

УДК 539.232

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ

ГРИНЬ Г.И., ПАНЧЕВА А.М., КОЗУБ П.А., ДЕЙНЕКА Д.Н.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Rozглянуто проблему створення фотоелектричних перетворювачів на основі сульфїду кадмію методом хїмічного осадження з розчинів. Запропоновано конструкцію фотоелектричного перетворювача з робочим шаром CdS на основі бар'єру Шотки. Проведені дослідження з вивчення впливу параметрів ведення процесу на осадження сульфїду кадмію у вигляді плівки.

Rассмотрена проблема создания фотоэлектрических преобразователей на основе сульфида кадмия методом химического осаждения из растворов. Предложена конструкция фотоэлектрического преобразователя с рабочим слоем CdS на основе барьера Шотки. Проведены исследования по изучению влияния параметров ведения процесса на осаждение сульфида кадмия в виде пленки.

We considered the problem of photoelectron transformers creation on cadmium sulfide base by method of chemical deposition from solutions. A design of photoelectron transformer with CdS as a working layer based on Schotky barrier is proposed. We carried out the experimental research of process parameters influence on sulfide deposition in the form of thin film.

В последнее время во всем мире наблюдается растущий интерес к нетрадиционным возобновляемым источникам энергии (НВИЭ), обусловленный двумя негативными тенденциями развития традиционной энергетики: быстрым истощением природных топливно-энергетических ресурсов и загрязнением окружающей среды. Поскольку до недавнего времени увеличение производства энергии происходило в основном за счет увеличения добычи нефти и газа, наиболее удобных в потреблении, то энергетика к середине XX века столкнулась с ситуацией истощения своей традиционной сырьевой базы.

Важность использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии обусловлена тем, что население Земли в настоящее время составляет около 6 млрд. человек и возрастает приблизительно на 2-3 % в год, при среднем потреблении мощности на душу населения – 0,8 кВт. При этом ежемесячное повышение потребления энергии с учетом роста населения должно быть 4-8 %, что невозможно обеспечить без использования новых источников энергии. Нарастание производства энергии такими темпами за счет сжигания углеводородных топлив ведет к серьезным экологическим последствиям. Так, количество выбросов в атмосферу углекислого, сернистых газов, оксидов азота и других загрязняющих частиц приводит к парниковому эффекту, что является причиной ухудшения экологической обстановки на Земле. Наряду с газообразными выбросами теплоэнергетика является "производителем" огромных масс твердых отходов – хвосты углеобогащения, золы и шлаки, содержащие 55-60 % SiO₂, 22-26 % Al₂O₃, 5-12 % Fe₂O₃, 0,5-1 % CaO, 4-4,5 % K₂O и Na₂O, до 5 % углерода, которые поступают в отвалы и также ухудшают состояние окружающей среды.

Преимуществом нетрадиционных и возобновляемых источников энергии является их экологическая безопасность и возможность локального использования. По данным ЮНЕСКО, приблизительно 2 млрд. человек на Земле имеют ограниченный доступ к электропоступлениям в силу отсутствия развитых электрических сетей, а 2,4 млрд. – к современным

видам топлива для приготовления еды и обогрева жилья. Поэтому частичная разгрузка энергетики, связанная с разработкой и внедрением возобновляемых экологически чистых источников энергии использующих солнечное тепло позволит решить эту проблему.

Особое место среди альтернативных, возобновляемых экологически чистых источников энергии занимают полупроводниковые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), с помощью которых происходит прямое превращение солнечной энергии в электрическую энергию.

Фотоэлектрические преобразователи имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными источниками энергии – практически неограниченный ресурс сырья в виде солнечного излучения, сравнительно просты в изготовлении и обслуживании, долговечны, т. к. не имеют движущихся и трущихся частей, не содержат механических элементов приводящих к механическим потерям при передаче энергии. Они являются практически чистыми энергетическими устройствами, не загрязняющими окружающую среду [1].

Примером развития нетрадиционных источников энергии являются страны ЕС, в которых доля электроэнергии полученной от НВИЭ интенсивно возрастает (табл. 1).

Потребность и возможность развития в Украине НВИЭ обусловлена следующими причинами:

- дефицитом традиционных для Украины топливно-энергетических ресурсов;
- дисбалансом в развитии энергетического комплекса Украины, ориентированного, на централизованное электро- и теплоснабжение и существенное (более 40 %) производство энергии на АЭС. Вместе с тем, отсутствует собственное производство ядерного топлива, технология утилизации и переработки отходов АЭС, производство для модернизации оборудования действующих АЭС;
- наличием научно-технической и промышленной базы, пригодной для производства

практически всех видов оборудования нетрадиционной энергетики;

– благоприятными климато-метеорологическими условиями для использования основных видов НВИЭ.

