

УДК 621.921.54, 666.233.536

**Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий, В. А. Билоченко,  
Г. К. Козина, Л. А. Фролова**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина,  
Факс: 38(044) 468-85-99, E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

## **ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ РЕКУПЕРАЦИИ ГРАФИТОВ НА СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ АЛМАЗОВ**

Отходы графита после специальной активации могут быть использованы для синтеза алмазов. Установлено, что активация отходов графита оказывает существенное влияние на степень перехода графита в алмаз и их физико-химические свойства. Активация графитовых отходов существенно изменяет адсорбционно-структурные характеристики графита и влияет на характеристики синтезированных алмазов. Термическая активация отходов графита приводит к тому, что синтезируются, в основном, алмазные микропорошки, а электрохимическая — алмазные шлифпорошки.

**Ключевые слова:** отходы графита, алмаз, активация, степень перехода графита в алмаз.

Физико-химические свойства графита, используемого при синтезе алмазов, оказывают существенное влияние на качественные и количественные показатели перехода графита в алмаз в процессе синтеза.

Многие годы для синтеза высококачественных алмазов наиболее широко используется углеграфитовый материал типа ГМЗ, полученный на основе нефтяного кокса каменноугольной смолы и подвергнутый специальной термохимической обработке [1]. Поскольку производство графита марки ГМЗ ОСЧ значительно сокращено, то была поставлена задача максимально использовать отходы графита повторно в синтезе алмаза. Отходы графита образуются при извлечении алмазного сырья из продукта синтеза алмаза на операции механического (гравитационного или флотационного) разделения алмаза и графита, не прореагировавшего при синтезе алмаза.

Целью разработки методов рекуперации являлось восстановление физико-химических свойств отходов графита ГМЗ ОСЧ для использования их в синтезе алмазов.

### **Методика эксперимента**

Рекуперация отходов графита включала в себя два основных этапа: механическое отделение его от алмаза и проведение активации графита. В качестве реакционной шихты использовались рекуперированные графиты и никель-марганцевый сплав [2, 3].

Для каждого полученного углеродного материала подбирались оптимальные параметры процесса синтеза алмазного сырья. Из полученных

образцов продукта синтеза были извлечены алмазы по одной и той же схеме и изготовлены алмазные порошки. Ситовым методом определен их гранулометрический состав.

Физико-химические свойства исследованных графитов и алмазов оценивали по изменению элементного состава, количеству примесей, значений адсорбционно-структурных характеристик [4]. Изучены степени превращения графита в алмаз, процентный выход микропорошков, а также ряд физико-химических характеристик синтезированных алмазов.

Элементный состав графитов определяли на приборе CAMSCAN. Адсорбционно-структурные характеристики графитов и алмазов, синтезированных из них, определяли исходя из изотерм адсорбции азота [5], которые получены методом БЭТ на приборе Акусорб-2100. Определяли значения: удельной поверхности ( $S_{уд}$ , м<sup>2</sup>/г); общего объема пор ( $V_p$ , мл/г); адсорбционного потенциала ( $A$ , Дж/г); удельного адсорбционного потенциала ( $A'$ , Дж/м<sup>2</sup>).

### Результаты и их обсуждение

Были сопоставлены физико-химические свойства исходного графита (марки ГМЗ ОСЧ) и отходов (непрореагировавшего) графита и проведено исследование влияния методов его рекуперации на свойства синтезированных на их основе алмазов. В табл. 1 приведены значения элементного состава и зольности исходного и непрореагировавшего графита.

Таблица 1

Элементный состав и зольность исходного (ГМЗ ОСЧ) графита и отходов графита

Вид графита	Зольность, %	Содержание примесей, мас. %					
		Fe	Сумма метал. примесей (Al, Ni, Mn, Co, Mg, K)	Ca	S	Si	Сумма примесей
ГМЗ ОСЧ, исходный	0,035	0,00150	0,00125	–	–	0,02000	0,02375
ГМЗ, отходы (непрореагировавший)	3,100	0,08000	1,74000	1,21000	–	0,04000	3,07000

Из таблицы следует, что в отходах графита содержание металлических примесей в 3 раза выше. В табл. 2 приведены основные адсорбционно-структурные характеристики исходного (ГМЗ ОСЧ) графита и отходов (непрореагировавшего) графита.

Таблица 2

**Адсорбционно-структурные характеристики исходного (ГМЗ ОСЧ)  
и отходов графита**

№ пп	Наименование показателя	Исходный графит	Отходы графита
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	1,900	0,367
2	Общий объем пор, $V_p$ , мл/г	0,00780	0,00066
3	Адсорбционный потенциал, А, Дж/г	7,00	3,24
4	Удельный адсорбционный потенциал, А', Дж/м <sup>2</sup>	3,6	9,0

Из табл. 2 следует, что у непрореагировавшего графита удельная поверхность в 6 раз ниже исходного, значительно ниже показатели адсорбционного потенциала, общий объем пор на порядок ниже.

