СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Под редакцией
члена президиума РАН акад. **Л.И. Леонтьева**
и докт. хим. наук **В.И. Сачкова**

ТОМСК
«Издательство НТЛ»
2016

УДК 661.865, 661.884, 661.879.1
С568

С568 **Современные технологии редкометалльной и редкоземельной промышленности** / под ред. члена президиума РАН акад. Л.И. Леонтьева и докт. хим. наук В.И. Сачкова. – Томск: Изд-во НТЛ, 2016. – 388 с.

ISBN 978-5-89503-586-3

В данной книге собраны статьи по широкому кругу вопросов, связанных с разработкой, добычей, получением, переработкой и применением соединений на основе редких и редкоземельных металлов. Главы подготовлены ведущими специалистами разных стран, которые непосредственно работают в областях наук, связанных с редкими и редкоземельными металлами. Отражены последние достижения в соответствующих направлениях.

В монографию вошли результаты и передовой опыт многочисленных исследований, большая часть которых подробно обсуждена в рамках III Международного симпозиума «Фундаментальные вопросы разведки, добычи, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе», проведенного на базе Акционерного общества «Волковгеология» Республики Казахстан при поддержке ОАО «Гидрометаллургический завод» и в сотрудничестве с ведущими университетами (Национальный исследовательский Томский государственный университет, Казахский национальный университет им. аль-Фараби) в г. Алматы с 15 по 18 августа 2016 г.

УДК 661.865, 661.884, 661.879.1

Авторский коллектив:

А.Н. Аврамчик, О.С. Андриенко, С.И. Ануфриева, Н.И. Афанасьев, К.М. Байтасов, М.А. Байтасов, Г.А. Вардан, Е.Б. Дайбова, Т.В. Дement, Б.О. Дуйсебаев, О.Н. Змеева, Л.А. Казанцева, М.А. Казарян, Е.В. Кайгородов, М.И. Кайзер, М.П. Калашников, Н.И. Каракчиева, Г.Г. Карамян, Н.Г. Касацкий, Е.М. Князева, И.А. Курзина, Г.В. Ларина, О.К. Лепакова, Ли Хунда, Е.Г. Лихнекевич, А.А. Луканин, Г.В. Лысак, И.А. Лысак, О.В. Львов, Т.Д. Малиновская, Г.А. Мартоян, А.Ю. Назарова, Р.А. Нефедов, Е.Л. Никоненко, Е.В. Обходская, А.В. Обходский, В.В. Орлов, Л.П. Петрова, А.С. Попов, Н.А. Попова, Н.И. Радишевская, М.С. Романова, А.Б. Сайнакова, В.И. Сачков, С.А. Сосновский, О.Б. Степанова, А.М. Шульпеков

ISBN 978-5-89503-586-3

© Авторы, 2016

© Оформление. Дизайн.
ООО «Издательство НТЛ», 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Интерес к редкоземельным элементам привлекает большое внимание многих исследователей. В августе 2016 г. состоялся III Международный симпозиум «Фундаментальные вопросы разведки, добычи, разделения редких и редкоземельных элементов и создания современных материалов на их основе» с участием ведущих специалистов АО «Волковгеология» (Республика Казахстан), ОАО «Гидрометаллургический завод» (РФ), Научно-производственного объединения «ЭКОАТОМ» (Республика Армения), АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» (Республика Казахстан), АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы» (РФ), АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» (РФ), ООО «Центр технологий Лантан» (РФ), ООО «Дипос» (РФ), Казахского национального университета им. аль-Фараби (Республика Казахстан), Национального исследовательского Томского государственного университета (РФ), Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (РФ) и др.

По сложившейся традиции итоги работы симпозиума опубликованы в виде материалов, представленных на обсуждение.

В первом разделе приводятся основы разработки и описание технологии дезактивации концентратов и руд, содержащих редкие и редкоземельные элементы. Они характеризуются высокой степенью радиоактивности, связанной с повышенным содержанием природных радионуклидов вследствие их геохимического сходства с редкими металлами. При среднем значении эффективной удельной активности редкометалльных руд 1000 Бк/кг наиболее часто встречающееся значение этого параметра – 640 Бк/кг, а максимальные значения достигают величины 2035 Бк/кг, что в 3–5 раз больше предельно допустимых значений для I класса материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов. Основной вклад в эффективную удельную активность вносят уран-238 (радий-226) и торий-232. Приводится классификация редкоме-

таллично-редкоземельных руд и концентратов по удельной эффективной активности, концентратов обогащения месторождений различных геолого-промышленных типов. Описаны основные методы дезактивации редкометаллично-редкоземельных руд, концентратов и их переработки, а также методы удаления радионуклидов из растворов.

Описана электромембранная экстракция элементов из красного шлама. Приводится более подробное описание процесса, включая схемы. Указаны условия и описаны этапы процесса получения гипохлорита натрия с дальнейшей переработкой и извлечения основных соединений железа, титана, кальция и кремния. Также предложен еще один способ разделения редких, редкоземельных (РЗМ) и других ценных металлов с использованием мембранного электролиза на основе разности электрохимических потенциалов осаждения металлов. В этом процессе также на основе метода мембранного электролиза (электролиза и электродиализа) извлекаемые металлы под действием выбранного электрического потенциала раздельно осаждаются на катоде в виде покрытия или в виде порошка. Для каждого извлекаемого элемента в процессе циклирования предназначен специальный мембранный электролизер, к которому с помощью конкретного программного обеспечения прикладывается соответствующий потенциал, определяемый стандартным потенциалом данного элемента.

Также группой авторов описано использование плазмохимической и электроимпульсной технологий в переработке редкоземельных элементов. Приведены термодинамические расчеты для равновесной системы, схема переработки водных растворов солей РЗМ в плазмохимической установке. Описаны морфологические характеристики синтезированных оксидов церия, иттрия, циркония и титана.

Во втором разделе обобщены и систематизированы результаты исследований физических закономерностей и механизмов модификации изделий из черного и цветного литья оксидными частицами в нано- и ультрадисперсном состоянии, разработки на этой основе новых композиционных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств. Дано подробное описание модифицирующих смесей (МС), вводимых в расплав, представлены механизмы взаимодействия модифицирующей смеси с расплавом чугунов и формирование кристаллической структуры, а также описание структурообразования и механических свойств чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25, ВЧ60 при введении модифицирующей смеси и, кроме того, структурообразование и механиче-

ские свойства стали 110Г13Л при введении модифицирующей смеси. Показано, что изменение структурного состояния (измельчение структурных составляющих, изменение объемной доли и локализации фаз и др.) во всех отливках после введения МС приводит к неоднозначному влиянию на физико-механические свойства. В чугунах ИЧХ28Н2 после введения МС происходит значительное повышение физико-химических характеристик: повышение плотности отливок, прочности, пластичности, микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости. В сером чугуне СЧ25 после введения МС происходит незначительное повышение плотности, прочности и износостойкости, при этом остаются неизменными твердость и пластичность. В высокопрочном чугуне ВЧ60 наблюдается повышение износостойкости со снижением предела прочности, при этом без изменения остаются плотность, твердость и пластичность. В стали 110Г13Л – незначительное повышение прочностных характеристик. В сплаве АК7ч временное сопротивление не меняется, а пластичность повышается в 2 раза.

С использованием количественных параметров структурно-фазового состояния ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 до и после введения МС была проведена количественная оценка влияния отдельных механизмов упрочнения (твердорастворного, зернограничного, дислокационного, дисперсионного, перлитного) на значение предела текучести и прочности исследуемых материалов. Установлено, что для чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 после введения МС вклады в механизмы упрочнения различны, что связано со структурообразованием в исследуемых чугунах. Выявлено, что для всех чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 после введения МС наблюдается упрочнение дисперсионными частицами и упрочнение, обусловленное уменьшением размера зерен.

Создание новых материалов и технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. В настоящее время актуальна проблема получения тугоплавких высокопрочных материалов, износостойких при повышенных температурах, имеющих достаточно высокую пластичность при комнатной температуре и способных работать в экстремальных условиях эксплуатации. Этому посвящена глава 5. Описан неизотермический синтез магнитных сплавов, МАХ-фаз и сложных оксидов на основе редкоземельных и редких металлов, представлены результаты по синтезу МАХ-фаз Ti_3SiC_2, Nb_2AlC, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$, самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе систем

Ti–Si–B, Ti–Al–B, синтез пигментов на основе алюмошпинелей элементов триады железа.

В настоящее время материалы, содержащие дисперсные оксиды редких и рассеянных элементов, широко используются в различных отраслях науки и техники для создания каталитических, фоточувствительных, тепло- и звукоизоляционных элементов. Одним из перспективных направлений является использование наночастиц оксидов РЗЭ в процессах водоочистки. Этому посвящена глава 6. Рассмотрены научные и прикладные аспекты процессов формирования, фазового состава, структуры, каталитических свойств наночастиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2, нанесенных на поверхность полипропиленового волокнистого носителя. Предложена методика формирования систем «наночастицы (TiO_2, SnO_2, SnO_2/TiO_2) – полипропиленовый волокнистый носитель» с использованием воздействия СВЧ-излучения фиксированной мощности, обеспечивающая нанесение активного компонента на поверхность носителя. Показана возможность использования наночастиц TiO_2 и TiO_2/SnO_2, нанесенных на полипропиленовый волокнистый носитель в фотохимических процессах очистки воды от хлорфеноксиуксусных гербицидов. По результатам флуоресцентного анализа выявлено, что разрушение МСРА (4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота) наиболее эффективно происходит при использовании системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель», вследствие снижения, по сравнению с наночастицами SnO_2 и TiO_2, эффективности рекомбинации генерированных УФ-излучением электронов и дырок, так как при фотовозбуждении гетеронаночастиц происходит переход электрона к SnO_2, в то время как дырка остается в TiO_2. Анализ данных проведенного спектрального анализа показал, что материал носителя и системы с нанесенными оксидными полупроводниковыми наночастицами не обладает сорбционными свойствами по отношению к молекулам МСРА. Следовательно, изменение спектральных характеристик водного раствора МСРА после выдержки и облучения связано только с фотопревращениями неадсорбированных молекул МСРА и образованием продуктов их фотодеградации. Установлено, что полипропиленовый носитель, содержащий на поверхности не менее (2,1±1,3) мг/г наночастиц диоксида титана, в которых присутствуют одновременно фазы диоксида титана: анатазная и рутильная, позволяет производить антибактериальную очистку воды с высокой эффективностью. Предложенный способ формирования не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных коли-

честв фотокатализаторов на основе TiO_2. Это позволит снизить производственные затраты и широко использовать диоксид титана для фотокаталитической очистки воды от микробиологических загрязнений. Показано, что, кратковременное воздействие поля СВЧ-излучения на материал полипропиленовых волокон приводит к фазовому превращению в его объеме, которое вызвано диэлектрическим нагревом молекул воды, адсорбированных на поверхности волокон. В результате микроволновой обработки возрастает теплостойкость, увеличивается температура плавления, образуется однородная структура кристаллической фазы полипропиленового волокнистого носителя.

Раздел 3 посвящен использованию микроэлементов на основе редких и редкоземельных металлов в агробиотехнологиях. В настоящее время активное развитие получает применение в сельском хозяйстве экологически чистых органических и органоминеральных удобрений. Основным направлением улучшения агрохимических, механических характеристик почвы и увеличения плодородия почвы на современном этапе является поиск путей увеличения выхода гуматов с допированием микро- и макроэлементов, улучшения эксплуатационных характеристик (применение в сельском хозяйстве и в агробиотехнологиях). Повышение качественных характеристик продукции сельского хозяйства также является одним из требований обеспечения его конкурентоспособности. В соответствии с современными методами производства органоминеральных удобрений на основе торфа идет использование технологии высоковольтной импульсной электроразрядной диспергации. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (создание среды при разных температурах, продолжительность и многократность процессов и др.).

Представлены результаты исследований влияния глауконита Бакчарского месторождения. Химический состав глауконитов охарактеризован по данным рентгеноспектральных анализов. Содержание минеральных микровключений в глауконитах Бакчарского месторождения представлено в виде минеральных вкраплений золота, некоторых минералов цветных и редких металлов, в частности самородного золота, барита, борнита, карролита, тетрадимита, бисмита, треворита, нормандита, баритоцелестина, минеральных фаз стронция, цинка, олова. Размер включений варьирует от 0,1 до 10 мкм. Золото размером от 0,4 до 2,0 мкм с содержанием серебра до 13 %. Нормальный рост каждого растения, приводящий к образованию его окончательной формы, является резуль-

татом сложного взаимодействия внешних и внутренних факторов, связи роста с другими физиологическими функциями растения. В работе доказывают, что предпосевная обработка семян овса голозерного (Avena nuda L.), сорт Тюменский, раствором глауконита в разной концентрации и внесение глауконита в почву в разных дозах оказывает стимулирующее влияние на ростовые процессы растения. Внесение глауконита в почву в высоких дозах оказало существенное влияние на агрохимические свойства темно-серых оподзоленных почв Томской области. Установлено, что овес характеризуется выраженной чувствительностью к предпосевной обработке раствором глауконита в разных концентрациях и к внесению глауконита в почву в разных дозах, что определяет специфику изменений ростовых процессов, в том числе повышение энергии прорастания, всхожести, роста растения, зеленой и сухой массы. Результаты работы демонстрируют, что глауконит Бакчарского месторождения является перспективным препаратом стимулирующего свойства для дальнейшего исследования с целью применения его в сельскохозяйственном секторе.

Чтобы использовать торфяные ресурсы в качестве сырьевого источника, необходимо выявить уровни содержания биофильных микроэлементов (для создания препаратов профилактического и оздоровительного назначения, для ветеринарных препаратов), а также токсичных металлов. Специалисты торфяной отрасли определяют торф как полуколлоидно-высокомолекулярную полифракционную гидрофильную систему с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности. В исследуемых горных торфах Центрального, Восточного и Юго-Восточного Алтая выявлено достаточно большое содержание микроэлементов Mn, Zn и Cu; менее 0,05 мг/кг содержится Co и Cd и менее 0,01 мг/кг составляет содержание Mo. Исследуемые торфы Горного Алтая являются чистыми относительно Cd, независимо от их расположения и генезиса. В исследуемых торфах на фоне низкого количества свинца в торфяных залежах зафиксированы локальные загрязнения поверхностных слоев торфа (0–30 см) до уровней 36,1–62,4 мг/кг. Исследования описаны в главе 9.

Раздел 4 посвящен применению математических методов для моделирования материалов на основе редкоземельных элементов. На основе их анализа описан наиболее подходящий и реализован в программном комплексе моделирования материалов. Структура комплекса была построена исходя их критериев максимальной функциональности и удоб-

ства использования. С целью подтверждения работоспособности комплекса было проведено два расчетных эксперимента по определению зонной структуры диоксидов церия и титана. В эксперименте принимали участие все компоненты программного комплекса. На основе результатов расчетов, которые в первом эксперименте сопровождались малой погрешностью, а во втором полностью располагались в диапазоне экспериментальных данных, можно сделать вывод о работоспособности комплекса и всех его составляющих блоков и модулей.

Авторами К. Байтасовым, Б. Дуйсебаевым, М. Байтасовым предлагается новый инструмент для взвешенной и в то же время гибкой и опережающей, именно форсайтной, инновационной политики – матричный подход к планированию и прогнозу развития индустриальной корпорации. Это специально разработанный для крупных добывающих компаний или холдингов интеллектуальный продукт, имеющий потенциал широкого использования на уровне страны и других компаний-аналогов. С его помощью потребители, в общем случае руководители и менеджеры многопрофильных холдингов либо министерств и ведомств, регионов, могут эффективно, наглядно и просто формировать и управлять программами и портфелями текущих и новых научных и индустриальных проектов. В конкретном представленном случае продукт разработан и визуализирован для инновационной деятельности крупного, добывающего редкие металлы холдинга, направленной на диверсификацию основных бизнесов. Подробное описание приводится в тексте монографии.

ВВЕДЕНИЕ

Отрасль редкоземельных и переходных металлов и материалов на их основе в Российской Федерации начинает ускоренное развитие. Так, в июле 2016 г. В.В. Путин на совещании, посвященном развитию отрасли редкоземельных металлов, заявил следующее: «…Словом, решение многих задач в сфере экономики и сфере безопасности связано с эффективной работой промышленности редкоземельных металлов…». В 2013 г. для поддержки отрасли была запущена специальная подпрограмма в рамках госпрограммы развития промышленности, в текущем году завершается ее первый этап. Его итогом должно стать появление научно-технического задела – патентов, ноу-хау, технологий, прошедших опытную отработку и готовых к коммерциализации. За четыре года на эти цели из федерального бюджета было выделено более 4,2 млрд рублей, еще 4,6 млрд рублей привлечены из внебюджетных источников.

Развитие информационных технологий связи, наукоемкого приборостроения, необходимость создания экологически чистых технологий, альтернативных источников энергии на современном этапе обеспечили увеличение потребностей в *редкоземельных металлах* (РЗМ), которые сегодня являются главными составляющими при создании новых материалов. Использование материалов, созданных с применением РЗМ, определяет технический уровень, достигнутый той или иной отраслью промышленности и страной в целом. Без применения РЗМ невозможно развитие электроники, связи, космической и военной техники. С каждым годом растет количество сфер применения индивидуальных РЗМ. Темпы роста потребления РЗМ на ближайшее время прогнозируются на уровне 10–15 % в год, а в некоторых областях промышленности и выше, опережая по данному показателю традиционные материалы.

РЗМ включают лантаноиды (вместе с лантаном) и иттрий, которые разделяют на две группы: цериевую и иттриевую. РЗМ довольно широко распространены в земной коре, но редко находятся в концентрациях, пригодных для их добычи. Основными промышленными источниками РЗМ являются: бастнезит ($CeCO_3F$, 75 % РЗМ); монацит ($CePO_4$, 65 % РЗМ). На их долю приходится ~ 70 % всех запасов РЗМ. В природе при-

сутствуют ~ 70 минералов РЗМ: оксидов, фторидов, силикатов, фосфатов, карбонатов и их смесей – комплексные месторождения (монацит, бастнезит, апатит, ксенотим, лопарит и др). Наибольшая часть мировых запасов РЗМ находится в Китае и США (бастнезит), также известны бастнезитные месторождения Вьетнама и Афганистана. Монацитовые месторождения сконцентрированы в Австралии, Бразилии, Китае, Индии, Малайзии, ЮАР, Шри-Ланке, Таиланде, США. Монацит обычно встречается по берегам рек, озер и морей и является смесью солей церия, лантана, иттрия, фосфорной кислоты и др. Значительные запасы монацита имеются в Бразильских и Каролинских (США) месторождениях. Остальные ресурсы РЗМ сконцентрированы в месторождениях ксенотима, ионно-абсорционных глин, лопарита, фосфоритов, апатитов, вторичного монацита, эвдиалита и др.