Поэтому разработка и внедрение нетрадиционных источников энергии является актуальным и

перспективным. Но проблема использования и запуска в масштабное производство ФЭП – высокая цена. Изготовление преобразователей из доступных и недорогих материалов, а также использование простых конструкций будет способствовать снижению цены.

Таблица 1 – Производство тепловой и электрической энергии в странах ЕС на базе нетрадиционных и возобновляемых источников энергии

Тип НВИЭ	Производство энергии, млн т н.э.		Общие капитальные расходы в 1997–2000 гг., млрд долларов	Снижение выбросов CO ₂ к 2010 г., млн т/год
	1995	прогноз на 2010		
Ветроэнергетика	0,350	6,90	34,56	72,0
Гидроэнергетика	26,400	30,55	17,16	48,0
Фотоэлектрическая энергетика	0,002	0,26	10,80	3,0
Биомасса	44,800	135,00	100,80	255,0
Геотермальная энергетика	2,500	5,20	6,00	5,0
Солнечные тепловые коллекторы	0,260	4,00	28,80	19,0
Всего	74,300	182,00	198,12	402,0

Примечание. Теплота сгорания 1 т нефтяного эквивалента (1 т н.э.) – $Q_n^p = 41,86$ ГДж

Анализ последних достижений. В литературе описаны разнообразные конструкции и материалы, применяемые при создании ФЭП. Однако, чем сложнее сама конструкция ФЭП и дефицитнее реагенты, использующиеся для его изготовления, тем выше цена такого модуля, что существенно отражается на цене энергии полученной таким преобразователем.

В настоящее время большая часть ФЭП изготавливаются на основе монокристаллического кремния, имеющего высокую стоимость. При таком производстве затрачивается большое количество энергии и труда, которое не окупается в течение срока их эксплуатации. Поэтому они используются преимущественно для аппаратов космического назначения, где их невозможно заменить ФЭП на основе других материалов в силу технических и эксплуатационных характеристик [2].

Альтернативой ФЭП на основе монокристаллического кремния выступили ФЭП на основе пленок полупроводниковых поликристаллических соединений Cu(InGa)Se₂, CdTe, GaAs и пленок гидрогенизированного аморфного кремния aSi:H. Относительно низкая стоимость которых при массовом производстве и при достаточной эффективности, делает их более привлекательными. Типичные конструкции ФЭП на их основе состоят более чем из трех разнокомпонентных слоев, что усложняет технологический процесс изготовления и процесс утилизации по окончании срока службы, а это приводит к удорожанию электроэнергии, полученной с помощью таких фотоэлектрических модулей, и экономически невыгодному их использованию [3, 4].

Постановка проблемы и методы ее решения. Для того чтобы ФЭП стали более доступными, а электрическая энергия, полученная с их помощью могла конкурировать с электроэнергией традиционных источников, необходима простая и доступная технология их изготовления, не требующая высоких

температур, давлений и дефицитных дорогостоящих материалов и реагентов.

В литературе последнее время появляется все больше сведений о том, что широкозонный проводник CdS является альтернативой применяемым на сегодняшний день материалам, который по своим физико-химическим характеристикам не уступает вышеупомянутым, но при этом имеет ряд преимуществ.

Сульфид кадмия обладает хорошей фоточувствительностью и высокой адсорбционной способностью, приемлемой шириной запрещенной зоны (2,4 эВ), фотопроводимостью 10^2 Ом⁻¹см⁻¹, не меняет своих характеристик при высоких температурах, что особенно важно, т.к. в процессе работы ФЭП неизбежно происходит возрастание температуры поверхности преобразователя и в подобном случае использование сульфида кадмия является перспективным.

Особенность этого материала состоит еще и в том, что у него не наблюдается дырочная проводимость, вследствие рекомбинации акцепторных примесей и точечных дефектов. Эффективное время жизни основных носителей очень велико ($\tau_n = 10 \dots 100$ мс), что приводит к усилению первичного фототока до 10^5 раз [5].

Еще одним из преимуществ использования CdS является многообразие способов его нанесения. При этом метод химического осаждения пленок из раствора имеет преимущества перед другими известными методами синтеза – позволяет получить полупроводниковые нанокристаллы намного меньшего размера, чем методы молекулярно-лучевой эпитаксии или литографии. Зарождение зародышей и их рост в растворе при химическом осаждении приводит к форме нанокристаллитов, по форме близких к сферической, в то время как нанесение пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии или электрохимическим осаждением – к несферической. С точки зрения структурных, электрических и оптических характеристик пленки CdS, полученные этим методом, не уступают по качеству

пленкам полученным другими методами, а оборудование, которое используется, является более доступным и простым, не требует больших материальных затрат в отличие, например, от методов эпитаксильного осаждения или

вакуумного испарения. Для этого метода не нужна высокая температура и давление, как для метода вакуумного испарения и ионного распыления, что снижает уровень требований к материалу оборудования

и подложки. Метод не взрывоопасен и не имеет повышенной токсичности, как, например, метод осаждения из паровой фазы. Осаждение пленки из раствора дает возможность контролировать и наблюдать за процессом роста пленки, а также управлять процессом осаждения. В зависимости от условий проведения процесса можно получить поликристаллические или гладкие плотные пленки [6].