Рекуперация отходов графита к вторичному использованию в синтезе алмазов осуществлялась тремя методами: термической, химической или электрохимической обработками.

Термическая активация отходов графита заключалась в обработке отходов графита на воздухе в специальном температурном режиме, химическая — путем обработки смесью азотной и серной кислот, электрохимическая — в электрохимическом нанесении микроколичеств активных веществ, например, никеля. Было проведено три вида рекуперирования отходов графита.

Рекуперированные графиты использованы в качестве реакционной шихты в смеси с никель-марганцевым сплавом. Проведен синтез алмазов. Рассчитаны степени превращения рекуперированного графита в алмаз. На рис. 1 приведены значения степени перехода графита в алмаз на исходном и рекуперированном графите. Из рисунка следует, что термическая и химическая обработки дают возможность получить высокую степень перехода графита в алмаз.

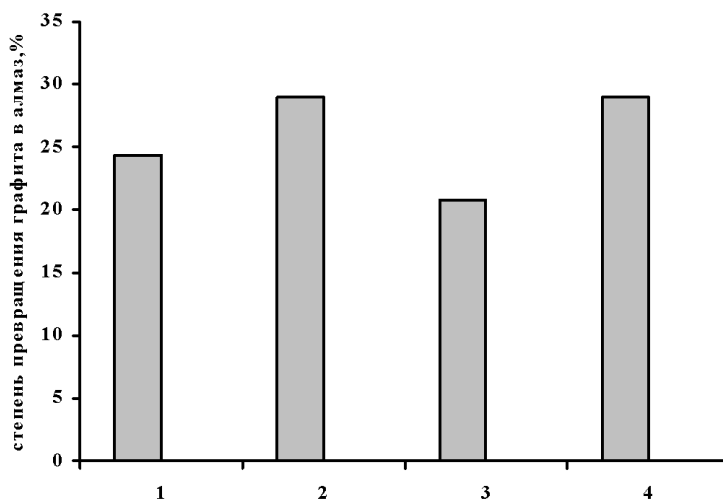


Рис. 1. Степень превращения рекуперированного графита в алмаз:  
1 — исходный графит, 2 — после термической обработки, 3 — после электрохимической обработки, 4 — после химической обработки серно-азотной смесью

В табл. 3 приведены адсорбционно-структурные характеристики непрореагировавшего графита (отходы) исходного и после трех видов рекуперирования.

Таблица 3

**Адсорбционно-структурные характеристики непрореагировавшего графита (отходы) исходного и рекуперированного**

№ пп	Наименование показателя	Отходы графита (исх.)	Вид рекуперирования графита		
			Термическая	Химическая	Электрохимическая
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	0,367	4,121	0,440	0,252
2	Общий объем пор, $V_p$ , мл/г	0,00066	0,01539	0,00260	0,00114
3	Адсорбционный потенциал, $A$ , Дж/г	3,24	7,74	2,70	2,10
4	Удельный адсорбционный потенциал, $A'$ , Дж/м <sup>2</sup>	9,00	1,87	6,10	84,00

Из табл. 3 следует, что наиболее высокие значения удельной поверхности, общей пористости и адсорбционного потенциала наблюдаются у отходов графита, подвергнутых термической обработке. Прослеживается следующая закономерность: чем выше адсорбционный потенциал графитов, тем выше степень превращения его в алмаз. Это позволяет сделать вывод, что величина адсорбционного потенциала является одним из критериев оценки активности графита при превращении его в алмаз.

Обнаружена взаимосвязь между адсорбционно-структурными характеристиками рекуперированных различными методами графитов и распределением по зернистостям алмазов, синтезированных на соответствующем вторичном графите [6].

Установлено, что максимальный выход алмазных шлифпорошков наблюдается у графитов, прошедших электрохимическую обработку. Выход алмазных микропорошков максимален у термически обработанных графитов. Физико-химические свойства полученных алмазных порошков соответствуют ДСТУ на порошки алмазные синтетические [7]. Поэтому для синтеза алмазов с заданными физико-химическими свойствами необходимо анализировать еще и параметры, характеризующие энергетическое состояние поверхности графита, величину адсорбционного потенциала.

Адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков, синтезированных на основе вторичных графитов, рекуперированных тремя методами, приведены в табл. 4.