В России создана и имеется надежная минерально-сырьевая база редкоземельных металлов, подготовленная к освоению. Запасы большинства редких металлов в месторождениях по объему достаточны для полного обеспечения существующих и перспективных внутренних потребностей России.

Освоение и получение редких металлов на предприятиях, расположенных на территории России, имеют стратегическое значение, ликвидируя зависимость предприятий военно-промышленного комплекса и процесса модернизации наукоемких отраслей промышленности от импортных поставок из-за рубежа. Это обуславливает ведущую роль государства в освоении редкоземельных месторождений на всех этапах производства, как в экономической сфере – частно-государственное партнерство, так и в правовой – путем создания правовых механизмов защиты отечественных предприятий. Зарубежный опыт показывает, что кардинальное изменение положения в редкометалльной отрасли возможно только при активном участии государства.

Для написания книги был привлечен большой коллектив специалистов, имеющих многолетний опыт научных исследований и практической работы в соответствующих областях. Большая часть материала, представленная в книге, является результатом экспериментальных работ, проводимых на базе научных и производственных организаций.

РАЗДЕЛ 1

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К РАЗДЕЛЕНИЮ ОСОБО ЧИСТЫХ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1

Технологии дезактивации концентратов и руд, содержащих редкие и редкоземельные элементы

О.Б. Степанова, В.И. Сачков, Р.А. Нефедов, С.И. Ануфриева, Е.Г. Лихнекевич, В.В. Орлов

Концентраты и руды, содержащие редкие и редкоземельные элементы, характеризуются высокой степенью радиоактивности, связанной с повышенным содержанием природных радионуклидов вследствие их геохимического сходства с редкими металлами. При среднем значении эффективной удельной активности редкометалльных руд 1000 Бк/кг наиболее часто встречающиеся значения этого параметра – 640 Бк/кг, а максимальные значения достигают величины 2035 Бк/кг, что в 3–5 раз больше предельно допустимых значений для I класса материалов с повышенным содержанием природных радионуклидов. Основной вклад в эффективную удельную активность вносят уран-238 (радий-226) и торий-232.

Процессы обогащения редкометалльно-редкоземельных руд чаще всего приводят к концентрированию природных радионуклидов и накоплению их в концентратах. Одной из главных проблем реализации гидрометаллургических схем переработки концентратов является получение товарных продуктов, отвечающих требованиям радиационной безопасности.

1.1. Классификация редкометалльно-редкоземельных руд и концентратов по удельной эффективной активности

Месторождения редкометалльного сырья выделяются большим средним значением экспозиционной дозы и средним значением $ЭРОА_{Tn}$*, высоким значением $ЭРОА_{Rn}$** при меньшем его вариационном размахе по сравнению с полиметаллическими и железорудными месторождениями, что указывает на меньшую вероятность случайных явлений [1]. В целом, это свидетельствует о более тесной связи редкометалльных месторождений минерального сырья с радиоактивностью в основном ториевой природы по сравнению с другими неурановыми месторождениями.

По существующим стандартам $Th_{экв}$*** для редкометалльно-редкоземельного сырья не должен превышать 0,01 %.

По величине удельной $A_{эфф}$**** (Бк/кг) в СанПиН 2.6.1.2800-10 выделяют следующие классы радиоактивности минерального сырья (и радиоактивных отходов): I ($A_{эфф} \le 740$), II ($740 < A_{эфф} \le 1500$), III ($1500 < A_{эфф} \le 4000$), IV ($A_{эфф} > 4000$).

В НРБ-99/2009 (СанПиН 2.61.2523-09) представлены нормы, которым должны соответствовать строительные материалы, добываемые на месторождениях или являющиеся побочным продуктом промышленности, отходы промышленного производства, используемые для изготовления строительных материалов, и готовая продукция, по величине $A_{эфф}$**** (Бк/кг). Материалы разделяют на 4 класса: I ($A_{эфф} \le 370$), II ($370 < A_{эфф} \le 740$), III ($740 < A_{эфф} \le 1500$). При $1500 < A_{эфф} \le 4000$ (IV класс) вопрос об использовании таких материалов решается отдельно, при $A_{эфф} > 4000$ материалы не могут использоваться в строительстве.

В НРБ-99/2009 приведены значения минимально значимой удельной активности (МЗУА) для тория и урана природных (1 Бк/г, Приложение 4). В п. 5.2.5 ОСПОРБ-99/2010 указано, что обращение в производственных условиях с сырьем, материалами и изделиями без ограничения

по радиационному фону возможно при $A_{эфф} \leq 740$ Бк/кг. Применив эти нормы к готовой продукции (в твердой форме) и используя формулу

$$Q = \omega_{Th} \cdot 2{,}44 \cdot 10^5 + \omega_U \cdot 9{,}95 \cdot 10^5,$$

где Q – удельная альфа-активность 1 кг материала, Бк/кг (или 10^{-3} Бк/г); ω_{Th} – содержание тория в материале, мас.%; $2{,}44 \cdot 10^5$ – удельная альфа-активность вещества с содержанием тория 1 мас.%, Бк; ω_U – содержание урана в материале, мас.%; $9{,}95 \cdot 10^5$ – удельная альфа-активность вещества с содержанием урана 1 мас.%, Бк.

Можно расчетным путем установить, что содержание природного тория в продукции не должно превышать ~0,0015 мас.% (по НРБ-99/2010) и ~0,0011 мас.% (по ОСПОРБ-99/2010), природного урана ~0,001 мас.% (по НРБ-99/2010) и ~0,0007 мас.% (по ОСПОРБ-99/2010) в том случае, если в продукции содержится либо только природный торий, либо только природный уран. Следует отметить, что данная формула подходит для предварительных расчетов и ни в коем случае не заменяет радиометрический анализ.

1.2. Характеристика основных промышленных минералов, содержащих редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы

В табл. 1.1 приведена характеристика основных промышленных минералов, содержащих редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы.

1.3. Характеристика концентратов обогащения месторождений различных геолого-промышленных типов

В табл. 1.2 приведены радиационные характеристики некоторых концентратов обогащения месторождений различных геолого-промышленных типов. Классификация минерального сырья проведена в соответствии с СанПиН 2.6.1.2800-10.

Из приведенных примеров очевидно, что редкометалльно-редкоземельные концентраты обогащения характеризуются повышенной радиоактивностью, $Th_{экв}$ превышает 0,01 % и необходимыми условием их переработки является дезактивация.

Таблица 1.1

Характеристика основных промышленных минералов, содержащих редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы

№ п/п	Минерал (разновидность)	Формула (химический состав)	Содержание тория и урана в минерале, мас.%	Другие полезные компоненты	В каких породах обычно встречается	Сопутствующие минералы, содержащие редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы
1	2	3	4	5	6	7
1	Монацит	(Ce, La,Th)PO_4	ThO_2 2,5–28 U 0,1–1,0	РЗЭ, U, P	В гранитах, гнейсах, мигматитах, сиенитах, пегматитах, карбонатитах, гидротермальных жилах и россыпях различных типов	Торит, циркон, ксенотим, ортит, рутил
2	Торит	$ThSiO_4$	ThO_2 77 U_3O_8 до 10	U, РЗЭ	Как акцессорный в гранитах, сиенитах, нефелиновых сиенитах; в пегматитах, мигматитах, гидротермальных жилах, грейзенах, карбонатитах и россыпях	Монацит, циркон, уранинит, ториа-нит
3	Торианит	(Th, U)O_2	ThO_2 45–93 U_3O_8 4,7–39,2	U, РЗЭ	В гранитных и сиенитовых пегматитах, в карбонатитах, скарнах и россыпях. Как акцессорный в сиенитах и гранитах	Торит
4	Ураноторит (разновидность торита)	(Th, U, Fe) $SiO_4 \cdot nH_2O$	ThO_2 42–65 U_3O_8 5–20	U, РЗЭ	В пегматитах, пневмато-гидротермальных и гидротермальных жилах, грейзенах и россыпях	–
5	Ферриторит (разновидность торита)	(Th, U, Fe) $SiO_4 \cdot nH_2O$	ThO_2 до 61,5 U_3O_8 до 9	U, РЗЭ	В грейзенах и пневмато-лито-гидротермальных жилах	–

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7
6	Торогуммит (продукт изменения торита)	$Th_2U(SiO_4)_3 \cdot 6H_2O$	ThO_2 до 48 U_3O_8 до 25	U, РЗЭ	В пегматитах и гидротермальных жилах	–
7	Гидроторит (продукт изменения торита)	$ThSiO_4 \cdot 4H_2O$	ThO_2 до 58	U, РЗЭ	В альбитовых роговиках, пегматитах, гидротермальных жилах	–
8	Ураноторианит (разновидность торианита)	$(Th, U)O_2$	ThO_2 49 UO_2 до 50	U, РЗЭ	В пегматитах, карбонатитах, скарнах, россыпях	–
9	Эвксенит	$(Y,Ce,Ca,U,Th)(Nb, Ta, Ti)_2O_6$	ThO_2 6,5 U_3O_8 до 16	РЗЭ [Y], Nb, Ta, Ti	В гранитных пегматитах, альбититах и россыпях	Циркон, монацит
10	Браннерит	$(Y,Ca,Fe,Y, Th)_3 Ti_5O_{16}$	ThO_2 0,3–12 UO_2 до 41	U, РЗЭ [Y], Ti	Акцессорный минерал гранитов, встречается в пегматитах, гидротермальных жилах, древних конгломератах и золотоносных россыпях	Эвксенит, рутил, уранинит
11	Уранинит	$(U,Th)O_2 \cdot 1UO_3 mPbO$	ThO_2 до 7 U_3O_8 62–93	U	В гранитных и сиенитовых пегматитах, в гидротермальных жилах и залежах, в древних конгломератах	Торит, циркон
12	Бреггерит (разновидность уранинита)	$(U,Th)O_2 \cdot 1UO_3 mPbO$	ThO_2 7–14 U_3O_8 64–86	U	–	–
13	Пирохлор (несколько разновидностей)	$(Ca, Na, Ce, Th)_2 (Nb, Ti, Ta)_2O_6 (F,OH)$	ThO_2 до 9,3 U_3O_8 до 8	Nb, РЗЭ, Ta, U, Ti	В нефелиновых сиенитах, щелочных пегматитах, альбититах, карбонатитах и элювиальных россыпях	Апатит, циркон, перовскит, колумбит, бетафит

14	Гаттчетолит (разновидность пирохлора)	$(U,Ca,Ce)_2(Nb, Ta)_2O_6(OH,F)$	U_3O_8 до 19	Nb, Ta, U	–	–
15	Лопарит	(Ce, Na, Ca) $(Ti, Nb)O_3$	ThO_2 0,5–8,2	Nb, РЗЭ, Ti	В нефелиновых сиенитах, щелочных габброидах и ультраосновных щелочных породах (иногда породообразующий), в щелочных пегматитах и элювиальных россыпях	Пирохлор, перовскит, апатит, эвдиалит
16	Эвдиалит (редкоземельный)	$(Ce, Na, Ca)_6$ $Zr[Si_6O_{17}]$ (O, OH, Cl)	ThO_2 до 0,6	Zr, РЗЭ	В нефелин-сиенитах, щелочных габброидах и ультраосновных щелочных породах (иногда породообразующий) и в щелочных пегматитах	Апатит, бадделеит
17	Чералит (или шералит)	(Th, Ce, Ca, U) (PO_4, SiO_4)	ThO_2 19–33 UO_2 4–6	РЗЭ, U	В гранитных пегматитах и россыпях	Монацит
18	Бастнезит	$Ce[CO_3]F$	ThO_2 меньше 1	РЗЭ	В пегматитах, карбонатитах, альбититах и гидротермальных жилах, связанных со щелочными породами	Монацит, ортит
19	Апатит (фторапатит, содержащий редкие земли)	$Ca_5(PO_4)_3F$	ThO_2 0,8 U 0,001–0,1	P, РЗЭ	В нефелиновых и других щелочных интрузиях образует крупные скопления, в пегматитах, карбонатитах, контактово-метасоматических образованиях, гидротермальных жилах, в морских осадках (фосфориты)	Пирохлор
20	Ловчоррит (скрытокристаллическая разновидность ринколита)	$(Ca, Na)_6$ $(Ti, Ce)_3$ $[SiO_4]_4(F,OH)_4$	ThO_2 0,4–1,2	РЗЭ, Ti	Нефелин-сиенитовые пегматиты (эгирин полевошпатовые жилы)	Эвдиалит

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5	6	7
21	Тухолит	Соединение углерода с торием, ураном, свинцом и редкими землями (состав варьирует в широких пределах)	ThO_2 0,5–48 U_3O_8 1–53	U, РЗЭ	В пегматитах, древних конгломератах, некоторых золотых россыпях и гидротермальных месторождениях	–
22	Ксенотим	YPO_4	ThO_2 до 7 U_3O_8 до 5	РЗЭ [Y]	В гранитах (акцессорный), гнейсах, пегматитах, гидротермальных жилах и россыпях	Монацит, ортит, циркон, колумбит, апатит
23	Черчит (разновидность ксенотима)	$Y(Ce, Ca)(PO_4]\cdot 2H_2O$	ThO_2 до 37 U_3O_8 до 8	РЗЭ [Y]	Иттриевоземельные коры выветривания алюмосиликатных пород	–
24	Ортит (алланит)	$(Ca,Ce,Y,Th)_2 (Al,Fe, Mg)_3 [Si_3O_{12}](O,OH)$	ThO_2 0,5–3 U_3O_8 до 0,7	РЗЭ	В гранитах, гранито-гнейсах, парагнейсах, сиенитах, пегматитах, скарнах и в россыпях	Бастнезит, торит, уранторит, ксенотим
25	Бетафит	$(U,Ca,Th,Y,Ce) (Nb,Ta,Ti)_3O_9 \cdot nH_2O$	ThO_2 до 1,3 U_3O_8 10–29	U, Nb, РЗЭ [Y], Ti	В гранитных пегматитах и в пегматитах нефелиновых сиенитов	Пирохлор
26	Эшинит	$(Ce,Ca,Fe, Th) (Ti,Nb)_2O_6$	ThO_2 11–17 U_3O_8 до 5,4	РЗЭ, Nb	В нефелиновых сиенитах, миаскитах, гранитных и щелочных пегматитах, альбититах, иногда в россыпях	Циркон
27	Самарскит	$(Y,Er,Ce,U,Th,Ca, Fe)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	ThO_2 0,65–4,23 UO_2 4–23	РЗЭ [Y], U, Nb, Ta	В гранитных пегматитах, иногда в золотоносных россыпях	Монацит, торит, пирохлор
28	Фергюсонит	$(Y,Er,Ce,U,Th,Fe) (Nb,Ta,Ti)O_4$	ThO_2 0,3–5,0 UO_2 2–8	РЗЭ [Y], Nb, Ta, U	В гранитных пегматитах, альбититах и россыпях	Самарскит

29	Циркон	$Zr(SiO_4)$	Th 0,01–1,00 U 0,57–1,36	Zr, Hf	В россыпных месторождениях; как акцессорный минерал кристаллических и осадочных горных породах	Монацит, торит, ксенотим, алланит, пирохлор
30	Циртолит (разновидность циркона)	$(Zr,U)SiO_4 \cdot nH_2O$	ThO_2 0,08–12 UO_2 до 3	Zr, U	В гранитных пегматитах и россыпях	–
31	Колумбит	$(Fe, Mn)(Nb,Ta)_2O_6$	–	Nb, Ta	В редкометалльных гранитах и пегматитах; в производных щелочных магм; россыпи ближнего сноса; как акцессорный в субщелочных биотитовых гранитах	Самарскит, эвксенит, торит, уранинит, пирохлор, апатит
32	Перовскит	$CaTiO_3$	–	Ti, Nb, Ta, РЗЭ	Как акцессорный в ультраосновных и основных щелочных породах	Бадделеит
33	Рутил	TiO_2	–	Ti, Nb, Ta	В амфиболитах и гнейсах	Монацит, ксенотим
34	Бадделеит	ZrO_2	–	Zr	В высокотемпературных карбонатитах, в россыпях	Циркон, апатит, перовскит, пирохлор, ортит

Таблица 1.2

Характеристика концентратов обогащения месторождений различных геолого-промышленных типов

Геолого-промышленный тип месторождения	Пример
Zr–Nb–Ta в метасоматитах по гранитоидам щелочного ряда	Концентраты Зашихинского месторождения характеризуются повышенным содержанием урана – 0,06 % и тория – 0,59 %. Активность 1 кг концентрата составляет без учета *****ДПР 54700 Бк, с учетом ДПР – 387200 Бк. Согласно пункту 5 санитарных правил СП 2.6.1,798-99, концентраты Зашихинского месторождения относятся к IV классу минерального сырья, для которого $A_{эфф} \geq 4000$ Бк/кг
Ниобиевый в корах выветривания карбонатитов	Белозиминское месторождение представлено пирохлор-апатит-магнетит-карбонатными рудами, характеризуемыми повышенной радиоактивностью – до 130 мкР/ч, содержание в рудах урана 0,0016–0,0025 %. Пирохлоровый концентрат обогащения содержит: U – 0,44 %, Th – 0,549 %, $Th_{экв}$ – 0,7–0,8 %, удельная активность без ДПР – 44345 Бк/кг, с ДПР – 309730 Бк/кг. Уран и торий связаны с гатчеттолитом (урановым пирохлором) – самым распространенным урановым минералом карбонатитов (U_3O_8 – 25–30 %), пирохлором, колумбитизированным пирохлором, содержащим 35–48 % Nb_2O_5, 10–29 % Ta_2O_5, 10–29 % U_3O_8, 1,5–5 % ThO_2, 0,5–2 % TR_2O_3. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья
Танталовый в редкометалльных гранитах литий-фтористого типа	Этыкинское месторождение представлено колумбит-пирохлор-микролитовой минерализацией со средними содержаниями в рудах урана 0,013 % и тория 0,0020 %. Годовая доза облучения при работе с рудами составляет 1,86 мЗв/год. При обогащении по гравитационно-магнитной схеме уран и торий концентрируются в редкометалльном концентрате: U – 0,26 %, Th – 0,403 %. Удельная активность концентрата составляет 148707 Бк/кг без ДПР. Концентрат относится к IV классу минерального сырья
Редкоземельно-циркониевый в массивах нефелиновых сиенитов	Эвдиалитовый концентрат Ловозерского месторождения (участок Аллуайв) – активность концентрата $A_{эфф}$ = 990 Бк/кг. В соответствии с этим концентрат относится ко II классу минерального сырья
Ta–Nb в перовскитовых рудах массива ультраосновных щелочных пород и карбонатитов	Перовскитовый концентрат Африкандского месторождения, полученный по магнитно-флотационной технологии, радиоактивен: U – 0,017–0,025 %, Th – 0,06–0,12 %,удельная активность без ДПР – 10227–11103 Бк/кг, с учетом ДПР – 84140-132130 Бк/кг. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья