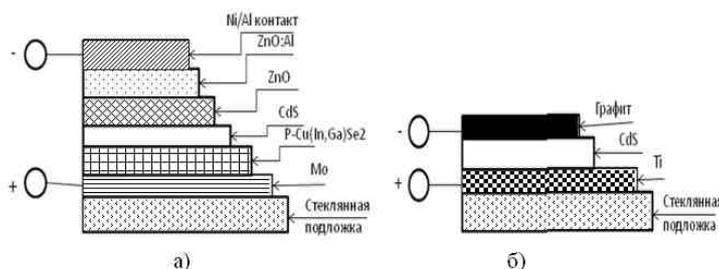


Рисунок 1. – Принципиальная конструкция фотоэлектрического преобразователя:
 а) традиционная многослойная ячейка; б) предлагаемая конструкция на основе Ti/CdS/графит

В связи с этим значительный практический интерес представляет исследование процесса осаждения CdS с получением тонкой пленки обладающей фотоэлектрическими свойствами для создания ФЭП на его основе. Традиционная конструкция ФЭП представляет собой многослойный элемент (рис. 1 а), состоящий из нескольких слоев разного состава, что в свою очередь усложняет технологию нанесения и последующую технологию его утилизации. Использование ФЭП на основе CdS, принципиальная конструкция которого (рис. 1 б.) состоит из стеклянной подложки, на которую наносится пленка титана толщиной около 1 мкм, химически осажденного слоя CdS образующего с металлом барьер Шоттки, позволяет решить эту проблему. Так как основная интенсивность солнечного излучения в наземных условиях находится в спектральном интервале 0,4-1,8 мкм, то в качестве прозрачного нижнего слоя используется обычное стекло, имеющее коэффициент пропускания в этом спектральном диапазоне до 95 %.

В результате на границе слоев Ti и CdS возникает фотоэлектрическая ЭДС, при этом титан выполняет одновременно роль полупрозрачной подложки и одного из электродов. В качестве второго электрода на слой сульфида кадмия наносится слой проводящего материала, конструктивно выполненного в виде металлического слоя или слоя графита. В результате предлагаемый фотоэлектрический элемент содержит всего четыре функциональных слоя.

Методика эксперимента. Рекомендованная методика образования пленки сульфида кадмия с получением заданных свойств покрытия заключается в осаждении из водного раствора хлорида кадмия, тиомочевины, гидроксида натрия и аммиака на стеклянную подложку CdS. При температурах 23 – 80 °C и времени нанесения одного слоя 40 минут.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальные концентрации составляют для хлорида кадмия 1,8 г/л, для тиомочевины 15,2 г/л и для гидроксида натрия 1,6 г/л, которые позволили

получить пленку сульфида кадмия толщиной 700 – 900 Å. Для получения пленки более 900 Å необходимо проводить многократное нанесение.

При исследовании процесса осаждения CdS в виде тонкой пленки на стеклянную подложку было установлено, что при однократном нанесении на подложку CdS покрытие имело вид тонкой ровной пленки с зернами размером 0,5 – 1 мкм. При двукратном нанесении наблюдалось утолщение пленки с одновременным увеличением количества и размера зерен. При пятикратном нанесении пленка CdS представляла собой равномерный слой, состоящий из поликристаллов размером до 5 мкм. Из этого был сделан вывод, что при получении пленки CdS химическим осаждением из раствора с увеличением толщины пленки увеличивается размер зерен CdS.

Из полученных образцов были собраны фотоэлектрические ячейки в соответствии с рис. 1б, что позволило измерить ЭДС, которая возникает при освещении для образца с однократным, двукратным, трехкратным и пятикратным нанесением. Наибольшее значение ЭДС на границе Ti – CdS было получено для слоя с двукратным нанесением. Для более толстых слоев ЭДС практически не изменялась с увеличением количества нанесенных слоев.

Выводы. В данной работе показана и обоснована возможность использования сульфида кадмия в технологии создания тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей. Предложена более простая конструкция ФЭП и экспериментально подтверждено ее осуществление.

Подобраны оптимальные параметры проведения процесса химического осаждения тонких пленок CdS обладающих полупроводниковыми свойствами из водных растворов на стеклянных подложках. Экспериментально установлено оптимальное количество наносимых слоев сульфида кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бойко Б.Т., Гуревич Ю.Г. Физика фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. – Харьков: Основа, 1992. – 225 с.
2. Маляренко В.А. Енергетичні установки. – Харків: ХНАМГ, 2007. – 287 с.
3. Магомедов А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. – Махачкала: Юпитер, 1996. – 245 с.
4. Хрипунов Г.С., Бойко Б.Т. Гибкие солнечные элементы ГТО/CdS/CdTe/Cu/Au с высокой удельной мощностью// Физика и техника полупроводников, 2004. – Т. 2. – №1 – 2. – С. 69-73.
5. Глебов В.В. Микроэлектрохимическая обработка поверхности полупроводниковыми электрод-инструментами// Техника, технология и экономика сервиса, 2004. № 3. – С. 196-198.
6. Чопра К.Л., Дас С.Р. Тонкопленочные солнечные элементы. – М.: Мир, 1986. – 435 с.

