



УКРАЇНА

(19) UA (11) 38419 (13) A

(51) 7 B01J3/06, C01B31/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ АЛМАЗІВ

(21) 2000063873

(22) 30.06.2000

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Мінченко Григорій Васильович, Олейников

Борис Андрійович, Петренко Валентин Іванович

(73) Відкрите акціонерне товариство "Бориславський завод штучних алмазів і алмазного інструменту", Мінченко Григорій Васильович, Олейников Борис Андрійович, Петренко Валентин Іванович

(57) 1. Спосіб синтезу алмазів, який передбачає

дію високих тиску і температури в області стабільності алмазу на реакційну суміш, яка містить вуглецевмісний матеріал, метал-катализатор і добавку, який **відрізняється** тим, що як добавку використовують окислювач у кількості 0,1-2,5 мас. % від маси металу-катализатора.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як окислювач беруть перманганат калію.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як добавку додатково використовують принаймні одну з солей заліза у співвідношенні окислювач - солі заліза 0,8 - 1,2.

Винахід стосується області синтезу надтвердих матеріалів, зокрема, при високих тисках і температурах і може бути використаний на заводах, які виробляють алмази та інструменти з них.

Відомий спосіб синтезу алмазів, який передбачає дію високих тиску і температури в області стабільності алмазу на реакційну суміш, яка містить вуглецевмісний матеріал - графіт, метал-катализатор у кількості 85 - 88 мас.%, термооброблену у вакуумі або інертному середовищі протягом 3 (трьох) годин при температурі вище температури плавлення металу-катализатора (дивіться акц. заявка Великої Британії № 1311641, кл. C01B31/06, опубл. 28.03.1976 р.).

Недоліком цього способу є те, що в процесі термообробки метал-катализатор насичують вуглецем у кількості 2 - 10%, після чого його необхідно подрібнювати і додатково змішувати з графітом. Це ускладнює технологічний процес, а отримані алмази мають низьку якість і невисокий вихід.

Найбільш близьким, прийнятий за прототип є спосіб синтезу алмазів, згідно з яким діють високим тиском і температурою в області стабільності алмазу на реакційну суміш, яка містить вуглецевмісний матеріал - графіт, метал-катализатор і добавку - мідь (див. патент США № 1288625, М. кл. B. C 01B31/06, опубл. 05.12.1978 р.).

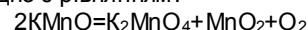
Недоліком цього способу є те, що при створенні високих тисків і температур у реакційній посудині відбувається спочатку плавлення міді, оскільки температура плавлення міді нижче температури плавлення металу-катализатора. Частина розплавленої міді заповнює пори, пустоти у вуглецевмісному матеріалі, наприклад, графіті, а части-

на розпливається по внутрішній поверхні матеріалу реакційної посудини і закорочує сусідні шари. У зв'язку з цим суттєво змінюється опір усередині реакційної посудини. Як наслідок, змінюється температурний градієнт, а внаслідок зменшення кількості вуглецю із сплавом катализатором зміниться розчинність вуглецю, відбуватиметься нерівномірне утворення алмазів, їх зростання і зменшення їх спільного виходу.

В основу винаходу поставлено задачу такого удосконалення способу синтезу алмазів, при якому за рахунок вибору як добавки окислювача, а також солей заліза забезпечується стабілізація опору усередині реакційної посудини, підвищується розчинність вуглецю і, як наслідок, збільшується вихід високоміцних і крупних (315/250 і вище) алмазів.

Для рішення цієї задачі у способі синтезу алмазів, який передбачає дію високих тиску і температури в області стабільності алмазу на реакційну суміш, яка містить вуглецевмісний матеріал, метал-катализатор і добавку, згідно з винаходом, як добавку використовують окислювач у кількості 0,1 - 2,5 мас.% від маси металу-катализатора, при цьому оптимальним є, коли як окислювач беруть перманганат калію, а додатково використовують принаймні одну із солей заліза у співвідношенні окислювач - солі заліза 0,8 - 1,2.

При введенні окислювача, зокрема, перманганата калію у суміші перед сплавленням металів при певних умовах, а саме при нагріванні у сухому вигляді вже при температурі 200°C KMnO_4 розкладається згідно з рівнянням:

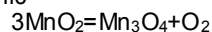


(19) UA (11) 38419 (13) A

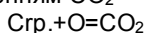
У діапазоні температур 530 - 940°C відбувається реакція дисоціації



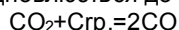
При більш високих температурах діоксид марганцю розкладається з утворенням оксиду Mn_3O_4 з виділенням кисню



Утворений при цьому кисень при високих температурах взаємодіє з вуглецевмісним матеріалом - графітом з утворенням CO_2



У замкнутому об'ємі без доступу CO_2 на поверхні графіту відновлюється до CO .