TR–Nb–Ta в эвдиалитовых рудах статифицированных массивов ультраосновных щелочных пород	Лопаритовый концентрат Ловозерского месторождения, полученный по гравитационно-флотационной схеме обогащения, радиоактивен: U – 0,02 %, ThO_2 – 0,63 %, удельная активность без ДПР – 31316 Бк/кг, с учетом ДПР – 204344 Бк/кг. Концентрат относится к IV классу минерального сырья
Ископаемые циркон-рутил-ильменитовые прибрежно-морские россыпи	Получаемый в процессе обогащения россыпей цирконовый концентрат содержит: U до 0,068 %, Th – до 0,039 %, $Th_{экв}$ – 0,25–0,48 %, удельная активность без ДПР – 3219–6060 Бк/кг. Содержание урана и тория зависит от содержания примесных минералов – (монацита, ксенотима) и степени метамиктизации циркона. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья
Циркониевый в корах выветривания доломитов, обогащенных цирконием	Алгаминское рудопроявление представлено бадделеит- цирконовой минерализацией и характеризуется повышенной радиоактивностью – содержание в рудах урана 0.1–0,35 %. Цирконбадделеитовый концентрат содержит: U 0,16–0,44 %, Th – 0,009 %, $Th_{экв}$ – 0,57–1,38 %, удельная активность без ДПР – 9854–22017 Бк/кг, Уран присутствует в цирконийсодержащих минералах в виде изоморфной примеси и в растворимых формах. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья
РЗЭ-содержащие руды в щелочных сиенитах (массивные и прожилково-вкрапленные руды)	Ортитовый концентрат Южно-Богатырского проявления, Кузнецкое Алатау (Тисульский район Кемеровской области) получен обогащением по гравитационной схеме. Содержание тория в рудах до 9,9 %, урана до 0,9 %. Содержание тория – 0,46–1,50 мас.%, урана до 0,2 мас.% Удельная альфа-активность концентрата по торию-232 составляет 46640 Бк/кг, по урану-238 – 9420 Бк/кг. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья
Различные типы (техногенное месторождение РЗЭ)	База хранения монацитового концентрата (г. Красноуфимск, Свердловская область) представлена значительным числом партий монацитового концентрата различного происхождения и качества. Среднее содержание ThO2 – 5,4 мас.%, U3O8 – 0,2 мас.%; удельная активность по U-238 – 7100 Бк/кг, по Th-232 (без ДПР) 229000 Бк/кг. Данный концентрат относится к IV классу минерального сырья

1.4. Основные методы дезактивации редкометаллльно-редкоземельных руд, концентратов и растворов их переработки

Выбор метода снижения радиоактивности в технологии переработки редкометаллльных концентратов обуславливается, в первую очередь, химической природой минералов, входящих в состав концентрата, содержанием в нем радионуклидов (тория и урана), характером распределения полезных компонентов, а также технико-экономическими требованиями к технологии. Наибольший эффект достигается при системном подходе к выбору методов снижения радиоактивности. При этом методы могут не просто сочетаться, но и быть неразрывно связанными друг с другом.

Выбор метода вскрытия концентрата определяет дальнейшую технологию его переработки. В зависимости от используемого реагента методы могут быть сернокислотными, азотно-кислотными, щелочными, хлоридными, фторидными и т.д.

Последовательность осуществления действий и операций по дезактивации растворов переработки руд, рудных и техногенных концентратов иллюстрируется принципиальной технологической схемой, представленной на рис. 1.1.

Схема дезактивации руд и концентратов и растворов их переработки включает следующие стадии:

– обработка руд или концентратов раствором реагента с получением пульпы, состоящей из твердой и жидкой фаз;

– отделение фильтрацией жидкой фазы от твердой, состоящей из нерастворимых остатков концентрата;

– последующее селективное извлечение радионуклидов из жидкой фазы путем обработки дезактивирующими реагентами.

Полученную пульпу обрабатывают с использованием комплекса химических и физико-химических методов соответственно типу исходных руд и концентратов: на первой стадии дезактивации при сернокислотном выщелачивании – метод осаждения двойных сульфатов РЗЭ и натрия, при щелочном выщелачивании – метод ступенчатой нейтрализации или оксалатный метод, при азотнокислотном выщелачивании – фторидный метод или метод экстракции; на второй стадии дезактивации при сернокислотном и щелочном выщелачивании – метод соосаждения, при азотнокислотном выщелачивании – метод экстракции; на третьей стадии дезактивации при сернокислотном и щелочном выщелачивании – метод ионного обмена.

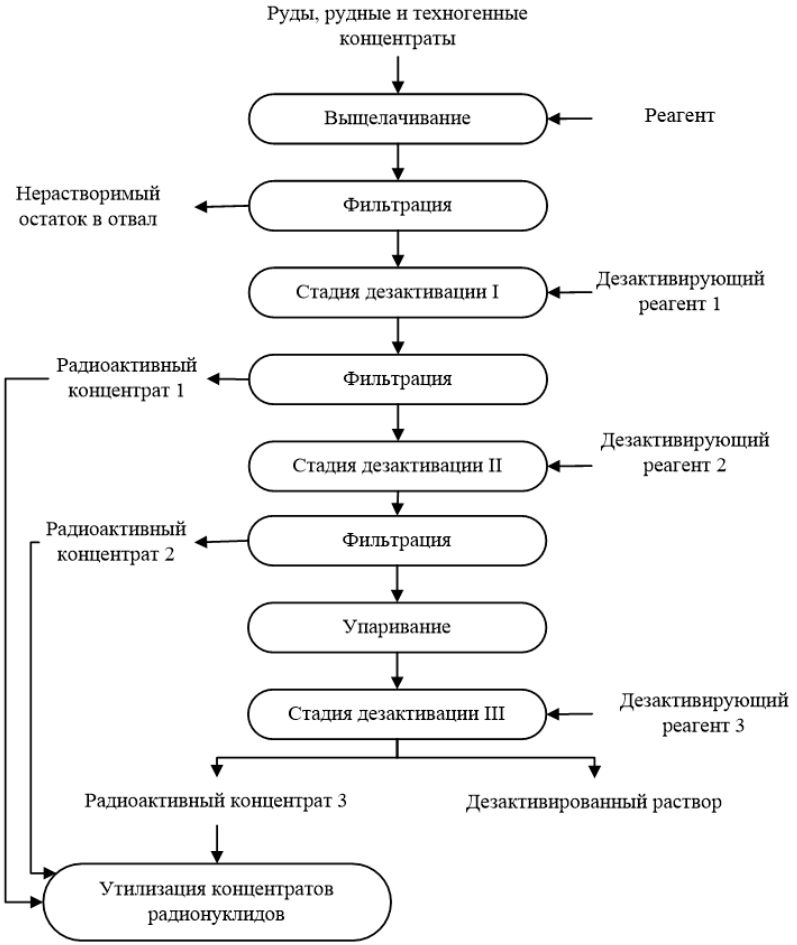

Рис. 1.1. Общая схема дезактивации растворов переработки руд и рудных концентратов

При необходимости дезактивации образующихся в результате переработки руд и концентратов кеков (нерастворенных остатков) возможна их дополнительная обработка раствором кислот либо введением в небольших количеств фторирующего агента (фторида аммония, бифторида аммония), либо увеличением продолжительности обработки, либо использованием автоклавов.

Основными методами дезактивации редкометалльно-редкоземельных руд и концентратов, а также продуктов их переработки, являются:

- выщелачивание с использованием кислых и щелочных реагентов с извлечением в раствор редких металлов, которое рассматривается как один из основных методов дезактивации вследствие возможности непосредственного получения из этих растворов редкометалльной продукции и отделения радиоактивных компонентов на стадии переработки нерастворимого остатка.

- сернокислотная (сульфатизация) технология, обеспечивающая избирательное разложение минералов и переведение в раствор основной массы U и Th после выщелачивания сульфатной массы. Для разделения редкоземельных элементов, урана и тория используется различие в устойчивости их сернокислых солей. Нагревание растворов сопровождается гидролитическим разложением соединений редких элементов, выпадающих в осадок в виде гидратированых оксидов, тогда как уран и торий остаются в растворе. Уран из раствора извлекается сорбцией. Температура сульфатизации колеблется в пределах 200–450 °С и определяется типом редкоземельно-редкометаллльной минерализации. Например, для разложения колумбит-танталитов и танталитов необходимо поддерживать температуру на уровне 300–350 и 350–380 °С соответственно. Заметное разложение воджинита отмечается лишь при T = 400–450 °С. Преимущества сернокислотной технологии – низкие требования к содержанию фосфора, кремния железа, простота аппаратурного оформления и использование доступных реагентов;

- фторидно-экстракционная технология, которая широко используется в промышленности как для переработки редкометалльного сырья, так и для дезактивации и включает в себя разложение концентратов фтористоводородной кислотой или её смесью с серной, соляной или азотной кислотами и последующее экстракционное выделение и разделение из раствора редких элементов. Уран и торий при этом концентрируются в кеках от выщелачивания;

- спекание (сплавление), являющееся важнейшей освоенной в промышленности операцией, широко используемой для дезактивации редкометалльно-редкоземельного сырья. Спекание или взаимодействие с щелочными реагентами (NaOH, KOH, Na_2CO_3 или их смеси, $CaCO_3$) сопровождается практически полным разложением всей массы сырья, позволяет удалять не только те примеси, которые входят в состав сопутствующих рудных минералов и минералов породообразующего комплек-

са, но и «посторонних» элементов, входящих в состав редкометалльно-редкоземельных руд и концентратов. Спёк после охлаждения выщелачивают растворами минеральных кислот. Такая последовательность операций позволяет удалить примесные компоненты, в том числе радиоактивные компоненты. Процесс энергоемок, высокая степень разложения достигается лишь при температурах 950–1100 °С и большом расходе реагентов;

- хлорирование газообразным хлором, которое обеспечивает концентрирование урана и тория в паро-газовой смеси совместно с хлоридами извлекаемых металлов. Очистка от радионуклидов осуществляется в солевом оросительном фильтре. В целом метод хлорирования, по сравнению с сернокислотными и другими методами, имеет свои преимущества, связанные с высокой степенью вскрытия концентрата (>99 %), высоким извлечением ценных компонентов (94–96 %), четким разделением хлоридов и получением из них чистой продукции. В числе главных недостатков – аппаратурные трудности, подбор конструкционных материалов для основных аппаратов. Высокая токсичность хлора предъявляет повышенные требования к вопросам экологии.

1.5. Методы удаления радионуклидов из растворов

Для целей дезактивации растворов от тория, мезатория, урана и продуктов их радиоактивного распада используются следующие методы:

а) осаждение и соосаждение;

б) экстракция (жидкими и твердыми экстрагентами);

в) сорбция и ионный обмен.

Основным фактором, определяющим выбор методов дезактивации растворов, является форма существования радионуклидов в растворах. Основными формами существования радионуклидов в растворах являются:

1) ионная – простые и комплексные, положительно и отрицательно заряженные мономерные и полимерные ионы;

2) молекулярная – незаряженные комплексы и нейтральные молекулы;

3) псевдоколлоидная – радионуклид сорбирован на коллоидных частицах размером 0,001–0,1 мкм;

4) коллоидная – истинные коллоиды;

5) грубодисперсная – радионуклид ассоциирован с частицами более 0,1 мкм.

В зависимости от формы нахождения радионуклидов в растворе выбирается тот или иной способ дезактивации. Для удаления ионных и молекулярных форм рекомендуется использовать экстракционные и сорбционные методы, для очистки от радионуклидов в коллоидной, псевдоколлоидной и грубодисперсной форме – методы осаждения и соосаждения.

На различиях поведения урана и тория в водных растворах основаны их методы разделения. Так, ионы урана в растворе могут находиться как в виде катионов или молекул, так и в виде комплексных анионов, например:

$$UO_2Cl_{2крист} \leftrightarrow UO_2^{2+} + 2Cl^- \quad (1.1)$$

При увеличении концентрации соли образуются другие формы:

$$UO_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow UO_2Cl_2 \quad (1.2)$$

$$UO_2Cl_2 + Cl^- \leftrightarrow [UO_2Cl_3]^- \quad (1.3)$$

$$[UO_2Cl_3]^- + Cl^- \leftrightarrow [UO_2Cl_4]^{2-} \quad (1.4)$$

Константы комплексообразования урана с различными анионами представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Зависимость устойчивости анионных комплексов уранила от природы лиганда

Анион	Константа комплексообразования		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Cl^-	0,8	-	-
Br^-	0,5	-	-
NO^{3-}	0,5	-	-
F-	$3{,}9\cdot10^4$	$8{,}6\cdot10^7$	$3{,}1\cdot10^{10}$
CH_3COO^-	240	23000	$2{,}2\cdot10^6$
$C_2O_4^{2-}$	$6{,}7\cdot10^5$	$5{,}0\cdot10^4$	-
CO_3^{2-}	Нерастворимая соль	-	$5{,}9\cdot10^{22}$
SO_4^{2-}	50	350	2500

* n – число лиганд.

Кроме того, U(IV) может образовывать целый ряд комплексных соединений с органическими веществами (спиртами, эфирами, кетонами). Так, например, трибутилфосфат (ТБФ) образует сольватный комплекс

состава $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2ТБФ$. Эта особенность используется в экстракционных процессах для разделения и очистки урана от примесей.

Торий в растворе образует комплексные катионы, например:

$$Th^{4+} + HF \rightarrow ThF^{3+} + H^+ \quad (1.5)$$

$$Th^{4+} + 2HF \rightarrow ThF_2^{3+} + 2H^+ \quad (1.6)$$

$$Th^{4+} + 3HF \rightarrow ThF_3^{3+} + 3H^+ \quad (1.7)$$

На различии в поведении урана и тория в водных растворах основан метод ионообменного разделения. Основные растворимые и нерастворимые соли тория приведены в табл. 1.4. Например, исходный раствор содержит ионы UO_2^{2+} и Th^{4+} :

$$\begin{matrix} UO_2^{2+} \\ Th^{4+} \end{matrix} + HCl \xrightarrow{>7M} \begin{matrix} [UO_2Cl_3]^- + 3H^+ \\ [ThCl_3]^+ + 3H^+ \end{matrix} \quad (1.8)$$

При пропускании раствора через анионит ионы $ThCl_3^+$ остаются в фильтрате:

$$[UO_2Cl_3]^- + (R_4N)Cl \leftrightarrow (R_4N)\cdot[UO_2Cl_3] + Cl^- \quad (1.9)$$

Таблица 4

Соли тория

Растворимые	Нерастворимые
$ThCl_4$	$Th(OH)_4$
$Th(NO_3)_4$	$ThF_4 \cdot 4H_2O$
$Th(SO_4)_3$	$Th(C_2O_4)_2$
$Th(ClO_4)_4$	$Th(CO_3)_2$
–	$Th_3(PO_3)_2$

Следует учитывать, что при химической переработке руд и концентратов с выделением тория и урана будет нарушено равновесие родоначальников ряда распада с продуктами распада. В связи с этим необходимо, чтобы коэффициенты очистки от продуктов распада были не меньше, чем от тория и урана. Особенно следует уделить внимание очистке от радия (Ra-228, Ra-226, Ra-224). К наиболее эффективным методам ввиду малого количества радия в растворах можно отнести соосаждение радия с солями бария (например, введение в сульфатный раствор хлорида бария с образованием фазы-носителя – сульфата бария – для соосаждения сульфата радия) и адсорбция на гидроксиде железа.

Редкоземельные элементы проявляют способность образовывать комплексные соединения, устойчивость которых возрастает с увеличением порядкового номера элемента.

1.6. Исследования процессов дезактивации цирконового концентрата (месторождение Улуг-Танзек)

Исследования были проведены на цирконовом концентрате (геолого-промышленный тип: цирконий-ниобий-танталовый в метасоматитах по гранитоидам щелочного ряда) состава, %: ZrO_2 – 47,2, Nb_2O_5 – 1,72, Ta_2O_5 – 0,225, ΣРЗЭ – 2,8, U – 0,22.

Вскрытие цирконового концентрата осуществляли спеканием с кальцитом и хлоридом кальция с последующим выщелачиванием спека сначала на холоде разбавленной соляной кислотой для разложения ортосиликата и феррата кальция с переведением в раствор Si, Al, Fe и Ca, затем выщелачиванием циркония, ниобия, тантала, урана, тория и РЗЭ из остатка обработкой последнего при нагревании до 70–80 °С 25–30 %-й соляной кислотой.

В табл. 1.5 и 1.6 представлены экспериментальные данные по извлечению урана из цирконовых концентратов в зависимости от расхода кальцита и продолжительности спекания. Принципиальная технологическая схема дезактивации цирконового концентрата приведена на рис. 1.2.

Таблица 1.5

Зависимость степени извлечения циркония, ниобия, тантала и урана в раствор от расхода кальцита

Расход $CaCO_3$ в мас. долях на 1 мас. долю к-та (в пересчете на 100 %)	Выход спека, %	Извлечено в раствор, % от исх.									
		5 %-й раствор HCl					30 %-й раствор HCl				
		Nb	Ta	Zr	U	РЗЭ	Nb	Ta	Zr	U	РЗЭ
0,8	72,2	<0,3	<0,1	0,3	<0,1	3,0	85,4	87,3	94,9	57,9	74,0
1,0	70,8	<0,3	<0,1	0,3	0,7	3,0	87,7	88,1	95,6	76,1	89,4
1,6	66,7	<0,3	<0,1	0,5	0,89	3,6	96,2	94,8	95,6	94,4	96,1
2,0	64,9	<0,5	<0,1	0,9	1,4	3,6	95,6	95,1	97,4	96,1	96,0

Условия проведения опытов: расход $CaCl_2$ – 0,25 мас. доли на 1 массовую долю концентрата. Спекание: $T = 1100$ °С, $t = 4{,}0$ ч. Выщелачивание: I стадия – $C_{HCl} \sim 5{,}0$ %, ж:т = 20, $T = 20$ °С; II стадия – $C_{HCl} \sim 30$ %, ж:т = 3, $T = 30^{o}$С, $t = 2$ ч.