УДК 621.921.34 : 546.26.162

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И МЕТОДЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ
ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ**

КОЗУБ П.А., ЛОБОЙКО А.Я., ГРИНЬ Г.И.

Национальный технический университет «ХПИ»

Рассмотрено состояние мирового и отечественного производства синтетических алмазов. Проанализированы основные проблемы отрасли и определены возможные пути их решения. Предложено в качестве первоочередной меры изменение технологии химического обогащения продукта синтеза. Изучены ее физико-химические основы и предложены технологические решения. Рассмотрены пути расширения области применения алмазных порошков за счет их металлизации. Изучены физико-химические основы данного процесса и предложены технологические решения.

Розглянуто стан світового та вітчизняного виробництва синтетичних алмазів. Проаналізовано основні проблеми галузі та визначено можливі шляхи їх вирішення. Запропоновано як першочергову міру змінити технологію хімічного збагачення продукту синтезу. Вивчено її фізико-хімічні засади та запропоновано технологічні рішення. Розглянуто шляхи розширення галузі застосування алмазних порошків за допомогою їх металізації. Вивчено фізико-хімічні засади цього процесу та запропоновано технологічні рішення.

State of world and domestic production of synthetic diamonds was investigated. Main problems of this branch were analyzed and possible ways of its solution were proposed. As primary measure the full change of technology of chemical purification of product of synthesis was proposed. Chemical and physical principles of this technology were investigated and technological solutions were developed. Ways of diversification of field of application of synthetic diamond powder by means of its metal plating was considered. Chemical and physical principles of this technology were investigated and technological solutions were developed.

Производство синтетических алмазов является одной из важнейших и высокотехнологических отраслей, которая определяет развитие авиационной и космической отрасли, машиностроения и инструментальной отрасли, горнодобывающей промышленности. Как показывает анализ существующих данных по промышленному производству, в среднем потребление искусственных алмазов составляет для развитых стран 1-3 карата на 1 человека и потребление их начиная с 2000 г. увеличивается на 10% в год. В результате в настоящее время, мировое производство искусственных алмазов составляет около 3-х млрд. кг. в год, из которых около 2 млрд. кг. производит Китай, и около 300 млн. кг – США.

Следует отметить, что производством искусственных алмазов обладает всего 15 стран, среди которых и Украина. При этом, номинальная мощность оборудования на 1990 г позволяла производить до 350 млн. кг. в год алмазных порошков статического синтеза, что даже больше чем производство искусственных алмазов в США. Однако, за эти годы объем промышленного производства синтетических алмазов в

Украине неуклонно сокращается и в настоящее время достигает всего 60-80 млн. кг. в год.

Совершенно очевидно, что основные причины снижения объемов производства лежат в экономической, политической и социальной областях. Неумение приспосабливаться к новым экономическим условиям, нестабильность налоговой политики и постоянные политические проблемы, разрушение связи между наукой, производством и подготовкой специалистов привело к тому, что один из ведущих производителей алмазно-абразивных материалов и инструментов, превратился в крупнейшего импортера.

С другой стороны, падение производства связано и с объективными причинами. Существующая технология синтетических алмазов является относительно молодой и требует серьезного совершенствования, невозможного без разработки физико-химических основ технологии, как производства, так и применения синтетических алмазов, для учета максимально возможного количества требований тех отраслей, которые являются или могут стать потребителями синтетических алмазов. И отсутствие таких работ обязательно приводит

отставанию в развитии, потере лидирующих позиций на рынке.

Разработанные еще в начале 60-х годов 20-го века методы их получения остались практически неизменными у ведущих мировых производителей, в то время как используемые китайскими производителями технологии, которые внедрялись уже после 2000 г, позволили сделать производство более эффективным. Это привело к тому, что себестоимость продукции китайских фирм стала значительно меньше, а рентабельность уже действующих производств значительно снизилась. Не способствует развитию отрасли и более высокие отчисления на защиту окружающей среды и повышение безопасности производства в развитых странах, более высокая цена рабочей силы.

Эти проблемы в Украине усугубляются небольшим количеством игроков на данном сегменте рынка (около 30 производителей во всем мире), а также низким качеством продукции при очень плохом маркетинге и менеджменте Украинских предприятий.