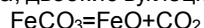


Ця реакція характеризується ендотермічним ефектом.

CO при високих температурах відновлює оксиди металів-каталізаторів, а гетерогенні реакції на поверхні графіту і температурний градієнт, що виникає при цьому, забезпечує протікання реакції Буднуара з переносом вуглецю у газовій фазі, підвищуючи таким чином розчинність вуглецю (графіту), що позитивно вплине на збільшення виходу висококоміцних алмазів.

Подібні реакції з виділенням кисню відбуваються і при використанні інших відомих в техніці окислювачів, зокрема, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KJO_4 , KClO_3 , HClO_4 , CaCO_3 і т.п.

При введенні у добавку солей заліза, наприклад, FeCO_3 , карбонат заліза FeCO_3 вже при нагріванні до температури 300°C розкладається на монооксид заліза, двооксид вуглецю:



Оксид заліза в свою чергу вступає в реакцію з перманганатом калію з виділенням кисню, що ще в більшій мірі підвищує розчинність вуглецю і ще в більшій мірі збільшує вихід висококоміцних алмазів. Можливе використання будь-якої солі (солей) заліза.

Приклад 1.

Спочатку приготувляли реакційну суміш. Для цього у вихідну суміш металу-каталізатора

$\text{Ni}_{40}\text{Mn}_{60}$ (можливе використання будь-якого відомого металу-каталізатора), взятого у кількості 1 кг з розміром частинок 500 - 1500 мкм, вуглецевмісного матеріалу - графіту марки С-3 у кількості 1 кг з розміром частинок 500 - 1500 мкм додають перманганат калію у кількості 20 г. (1,5 мас.% від маси металу-каталізатора), ретельно перемішують протягом 30 хв. Отриманою сумішшю заповнювали 1200 контейнерів, які почергово встановлювали в апарат високого тиску, створювали тиск 5,5 ГПа і температуру 1350°C і при цих умовах витримували 10 хв. В процесі нагрівання перманганата калію виділявся кисень, який знижував термодинамічну активність вуглецю, підвищуючи при цьому розчинність графіту, що в кінцевому результаті приведе до збільшення розміру зерен алмазу і підвищення виходу висококоміцних алмазів.

Отриманий продукт синтезу піддавали дробленню і класифікації за зернистостями згідно з ГОСТ 9206-80. Вихід алмазів складав 14%, якість алмазів в (мкм) - АС100 з розміром алмазів 400/315.

Аналогічним шляхом було здійснено процес синтезу алмазів при граничних значеннях окислювача (приклади 2, 3), див. таблицю (додається), а також за межами цих границь (приклади 4, 5), крім того було здійснено процес в тих самих умовах при додатковому введенні в реакційну суміш як добавки солі заліза - FeCO_3 (приклади 6, 7) при співвідношенні окислювач : сіль заліза=1/1. У прикладах 8-9 показано варіант способу при використанні окислювача і однієї солі за межами інтервалу добавки, а у прикладі 10 - при використанні окислювача і двох солей усередині інтервалу добавки, а також при однакових умовах було реалізовано спосіб синтезу алмазів за прототипом (приклад 11).

Як видно з таблиці, вихід високоякісних і крупних алмазів зріс орієнтовно в 2 - 2,5 рази, причому одночасно зростає вихід алмазів всіх інших зернистостей.

Таблиця

Об'єкт випробувань	№ п/п	Співвідношення компонентів добавки			Показники ефективності		
		Окислювач KMnO_4 (мас%) від маси каталізатора	Солі заліза		Розмір алмазів (мкм)	Якість алмазів, марка (ГОСТ 9206-80)	Вихід алмазів (%)
			FeCO_3 (мас%)	CaCO_3 (мас%)			
Спосіб синтезу алмазів згідно з винаходом	1	1,5	-	-	400/315	АС100	14
	2	0,1	-	-	400/315	АС65	6
	3	2,5	-	-	400/315	АС80	8
	4	0,05	-	-	400/315	АС65	5
	5	3,0	-	-	400/315	АС50	6
	6	0,75	0,75	-	400/315	АС100	16
	7	1,25	1,25	-	400/315	АС80	8
	8	0,025	0,025	-	400/315	АС65	5
	9	1,5	1,5	-	400/315	АС50	6
	10	0,5	0,5	0,5	400/315	АС100	16
Спосіб синтезу за прототипом	11	Мідь 1,5			400/315	АС65	5

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
