

УДК 541.127:541.138.2:661.2:661.666.2.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ СПЕКОВ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ

В. Б. ДРОЗДОВИЧ⁺, И. И. КУРИЛО

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

Изучены особенности химического и электрохимического разложения металл-углеродных спеков синтеза алмазов в кислых окислительных и неокислительных средах. Определено влияние состава электролита, анодного потенциала, температурного и гидродинамического режимов на процессы селективного растворения металлов-катализаторов, интеркалирования графита и анодного окисления углерода. Оптимизирован состав сернокислого электролита на основе Cr^{+6}/Cr^{+3} при температурах кипения.

Введение. В настоящее время синтетические алмазные порошки находят самое широкое применение в различных областях техники: при изготовлении абразивного инструмента и паст, медицинского инструмента, получении электролитических композиционных покрытий, производстве резинотехнических изделий, в электронной промышленности. Сдерживающим фактором роста объема производства синтетических алмазных микропорошков на данный момент является стадия их очистки и выделения из реакционной смеси.

Для очистки алмазов от углерод- и металлсодержащих примесей применяются различные физические и химические методы очистки. Основные недостатки таких методов связаны с большими потерями алмазных порошков, использованием высоких температур и давлений, сложностью аппаратного оформления, однократным использованием крайне агрессивных веществ (F_2 , XeF_4 , $HClO_4$, HNO_3 , и др.), с выделением в окружающую среду экологически опасных необратимых компонентов. Кроме того, большая часть высокоагрессивных компонентов, используемых в химических методах очистки, является взрывоопасной [1, 2].

В этой связи актуальна разработка высокоэффективных экологически безопасных технологий очистки алмазных порошков от продуктов синтеза, позволяющих проводить грубую и тонкую очистку от металл- и углеродсодержащих примесей.

В данной работе исследованы особенности химического и электрохимического поведения реакционных спеков синтеза алмазов в различных средах.

Методы исследования. В качестве исходного материала использовали промышленные образцы реакционных спеков с габаритной поверхностью $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, содержащие (мас.%): алмазов 12–14, никеля 30, марганца 20, остальное – непрекристиллизовавшийся графит.

О скорости протекания процессов разложения судили по относительному изменению массы реакционного спека, определяемому гравиметрически:

$$V = m_i/m_0\tau, \quad (1)$$

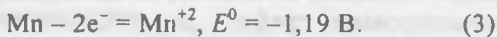
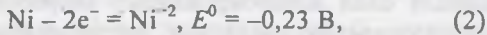
где V – скорость изменения относительной массы реакционного спека, ч^{-1} ; m_i – изменение массы, г; m_0 – масса начальной загрузки, г; τ – время, ч.

Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛР-200 с точностью $\pm 0,0001$ г. Температурные режимы поддерживались с помощью термостата УТУ-2/77 с точностью $\pm 0,5$ °С. Изменение величины показателя рН, электродные потенциалы контролировались с помощью рН-метра (милливольтметра типа рН-150 с точностью $\pm 0,001$ В). В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод при температуре опытов. Все потенциалы, приведенные в работе, относятся к шкале нормального водородного электрода. Хроновольтамперметрические исследования проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 и двухкоординатного графопостроителя марки ПДД-1. Скорость развертки потенциала составляла 0,02 В/с. В качестве электродного материала использовалась платина. Необходимый гидродинамический режим обеспечивался с помощью магнитной мешалки ММ-5.

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Обсуждение результатов. Как известно, реакционные спеки процесса синтеза алмазов, проводимость которых близка к металлической, представляют собой сложные композиции, включающие поливалентные металлы и различные аллотропные модификации углерода [3].