В то же время такое состояние отрасли указывает не только на ее катастрофическое состояние, но также и на большие потенциальные возможности при ее возрождении. Однако для этого необходимо провести глубокий комплексный анализ всех проблем отрасли, и устранить причины их возникновения.

Среди наиболее распространенных продуктов алмазного производства можно выделить порошки различной дисперсности, а также композитные материалы на их основе, для которых используется целый ряд промышленных методов.

Динамический синтез, основанный на взрывном методе создания высоких давления и температуры, позволяет получать мелкодисперсные алмазы с размером 1-100 нм, в зависимости от объема взрывной камеры. Продукт синтеза может быть использован для создания композитных сверхтвердых материалов, абразивных суспензий. Средняя стоимость конечного продукта составляет 3-10 \$/кг.

В настоящее время объемы производства и его себестоимость ограничиваются не столько техническими причинами, сколько областью применения конечного продукта.

Приблизительно такое же распространение имеет метод газофазного осаждения, который позволяет получать очень прочные алмазные покрытия и монокристаллы высокой чистоты. Однако его малая производительность и поэтому высокая цена конечного продукта от 10 до 100 \$/кг. также ограничивает его широкое распространение в промышленности.

Таким образом, наиболее распространенным на данный момент продолжает оставаться метод статического синтеза, позволяющий получать поликристаллы заданного качества размером от 1 до 1000 мкм со стоимостью от 0.03 до 1.5 \$/кг. Поэтому его совершенствование и интеграция с методом динамического синтеза является наиболее перспективным путем решения возникших проблем алмазного производства.

Анализ характера алмазных производств различного типа показывает, что себестоимость процесса определяет стадия синтеза (60-70% себестоимости). Высокая стоимость оборудования из

высокопрочных жаропрочных сталей и большое количество энергии для создания высоких давлений и температур характерная черта как процесса динамического так и процесса статического синтеза, применяемого в Украине. И именно благодаря усовершенствованию такого оборудования Китайским производителям удается поддерживать уровень себестоимости искусственных алмазов на 20-30 % более низкий по сравнению с себестоимостью алмазов украинских и тем более мировых производителей. Затраты на этой стадии составляют около 2-7 центов за карат в зависимости от типа алмазных порошков.

Следует отметить, что в настоящее время возможности коренного изменения данной стадии маловероятны как по причине отсутствия новых принципиальных решений в области оборудования, так и по причине отсутствия средств для таких изменений. Кроме того, вследствие снижения объемов производства в последние десятилетия, ресурс большинства прессов не был выработан полностью, а их конструкция до сих пор может считаться одной из лучших.

Основываясь на отдельных разрозненных данных, при общем количестве прессов около 400 штук, только 150 активно используются в промышленности, что указывает на возможности достаточно быстрого наращивания объемов производства при решении второй проблемы украинского алмазного производства – устаревшей технологии химического обогащения продукта синтеза.

Совершенствование этой стадии технологического процесса позволяет уменьшить себестоимость конечного продукта на 1-2 цента, что соответствует 15-25 % снижения себестоимости и может сделать отечественную продукцию конкурентоспособной не только по сравнению с продукцией мировых, но даже китайских производителей.

Снижение себестоимости алмазных порошков при сохранении существующего оборудования дает еще одно преимущество – возможность сохранения и даже усиления позиций на рынке низкопрочных алмазных порошков, которые всегда будут необходимы для производства алмазного инструмента для относительно мягких материалов (дерево, пластик, стекло, металлы), но получение которых на прессах новой конструкции связано с рядом технических проблем.

Кроме того, относительно невысокие, по сравнению с изменениями на стадии синтеза, затраты на модернизацию стадии химического обогащения продукта синтеза приводят к малому сроку окупаемости вложенных средств, что также делает такой путь решения проблем алмазного производства очень перспективным.

Принципы модернизации существующей технологии. Существующая схема обогащения продукта была создана еще в 60-х годах и до настоящего времени практически не претерпела изменений.

В ее основе лежит многостадийный процесс обогащения, включающий извлечение металлов-растворителей (в производстве называемых металлами-катализаторами) минеральными кислотами (чаще всего соляной кислотой), гравитационное обогащение,

окисление графита хромовой смесью и финальную очистку щелочным раствором.

В результате, использование такой технологии приводит к большому количеству технологических, экологических и экономических проблем. Так использование летучей соляной кислоты на стадии удаления металлов-катализаторов приводит к экологическим проблемам и не позволяет вернуть в производство дорогостоящий никель. На стадии гравитационного обогащения неминуемо возникают потери 2-5% алмаза с графитовыми шламом, который не может быть утилизирован и потому выбрасывается как отход производства. Высокая токсичность и опасность раствора хромового ангидрида в серной кислоте на стадии кислотного окисления, многостадийность проведения реакции окисления, высокая степень использования ручного труда, высокая стоимость хромового ангидрида, большое количество стоков шестивалентного хрома делает эту стадию экономически неэффективной и экологически опасной.