**Адсорбционно-структурные характеристики алмазных порошков, синтезированных на основе рекуперированных графитов**

№ пп	Наименование показателя	Алмазный порошок, синтезированный на основе графитов после рекуперирования методом			
		Исходный	Термическая	Химическая	Электрохимическая
1	Удельная поверхность, $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	0,040	0,010	0,050	0,006
2	Общий объем пор, $V_p$ , мл/г	0,00120	0,00680	0,00028	0,00010
3	Адсорбционный потенциал, А, Дж/г	0,32	2,80	0,45	0,32
4	Удельный адсорбционный потенциал, А', Дж/м <sup>2</sup>	8,0	70,0	9,0	0,4

Из табл. 4 следует, что на вторичных графитах, рекуперированных методом термообработки, синтезируются алмазные микропорошки, поэтому и общая пористость у них наибольшая. Адсорбционный потенциал максимален для алмазов, синтезированных на термически обработанном графите. Минимальную пористость имеют алмазы, синтезированные на графитах, подвергнутых электрохимическому нанесению микроколичеств никеля. В этом случае, синтезируются в основном алмазные шлифпорошки.

### Выводы

Отходы графита после специальной активации могут быть использованы для синтеза алмазов.

Установлено, что активация отходов графита оказывает существенное влияние на степень перехода графита в алмаз и их физико-химические свойства. Термическая активация отходов графита приводит к тому, что синтезируются, в основном, алмазные микропорошки, а электрохимическая — алмазные шлифпорошки.

Установлено, что физико-химические свойства полученных алмазных порошков соответствуют ДСТУ на порошки алмазные синтетические [7].

### Литература

1. ТУ 48–20–90–82. Графит особой чистоты в заготовках и деталях. Технические условия. — Введ. 25.10.82. — Госстандарт СССР. — 23 с.
2. Богатырева Г. П., Базалий Г. А., Олейник Н. А. и др. Влияние состояния углеродсодержащего материала на качественные характеристики синтезированных алмазов // Физика и техника высоких давлений. — 1994. — №3–4. — С.56–60.
3. Богатырева Г. П., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А., Олейник Н. А. Адсорбционно-структурные характеристики графитовых продуктов, образующихся в процессе извлечения синтетических алмазов // Воздействие высоких давлений на вещество. — Киев, ИПМ НАН Украины. — 1995. — С.46–55.

4. Богатырева Г. П., Гвяздовская В. Л., Базалий Г. А. Влияние химической обработки на изменение адсорбционно-структурных характеристик алмаза и графита // Физико-химические свойства СТМ и методы их анализа. — Киев ИПМ НАН Украины. — 1987. — С.4–12.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Под ред. К. В. Чмутова. — М.: Мир, 1970. — 407 с.
6. Богатырева Г. П., Маринич М. А., Кацай М. Я., Базалий Г. А., Олейник Н. А. Физико-химические свойства алмазов, синтезированных из модифицированного вторичного графита // Сверхтвердые материалы.- 2000. — № 1. — С. 21–25.
7. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия.- Введ.1996.01.01. — К.:Госстандарт Украины. — 72 с.

**Г. П. Богатирьова, М. А. Марініч, Г. А. Базалій, В. О. Білоченко,  
Г. К. Козіна, Л. А. Фролова**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,  
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна

### **ВПЛИВ МЕТОДІВ РЕКУПЕРАЦІЇ ГРАФІТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ НА ЇХ ОСНОВІ АЛМАЗІВ**

#### **Резюме**

Відходи графіту після спеціальної активації можуть бути використовані до синтезу алмазу. Встановлено, що активація відходів графіту має суттєвий вплив на ступінь переходу графіту в алмаз та на їх фізико-хімічні властивості. Активація графітових відходів змінює їх адсорбційно-структурні характеристики та впливає на характеристики синтезованих алмазів. Термічна активація відходів графіту дозволяє синтезувати алмазні мікропорошки, а електрохімічна активація дозволяє синтезувати алмазні шліфпорошки. Активація графітових відходів змінює їх адсорбційно-структурні характеристики та впливає на характеристики синтезованих алмазів.

**Ключові слова:** відходи графіту, алмаз, активація, ступінь переходу графіту в алмаз.

**G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, G. A. Bazaliy, V. A. Bilochenko,  
G. K. Kozina, L. A. Frolova**

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of  
Sciences of Ukraine, Avtozavodskaya st., 2, Kiev, 04074, Ukraine

### **THE INFLUENCE OF RECUPIRATION'S METHODS OF GRAPHITE TO PROPERTIES OF SYNTHESIZED DIAMONDS**

#### **Summary**

The graphite's waste can be used for synthesis of diamonds. It is established, that activation of graphite's waste essential influence on a degree of transition of graphite in diamond and their physico-chemical properties. The activation of th graphite's waste changes essentially their absorption and structural characteristics and to a great extent affect the characteristics of synthesized diamond. Thermal activation of graphite's waste leads to that are synthesized, basically, diamond micropowders, and electrochemical — diamond grinding powders.

**Key words:** graphite's waste, diamond, activation, degree of transition of graphite in diamond.