Хроновольтамперометрические исследования в солянокислых растворах показали (рис. 1, кривая 1), что процесс анодного растворения металлических составляющих спека начинается при потенциалах положительнее 0,2 В в соответствии с реакциями:

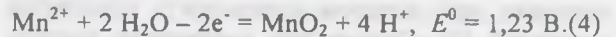


При этом максимальные токи анодного растворения составляют $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ А/м}^2$. Ввиду высоких депассивирующих свойств хлорид-ионов и растворимости хлоридов никеля, марганца появление площадки предельного тока, наблюдаемой от потенциала 1,0 В и до начала области транспассивации (1,7 В), объясняется не пассивационными явлениями, а селективным характером растворения. Селективное растворение металлов-катализаторов, высокая химическая устойчивость углеродной составляющей спека в солянокислых средах приводят к созданию пористой структуры, и дальнейшее растворение контролируется стационарной объемной диффузией ионов металлов в порах углеродной матрицы. При потенциалах более 1,7 В наблюдается процесс совместного выделения хлора и кислорода. Большие анодные токи в этой области объясняются высокой степенью развития поверхности углеродной матрицы.

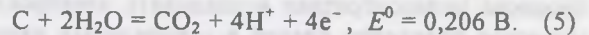
Однако высокая химическая стойкость, незначительные скорости анодного окисления в солянокислых растворах неперекристаллизовавшегося углерода и высокая электролитическая активность исследуемых композиций по отношению к хлорной реакции, возрастающая по мере селек-

тивного удаления металлических составляющих спека, позволяет использовать солянокислый электролит только для удаления металлов-катализаторов.

Анодная поляризация реакционного спека в растворах серной кислоты характеризуется наименьшими скоростями растворения (рис. 1, кривая 2), что объясняется легкостью пассивации никеля и марганца и формированием защитной пленки оксидов и гидроксидов [4]. Кроме того, в этих электролитах при накоплении ионов Mn^{2+} возможно протекание неэлектрокаталитической реакции их окисления до MnO_2 [5]:



Монотонное возрастание плотности тока с увеличением анодного потенциала в области пассивации объясняется как протеканием процесса интеркалирования графита с образованием межслойных соединений гидросульфата графита типа $\text{C}_x\text{HSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ [6], увеличивающих степень разбухания, деформацию исследуемых композиций и, следовательно, доступ к внутренним металлсодержащим слоям, так и протеканием процессов окисления углерода в основном по реакции [7]:



При потенциалах более 2,0 В наблюдается процесс выделения кислорода.

Для интенсификации процесса окисления углерода целесообразно исследовать электрохимическое поведение реакционных спеков в окислительных средах, в которых углеродные материалы характеризуются низкой коррозионной стойкостью. В условиях анодной поляризации их стабильность еще больше снижается [8].

Хроновольтамперометрические исследования поведения реакционных спеков в азотнокислых растворах показали (рис. 1, кривая 3), что процесс активного анодного растворения наблюдается при

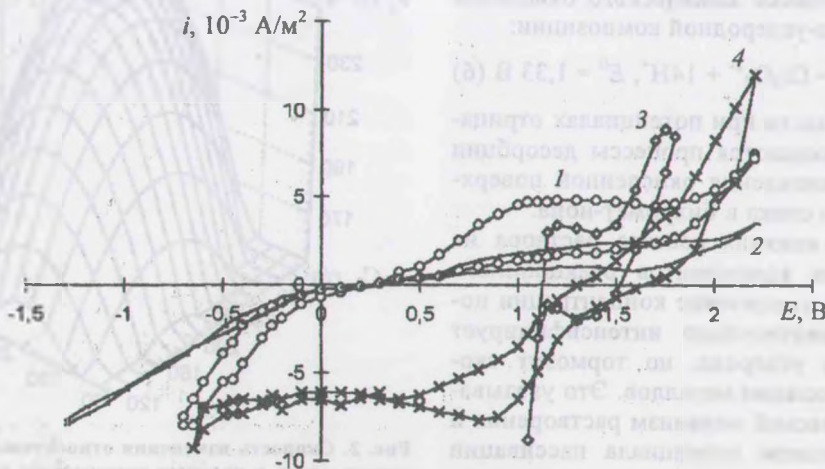
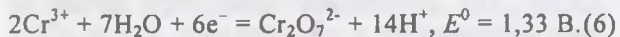