Вследствие более высокой реакционной способности и малых размеров частиц продукта динамического синтеза, для его обогащения используется более мягкий окислитель – азотная кислота. Процесс проводится при высоких температурах и давлении, что удорожает технологию, снижает ее безопасность и повышает ее экологическую опасность. Кроме того, проведение данного процесса не способствует интеграции обеих технологий в один технологический цикл.

Анализ основных проблем существующей технологии и физико-химических свойств продукта синтеза показал, что возможна разработка принципиально-новой технологии переработки продукта синтеза, имеющая преимущества практически по всем показателям.

При этом перед разработкой технологии были поставлены задачи использования доступных и недорогих реагентов, возможности их повторного использования или получения ликвидных на рынке продуктов, повышение производительности, возможности использования технологии, как для переработки продукта статического синтеза, так и для переработки продукта динамического синтеза.

Принципиальным отличием предлагаемой схемы стало использование газофазного окисления графита кислородом воздуха вместо гравитационного обогащения, а также замена хромовой смеси расплавом натриевой селитры и гидроксида натрия, замена соляной кислоты на азотную для извлечения из продукта синтеза металлов-растворителей.

Эти изменения позволили практически полностью устранить потери алмаза при переработке, избежать в технологическом процессе повторных операций, использовать малотоксичные и доступные реагенты, исключить образование твердых и жидких отходов, утилизировать никель и марганец в виде ликвидных на рынке никелевых и марганцевых солей, что очень сильно снижает себестоимость технологии переработки.

Кроме того, данная технология показала возможность использования ее для переработки продукта динамического синтеза, что позволяет объединить обе технологии в одном производственном

комплексе для получения композитных сверхтвердых материалов со специальными свойствами.

Усовершенствование технологии. Следует отметить что разработка данной схемы стала возможна исключительно благодаря проведению глубоких научных исследований в области окислительно-восстановительных и каталитических гетерогенных процессов, как в жидкой, так и газообразной фазах.

Так исследования алмазно-графитового концентрата после стадии кислотной обработки продукта синтеза показали, что он представляет собой не просто механическую смесь частиц графита и алмаза, а сростки алмазных и графитовых зерен, чаще всего обволакивающих друг друга. Именно этот факт не позволяет в принципе достичь 100% степени разделения алмазно-графитового концентрата с помощью физических методов – гравитационного или флотационного.

В то же время высокая доля графита в алмазно-графитовом концентрате делает процесс химического обогащения с помощью реагентов невыгодным, за исключением использования кислорода воздуха. И такие попытки предпринимались ранее. Однако они потерпели неудачу из-за того, что простое окисление кислородом воздуха является неселективным (сгорает как графит, так и алмаз) и малопродуктивным – время окисления составляет около 8 часов.

Однако, основываясь на опыте наших предыдущих работ, было сделано предположение о возможности каталитического окисления графита с помощью соединений поливалентных металлов. Анализ их свойств позволил ограничиться рассмотрением всего 6 металлов, каталитическое действие которых было изучено специально разработанным методом термографического анализа. Использование этой методики позволило выделить вклад каждого из химических процессов в общий термический эффект, и таким образом количественно оценить степень влияния на ход окислительного процесса каждого из металлов.

Сравнительный анализ пиков для каждого из металлов, а также для никеля и марганца как технологических примесей показал, что молибден и особенно ванадий обладают четко выраженным каталитическим действием по отношению к реакции окисления графита. Их добавка позволяет снизить время окисления почти на порядок. Эти выводы были подтверждены данными рентгенофазового анализа.

Поскольку процесс газофазного окисления протекает в зернистом слое с выделением большого количества тепла, то до проведения детальных лабораторных экспериментов был проведен термодинамический анализ взаимодействий с учетом изменения состава реакционной смеси, позволивший сделать определенные предположения относительно механизма влияния добавок соединений ванадия на химический процесс.

Так оказалось, что при температурах более 973К в самом нижнем слое, в котором преобладают реагенты восстановительного характера, увеличивается вероятность образования карбидов ванадия, что негативно влияет на последующий ход процесса. Однако при меньшей температуре, образование карбидов становится менее вероятно. В результате было выдвинуто предположение, что процесс окисления

графита на самом деле протекает через промежуточное образование карбидов, которые затем окисляются до оксидов и снова реагируют с поверхностью графита. Это позволило объяснить не только ускорение процесса окисления графита, но также и ингибирующее действие оксидов ванадия на процесс окисления алмазной формы углерода.

Для более глубокого изучения химического процесса была создана лабораторная установка, которая позволила собрать данные для создания математической модели, которая затем была использована для проектирования полноценной промышленной установки.

В основу модели была положена кинетическая зависимость, описывающая протекание двух процессов. При этом коэффициенты этой модели определяются технологическими параметрами, что позволило смоделировать поведение технологического процесса для условий реального производства, и подобрать оптимальные значения технологических параметров.

