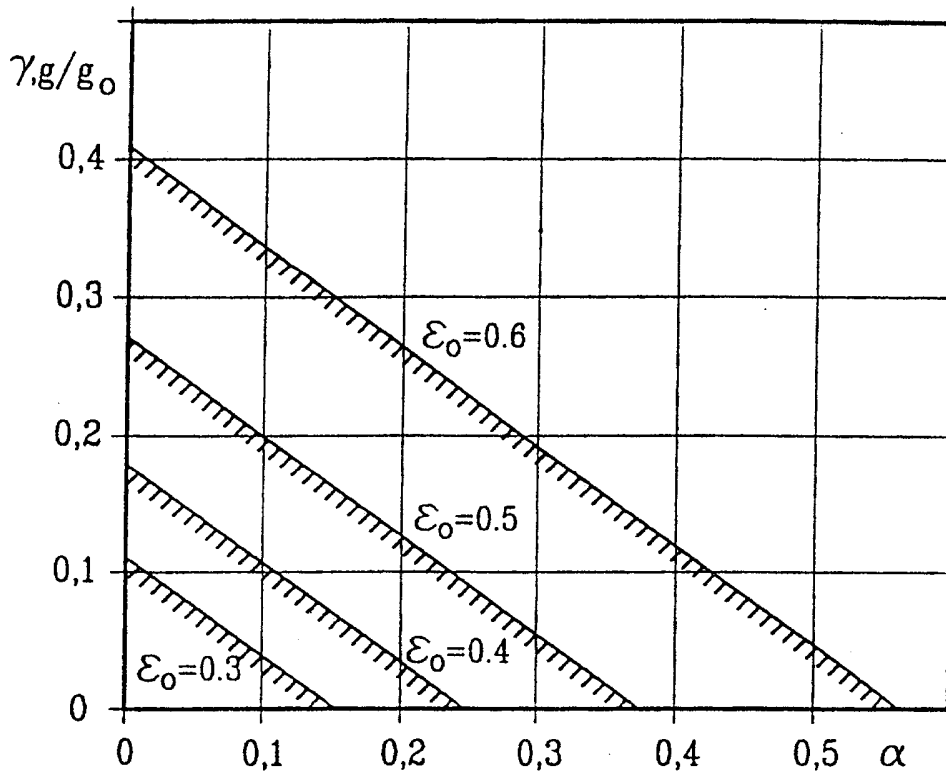


FIG. 4a

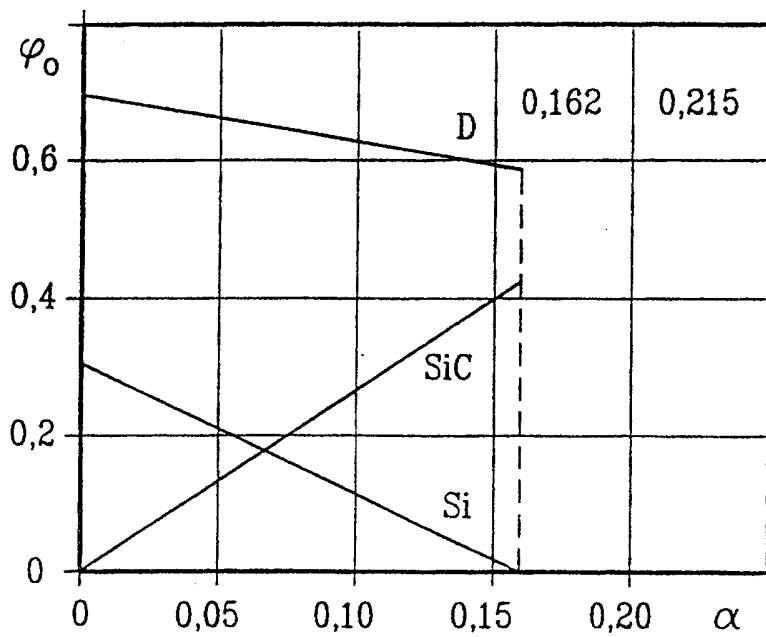


FIG. 4b

4/5

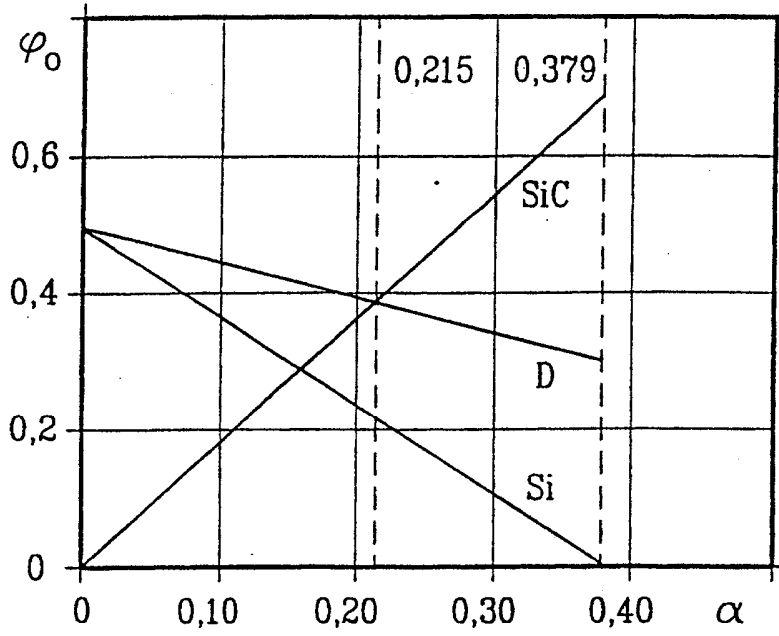