Рис. 1. Хроновольтамперограммы для реакционного спека синтеза алмазов. $E, \text{ В}$ – потенциал (отн. н. в. э.); $i, \text{ А/м}^2$ – плотность тока. Состав электролитов, моль/л: 1 – HCl – 1; 2 – H_2SO_4 – 1; 3 – HNO_3 – 1; 4 – H_2SO_4 – 2, CrO_3 – 2. Скорость разворота потенциала 0,02 В/с

потенциалах более 1,12 В, незначительная область пассивации наблюдается при потенциале 1,40 В, после чего металл-углеродная композиция переходит в транспассивное состояние. Исследования показали, что при использовании более концентрированных растворов азотной кислоты скорость анодного растворения в активной области уменьшается. Это обстоятельство можно объяснить деполаризующим действием азотистой кислоты, образующейся в процессе химического окисления металлов-катализаторов и при катодном восстановлении HNO_3 . С накоплением HNO_2 возрастает анодная плотность тока, достигая критического значения, при котором поверхность становится пассивной [9]. Однако при увеличении концентрации азотной кислоты значительно интенсифицируется процесс в пассивной области, что обусловлено окислением углерода по реакции (5). Вместе с тем увеличение концентрации азотной кислоты приводит к более интенсивному катодному восстановлению нитрат-анионов до высокотоксичных нитрозных газов, что исключает регенерацию и делает использование этого электролита экологически опасным.

С точки зрения промышленной реализации процесса целесообразнее исследовать электрохимическое поведение спеков в сернокислых окислительных средах. Для этого были исследованы высокообратимые окислительно-восстановительные системы на основе $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ (рис. 1, кривая 4), в которых реакции окисления металлов и углерода сопровождаются образованием межслойных соединений [10].

Как видно из представленной хроновольтамперограммы (рис. 1, кривая 4), увеличение анодного потенциала свыше, чем 1,3 В, приводит к резкому возрастанию плотности тока вплоть до области выделения кислорода. На этом участке наряду с процессами окисления катализаторов и углерода, согласно уравнениям (2, 3, 5), протекает процесс окисления ионов Cr^{3+} , которые образуются в растворе в процессе химического окисления компонентов металл-углеродной композиции:



В катодной области при потенциалах отрицательнее 1,6 В наблюдаются процессы десорбции кислорода и восстановления окисленной поверхности реакционного спека и бихромат-иона.

Исследования влияния состава раствора на скорость окисления компонентов реакционного спека показало, что увеличение концентрации ионов хрома (VI) значительно интенсифицирует процесс окисления углерода, но тормозит скорость процесса ионизации металлов. Это указывает на электрохимический механизм растворения и объясняется смещением потенциала пассивации никеля и марганца в отрицательную область при достаточном содержании в растворе окислителя [4]. Кроме того, в концентрированных растворах

Cr^{6+} в результате хемосорбции анионов хромовой кислоты на поверхности металла образуются оксиды хрома (III), которые оказывают каталитическое действие на процесс ориентированной адсорбции молекул воды и образование поверхностных комплексов, что также приводит к пассивации металлов [9]. Увеличение концентрации серной кислоты способствует повышению растворимости продуктов взаимодействия реакционного спека с раствором, разрушению пассивирующих пленок на металлах, а также усиливает поляризующее действие анионов раствора на ориентированный слой адсорбированных молекул воды и депротонизацию последних, интенсифицирует интеркаляцию графита. Все это приводит к возрастанию скорости окисления реакционного спека. Однако использование высококонцентрированных растворов затруднено из-за формирования полихроматной структуры, в которой свободная вода отсутствует, а подвижность ионов водорода резко снижается. Приведенные в литературе данные о влиянии концентрации серной кислоты на процесс окисления графита при различных температурах позволяют сделать вывод, что наиболее существенная интенсификация процесса при увеличении содержания серной кислоты наблюдается в области повышенных температур [11, 12]. Исследование влияния состава раствора на среднюю скорость химического окисления продуктов синтеза при температурах кипения показали, что определяющим фактором является соотношение концентраций окислителя и серной кислоты. Полученные данные представлены в виде диаграммы (рис. 2).