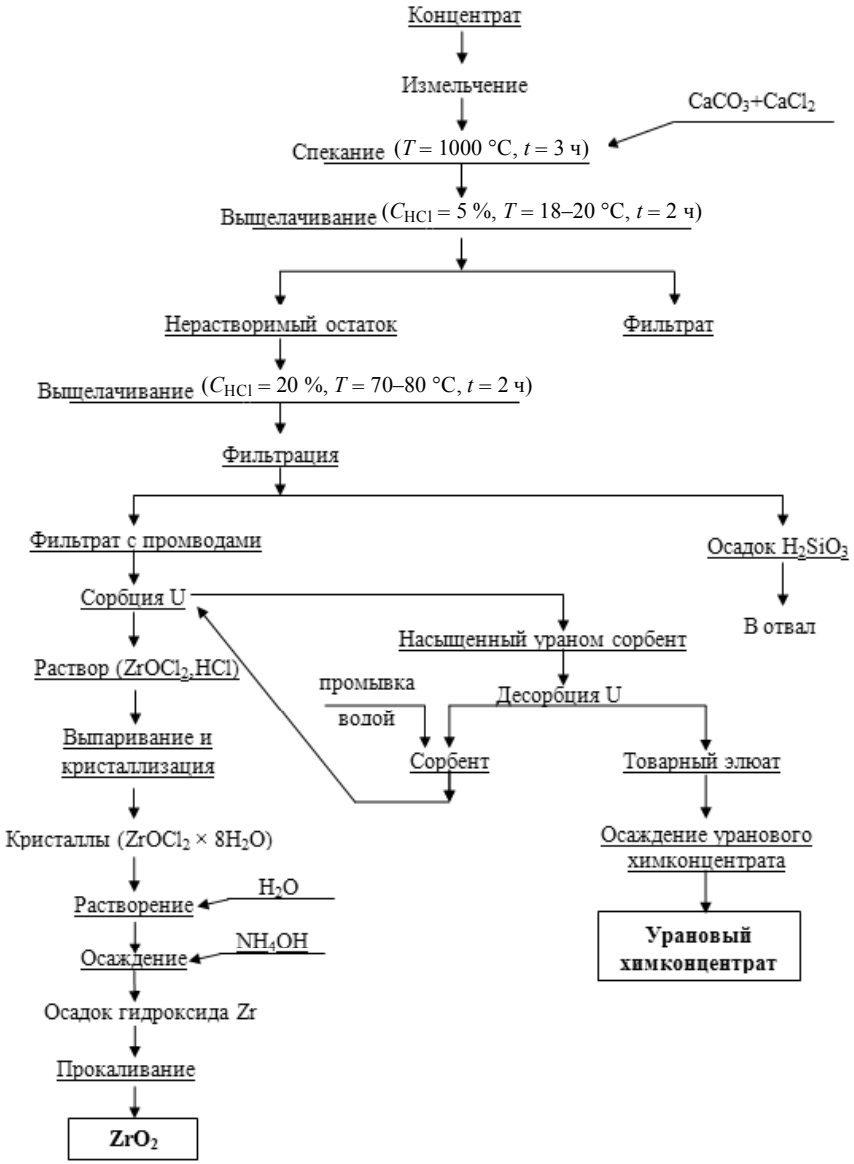

Рис. 1.2. Принципиальная технологическая схема дезактивации цирконового концентрата

Таблица 1.6

Влияние продолжительности спекания на показатели переработки цирконового концентрата

Состав шихты к-т:$CaCO_3$:$CaCl_2$	t, ч	Извлечено в р-р, % от исх.				
		Zr	Nb	Ta	U	РЗЭ
1:1,5:0,25	1	90,4	89,9	90,1	88,0	89,5
	2	93,2	93,4	90,7	95,9	93,7
	4	95,0	96,2	95,1	94,8	96,5
1:2:0,25	1	95,5	94,7	95,5	94,8	95,1
	2	95,8	98,2	95,7	95,6	94,4
	4	97,4	95,6	95,1	96,1	96,0

Как следует из данных табл. 1.5 и 1.6, в раствор переходит более 95 % урана. Из раствора перед упариванием и кристаллизацией хлорида циркония проводят осаждение уранового химконцентрата аммиаком с получением 74 % U_3O_8.

1.7. Исследования процесса переработки ортитового концентрата с последующим экстракционным удалением радионуклидов из азотнокислого раствора

Эксперимент 1

Были проведены исследования по вскрытию ортитового концентрата и оценка распределения радионуклидов при его азотнокислотном вскрытии.

При вскрытии концентрата растворами азотной кислоты протекают следующие основные реакции:

$$La_2O_3 + 6HNO_3 = 2La(NO_3)_3 + 3H_2O \quad (1.10)$$

$$ThO_2 + 4HNO_3 = Th(NO_3)_4 + 2H_2O \quad (1.11)$$

Условия переработки: азотной кислотой концентрации 12 моль/л (56 %-й) при расходе – 1,25 $м^3$/т концентрата, температуре (100 ± 5) °С и продолжительности 3 ч.

Схема технологии азотнокислого вскрытия ортитового концентрата приведена на рис. 1.3.

Результаты анализа полученного раствора выщелачивания и твердого нерастворенного остатка представлены в табл. 1.7. Степень извлечения РЗЭ составила ~ 63 %, а радионуклидов от 14 до 71 %.

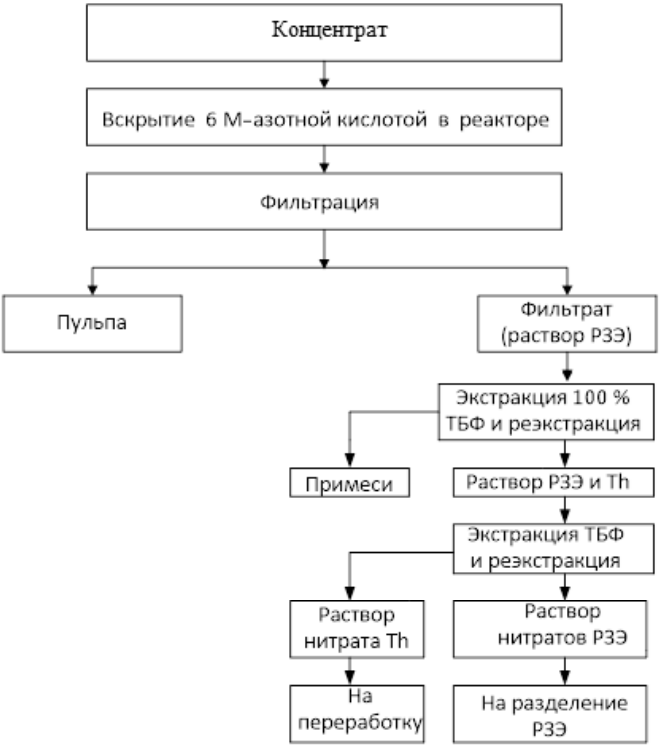

Рис. 1.3. Схема технологии азотнокислого вскрытия ортитового концентрата

Дальнейшую переработку полученного азотнокислотного раствора осуществляли путем экстракции.

Экстракция радионуклидов из азотнокислых растворов твердым экстрагентом протекает по следующим уравнениям:

$$Th^{4+} + 4NO_3^- + твэкс^* = Th(NO_3)_4 \cdot твэкс^* \quad (1.12)$$

$$UO_2^{2+} + 2NO_3^- + твэкс^* = UO_2(NO_3)_2 \cdot твэкс^* \quad (1.13)$$

*твэкс – твердый экстрагент.

Экстракцию проводили синтезированными твердыми экстрагентами ТЭ-1 и ТЭ-2. Основные параметры и характеристики (свойства) твердых экстрагентов представлены в табл. 1.8.

Таблица 1.7

Элементный состав раствора выщелачивания и нерастворенного остатка

Элемент	Раствор выщелачивания	Исходный концентрат	Степень извлечения в раствор, %
	C, мг/л	Содержание, г/т	
РЗЭ	155,29	2471,1	62,84
Dy	4,07	163,92	24,83
Er	4,00	175,96	22,73
Eu	0,35	15,44	22,67
Gd	38,87	587,68	66,14
La	26,82	324,39	82,68
Ce	49,41	536,52	92,09
Nd	16,30	221,21	73,69
Pr	4,13	48,77	84,68
Sm	3,50	61,06	57,32
Tb	2,14	42,34	50,54
Tm	0,50	26,42	18,93
Yb	3,72	197,03	18,88
Lu	0,51	28,72	17,76
Ho	0,92	41,64	22,09
Y	29,51	1382,42	21,35
^{232}Th	344,15	4803,37	71,65
^{238}U	17,26	1164,54	14,82
^{235}U	0,126	8,21	15,35
^{234}U	$9{,}32\cdot10^{-4}$	$6{,}29\cdot10^{-2}$	14,73
^{228}Th	$4{,}61\cdot10^{-8}$	$6{,}44\cdot10^{-7}$	70,38
^{230}Th	$3{,}08\cdot10^{-4}$	$2{,}07\cdot10^{-2}$	70,54
^{224}Ra	$2{,}39\cdot10^{-10}$	$3{,}33\cdot10^{-9}$	16,35
^{226}Ra	$5{,}80\cdot10^{-6}$	$3{,}91\cdot10^{-4}$	18,01
^{228}Ra	$1{,}63\cdot10^{-7}$	$2{,}28\cdot10^{-6}$	20,07

Таблица 1.8

Основные параметры и характеристики (свойства) ТЭ-1 и ТЭ-2

Марки	Наполнитель	Товарная форма	Тип	Способ закрепления экстрагента	Внешний вид	Размер, мм
ТЭ-1	ТБФ	Гранулят	Полимеризационный	Наполнение	Гранулы, неправильной формы светло-коричневого цвета	0,6–2
ТЭ-2	Триоктиламин	Гранулят		Наполнение		

Твердый экстрагент ТЭ-1 получали суспензионной сополимеризацией стирола и дивинилбензола в присутствии трибутилфосфата. Загружаемые реагенты и их массы приведены в табл. 1.9.

Таблица 1.9

Реагенты для получения твердого экстрагента ТЭ-1

Реагент	Масса, г	Плотность, г/см^3	Объем, см^3
1. Стирол	1000	0,909	1100,1
2. Дивинилбензол 50 %	400	0,920	434,8
3. Ацетон	150	0,790	190,0
4. Трибутилфосфат	350	0,977	358,0
5. 5 % раствор поливинилового спирта	900	-	-
6. Перекись бензоила	20	-	-

Синтез проводили в колбе для полимеризации, снабженной механической мешалкой. Сначала в нее заливали раствор поливинилового спирта, далее в смеси стирола и дивинилбензола растворяли пероксид бензоила, затем к этой смеси добавляли раствор трибутилфосфата в ацетоне.

Смесь перемешивали и при работающей мешалке при помощи капельной воронки переносили в колбу для полимеризации. Устанавливали нагрев на 80 °С и проводили сополимеризацию 6 – 7 ч, до тех пор, пока частицы полимера не начинали оседать на дно. Далее полимер отфильтровывали на воронке Бюхнера с использованием бумажного фильтра – «белая лента». Затем отфильтрованный сополимер переносили в роторно-вакуумный испаритель. И под разряжением 20 мм рт. ст. и температуре 100 °С отгоняли ацетон в течение 3 – 4 ч. После этого продукт высушивали до постоянной массы при температуре 80 °С.

Полученный продукт представляет собой светло-коричневые гранулы, имеющие размер 0,6–2,0 мм.

Получение твердого экстрагента ТЭ-2 производили аналогично получению твердого экстрагента ТЭ-1, однако в качестве экстрагента вместо трибутилфосфата использовали триоктиламин в том же количестве. Полученный твердый экстрагент представляет собой светло-коричневые гранулы, имеющие размер 0,6–2,0 мм.

Полученные результаты экстракционного разделения радионуклидов и РЗЭ из нитратных растворов представлены в табл. 1.10.

Таблица 1.10

Элементный состав раствора после проведения экстракции твердыми экстрагентами ТЭ-1 и ТЭ-2

Марка	ТЭ-1			ТЭ-2		
Элемент	Концентрация, мг/дм^3					
Ce	383,04	311,01	257,04	395,76	341,10	305,20
Co	0,47	0,44	0,38	0,41	0,40	0,38
Cu	17,47	17,51	14,22	16,01	16,03	14,88
Dy**	7,25	6,37	4,61	6,42	5,91	5,16
Er*	2,27	2,02	1,42	2,14	1,99	1,74
Fe	25,97	24,99	22,43	24,23	23,38	23,71
Ho	1,23	1,06	1,00	1,07	1,01	1,04
La	441,59	311,93	281,85	426,36	423,56	417,86
Mg	0,44	0,43	0,40	0,38	0,37	0,36
Nd	228,44	193,55	134,46	215,14	218,88	227,12
Ni	13,67	12,61	11,07	11,86	11,02	10,54
Pr	71,77	55,03	40,48	69,05	65,41	58,98
Sm	14,43	10,94	8,54	13,36	12,89	12,67
Tb*	6,08	5,16	4,80	5,78	4,50	4,34
^{232}Th	219,42	203,06	189,83	217,03	211,05	205,03
^{230}Th	$2{,}27\cdot10^{-4}$	$2{,}12\cdot10^{-4}$	$1{,}95\cdot10^{-4}$	$2{,}05\cdot10^{-4}$	$1{,}99\cdot10^{-4}$	$1{,}98\cdot10^{-4}$
^{238}U	12,77	11,92	10,95	11,50	11,17	11,13
^{235}U	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
^{234}U	$6{,}90\cdot10^{-4}$	$6{,}43\cdot10^{-4}$	$5{,}91\cdot10^{-4}$	$6{,}21\cdot10^{-4}$	$6{,}03\cdot10^{-4}$	$6{,}01\cdot10^{-4}$
^{228}Th	$2{,}94\cdot10^{-8}$	$2{,}72\cdot10^{-8}$	$2{,}54\cdot10^{-8}$	$2{,}91\cdot10^{-8}$	$2{,}83\cdot10^{-8}$	$2{,}75\cdot10^{-8}$
^{226}Ra	$4{,}29\cdot10^{-6}$	$4{,}00\cdot10^{-6}$	$3{,}68\cdot10^{-6}$	$3{,}86\cdot10^{-6}$	$3{,}75\cdot10^{-6}$	$3{,}74\cdot10^{-6}$
^{228}Ra	$1{,}04\cdot10^{-7}$	$0{,}96\cdot10^{-7}$	$0{,}90\cdot10^{-7}$	$1{,}03\cdot10^{-7}$	$1{,}00\cdot10^{-7}$	$0{,}97\cdot10^{-7}$
^{224}Ra	$1{,}52\cdot10^{-10}$	$1{,}41\cdot10^{-10}$	$1{,}32\cdot10^{-10}$	$1{,}50\cdot10^{-10}$	$1{,}46\cdot10^{-10}$	$1{,}42\cdot10^{-10}$
Y	0,51	0,43	0,32	0,44	0,43	0,41
Zn	2,85	2,79	2,46	2,51	2,44	2,24

Твердые экстрагенты ТЭ-1 и ТЭ-2 рекомендуется использовать на стадии экстракционного концентрирования, а также для очистки сточных вод от радионуклидов.

Таким образом, на стадии экстракции удается эффективно отделить радиоактивные примеси в виде азотнокислых растворов, пригодных для последующего перевода в твердые формы методами химического осаждения или плазмохимической денитрации.

Эксперимент 2

Исследования были проведены на ортитовом концентрате Южно-Богатырского проявления, имеющего химический состав, мас.%: ΣРЗО (редкоземельных оксидов) – 30,0; SiO_2 – 30,0; FeO – 10,4; Fe_2O_3 – 5,7; Al_2O_3 – 10,5; MnO – 1,5; CuO – 10,2; MgO – 1,2; ThO_2 – 0,5; U_3O_8 – до 0,1. Удельная альфа-активность концентрата по торию-232 – до 46640 Бк/кг (IV класс).

Концентрат подвергли разложению концентрированной азотной кислотой. Условия переработки: концентрация HNO_3 12 моль/дм^3 (56 %), расход 1,25 дм^3/кг концентрата, температура (100±5) °С, продолжительность 3 часа, промывные воды (0,5 дм^3/кг концентрата) объединяются с раствором выщелачивания. Схема технологии азотнокислого вскрытия ортитового концентрата была приведена на рис. 1.3.

По результатам химического анализа раствор выщелачивания содержит, г/дм^3: ΣРЗО – 155,1; Fe_2O_3 – 30,8; Al_2O_3 – 34,3; MnO – 5,7; CuO – 40,0; MgO – 3,4; ThO_2 – 2,3; SiO_2 ~ 0,5; HNO_3 – 1,8 моль/дм^3. Степень извлечения РЗО в раствор составила ~ 90,5 %, ThO_2 – 80,5 % . Содержание ThO_2 в кеке составило 0,2 мас.%. Для доизвлечения тория из кека возможна его дополнительная обработка раствором азотной кислоты, позволяющая снизить его содержание в кеке в ~10 раз.

Полученный раствор использовали для проведения экстракционной очистки суммы РЗЭ от балластных примесей. Условия проведения экстракции: экстрагент – 90 %-й раствор трибутифосфата (ТБФ) в синтине; соотношение фаз О:В = (2,5–3):1; реэкстрагирующий раствор 0,2 М HNO_3. При этом РЗЭ и торий экстрагируются концентрированным ТБФ, нередкоземельные металлы (Fe, Ca, Mg, Mn, Al) остаются в водной фазе. Насыщение экстрагента РЗЭ составило 52 г/дм^3, потери РЗЭ с рафинатом – не более 1 %. Реэкстракт объемом 5,25 дм^3 имел состав, г/дм^3: ΣРЗО – 51,0; ThO_2 – 0,8; Fe_2O3, Al_2O_3, CaO, SiO_2 < 1 каждого, MnO_2 1,0; HNO_3 – 0,3 моль/дм^3.

Реэкстракт упаривали до концентрации ΣРЗО 250 г/дм^3 и направляли на вторую стадию экстракции. Условия экстракции: экстрагент – 30 %-й раствор ТБФ в синтине; для высаливания в раствор вводится нитрат аммония до концентрации 15 %; соотношение фаз О:В = 0,5:1; реэкстрагирующий раствор 0,2 М Na_2CO_3. Потери РЗЭ при этом достигают 10 %, в то же время концентрация тория – менее 0,01 % и урана – менее 0,001 %.

