



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36551 (13) A

(51) 7 C01B31/06, C25F1/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОЧИСТКИ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ

(21) 99127262

(22) 30 12 1999

(24) 16 04 2001

(33) UA

(46) 16 04 2001, Бюл. № 3, 2001 р

(72) Новіков Микола Васильович, Богатирьова Галина Павлівна, Маринич Маргарита Анатоліївна, Базалій Галина Андріївна

(73) Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України

(57) 1 Спосіб очистки надтвердих матеріалів, згідно з яким здійснюють обробку поверхні надтвер-

дих матеріалів хімічно-активними реагентами, який відрізняється тим, що обробку поверхні надтвердих матеріалів здійснюють шляхом електролізу, при цьому як анод використовують надтверді матеріали, розміщені на токопровідному електроді, як катод - електрод з платини або графіту, а як хімічно-активні реагенти - розчин мінеральних кислот або лугів при концентрації 5-10% та щільності струму 2-5 А/м<sup>2</sup>.

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що перед електролізом проводять катодну поляризацію з щільністю струму 1-3 А/м<sup>2</sup> протягом 1-5 хвилин.

Винахід відноситься до області очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, які можуть використовуватись в якості шліфпорошків для виготовлення гальванічного інструменту.

Відомий найбільш близький за технічною суттю до винаходу спосіб очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів (див. Богатирьова Г. П. Хімія поверхні порошків синтетичних алмазів та їх адсорбційні властивості // Фізична хімія - 1993 - Т. 67 - № 10 - С. 2078-2081), згідно з яким здійснюють обробку поверхні алмазів хімічно-активними реагентами сумішшю концентрованих сірчаної і азотної кислот при температурі 60° протягом 30 хвилин при об'ємному співвідношенні 2,5-1.

Недоліками даного способу очистки є наявність металевих домішок та великої кількості аніонів кислот у поверхневому шарі алмазів, багата стадійність та складність використання великої кількості концентрованих високотоксичних речовин.

Як наслідок усіх перерахованих недоліків, недостатньо висока ступінь очистки, низька продуктивність процесу, екологічна безпека та низька технологічність.

В основу винаходу поставлено задачу такого вдосконалення способу очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, при якому за рахунок обробки шляхом електролізу забезпечується зменшення кількості металевих домішок на поверхні надтвердих матеріалів і кількості використання високотоксичних речовин, одностадійність процесу і, як наслідок, підвищення продуктивності і екологічності процесу і поліпшення його технологічності.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів, згідно з яким здійснюють обробку поверхні надтвердих матеріалів хімічно-активними реагентами, згідно з винаходом, обробку поверхні надтвердих матеріалів здійснюють шляхом електролізу, при якому в якості аноду використовують надтверді матеріали, розміщені на токопровідному електроді, в якості катоду - електрод з платини або графіту, а в якості хімічно-активних реагентів - розчин мінеральних кислот або лугів при концентрації 5-10% та щільності току 2-5 А/м<sup>2</sup>, а перед електролізом проводять катодну поляризацію з щільністю току 1-3 А/м<sup>2</sup> протягом 1-5 хвилин.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак і технічними результатами, які досягаються при її реалізації полягає у такому:

Надтверді матеріали, переважно алмази, мають унікальні фізико-хімічні властивості і з одним з небагатьох матеріалів, який може застосовуватися у виготовленні гальванічного інструменту.

Роботами Інституту надтвердих матеріалів було показано, що наявність крапкових домішок металів призводить до росту металевих "вусиків" - дендритів при зарощенні алмазів металевими покриттями при виготовленні гальванічного інструменту.

Поява металевих "вусиків" - дендритів різко знижує працездатність інструменту, руйнує його.

Відрізняльною особливістю способу очистки надтвердих матеріалів, в т. ч. алмазів, що заявляється, є використання електролізу, при якому в якості аноду використовуються надтверді матеріали, розміщені на токопровідному електроді, катоду

(19) UA (11) 36551 (13) A

- електрод з платини чи графіту, а в якості хімічно-активних реагентів - розчин мінеральних кислот або лугів. Додатком даного процесу є проведення на початку електролізу катодної поляризації з щільністю току  $1-3 \text{ A/m}^2$  протягом 1-5 хвилин.