Выводы. Таким образом, проведенные исследования позволили установить кинетические особенности химического и электрохимического

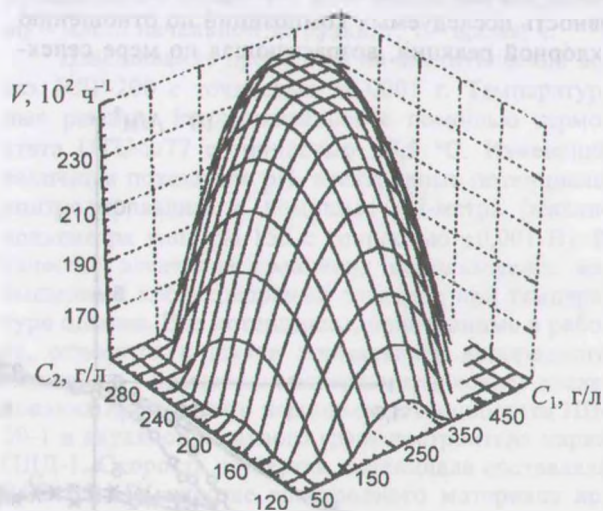


Рис. 2. Скорость изменения относительной массы реакционного спека в процессе химического окисления. C_1 , г/л – концентрация CrO_3 ; C_2 , г/л – концентрация H_2SO_4 ; V , ч⁻¹ – скорость изменения относительной массы реакционного спека

поведения реакционных спеков синтеза алмазов в кислых неокислительных и окислительных средах, оценить влияние состава электролита на скорость химического окисления металл- и углеродсодержащих компонентов спеков, оптимизировать состав окислительно-восстановительные системы на основе $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

V – скорость изменения относительной массы реакционного спека; m_i – изменение массы; m_0 – масса начальной загрузки; τ – время, ч; E – потенциал (отн. н. в. э.); i – плотность тока; C – концентрация компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крук В. Б. Очистка синтетических алмазов от примесей // Синтетические алмазы (1974), №2, 11–13
2. Исаев Р. Н. Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки // Сверхтвердые материалы (1989), №2, 30–35
3. Кизиков Э. Д., Верник Е. Б. Алмазно-металлические композиции. Киев: Техника (1988)
4. Атанасянц А. Г. Анодное поведение метал-

лов. Москва: Металлургия (1989)

5. Справочник по электрохимии / Под ред. А. М. Сухотина. Ленинград: Химия (1981)
6. Апостолов С. П., Краснов В. В., Финаенов А. И. Электрохимический синтез гидросульфата графита в потенциостатическом режиме // Журнал прикладной химии, 70 (1997), вып. 4, 602–607
7. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. Москва: Наука (1984)
8. Якименко Л. М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. Москва: Химия (1977)
9. Попова С. С. Анодное растворение и пассивация металлов в кислых окислительных средах. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та (1984)
10. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В. П. Соседова. Москва: Металлургия (1975)
11. Ксенжек О. С., Шембель Е. М., Калиновский Е. А., Шустов В. А. Электрохимические процессы в системах с пористыми матрицами. Киев: Вища школа (1983)
12. Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. Москва: Химия (1976)

Drozdovich V. B., Kurilo I. I.

Investigation of chemical and electrochemical decomposition of metal-carbon sinters of diamond synthesis.

Peculiarities of chemical and electrochemical decomposition of metal-carbon sinters of diamond synthesis in acid oxidizing and nonoxidizing media have been studied. Determined is the influence of an electrolyte composition, of anode potential, temperature and hydrodynamic modes on processes of selective solution of metal-catalysts, graphite intercalation and anode carbon oxidation. Composition of sulfate electrolyte on the base of $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ under boiling temperatures was optimized.

© В. Б. Дроздович, И. И. Курило, 1998.