Та же модель, позволила рассчитать параметры печи для газофазного окисления графита. При этом оптимальная скорость газового потока, температура и высота слоя алмазо-графитовой шихты в лотках оказалась после опытно-промышленных испытаний очень близка к данным, полученным по модели для лабораторного реактора.

В результате полупромышленных испытаний печи концентрация графита в алмазном концентрате, была получена на уровне 10% в течение 40-60 минут вместо 8 часов. Это подтвердило возможность удалять до 90% содержащегося в алмазно-графитовом концентрате графита при сохранении алмазных зерен с размером до 0.1 мкм, что практически невозможно при переработки сырья по традиционной схеме.

Наконец, для расчета оптимального графика работы оборудования и персонала был создан специальный алгоритм и выбраны параметры как технологического так экономического характера, позволившие определить максимальную нагрузку на рабочего, при которой производительность оборудования является максимальной.

Проведенные исследования показали, что данная глубина окисления графита кислородом воздуха является оптимальной. При этом достигается максимально возможное разрушение графитово-алмазных сростков при максимальной скорости окисления. Дальнейшее окисление лимитируется скоростью доступа кислорода воздуха вглубь алмазных сростков, в результате чего скорость окисления графита резко падает.

Для полного удаления графита был использован метод жидкофазного окисления, обладающий гораздо большей производительностью за счет более высоких концентраций окислителя и за счет механического разрушения сростков при выделении газообразных продуктов реакции.

В качестве технологического решения было принято проводить процесс в щелочных окислительных расплавах. Как и в случае с газофазным окислением, прежде всего были проведены термодинамические исследования, которые показали, что наилучшим с точки зрения предъявляемых к технологии требований является использование нитратов и гидроксидов

щелочных металлов, образующих расплавы начиная с 533 К, стабильные до 773 К. Использование хлорных и серных соединений приводит к образованию летучих соединений и сложных растворов, что нежелательно для промышленной технологии.

Для проведения термодинамических расчетов в предложенной системе была разработана новая методика, основанная на выделении базовой системы химических уравнений, однозначно описывающих заданную реакцию систему, что позволило представить расплав щелочи и нитрата калия или натрия набором из 10 базовых уравнений. Это оказалось достаточным для расчета равновесного состава реакционной смеси и расчета возможности протекания всех остальных взаимодействий между компонентами реакционной смеси. Для проведения детального анализа использовалась расширенная система уравнений, которая получается комбинацией уравнений базовой системы и отражающая образование наиболее важных конечных и промежуточных продуктов.

Проведенные исследования привели к парадоксальным на первый взгляд выводам – оказалось, что реакционная смесь на основе соединений натрия является более реакционноспособной при температурах до 873 К, чем на основе соединений калия. Причиной этого является более высокая термодинамическая вероятность образования пероксида натрия по сравнению с пероксидом калия. И именно наличие пероксида натрия, который выступает окислителем графита, является причиной большей реакционной активности окислительных смесей на основе ионов натрия.

В результате проведения предварительных термодинамических расчетов было определено, что возможность образования пероксида натрия должно приводить к более мягким условиям окисления графита и более полному расходованию нитратного азота, практически без образования оксидов азота. Конечными продуктами процесса окисления являются сода и газообразный азот.

Проведенные лабораторные исследования подтвердили данные предположения, и позволили создать математическую модель процесса, необходимую для расчета технологических параметров и основного оборудования.

Использование математической модели процесса окисления графита щелочными окислительными расплавами позволило практически сразу определить рабочие режимы промышленного процесса, а также разработать необходимое оборудование. В результате были созданы, как полупромышленная, так и промышленная установка, успешно прошедшая промышленные испытания. Как и в предыдущем случае, теоретические расчеты оказались очень близки к фактически полученным значениям. Время разработки технологии от момента проведения термодинамических расчетов до внедрения составило всего 6 месяцев.

Проведенные исследования технологии в промышленных условиях позволили определить фактическую себестоимость переработки продукта синтеза, которая составила при условии вторичного использования металлов-растворителей около 0.01 \$/кг., при 0.02-0.03 \$/кг. для существующей схемы.

Расширение ассортимента производимой продукции. Проведенные усовершенствования технологии производства синтетических алмазов снижают их себестоимость, однако эти меры нельзя считать достаточными, поскольку они приводят к значительному расширению области их применения, оставляя отечественное алмазное производство в качестве сырьевой базы высококачественного алмазного инструмента.

Поэтому еще одним шагом к повышению конкурентоспособности алмазной промышленности может рассматриваться технология их металлизации, причем технология покрытия никелем является одной из наиболее перспективных для промышленного внедрения. Так использование никелевых покрытий позволяет повысить ресурс алмазно-абразивного инструмента почти вдвое, никелевое покрытие хорошо сочетается с имеющимися в инструментальной промышленности металлическими и органическими связками, технология его нанесения относительно проста и может быть внедрена в достаточно короткие сроки.