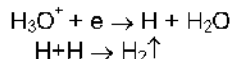
Вибір матеріалів катоду проводиться серед матеріалів, які, по-перше, не розчиняються в електроліті, а по-друге, катодна поляризація на них повинна бути невисокою з невеликою швидкістю виділення водню. Такими матеріалами є графіт та платина, які нейтральні у розчинах кислот та солей і мають невелику швидкість виділення водню. Підбір кислоти або лугу при проведенні електролізу проводиться залежно від природи металевих домішок у алмазі. Так, більшість металевих домішок розчиняється у кислих розчинах, а алюміній - у лугах.

При цьому, якщо використовувати, наприклад, сірчану кислоту при електролізі анодний процес - це розчинення металевих домішок за таким рівнянням



При проведенні електролізу металеві домішки переходять у розчин електроліту у вигляді комплексних сполук та металевих іонів. Крім того, металеві домішки, які знаходяться у поверхневому шарі алмазу покриті оксидною плівкою, яка, в свою чергу, ускладнює розчинення металевих домішок.

З метою знищення оксидної плівки з металевих домішок проводиться перед електролізом катодна поляризація з щільністю току  $1-3 \text{ A/m}^2$  протягом 1-5 хвилин. При проведенні катодної поляризації на металевих домішках з розчину виділяється водень згідно реакції



Молекулярний водень розрихлює, а потім знищує оксидну плівку. Така катодна поляризація призводить до ще більшого зростання розчинення металевих домішок.

Завдяки тому, що з поверхні алмазів знято оксидну плівку, металеві домішки електрохімічно розчиняються з більшою швидкістю, а ступінь очистки алмазів зростає у 1,5-2,0 рази.

Витрати хімічних реагентів зменшуються у 10 разів, тому що застосовуються розчини кислот або лугу з концентрацією 5-10% на відміну від застосованих у прототипі концентрованих сумішей кислот (96-98% сірчаної та азотної кислот). Процес одностадійний, технологічно спрощений, тому що здійснюється без підігріву. Як наслідок, при цьому підвищується продуктивність та екологічність процесу.

Приклади конкретної реалізації способу очистки надтвердих матеріалів, переважно алмазів.

#### Приклад 1

Здійснювали очистку алмазного порошку марки АСМ зернистістю 200/160 електролізом в реакційному об'ємі, який складався з сірчаної кислоти з концентрацією 7,5%.

В якості аноду застосовувався платиновий спчастий стакан, у якому дно та кришка були зроблені з фторопласту. До анодного стакану насипали 50 карат (10 г) алмазного порошку марки АСМ зернистістю 200/160. Катод було виготовлено у вигляді кільцевого електроду з платини. Анод підключали до позитивного електроду (+), а катод - до

негативного електроду (-) випрямителя. Потім підключали струм. При цьому на амперметрі випрямителя виставляли струм, що відповідає щільності току  $3,5 \text{ A/m}^2$ . Значення току отримували за формулою  $I = iS$ , де  $i$  - щільність току,  $S$  - поверхня аноду.

Процес електролізу здійснювали протягом 2 годин.

Оцінку ступеня очисток (Р) здійснювали за допомогою спектрального аналізу на присутність важких металів у алмазах. Ступінь очистки оцінювали за формулою

$$P = (\Sigma m_1 - \Sigma m_2) / \Sigma m_1 \times 100$$

де  $\Sigma m_1$  - сума металевих лемішок у алмазах до очистки, г,

$\Sigma m_2$  - сума металевих домішок після очистки алмазів, г.

Ступінь очистки алмазів становив 90%. Витрати сірчаної кислоти зменшилися в 11 разів. Результати очисток зведено в таблицю (додається).

Процес одностадійний, і, як наслідок, підвищується його продуктивність та технологічність.

#### Приклад 2

Умови процесу ті ж самі, але додатково перед електролізом проводять катодну поляризацію зі щільністю току  $2 \text{ A/m}$  протягом 3 хвилин.

У цьому випадку під час катодної поляризації на платиновому спчастому стакані, а також на поверхні металевих домішок в алмазах утворюється молекулярний водень, який спочатку розрихлює, а потім знищує оксидну плівку на них.