1.8. Эффективность процесса дезактивации концентратов и руд с содержанием РЗЭ

Гидрометаллургические и пирометаллургические методы используют в качестве вспомогательных для удаления радиоактивных элементов в комбинированных схемах переработки руд в сочетании с методами механического обогащения.

Устанавливается возможность удаления радионуклидов из исходных руд и продуктов обогащения, в том числе и по известным промышленным технологиям в соответствии с методическими рекомендациями по гидрометаллургическим и экстракционным методам. Исследования выполняются на рудах и продуктах обогащения частных проб, полученных в начальный период проведения работ по обогащению на рудах, отражающих геолого-промышленные типы. Масса пробы определяется в каждом конкретном случае в зависимости от минерального и химического составов руд и концентратов обогащения, содержания в них урана, тория, редких, редкоземельных элементов и их соотношения. Для получения предварительных данных достаточны небольшие пробы массой 50–200 г. Концентраты и руды подвергают минералогическому изучению, химическому анализу на ценные компоненты, а также на содержание урана, тория и на содержание элементов-примесей (S, P, CO_2 и др.).

Для измерения удельной активности проводится гамма-спектрометрический анализ руд и концентратов обогащения. Испытания проводятся по «Методике измерений удельной активности естественных и техногенных радионуклидов в твердых сыпучих пробах с использованием полупроводникового гамма-спектрометра». Измерение удельной активности также необходимо проводить для получаемых твердых отходов с целью их классификации и готовой продукции с целью определения ее соответствия гигиеническим нормативам (НРБ-99/2009, ОСПОРБ-99/2010). При выборе химических или физико-химических методов анализа для определения химического состава проб по возможности следует придерживаться одного выбранного метода для всех проб либо двух методов: для жидких и для твердых проб.

Разрабатывается полная технологическая схема, в которой могут быть реализованы условия, обеспечивающие наиболее эффективное удаление радионуклидов, ведение процесса с максимально возможным

выходом целевых продуктов, регенерацией реагентов и утилизацией жидких и твердых отходов.

Основная величина, используемая для оценки эффективности химико-технологических процессов, – степень извлечения. Для оценки эффективности дезактивации в общем случае ее можно определить как соотношение массы радиоактивного компонента (в пересчете на металл) в фазе, в которую производится извлечение, к его исходной массе в фазе, из которой будет происходить извлечение. Для определения масс радиоактивного компонента необходимо умножить объемные концентрации на объем фазы, массовые – на массу фазы. Степень извлечения может выражаться в долях от единицы или в процентах и варьироваться от 0 до 100 %. Следует различать процессы разделения, в которых происходит извлечение радиоактивных компонентов, и процессы, в которых происходит извлечение нерадиоактивных компонентов, а радиоактивные компоненты должны остаться в исходной фазе. В первом случае необходимо добиваться наибольшей степени извлечения радиоактивных компонентов, во втором – наименьшей.

Например, при выщелачивании или сульфатизации критерием эффективности процесса снижения радиоактивности является извлечение радиоактивного компонента в раствор (E, %), которое рассчитывается по формулам

$$E = \frac{1-(P \cdot C)}{P_0 \cdot C_0} \cdot 100; \qquad (1.14)$$

$$E = \frac{10 \cdot V \cdot C_{\text{р}}}{P_0 \cdot C_0} \cdot 100, \qquad (1.15)$$

где C_0 – содержание извлекаемого радиоактивного компонента в исходной навеске, %; C – содержание извлекаемого радиоактивного компонента в нерастворимом остатке, %; P_0 – масса исходной навески, г; P – масса нерастворимого остатка, г; $(P/P_0)\cdot 100$ – выход твердого остатка в результате дезактивации, %; V – объем фильтрата, см^3; $C_{\text{р}}$ – содержание извлекаемого радиоактивного компонента в фильтрате, г/дм^3.

Полученные результаты по дезактивации оценивают на основании технологического баланса. Для этого определяют извлечение в раствор радиоактивных компонентов по кеку (1.14) и раствору (1.15). Оценка процесса спекания для снижения радиоактивности и правильности выбранных соотношений компонентов в шихте определяется по извлече-

нию (E, %) радиоактивного компонента из спека в раствор с получением отвального по радиоактивному компоненту кека:

$$E = \frac{100 - 100 \cdot c_к \cdot \gamma_к}{c_с \cdot \gamma_с}, \quad (1.16)$$

где $c_с$ и $c_к$ – содержание радиоактивного компонента соответственно в спеке и кеке, %; $\gamma_с$ и $\gamma_к$ – выход соответственно спека и кека, %.

Эффективность извлечения радиоактивных компонентов при экстракции определяется при различных (1.18) и при одинаковых (1.19) объемах фаз:

$$D = \frac{C_{орг}}{C_{вод}}; \quad (1.17)$$

$$E = \frac{C_{орг} V_{орг} \cdot 100}{C_{орг} V_{орг} + C_{водн} V_{водн}} = \frac{D \cdot 100}{D + V_{водн} / V_{орг}}; \quad (1.18)$$

$$E = \frac{C_{орг} \cdot 100}{C_{орг} + C_{водн}} = \frac{D \cdot 100}{D + 1}, \quad (1.19)$$

где D – коэффициент распределения; E – степень извлечения радиоактивного компонента, %; $C_{орг}$ – содержание радиоактивного компонента в органической фазе, г/дм^3; $C_{водн}$ – содержание радиоактивного компонента в водной фазе, г/дм^3; $V_{орг}$ – объем органической фазы, дм^3; $V_{водн}$ – объем водной фазы, дм^3.

Коэффициент распределения, имеющий величину значительно больше единицы, позволяет говорить об эффективности процесса экстракции или экстракционного концентрирования компонента. При коэффициенте равновесия меньше единицы большая часть компонента остается в водной фазе.

При экстракционном разделении двух компонентов соотношение коэффициентов их распределения позволяет судить об эффективности процесса экстракционного разделения (чем больше эта величина отличается от единицы, тем эффективнее экстракционное разделение). Данный коэффициент носит название коэффициента разделения и обозначается как $\beta_{A/B}$ – коэффициент разделения компонентов А и Б. Эффективность извлечения радиоактивных компонентов при сорбции определяется по аналогичным с процессом экстракции величинам.

Кроме того, при проведении процессов сорбционного и экстракционного концентрирования радионкулидов следует уделить внимание эффективности их десорбции и реакстракции, а также накоплению радионуклидов в сорбенте и экстрагенте при их многократном использовании.

Обычно в гидрометаллургических процессах не достигается полного отделения радиоактивных компонентов за одну стадию, в связи с чем необходимо при оценке общей эффективности схемы также ориентироваться:

- на гигиенические требования нормативов НРБ-99/2009 и ОСПОРБ-99/2010 к готовой основной и побочной продукции и изделий;

- на количество и класс получаемых радиоактивных отходов (регламентируется Федеральным законом № 190-ФЗ, ОСПОРБ-99/2010 (СП 2.6.1.2612-10) и СПОРО-2002 (СП 2.6.6.1168-02);

- на возможность использования отходов производства в строительстве в случае, если они соответствуют гигиеническим требованиям п. 5.3.4 НРБ-99/2009.

При необходимости оценки воспроизводимости эксперимента в рядовом случае возможно использование стандартного алгоритма определения дисперсии воспроизводимости при проведении эксперимента в одной точке факторного пространства:

- определяют компоненты пробы, по которым будет проводиться оценка воспроизводимости эксперимента;

- проводят не менее трех-четырех параллельных опытов (i – число опытов);

- проводят анализ на содержание в полученных после проведения опытов пробах выбранных компонентов с соблюдением условий воспроизводимости анализов;

- исключают грубые промахи;

- определяют дисперсию воспроизводимости, или ошибку эксперимента (S_y^2) по формуле

$$S_y^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(C_i - \overline{C})^2 \ , \qquad (1.20)$$

где C_i – содержание компонента в пробе в i-м опыте; $\overline{C}$ – среднее содержание компонента в пробах, полученных при проведении параллельных опытов; N – число опытов;

- проводят два параллельных опыта в точном соответствии с описанием опытов, осуществленных для определения дисперсии воспроизводимости. При этом необходимо выполнить хотя бы одно из следующих условий: опыты проводятся в разное время; опыты проводятся на разных установках или с разным набором посуды; опыты проводят разные экспериментаторы; используются вспомогательные реактивы из разных партий. По результатам анализа полученных проб рассчитывают размах значений (разница концентраций по модулю) и сравнивают его с найденной дисперсией воспроизводимости: размах значений должен быть меньше или равен дисперсии воспроизводимости.

Используемые реагенты

Реагенты, применяемые для дезактивации редкоземельно-редкометалльных руд и концентратов: серная, азотная, соляная, фтористоводородная кислота, щелочи (NaOH, KOH), сорбенты (например, АВ-17) для сорбции урана и экстрагенты (моно- и бидентантные фосфорорганические соединения, диамиды и др.) для экстракционного разделения редких, редкоземельных и радиоактивных элементов.

Контроль параметров процессов дезактивации

При проведении исследований по пирометаллургическому переделу (спекание) для удаления радионуклидов контролируют следующие параметры процесса и характеристики продуктов: температуру, продолжительность спекания, выход спека и содержание в нем основного и радиоактивных компонентов.

При проведении гидрометаллургических исследований по дезактивации (выщелачивание, сульфатизация и др.) контролируют следующие параметры процесса и характеристики продуктов: температуру, давление (для автоклавного выщелачивания), продолжительность выщелачивания, плотность пульпы (Т:Ж), расход и концентрацию реагента, массу нерастворимого остатка (кека), содержание основного и примесных компонентов в нерастворимом остатке, объем и состав фильтрата.

При использовании метода хлорирования для удаления радионуклидов контролируются следующие параметры процесса и характеристики продуктов: расход хлорирующего реагента, скорость хлорирования, температура хлорирования, выход непрохлорированного материала и содержание в нем основного и радиоактивного материала.

При использовании метода экстракции для удаления радионуклидов контролируют следующие параметры: время экстракции, температуру экстракции и состав экстрагента, коэффициент распределения (D), коэффициент разделения (коэффициент селективности) (β).

1.9. Возможные технологии дезактивации концентратов и руд с содержанием РЗЭ

Пирохлоровые и пирохлор-колумбитовые концентраты обогащения руд Белозиминского месторождения (геолого-промышленный тип: ниобиевый в корах выветривания карбонатитов) характеризуются следующим составом: 44 % Nb_2O_5, 4,8 % TiO_2, 10,3 % CaO, 1 % Al_2O_3, 0,02 % S, 5,3 % Na_2O, 0,27 % K_2O, 1,1 % РЗЭ, 21,56 % Fe_2O_3, 2,5 % CO_2 и 0,6 % Th.

Химическая доводка и дезактивация включает в себя операции низкотемпературной сульфатизации (T = 160–180 °C) и водное выщелачивание сульфатной массы. При такой переработке U, Th, P, Ti, S полностью переходят в раствор, ниобий концентрируется в нерастворимом остатке, поступающем на восстановительную плавку. Предварительная химическая доводка, совмещенная с дезактивацией, может быть осуществлена и прямым выщелачиванием (18 %-м раствором HCl при T = 80 °C) радиоактивных примесей, если они представлены кислорастворимыми минералами.

Гатчеттолитовые продукты обогащения карбонатитовых руд Ковдорского месторождения (геолого-промышленный тип: цирконий-фосфор-железорудный в массивах ультраосновных щелочных пород и карбонатитов). Продукты обогащения по данным химического анализа содержат, %: 6,16 Nb_2O_5, 1,06 Ta_2O_5, 19,51 ZrO_2, 19,8 MgO, 5,4 TiO_2, 23,26 SiO_2, 1,7 P_2O_5, 1,05 U, 0,1 Th, 1,9 CaO, 4,4 Fe_2O_3.

Для разделения ниобия, тантала, урана и тория предложена сернокислотная технология, основанная на различии в устойчивости их сернокислых солей. Нагревание растворов сопровождается гидролитическим разложением соединений ниобия и тантала, выпадающих в осадок в виде гидратированных оксидов, тогда как уран и торий остаются в растворе. Уран из раствора извлекается сорбцией. Маточный раствор после выделения из него тория осаждением совместно с двойными фосфатами железа при термическом гидролизе (T = 120 °C) направляется на известкование либо, если это окажется экономически целесообразным, регенерацию серной кислоты. В урановый химконцентрат, содержащий 75 % U_3O_8, извлекается – 98 % U.

Колумбитовый концентрат обогащения руд месторождениия Улуг-Танзек (геолого-промышленный тип: цирконий-ниобий-танталовый в метасоматитах по гранитоидам щелочного ряда) содержит, %: Nb_2O_5 – 30,86, Ta_2O_5 – 2,55, ZrO_2 – 4,46, U – 0,46, Th – 0,503, CaO – 1,71, SiO_2 – 30, $Fe_{общ}$ – 9,28.

Основные породообразующие минералы – полевые шпаты (~19 %), амфиболы (> 5–8 %) и оксиды железа (~30 %). Танталониобиевая минерализация представлена колумбитами 3 генераций, частично присутствует пирохлор. Часть тантала и ниобия (до 20 %) изоморфно связана с породообразующими силикатного алюмосиликатного типа и оксидами железа. Торий представлен в основном кислорастворимым торитом.

Для удаления радионуклидов предложена технологическая схема, основными операциями которой являются: разложение колумбитового концентрата спеканием с карбонатом и хлоридом кальция с получением саморассыпающегося спека; выщелачивание кремнезема, железа, алюминия, избытка оксида кальция 5 %-м раствором соляной кислоты; выщелачивание циркония из остатка после переведения в раствор примесных компонентов 18 %-м раствором соляной кислоты; разложение остатка фтористоводородной кислотой, экстракционное разделение ниобия и тантала из фторидного раствора трибутилфосфатом с получением товарных Nb_2O_5, K_2TaF_7 и фторида кальция. Извлечение урана в фильтрат составляет 86,4, тория – 88,0 %.

Колумбит-фергусонитовые концентраты обогащения руд (группа месторождений Полярного Урала, месторождение Восточно-Сибирское среднее).

Учитывая высокую радиоактивность концентратов обогащения руд группы месторождений Полярного Урала (Усть-Мраморное, Тайкеуское, Лонгот-Юганское), содержащих 0,07–0,13 % ThO_2, 0,01 % U, представленных фергусонитом, бариевым пирохлором, колумбитом, самарскитом, для предварительного выделения из процесса Th, U, РЗЭ проводилось автоклавное азотнокислотное выщелачивание при $T = 140–160$ °C, позволяющее перевести в раствор практически весь уран и торий.

Пирохлоровый концентрат обогащения руд Катугинского месторождения (геолого-промышленный тип: циркон-Та-пирохлоровый с фторидами редких земель) характеризуется высокой комплексностью состава, наряду с основными компонентами (ниобий, тантал) он содержит уран, редкоземельные элементы, цирконий и в значительных коли-

чествах торий. По данным химического анализа концентрат содержит, %: 34,87 Nb_2O_5, 3,05 Ta_2O_5, 7,35 ΣРЗЭ, 0,96 U, 0,53 Th.

Высокая реакционная способность пирохлора по отношению к серной кислоте позволяет реализовать применительно к этому сырью преимущества сернокислотной технологии. Рекомендуемая технология включает в себя следующие операции: сульфатизации, выщелачивания сульфатов ниобия, тантала и урана с отделением их от РЗМ и тория, концентрирующихся в остатке. Из сернокислого раствора ниобий и тантал выделяют и разделяют экстракцией ТБФ, предварительно из раствора сорбируют уран.

Извлечение ценных компонентов в товарные продукты (пентаоксид ниобия, фтортанталат калия): ниобия – 94–96 %, тантала – 93–95 %, редкоземельных металлов – 94 % и урана – 97–98 %.

Циркон-бадделеитовый концентрат Алгаминского рудопроявления (геолого промышленный тип: циркониевый в корах выветривания доломитов, обогащенных цирконием) содержит до 0,15 % U. Для вскрытия концентрата рекомендуется термохимическая переработка с выделением уранового химконцентрата из солянокислого цирконийсодержащего раствора по сорбционной технологии. В качестве сорбента использован сильноосновной анионит АМП. При концентрации урана в растворе от – 0,063 г/л достигается сорбционная емкость 11,8 г/л. Получен товарный элюат из которого выделен 75 %-й урановый концентрат U_3O_8.

Монацитовый концентрат содержит 10–20 % тория. Для вскрытия концентрата рекомендуются:

- сульфатизация: вскрытие монацита 93 %-й серной кислотой при температуре от 230 до 250 °С. Степень извлечения в раствор РЗЭ составляет ~ 97 %, а радионуклидов > 95 %;

- автоклавное щелочное вскрытие раствором NaOH при T = 130 °С с последующим выщелачиванием кека 125 %-м избытком концентрированной HCl при температуре 80 °С. Степень извлечения РЗЭ в раствор составила ~ 90 %, а радионуклидов от 52 до 88 %;

- автоклавное азотнокислотное вскрытие 56 %-м раствором азотной кислоты при температуре 180 °С. Степень извлечения РЗЭ составляет ~ 84 %, а радионуклидов от 70 до 99 %.

Ортитовый концентрат Южно-Богатырского проявления содержит до 2,0–3,0 % тория. Для вскрытия концентрата рекомендуется разложение 56 %-й азотной кислотой с расходом 1,25 $дм^3$/кг, температурой

(100±5) °С, продолжительность 3 ч. После фильтрации раствор выщелачивания направляется на стадию экстракционной очистки суммы РЗЭ от балластных примесей с использованием 90–100 % трибутифосфата при соотношении фаз О:В = (2,5–3):1; реэкстракт упаривают до концентрации ΣРЗО 250 г/дм^3 и направляют на вторую стадию экстракции для разделения радиоактивных компонентов и РЗЭ с применением 30–40 % трибутифосфата при соотношении фаз О:В = (0,5–1):1. В результате в зависимости от числа ступеней экстракции достигается концентрация в рафинате ΣРЗО 120–150 г/дм^3, тория менее 0,01 % и урана менее 0,001 %.