Изучение этого вопроса показало, что и в этой области есть немало возможностей для совершенствования технологии. Так, например, только несколько крупных производителей владеют технологией получения покрытий с разветвленной морфологией, практически отсутствуют технологии нанесения никелевого покрытия на сверхтвердые алмазы, практически все технологии используют соли благородных металлов. Кроме того, до сих пор нет надежных экспериментальных данных, которые позволяют количественно установить зависимость между характеристиками морфологии поверхности и эксплуатационными характеристиками инструмента с никелированным абразивом.

Поэтому, как и для предыдущих технологий, проведению экспериментальных работ предшествовали термодинамические расчеты, позволившие заранее определиться с условиями проведения технологического процесса и сделать предположения о механизмах образования свободного никеля.

Благодаря проведению этих расчетов было предложено проводить процесс осаждения металла не в растворах на основе ацетата натрия, а в растворах на основе ацетата никеля, что позволило повысить рабочие концентрации растворов, увеличить степень осаждения и получать покрытия с заданной морфологией практически на всех типах алмазных порошков.

Для определения диапазона рабочих концентраций была впервые изучена растворимость уксуснокислого никеля в щелочных и кислых средах, благодаря чему были подтверждены предположения относительно механизма влияния аммиака на процесс осаждения никеля. Образуя комплексное соединение, имеющее больший окислительный потенциал по сравнению с ионом никеля, он легче реагирует с гипофосфит-ионом и в результате образует более разветвленную поверхность.

Исследования кинетики процесса осаждения показало ступенчатый механизм наращивания покрытия, который условно может быть разделен на процесс образования центров осаждения и процесса наращивания никелевого слоя. При этом, влияние

температуры на скорость наращивания покрытия более значительно чем на процесс зарождения центров осаждения.

Однако наиболее значительным на свойства покрытия оказалось влияние концентрации аммиака, которая позволяет регулировать свойства покрытия в заданных пределах.

При этом детальное изучение состава покрытия показала практически полное совпадение состава «белых» и «черных» порошков, при разительном различии их микрорельефа. Черные покрытия обладают значительно более развитой поверхностью и размером элементов микрорельефа от 10 до 100 нм. В то время как минимальный размер элементов микрорельефа серых и белых покрытий обычно не менее 1 мкм. Кроме того, впервые было экспериментально доказано, что оба покрытия не имеют в своем составе фосфидов никеля или оксидов, как предполагалось ранее.

Проведенные исследования позволили разработать технологическую схему процесса, и рассчитать ее оптимальные параметры для алмазных порошков различной дисперсности и качества поверхности, а также разработать конструкцию основного аппарата позволяющую решить проблему образования застойных зон при перемешивании рабочей среды.

При этом созданная математическая модель процесса позволила рассчитать оптимальные объемы загрузки для реакторов различных объемов, что было положено в основу регламента технологического процесса.

Промышленные испытания технологии позволили получить практические данные по себестоимости нанесения покрытия, которая составила около 0.04 \$/кг., а также показали, что данная технология может быть успешно применена также к другим изделиям из искусственных алмазов и сходных с ним по структуре абразивным материалам – нитридом бора, что позволяет в самое ближайшее время модернизировать отрасль и по этому направлению.

Выводы и перспективы. Таким образом, проведенные исследования указывают на достаточно неплохие перспективы развития алмазной промышленности при рациональной стратегии ее совершенствования.

Усовершенствование стадии синтеза, внедрение новой технологии процесса обогащения продукта синтеза и оптимизация ее режимов позволит снизить себестоимость продукции, а расширение типов никелевого покрытия и увеличение видов металлических покрытий (хром, вольфрам, титан, многослойные, композитные), расширение видов абразивных материалов-подложек (спеченный алмаз, композитные материалы, сверхтвердые алмазные порошки) позволяет расширить область применения алмазных материалов.

Однако для достижения поставленных целей необходим целый ряд дополнительных исследований в области как физической химии поверхности, так и в области термодинамики расплавов и растворов, механики твердого тела и материаловедения. Для количественной оценки влияния свойств покрытий на эксплуатационные характеристики алмазно-абразивного инструмента необходима разработка методики

исследований поверхности дисперсных материалов с разработкой критериев оценки характеристик поверхности.

Наконец, для минимизации исследовательских работ необходимо проведение дополнительных исследований в области инструментальной промышленности, что позволит выдать рекомендации разработчикам технологий алмазного производства для разработки новых видов покрытий, композитных

сверхтвердых материалов, связок, которые в настоящее время не находят своего применения, поскольку не были испытаны в промышленных условиях.

Таким образом, совместные усилия научных организаций при поддержке их деятельности со стороны промышленности позволят вывести отечественную алмазную промышленность в разряд мировых лидеров, как по качеству продукции, так и по объемам производства.