Спосіб очистки було здійснено при граничних та при виході границі співвідношеннях концентрацій кислот або лугу, а також режимах електролізу, що заявляються в п. 1 та п. 2 формули винаходу відповідно. Як хімічно-активні реагенти (електроліти) використовували сірчану кислоту та гідроксид натрію, а також азотну або соляну кислоти та ін. Результати наведено в таблиці (приклади 3-8) приклад 9 відповідає способу за прототипом, здійсненому за тих самих умов.

#### Приклад 10

Умови процесу ті ж самі, але очищали кубонітовий порошок марки КНБ зернистістю 200/160. Спосіб очистки було здійснено при граничних та при виході за границі співвідношеннях концентрацій кислот або лугу, а також режимах електролізу, що заявляються в п. 1 та п. 2 формули винаходу відповідно. Ступінь очистки порошоків кубічного нітриду бору становив 90-55%.

Крім того, за тих самих умов проводили очистку таких надтвердих матеріалів, як гексаніт, дісміт та ін. Процес не мав суттєвих змін за отриманими результатами очистки, оскільки закономірності його протікання аналогічні описаним вище.

Оцінку ступеня очисток (Р) здійснювали за допомогою спектрального аналізу, методом спектрального аналізу визначалась присутність важких металів у алмазах.

Ступінь очистки оцінювали за формулою

$$P = (\Sigma m_1 - \Sigma m_2) / \Sigma m_1 \times 100$$

де  $\Sigma m_1$  - сума металевих лемішок у алмазах до очистки,

$\Sigma m_2$  - сума металевих домішок після очистки алмазів.

Ступінь очистки алмазів становила 90%. Витрати сірчаної кислоти зменшилися в 11 разів.

Процес - одностадійний, і, як наслідок, підвищується продуктивність та технологічність.

Приклад 2

Умови процесу ті ж самі, але додатково перед електролізом проводять катодну поляризацію з щільністю току  $2 \text{ A/m}^2$  протягом 3 хвилин.

У цьому випадку при катодній поляризації на платиновому спільному стакані, а також на поверхневих металевих домішках алмазів утворюється молекулярний водень, який спочатку розрихлює, а потім знищує оксидну плівку на них.

Спосіб очистки було здійснено при граничних і при виході за границі співвідношеннях концентрацій кислот або луг, а також режимів електролізу, що заявляються в п. 1 і в п. 2 формули винаходу, відповідно. Дані зведено в таблицю (додається) в

якості хімічно-активних реагентів (електролітів) використовували сірчану кислоту та ідкий натрій, а також азотну або соляну кислоти та ін.

Як видно з таблиці, ступінь очистки алмазу при застосуванні запропонованого способу зростає в 1,6-1,98.

Ступені очистки при граничних співвідношеннях концентрації кислот або луг, а також режими електролізу, що заявляються в п. 1 та в п. 2 формули винаходу відповідно менші на 10-25%.

Застосування запропонованого способу очистки алмазів дозволило скоротити витрати кислот та лугів у 10 разів, що, в свою чергу, підвищило продуктивність та екологічність процесу.

Цей спосіб придатний для очистки будь-яких надтвердих матеріалів оскільки закономірності цього процесу при зміні об'єкту очистки однакові.

Таблиця

Об'єкт випробувань	№ пп	Режими електролізу			Додаткові умови електролізу (катодна поляризація)			Примітки	
		Щільність току А/м <sup>2</sup>	Вид хімічно-активних реагентів		Концентрація хімічно-активних реагентів, %	Щільність току, А/м <sup>2</sup>	Час катодної поляризації, хв		Ступінь очистки, %
			сірчана кислота	ідкий натр					
Спосіб очистки згідно з винаходом	1	3,5	+		7	-	-	90	Недостатня швидкість розчинення. На аноді починається виділення кисню, швидкість розчинення зменшується. Зменшення швидкості, низька концентрація реагентів збільшується швидкість газовиділення на електродах
	2	5	+		5	-	-	80	
	3	2	+		10	-	-	75	
	4	3,5		+	7	-	-	92	
	5	5		+	5	-	-	88	
	6	2		+	10	-	-	65	
	7	1,5	+		7	-	-	60	
	8	6	+		7	-	-	55	
	9	3,5	+		3,5	-	-	62	
	10	3,5	+		12	-	-	45	
	11	3,5	+		7	2	3	98	
	12	3,5	+		7	1	1	92	
	13	3,5	+		7	3	5	95	
Спосіб за прототипом	14							50	

---

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 60х84 1/8  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

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

---