FIG.4c

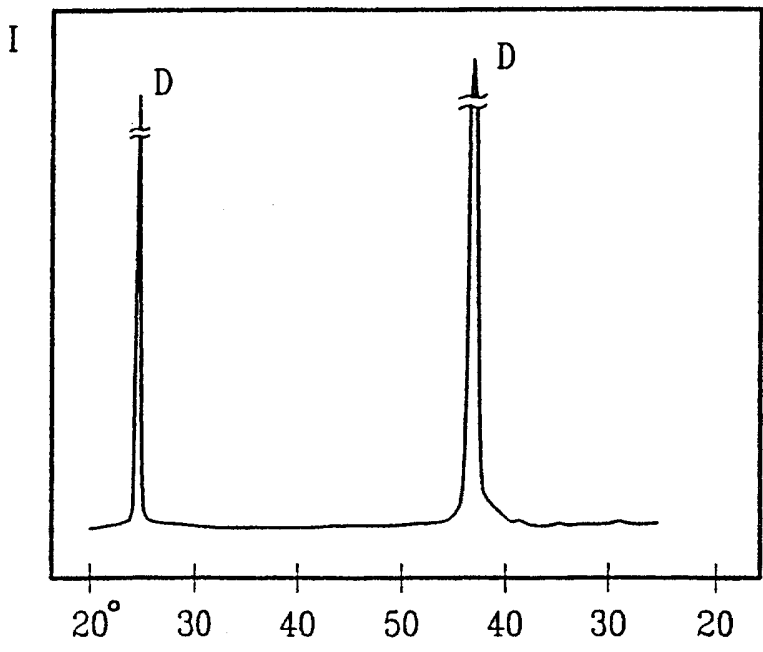


FIG.5a

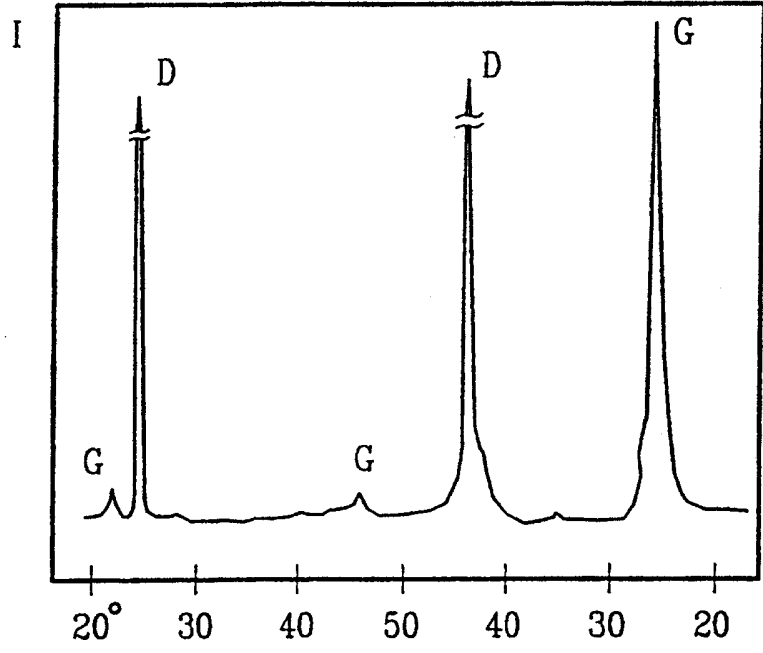


FIG.5b

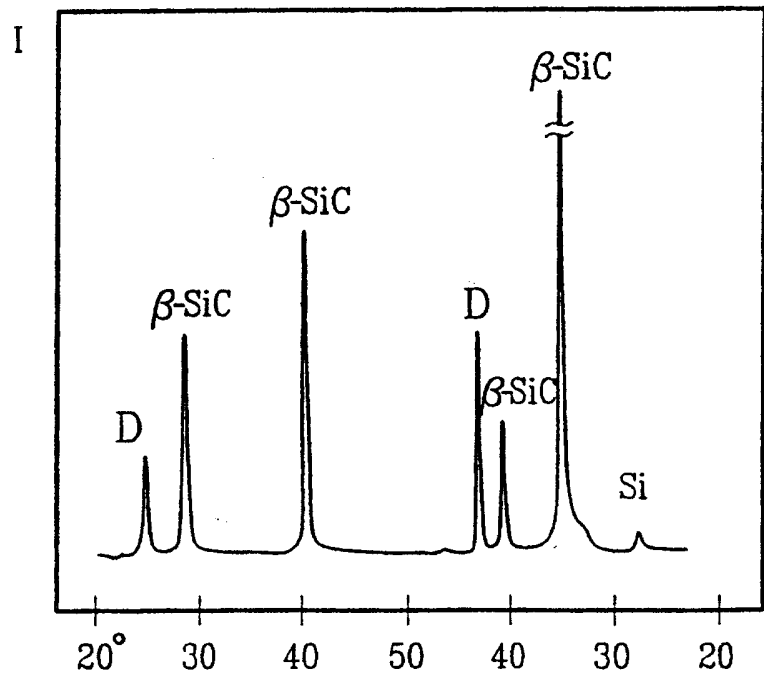


FIG.5c