Список литературы

1. *Россман Г.И.*, *Бахур А.Е.*, *Петрова Н.В.* Промышленная радиационная экология минерального сырья // Минеральное сырье. – № 25. – М.: ВИМС, 2012. – 318 с.
2. *Мельник Н.А.* Радиогеоэкологические проблемы эксплуатации редкометалльных месторождений // Инновационный потенциал Кольской науки: сб. науч. тр. – Апатиты: Издательство КНЦ РАН, 2005. – С. 241–245.
3. *Быховский Л.З.*, *Петрова Н.В.*, *Потанин С.Д.* Уран в редкометалльных месторождениях России и возможности его промышленного извлечения // Уран на рубеже веков: природные ресурсы, производство, потребление: тез. докл. Международного симпозиума по геологии урана. – М.: ВИМС, 2000. – С. 14–15.
4. *Потанин С.Д.* Уран в редкометалльных месторождениях России и возможности его промышленного извлечения // Материалы по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов. – Вып. 142. – М.: ВИМС, 2000. – С. 200–205.
5. *Ануфриева С.И.*, *Печенкин И.Г.*, *Петрова Н.В.*, *и др.* Технологические исследования получения урана из различных видов минерального сырья // Уран России: сб. докл. научно-технич. совещания. – М.: ЦНИИатоминформ, 2008. С. 148–158.
6. *Склокин Л.И.*, *Зоц Н.В.*, *Шестаков С.В.*, *Николаев А.И.*, *Калинников В.Т.* Новые направления в гидрометаллургии лопаритового концентрата // Цветные металлы. – 2000. – № 10. – С. 48–53.
7. *Рахимова О.В.*, *Кудрявский Ю.П.*, *Черный С.А.* Особенности дезактивации многокомпонентных солевых растворов на основе процессов соосаждения радия с сульфатом бария в присутствии $FeCl_3$ и/или $AlCl_3$ // Современные наукоемкие технологии. – 2008. – № 2. – С. 30–36.
8. *Жерин И.И.*, *Амелина Г.Н.* Химия тория, урана, плутония. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 147 с.
9. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (нрб-99/2009): санитарные правила и нормативы. – М.: Федеральный центр гигиены и этимологии Роспотребнадзора, 2009. – 100 с.
10. *Основные* санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (оспорб-99/2010): санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-1 (с изм. № 1 от 16.09.2013).

11. *СанПиН* 2.6.1.2800-10. Гигиенические требования по ограничению облучения населения за счет природных источников ионизирующего излучения: санитарные правила и нормативы // Российская газета. – 2010. – 28 дек.
12. *Обеспечение* безопасности при обращении с радиоактивными отходами, образующимися при добыче, переработке и использовании полезных ископаемых. Руководство по безопасности. РБ-014-2000. Госатомнадзор России. – М., 2000.

Глава 2

Электромембранное извлечение элементов из красного шлама

Г.А. Вардан, М.А. Казарян,
Г.Г. Карамян, Г.А. Мартоян

Извлечение полезных и токсичных элементов из промышленных отходов является актуальной задачей. В процессе производства алюминия из бокситовых руд образуется большое количество отходов в виде красного шлама [1]. Как следует из [2], мировое производство алюминия в 2016 г. составит 60 млн т, что, в зависимости от количества бокситов и их переработки, приведет к общему количеству отходов в виде красного шлама от 60 до 120 млн т. Его химический состав варьирует в зависимости от состава и свойств выщелачиваемого боксита. Как правило, красный шлам хранится в больших резервуарах или в хвостохранилищах, которые занимают огромные площади, пригодные для сельского хозяйства, загрязняя почву и грунтовые воды. Кроме того, его хранение требуют соблюдения строгих мер, поскольку красный шлам является очень токсичным и агрессивным соединением.

Для нахождения применений красного шлама проводятся исследования. Так, например, от 2 до 3 млн т ежегодно используется в производстве цемента [3], в дорожном строительстве [4] и в качестве сырья для производства металлического железа [5]. Потенциальные области применения включают в себя производство дешевого бетона [6] и кирпича [7]. Однако при таком способе утилизации теряется большое количество полезных металлов и соединений. Кроме того, токсичные элементы остаются в продуктах производства строительных материалов и могут вымываться дождями и снегом, вызывая загрязнение окружающей среды.

В [8] были представлены основы разработанной авторами электромембранной технологии для переработки красного шлама с извлечени-

ем ценных элементов. В настоящей работе приводится более подробное описание процесса, в том числе схемы. В предлагаемой технологии основная роль принадлежит процессу электродиализа. Недавно австралийские исследователи из CSIRO's Mineral Resources Flagship также использовали процесс электродиализа для переработки красного шлама [9]. Он выщелачивался серной кислотой, и в конце процесса полученный Na_2SO_4 разделяли на NaOH и серную кислоту, которую снова использовали для выщелачивания. Однако авторы технологии смогли извлечь из шлама лишь кремнезем, а другие соединения оставались в отходах. В отличие от нашего подхода они рассматривали в основном задачу нейтрализации шлама, а не процесс извлечения остальных ценных элементов. К тому же, стоимость полученных NaOH и H_2SO_4 была выше их коммерческой цены. Предлагаемая технология основана на совершенно другом подходе.

Образцы красного шлама были взяты из отходов переработки глинозема по процессу Байера с заводов Урала и Ирана. В табл. 2.1 и 2.2 приведен средний химический состав основных и примесных металлов.

Оба образца имели содержание влаги 40–60 %, щелочность (pH) – 10–13 и дисперсность – менее 5 мкм (80 %-я фракция). Как видно из таблицы, состав обоих образцов примерно одинаков. Поскольку красный шлам содержит большое количество железа и алюминия, кажется, что было бы желательно превратить его в источник ценного вторичного сырья. Но переработка красного шлама в неразделенной форме является трудной задачей, так как он содержит слишком много оксида железа, чтобы служить в качестве источника алюминия, и не может быть использован в качестве железной руды, поскольку содержит слишком много оксида алюминия. Кроме того, в нем есть также примеси серы, фосфора, кальция, диоксида кремния, оксида титана, поэтому необходимо найти способ обработки, основанный на значительном различии в химических свойствах этих соединений, и использовать его для их разделения или найти способ применить эту смесь в качестве сырья для производства коммерческих или промежуточных продуктов.

Анализы были выполнены с помощью масс-спектрометра ELAN 9000 ICP, а для измерения размера частиц использовался оптический микроскоп высокого разрешения.

Как видно из таблиц, состав основных металлов в обоих образцах примерно одинаков. Содержание редких и редкоземельных элементов приведено в табл. 2.3 и 2.4.

Таблица 2.1

Химический состав красного шлама с Уральского завода, вес.%

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	S	P_2O_5	Na_2O
40–55	8–11	5–15	14–16	0,5–1,4	2–5	до 2	0,2–0,5	до 2

Таблица 2.2

Химический состав красного шлама из Иранского завода, вес.%

Fe_2O_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	S	P_2O_5	Na_2O
44 – 46	8–11	8–9,5	13–18	0,2–1,6	4–5	3,6	0,2–0,65	2,5–6,5

Таблица 2.3

Состав примесных элементов в красном шламе Уральского завода

Элемент	Содержание, г/кг	Элемент	Содержание, г/кг
Sc	0,025060	Cu	0,031695
Ti	31,446005	Zn	0,048848
V	0,566959	Ge	0,004281
Cr	0,255851	Ga	0,035668
Mn	0,226875	As	0,027688
Fe	78,244009	Y	0,053365
Co	0,046470	Mo	0,029679
Ni	0,086609	Cd	0,000808

Таблица 2.4

Состав примесных элементов в красном шламе Иранского завода

Элемент	Содержание, г/кг	Элемент	Содержание, г/кг
Sc	0,019358	Cu	0,068480
Ti	24,298205	Zn	0,235932
V	0,277970	Ge	0,005525
Cr	0,151777	Ga	0,030868
Mn	2,974695	As	0,031339
Fe	78,037918	Y	0,001937
Co	0,078870	Mo	0,002424
Ni	0,303276	Cd	0,001026

Видно, что кроме ценных элементов красный шлам содержит небольшое количество РЗЭ (Sc и Y). Эксперименты по экстракции полезных соединений проводились на собственной лабораторной установке, позволяющей изменять рабочие режимы и устанавливать дополнительные аппараты. Установка состояла из различных реакторов, резервуаров, насосов, электрохимических аппаратов (электролизеров и электродиализаторов), сушилок и всех необходимых компонентов. Основной принцип технологии основан на выщелачивании красного шлама сильным окислителем – гипохлоритом натрия.

В результате проведенных исследований нам удалось успешно выщелочить красный шлам и разделить растворенную и нерастворенную части. Щелочность последней уже была снижена до нейтральных значений 7–9. Получены водные концентраты редких, редкоземельных и других ценных элементов. Растворы периодически анализировались с помощью масс-спектрометра, и определялось время завершения процесса. Одновременно анализировался химический состав обработанного красного шлама с помощью вышеуказанного оборудования (табл. 2.5 и 2.6). Нерастворимая часть была переработана с помощью комплексных схем (см. рис. 2.2 – 2.5).

Как показано в табл. 2.5 и 2.6, состав полезных элементов в красном шламе значительно уменьшается после выщелачивания, что говорит о том, что большинство из них концентрируются в растворе. Например, количество скандия в шламе уменьшается в 150 раз. На основании проведенных экспериментов был разработан крупномасштабный модуль, диаграмма которого показана на рис. 2.1. Количество элементов и их параметры выбраны таким образом, чтобы обеспечить продуктивность переработки красного шлама в количестве 5 т/ч.

Таблица 2.5

Состав примесных элементов после переработки красного шлама Уральского завода

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Sc	0.092628	Cu	1.248894
Ti	0.989895	Zn	1.497201
V	2.831367	Ge	0.003759
Cr	0.363909	Ga	0.864186
Mn	0.011424	As	0.714249
Fe	1.405755	Y	0.001866
Co	0.002025	Mo	1.217775

Таблица 2.6

Состав примесных элементов после переработки красного шлама Иранского завода

Элемент	Содержание, мг/кг	Элемент	Содержание, мг/кг
Sc	0.136449	Cu	2.043684
Ti	1.462806	Zn	1.629492
V	29.265636	Ge	0.003486
Cr	0.636222	Ga	0.226401
Mn	0.134481	As	1.483803
Fe	5.904255	Y	0.004251
Co	0.004638	Mo	0.092148
Ni	0.022359	Cd	0.000561

Как показано на рис. 2.1, процесс переработки начинается с заполнения реактора с мешалкой № 1 красным шламом, а также чистой водой и рассчитанным количеством гипохлорита натрия. Общая схема показывает маршруты извлечения глинозема и растворимых соединений редкоземельных элементов, а также соединений железа, титана, кальция и кремния. Гипохлорит натрия готовится в специальной установке, изображенной на рис. 2.2. После мягкого выщелачивания красного шлама нерастворенные остатки (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, $Ca(OH)_2$, TiO_2 и другие соединения) перемещают в бак А. Кроме того, раствор сульфата железа и алюминаты натрия из бака В (см. рис. 2.4) добавляют в бак А. В результате реакций, протекающих в баке, и после обработки в пресс-фильтре образуется смесь оксидов (SiO_2, Fe_2O_3, Fe_3O_4,$Ca(OH)_2$, TiO_2) и направляется в процесс С, в то время как раствор алюмината натрия осаждают газом CO_2 и после фильтрования полученный гидроксид алюминия сушат с образованием Al_2O_3.

Растворенная часть красного шлама, содержащая примесные элементы, включая редкоземельные, подвергается специальной активации кавитационным насосом, что является ноу-хау авторов. Затем смесь перерабатывают в системе мембранных электролизеров (верхняя часть), после чего сумма металлов накапливается в специальном баке, а остаток направляется в систему электродиализаторов (нижняя часть), где раствор NaOH разделяется в баке В и возвращается в бак А.

Диаграмма, представляющая производство гипохлорита натрия, показана на рис. 2.2.

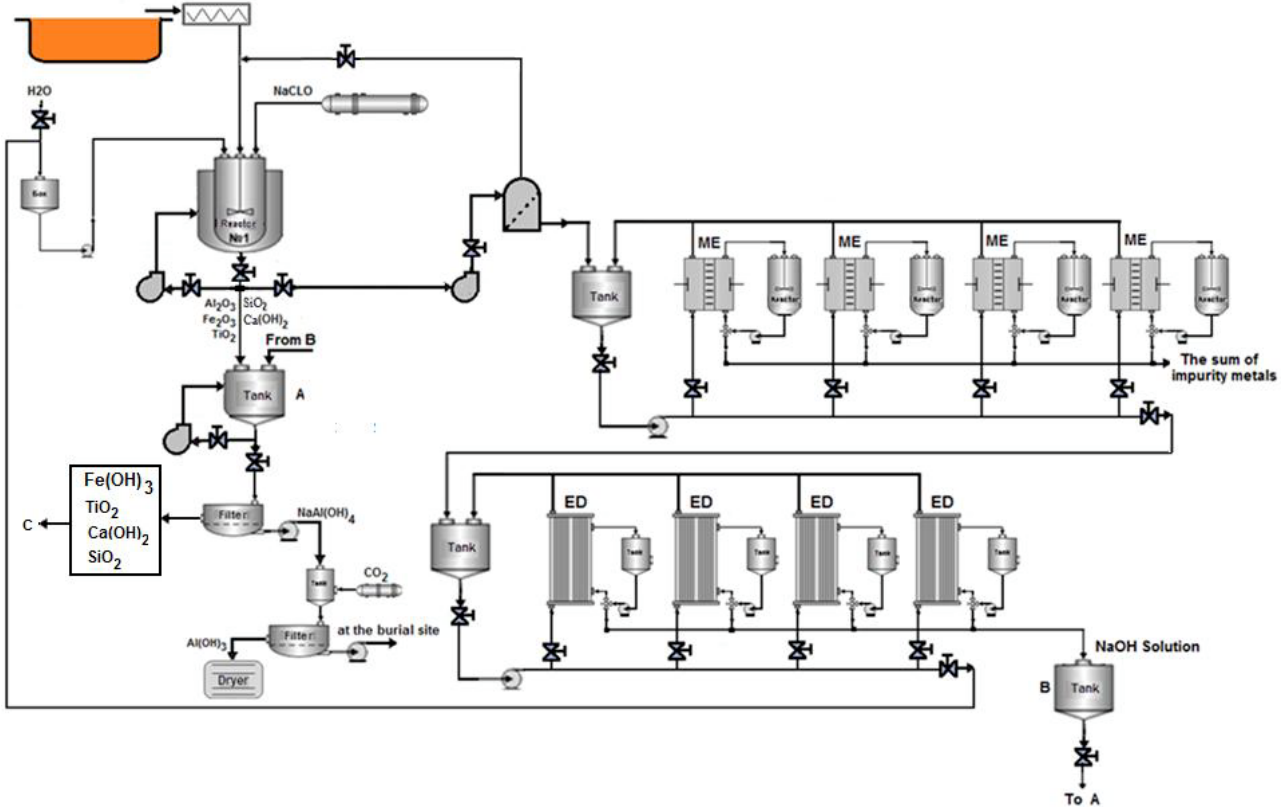

Рис. 2.1. Общая схема переработки красного шлама

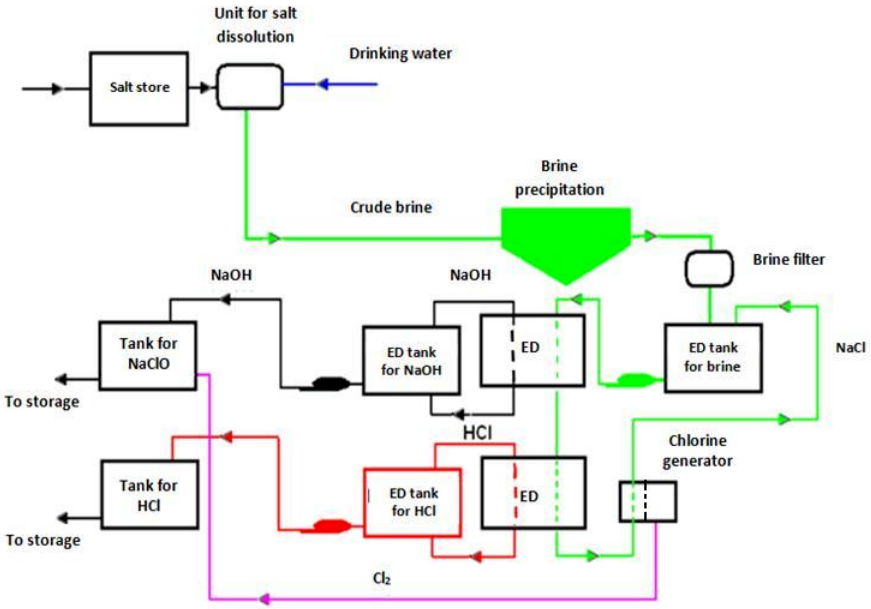

Рис. 2.2. Схема получения гипохлорита натрия
с помощью электромембранной технологии

Технология производства гипохлорита натрия (NaClO) на месте основана на новой технологии электродиализа хлорида натрия. Сначала соль растворяется чистой водой в специальном реакторе, рассол направляется в реактор, где осаждаются нерастворенные примеси, и раствор дополнительно очищается с помощью фильтра, а затем поступает в специальный резервуар. Из этого бака раствор закачивается в электродиализатор и под действием электрического потенциала диссоциирует на ионы Na^+ и Cl^-, которые разделяются ионообменными мембранами, после чего образуется гидроксид натрия и хлорсодержащий газ. Гидроксид натрия накапливается в специальном баке и перекачивается в генератор NaClO. Газообразный хлор перемещается в другой (нижний) электродиализатор, где формируются соляная кислота и хлорид натрия. Хлор производится в специальном генераторе и перекачивается в бак для гипохлорита натрия, а полученная чистая соляная кислота хранится в баке для HCl для различных областей применения. Как известно, известный способ производства NaClO основан на смешивании раствора

NaOH с газообразным хлором. Однако предлагаемый новый метод позволяет производить дополнительно HCl. Согласно этой схеме, если необходимо получение соляной кислоты, то выключается источник питания генератора хлора и включается электродиализатор для производства HCl. В случае, когда нужно получить NaClO, выполняется противоположная операция, то есть выключается электродиализатор для производства HCl и включается генератор хлора.

На рис. 2.3 показана схема дальнейшей переработки и извлечения основных соединений железа, титана, кальция и кремния. Здесь осадок, образованный в реакторе С, переносится в перемешивающий реактор № 2, куда добавляют очищенную воду и серную кислоту. После обработки образуются титанилсульфат ($TiOSO_4$) и сульфат кальция (гипс). Последний вместе с диоксидом кремния отделяют для использования в качестве строительных материалов, в то время как титанилсульфат направляется на дальнейшую обработку с производством диоксида титана и серной кислоты (см. также рис. 2.4). Раствор сульфата железа из реактора № 2 через фильтр перемещается в систему электродиализаторов, где он концентрируется и может быть использован в качестве коммерческого продукта или превращен в оксид железа, а затем в металлическое железо.

Этот технологический процесс начинается с сушки гидроксидов металлов в печи и их прохождения через магнитный сепаратор, где извлекается магнетит (Fe_3O_4). Затем оставшаяся часть обрабатывается с помощью способа, представленного на рис. 2.4. Здесь раствор титанилсульфата подвергают процессу электродиализа с выделением серной кислоты и диоксида титана. Таким образом, достигается полное разделение основных полезных соединений.

Что касается остальной растворенной части красного шлама, содержащего в сумме примесные металлы (см. табл. 2.2), то они могут быть обработаны в другом блоке и получены отдельные элементы.

Как показано в табл. 2.3 – 2.6, состав полезных элементов в красном шламе значительно уменьшается после переработки, что означает, что большинство из них перешло в раствор.

Последующее разделение этих элементов в виде отдельных чистых металлов является предметом будущих исследований, но мы считаем необходимым описать возможный способ такой экстракции. Работы в этом направлении проводятся в различных организациях. Например, в работе [10] описан пирометаллургический метод, основанный на сокращении красного шлама путем плавки с получением шлака, богатого

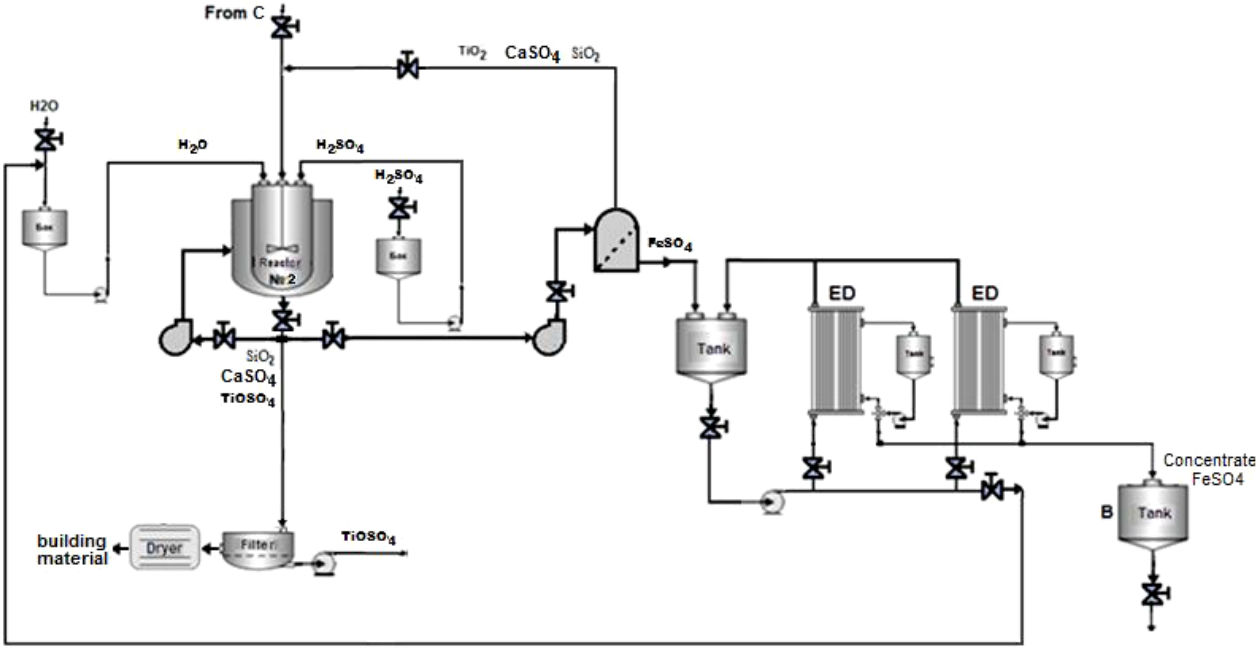

Рис. 2.3. Схема переработки соединений, полученных в процессе С

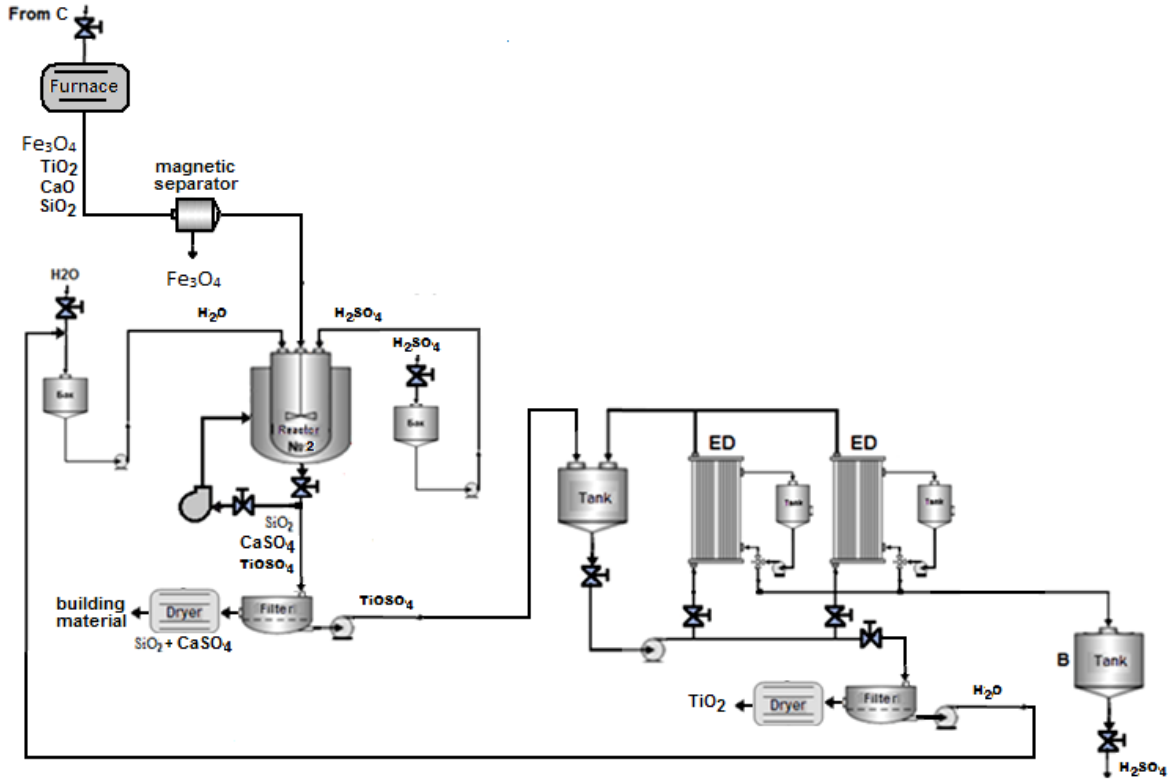

Рис. 2.4. Другая схема (вариант) переработки основных металлов, полученных в процессе С

ценными элементами, с последующим растворением шлака в соответствующих растворах. Затем происходит его плавка с разделением твердых и жидких фракций и сложные процессы охлаждения и рекристаллизации.

Другой подход к разделению РЗЭ на основе каскада центробежных экстракторов разработан ООО «ЛИТ» группы компаний «Скайград» (Москва) [11]. Подобные технологии извлечения скандия разрабатываются также в НИТУ МИСиС [12].

Нами предложен еще один способ разделения редких, редкоземельных и других ценных металлов с использованием мембранного электролиза на основе разности электрохимических потенциалов осаждения металлов [13].

В этом процессе, также на основе метода мембранного электролиза (электролиза и электродиализа), извлекаемые металлы под действием выбранного электрического потенциала будут раздельно осаждаться на катоде в виде покрытия или в виде порошка. Для каждого извлекаемого элемента в процессе циклирования предназначен специальный мембранный электролизер, и с помощью конкретного программного обеспечения к каждому электролизеру прикладывается соответствующий потенциал, определяемый стандартным потенциалом данного элемента. В этом случае все остальные электролизеры должны быть отключены. Если некоторые элементы не извлекаются в одном проходе, они будут разделены в следующем. Процесс циклирования продолжается до тех пор, пока не будут извлечены все элементы.

Таким образом, предлагаемая технология переработки красного шлама позволяет:

1. Получить ценные соединения металлов, содержащихся в красном шламе, такие, как Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, Fe, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, TiO_2 и другие.

2. Получить важные химические вещества, такие как NaClO, NaOH и HCl, которые могут быть использованы в процессе переработки или в качестве вторичных коммерческих продуктов.

3. Извлечь ценные примесные редкие и редкоземельные элементы. В то же время экстрагировать отдельно и нейтрализовать токсичные элементы, которые могут содержаться в красном шламе, такие как As, Hg и т.д.

Технология является экономически выгодной и экологически безопасной, поскольку она осуществляется в режиме замкнутого цикла.

Список литературы

1. *Ritters S.K.* Making the most of red mud // Chemical and Engineering News. – 2014. – V. 92. – No. 8. – P. 33.
2. Информация на сайте: http://www.aluminiumleader.com/economics/how_aluminium_market_works.
3. *Pontikes Y. and Angelopoulos G.N.* Bauxite residue in Cement and cementious materials // Resourc. Conserv. Recyl. – 2013. – V. 73. – P. 53.
4. *Biswas W.K. and Cooling D.J.* Sustainability Assessment of Red SandTM as a substitute for Virgin Sand and Crushed Limestone // J. Ind. Ecology. – 2013. – V. 17. – No. 5. – P. 756.
5. *Schmitz C.* Red Mud Disposal in Handbook of aluminium recycling. – Vulkan-Verlag GmbH, 2006. – P. 18.
6. *Liu W.*, *Yang J.*, *Xiao B.* Review on treatment and utilization of bauxite residues in China // Int. J. Miner. Process. – 2009. – V. 93. – P. 220.
7. *Garg H. Yadav*. Study of Red Mud as an Alternative Building Material for Interlocking Block Manufacturing in Construction Industry // Int. J. Mat. Sci. Engineer. – 2015. – V. 3. – No. 4. – P. 295.
8. *Martoyan G.A.*, *Karamyan G.G. and Vardan G.A.* New technology of extracting the amount of rare earth metals from the red mud, REES-2015 IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 112.
9. *Smith P.* Waste treatment: Aluminium future out of mud // Resourceful. – 2015. – No. 7. – P. 6.
10. *Голубев А.А. и Гудим Ю.А.* Способ пирометаллургической переработки красных шламов // Патент WO 2013070121 A1. – 2013.
11. *Абрамов А.М.*, *Соболь Ю.Б*, *Галиева Ж.Н.*, *Волобуев О.И.*, *Солодовников А.С. и Ячменев А.А.* Организация производства РЗМ при комплексной переработке фосфогипса. Актуальные вопросы // Всероссийская конференция по редкоземельным материалам «Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России. РЗМ-2013». – Томск, 2013
12. Информация на сайте: http://strf.ru/material.aspx?CatalogId = 222&d_no = 88685#.VgJYtX3CaKI.
13. *Guiragossian Z.G.*, *Martoyan G.A.*, *Intsheyan S.G.*, *Nalbandyan G.G.*, *and Tonikyan S.G.* The extraction of heavy metals by means of a new electrolytic method // Proc. of WM'04 Conf. – Tucson, 2004. – P. 4304.

Глава 3

Использование плазмохимической и электроимпульсной технологий в переработке редкоземельных элементов

Ли Хунда, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, Е.В. Обходская, М.А. Казарян, А.А. Луканин

В настоящее время на основе редкоземельных металлов (РЗМ) развиваются высокотехнологичные современные производства электронной и радиотехнической продукции, приборостроения, полупроводниковых материалов, используемых в ядерной энергетике, композиционных материалах. Разработка новых методов синтеза современных материалов с заданными функциональными свойствами является актуальной задачей, что обусловлено устойчивой тенденцией расширения сфер применения новых материалов последние 10–15 лет.

Существенными условиями, определяющими высокие показатели функциональных материалов и изделий на их основе, являются достижение однородности химического и фазового составов, а также однородного морфологического строения синтезированных продуктов. Большое внимание уделяется синтезу мелкодисперсных, особенно наноразмерных материалов и наноструктурированных пленок, в том числе на основе РЗМ.

На функциональные характеристики поликристаллических материалов большое влияние оказывает наличие примесей, которые концентрируются, как правило, на границах зерен. В большинстве случаев используемые для синтеза особо чистые реактивы имеют высокую стоимость или требуется предварительная специальная очистка применяемых веществ. Важным требованием, предъявляемым к технологическим процессам получения функциональных материалов, является использо-

вание простого оборудования и недорогих исходных веществ и реагентов. Таким образом, проблема разработки новых, эффективных, малозатратных и универсальных методов, обеспечивающих возможность синтеза функциональных материалов с требуемыми физическими параметрами, является весьма актуальной.

Наиболее широкое распространение для синтеза порошковых материалов на основе РЗМ и их оксидов получили способы плазмохимического синтеза, которые позволяют формировать высокодисперсные материалы высокой чистоты, необходимого состава с равномерным распределением компонентов. В условиях плазмохимического процесса не требуется применение химических реагентов для формирования осадков, их отделение от маточников, исключаются трудоёмкие операции сушки и прокалки, вследствие чего резко сокращается количество технологических переделов, не требуется переработка сбросных растворов, а их объем сводится к минимуму и не превышает объема исходных растворов. Кроме того, сбросные растворы могут быть возвращены для подготовки исходных реагентов. Плазмохимический способ позволяет осуществить максимально быстрый синтез материала (10^{-3}–10^{-1} с).

Наиболее общей основой процессов, идущих в плазменных аппаратах, является термодинамический анализ. Он позволяет определить предельные направления превращений в исследуемой системе химических соединений от исходного состава системы до состояния, в которой система оказывается после завершения процесса. Расчет равновесия термодинамических систем позволяет выяснить принципиальную возможность образования в заданных условиях тех или иных количеств получаемых химических соединений, а также определить содержание побочных продуктов и примесей.

В связи с тем, что исходные вещества имеют многокомпонентный состав, при осуществлении процесса плазменной конверсии фторидов металлов в оксиды металлов возможно появление ряда промежуточных химических соединений, которые могут блокировать проведение основного процесса со снижением выхода целевых продуктов. Также возможно образование нежелательных конечных продуктов, оказывающих негативное действие на конструкционный материал используемого оборудования. Поэтому для термодинамического анализа процесса взаимодействия фторидов металлов с пароводяной плазмой необходимо использовать такой метод расчета, который позволяет наиболее полно

учесть перечень образующихся в исследуемой системе химических соединений. Кроме того, необходимо учесть, что детальный термодинамический анализ сложных термодинамических систем с целью определения зависимости их равновесного состава от параметров состояния и исходного состава возможен только с помощью ЭВМ.

К настоящему времени разработаны методы и алгоритмы термодинамических расчетов характеристик равновесия, а также компонентного и фазового состава систем с произвольным содержанием химических элементов. В общем случае газовая фаза состоит из нейтральных атомов и молекул, ионов обоих знаков и электронов и подчиняется уравнению состояния. Конденсированная фаза состоит из чистых несмешивающихся фаз или компонентов несмешивающихся конденсированных растворов.

Методы определения состава потоков химически равновесной, активной среды в высокотемпературных распылительных аппаратах основаны на том, что энтропия S такой системы равна сумме энтропий составляющих ее частей и является функцией температуры, давления и концентрации компонентов. Для замкнутой системы $S = \max$ и задача определения характеристик равновесия сводится к нахождению условного экстремума энтропии, где определяющими будут термодинамические параметры и состав фаз.

Методы определения равновесного состава подразделяются на группы: к первой группе относятся методы, основанные на использовании закона действующих масс, ко второй – методы, основанные на прямом использовании вариационных принципов термодинамики. Они различаются лишь своим математическим аппаратом и при правильном применении дают аналогичные результаты. Предпочтение отдается методам, основанным на прямом использовании вариационных принципов термодинамики, из-за простоты первичных физических предпосылок, строгости вывода и создания расчетного алгоритма. Наибольшее распространение из них получил метод определения равновесного состава, основанный на применении второго вариационного принципа термодинамики. В процессе решения определяется равновесный выход частиц конденсированных веществ, не прибегая к перебору возможных состояний, чтобы удовлетворить правилу фаз Гиббса. При необходимости можно вводить избыточные термодинамические функции, чтобы учесть особенности поведения реальных систем.

Второй вариационный принцип химической термодинамики формулируется так: равновесным значениям числа молей компонентов M_i и $M_{i'}$ соответствуют те из допустимых значений энергии U_j , которые дают максимальный вклад отдельных атомов в систему.

Для равновесия системы справедливо равенство

$$\sum_{j=1}^{m}[ЭЛj]U_j = \sum_{i=1}^{k} M_i \cdot \left(\Phi^0_{ni} + R \cdot T \cdot \ln \frac{M_i \cdot R \cdot T}{V} \right) + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} \cdot \Phi^0_{ni'},$$

где $[ЭЛj]$ – число молей j-го элемента в единице массы системы; k и l – число газообразных и конденсированных компонентов; m – число химических элементов в системе; M_i, $M_{i'}$ – число молей компонентов i и i' в системе; U_j – энергия, вносимая компонентом в систему ($j = 1, 2,..., m$); $\Phi^0{}_{ni}$ – полный термодинамический потенциал i-го компонента; R – универсальная газовая постоянная

Уравнение с помощью закона сохранения массы

$$-[ЭЛj] + \sum_{i=1}^{k} n_{ji'} M_i + \sum_{i'=1}^{l} n_{ji'} M_{i'} = 0, \qquad j = 1, 2, ..., m \,,$$

где n_{ji} и $n_{ji'}$ – числа атомов j-го элемента в i-м и i'-м компонентах;

уравнение состояния

$$PV = RT \sum_{i'=1}^{k} M_i = 0 \,,$$

где P – давление, V – объем,

и неравенства

$$\sum_{j=1}^{m} n_{ij} U_i \le \Phi^0_{ni} + RT \ln \frac{RTM_i}{V}, \quad i = 1, 2, ..., k \,,$$

приводятся к системе уравнений

$$-\sum_{j=1}^{m} n_{ji} U_j = \Phi^*_{ni} - RT \ln \frac{RTM_i}{V}, \quad i = 1, 2, ..., k \,,$$

$$-\sum_{j=1}^{m} n_{ji'} U_j = \Phi^*_{ni'}, \quad i' = 1, 2, ..., l \,.$$

Здесь Φ_n^* – приведенный по температуре полный изобарно-изотермический потенциал.

В итоге система уравнений для определения равновесного состава включает в себя кроме приведенных выше уравнений: m уравнений сохранения массы, уравнения электронейтральности и состояния. Если выразить другие неизвестные через M_i и $M_{i'}$, то можно решить систему уравнений относительно U_j .

Успешно применяется в различных прикладных исследованиях методология, основанная на прямом использовании экстремальных свойств полных термодинамических потенциалов. Для условий P, $T = \text{const}$ в основе метода лежит принцип минимизации Φ_n, в соответствии с которым необходимо определить число молей M, обеспечивающих минимум Φ_n.

При этом

$$\Phi_n^0 = \sum_{i=1}^{k} M_i \Phi_{ni}^{0(Pi)} + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} \Phi_{ni'}^0,$$

где $\Phi_{ni}^{0(Pi)}$ и $\Phi_{ni'}^0$ – полные потенциалы газообразных и конденсированных компонентов, отнесенные к одному молю вещества. При решении системы уравнений с целью нахождения минимума полного потенциала применен метод Лагранжа. Согласно этому методу,

$$\begin{aligned}
\lambda = \lambda(M_i, T, P, V, \lambda_j \lambda_l, \lambda_{P,V}, \lambda_{00}) = \\
= \sum_{i=1}^{k} M_i \Pi_i^{0(\lambda)} + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} \Pi_{i'}^0 + \\
+ \sum_{j=1}^{m} \lambda_j \left\{ -[ЭЛj] + \sum_{i=1}^{k} M_i \Pi_{ji}^0 + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} \Pi_{ji'}^0 \right\} + \\
+ \lambda_l \sum_{i=1}^{k} M_i \Pi_{li}^0 + \lambda_{P,V} (PV - RT \sum_{i=1}^{k} M_i) + \\
+ \lambda_{00} (\sum_{i=1}^{k} M_i \Pi_i^{0(Pi)} + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} \Pi_{i'}^0),
\end{aligned}$$

где λ – неопределенные множители Лагранжа, нормирующие ограничения, наложенные на систему. Общее число множителей Лагранжа равно m+3.

Искомая система уравнений определения состава по достижению минимума функции (в данном случке Φ^0_n) составляется при дифференцировании функции в частных производных с последующими преобразованиями. Для случая P, T = const она приобретает вид:

1) k уравнений типа $d\lambda/dM_i = 0$:

$$\frac{d\lambda}{dM_i} = \Phi^*_{ni} + R\ln\frac{RTM_i}{V} + \sum_{i=1}^{l} n_{ji}\lambda_j = 0;$$

2) l уравнений типа $d\lambda/dM_{i'} = 0$:

$$\frac{d\lambda}{dM_{i'}} = M_{i'} - \frac{RT}{V}\exp[-A(\Phi^*_{ni'} + \sum_{j=1}^{l} n_{ji'}\lambda_{i'})] = 0;$$

3) m уравнений типа $d\lambda/ d\lambda_j = 0$:

$$\frac{d\lambda}{d\lambda_j} = -[ЭЛj] + \sum_{i=1}^{k} M_i n_{ji} = 0;$$

4) уравнение сохранения электрического заряда:

$$\frac{d\lambda}{d\lambda_l} = \sum_{i=1}^{k} M_i n_{li} = 0$$

5) уравнение закона Дальтона:

$$\frac{d\lambda}{d\lambda_{P,V}} = PV - RT\sum_{i=1}^{k} M_i = 0;$$

6) уравнение производной:

$$\frac{d\lambda}{d\lambda_{00}} = -П^0 + \sum_{i=1}^{k} M_i П_i^{0(Pi)} + \sum_{i'=1}^{l} M_{i'} П_{i'}^0 = 0.$$

На основе приведенной системы уравнений составлена универсальная программа для ЭВМ. В результате расчетов при заданных температуре и давлении определяют: равновесный состав, энтропию, энтальпию, внутреннюю энергию, удельную теплоемкость и другие характеристики энергетического состояния объекта.

Используя расчетные данные, устанавливают возможность образования искомого продукта и оптимальные условия его получения.

Принципиальная схема плазмохимического процесса, на которой проведены исследования по переработке водных растворов солей, приведена на рис. 3.1.

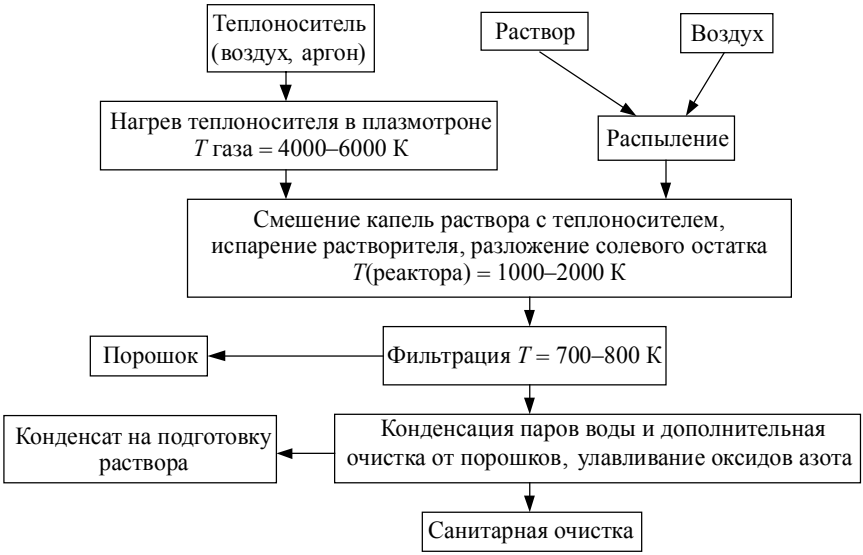

Рис. 3.1. Схема переработки водных растворов солей РЗМ в плазмохимической установке

В основу предлагаемого метода положены следующие процессы:

1) процесс плазмотермической термодеструкции растворов солей металлов до оксидов в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки;

2) процесс плазмотермической денитрации водных растворов солей металлов, с последующей конверсией в порошки оксидов в потоке плазмы, осуществляемый в рабочем пространстве плазмохимической установки.

Плазмохимическая установка (рис. 3.2), в которой синтезировался порошок диоксида церия, состоит из высокочастотного генератора с источником питания (*1*), плазмотрона (*2*), систем подачи сжатого воздуха (*7*, *16*, *17*), подачи газа для поджигания плазмы (*8*, *19*) и подачи водно-солевого раствора (*3*, *9*, *18*), батареи циклонов (*6*), системы очистки выхлопных газов (*10*, *11*, *12*).

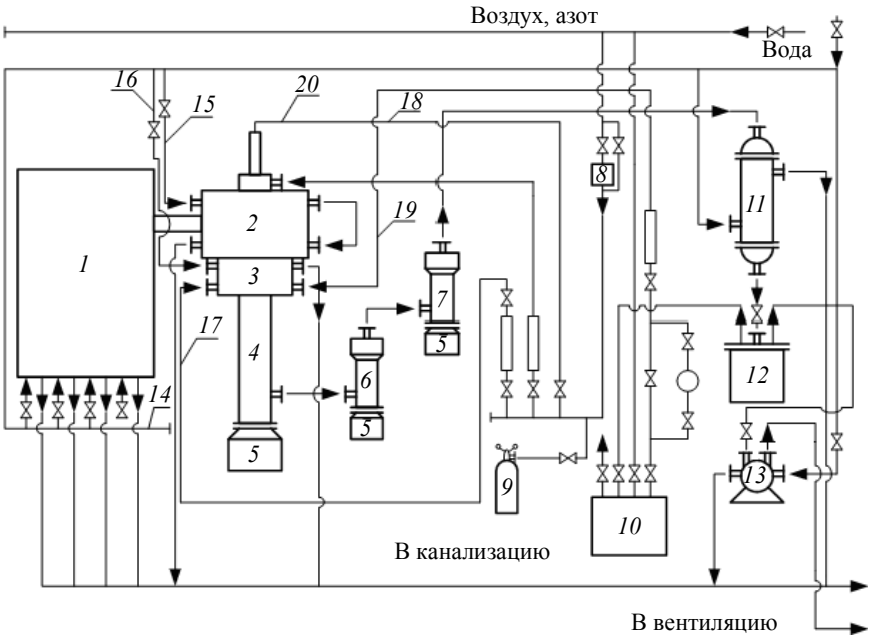

Рис. 3.2. Схема ВЧ-плазмохимической установки для получения дисперсных материалов из растворов солей металлов: *1* – ВЧ-генератор, *2* – плазмотрон, *3* – форсунки; *4* – плазмохимический реактор, *5* – приёмный бункер, *6* – первый вихревой пылеуловитель, *7* – второй вихревой пылеуловитель, *8* – фильтр, *9* – баллон с аргоном; *10* – ёмкость для подачи исходного раствора, *11* – сборник для конденсата, *12* – ёмкость для конденсата, *13* – вакуум-насос, *14* – вода для охлаждения генератора, *15* – вода для охлаждения плазмотрона, *16* – вода для охлаждения форсунки, *17* – воздух для распыления раствора, *18* – воздух на плазмообразование, *19* – подаваемый раствор, *20* – газ для поджигания

В плазмохимической установке использован высокочастотный индукционный плазмотрон. Плазмотрон состоит из водоохлаждаемого металлического корпуса, а также кварцевой трубы, которая снижает тепловые потери в разрядной зоне и исключает «закорачивание» канала ВЧ-разряда на металлический корпус плазмотрона, особенно в момент возбуждения и формирования ВЧ-разряда. Возбуждение ВЧ-разряда осуществляется с помощью медного стержня, который вводится в разрядную зону через отверстие в тефлоновом изоляторе. Для теплозащиты стенок камеры в конструкции плазмотрона применена вихревая стабилизация плаз-

мы. Для этого к верхней части кварцевой трубы крепится секция подачи плазмообразующего газа с кольцом тангенциальной закрутки. В нижней части плазмотрона кварцевая труба выходит в секцию форсунок (секция подачи раствора), изготовленную из нержавеющей стали.

Щелевые форсунки размером 2×4 мм обеспечивают подачу раствора в зону реакции. Средний размер капель в результате распыления составляет 50–100 мкм.

Под секциями форсунок расположена зона реакции, представляющая собой охлаждаемый металлический корпус, изготовленный из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

В плазмохимическом реакторе (*4*) капельно-газовая смесь нагревается плазменной струёй, генерируемой в плазмотроне, до температуры кипения. Вода интенсивно испаряется, а солевой остаток разлагается до оксида по схеме

$$\mathrm{Me(NO)}_x + \mathrm{HNO_3} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{MeO}_x + \mathrm{NO} + \mathrm{NO_2} + \mathrm{H_2O}\ ,$$

где Me – Ti, Zr, Ce, Y .

Образующийся порошок отделяется на фильтре и направляется в сборник продукта (*5*). Парогазовый поток, после охлаждения в холодильнике, освобождается от жидкости и перед сбросом в атмосферу подвергается санитарной очистке в скруббере.

В качестве исходных материалов при получении порошков оксидов применяли водно-солевые растворы циркония, титана, церия и иттрия. Для проведения экспериментов готовили растворы с концентрацией металла 20, 30, 50, 70, 90 и 100 г/л. Для каждого опыта соответствующую навеску растворяли в 1 л дистиллированной воды, раствор фильтровали и переносили в напорный сосуд (*9*) для подачи в плазменный реактор (*4*).

Анализ морфологических особенностей структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX-детектором. Порошок готовили для электронно-микроскопических исследований путём его осаждения на угольную подложку, изготавливаемую в вакуумном посту ВУП-4. Средние размеры частиц порошка и их зёрен определяли методами стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денсиметре «МД-100» (толщину принимали равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика).

В результате электронно-микроскопических исследований полученных оксидов установлено, что основными морфологическими составляющими порошков являются поликристаллические пустотелые сферы

и их обломки – прозрачные поликристаллические пленки и частицы неправильной формы (рис. 3.3). Средние размеры (диаметр) сфер составляют 0,77 мкм, зерен в них – 31 нм. Реже отмечались сплошные сферические наполненные монокристаллические образования оксидов металлов (непрозрачные частицы неправильной формы).

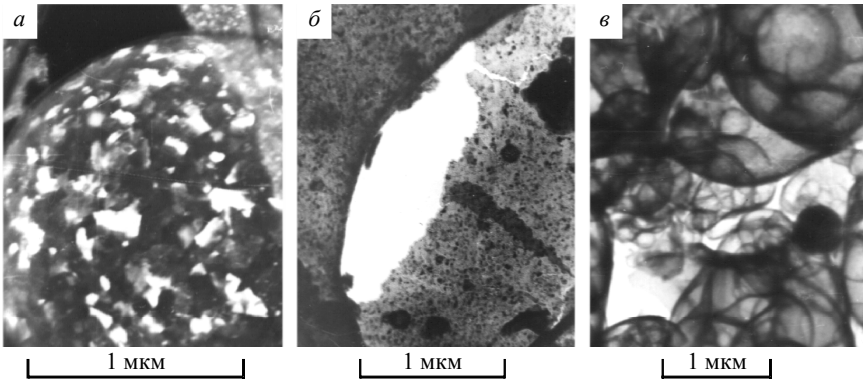

Рис. 3.3. Морфологическое строение плазмохимических порошков; *а* – поликристаллические пустотелые сферы; *б* – обломки сфер – пленки; *в* – прозрачные квазиаморфные сферы

Удельную поверхность порошков измеряли на приборе ID 188 методом низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-УМ1 с фильтрованным медным излучением. По полученным рентгенограммам определяли количественный фазовый состав, рассчитывали параметры решетки и размер области когерентного рассеяния. Основные результаты исследований представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Морфологические характеристики синтезированных материалов

Оксид	Тип решетки	Удельная поверхность, $м^2/г$	Фазовый состав	Размер первичных частиц, нм
ZrO_2	Моноклинная	17	ZrO_2	680
Y_2O_3	ОЦК	36	Y_2O_3	100
CeO_2		46	CeO_2	500
TiO_2		17–24	Рутил, анатаз	100–600

В процессе работы было исследовано влияние изменения концентрации соли в растворе от 20 до 100 г/л на размер частиц порошка на примере диоксида церия (табл. 3.2).

Таблица 3.2

Средний размер частиц порошка CeO_2 в зависимости от концентрации исходного раствора

Концентрация церия в растворе, г/л	Полые сферы, мкм	Поликристаллические прозрачные плёнки и частицы, мкм
20	0,3	0,7
30	0,4	0,8
50	0,6	1,0
70	0,7	1,1
90	0,8	1,2
100	1,0	1,2

Установлено, что изменение концентрации соли в растворе в указанных пределах приводит к увеличению размеров частиц дисперсного CeO_2 (рис. 3.4).

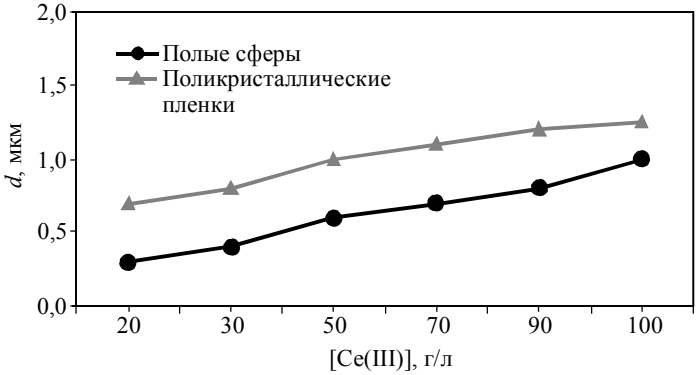

Рис. 3.4. Зависимость размера частиц (d) CeO_2 от концентрации церия [Ce(III)] в исходном растворе

Кроме того, во всех исследуемых порошках наблюдался большой разброс частиц по размеру от 0,05 до 5 мкм, а размер кристаллитов в поликристаллических частицах не превышает 20–30 нм. В зависимости от концентрации соли в растворе происходило изменение количественного соотношения частиц порошка с разной морфологией. При увели-

чении концентрации соли в растворе удельная поверхность частиц непрерывно увеличивалась. Такие изменения удельной поверхности могли быть связаны как с изменением размера частиц порошка, так и с изменением количества прозрачных и непрозрачных его частиц в зависимости от концентрации соли в растворе. Чем выше концентрация соли в растворе, тем больше частиц порошка, имеющих вид полых сфер, соответственно выше удельная поверхность.

По результатам исследований можно заключить:

1) порошки оксидов титана, циркония, церия, иттрия, полученные плазмохимическим способом, представляют собой высокодисперсные материалы;

2) синтезированные материалы содержат в своей структуре кристаллическую и аморфную модификации веществ, при этом показана возможность образования как полых, так и заполненных сферических частиц;

3) с увеличением концентрации соли в растворе средний размер частиц порошка увеличивается.

На основании проведенных исследований разработаны технологические режимы, позволяющие управлять дисперсностью материала путем изменения концентрации исходных растворов солей металлов. Рассмотренные преимущества и недостатки плазмохимических процессов позволяют сделать вывод о целесообразности использования плазмы для получения и переработки разнообразных целевых продуктов.

Совершенствование техники и технологии обогащения сырьевой базы промышленности позволило значительно расширить и вовлечь в переработку запасы новых месторождений благородных, редких и цветных металлов. Как правило, содержание ценных компонентов в рудах очень низкое, как и в концентратах, выделяемых из отвальных хвостов. Поэтому полноценное извлечение ценных металлов из руды не может быть осуществлено без применения современных методов обогащения. Для повышения степени извлечения металлов и обеспечения комплексности использования техногенного сырья применяется совершенствование селективной флотации, которое является основным резервом в производстве цветных металлов и, в некоторой степени, определяет успешность металлургической переработки концентратов. Следовательно, необходимость улучшения параметров руд и концентратов цветных и редких металлов, по требованию защиты экологической окружающей среды, роста утилизации вторичных энергоресурсов, достижение комплексности использования сырья требует разработки и освоения науч-

ных энерготехнологических установок и агрегатов, обеспечивающих оптимальное протекание технологических процессов и обладающих высокой надежностью. Предлагаемый способ измельчения руды основан на использовании энергии импульсной ударной волны, возникающей в результате искрового электрического разряда в жидкости. Как показывают проведенные эксперименты, данный способ дробления и измельчения эффективен, экономичен, экологически чист, а установка легко встраивается в любую технологическую цепь. Сущность и отличительная особенность предлагаемой технологии в том, что обработка руды и техногенного сырья с использованием энергии ударной волны, выделяемой при электрогидравлическом воздействии, позволяет получать быстро измельченный и очищенный от примесей дисперсный продукт заданной крупности, который затем можно использовать непосредственно для последующего обогащения.

Принципиальная электрическая схема высоковольтной импульсной установки дробления минералов приведена на рис. 3.5.

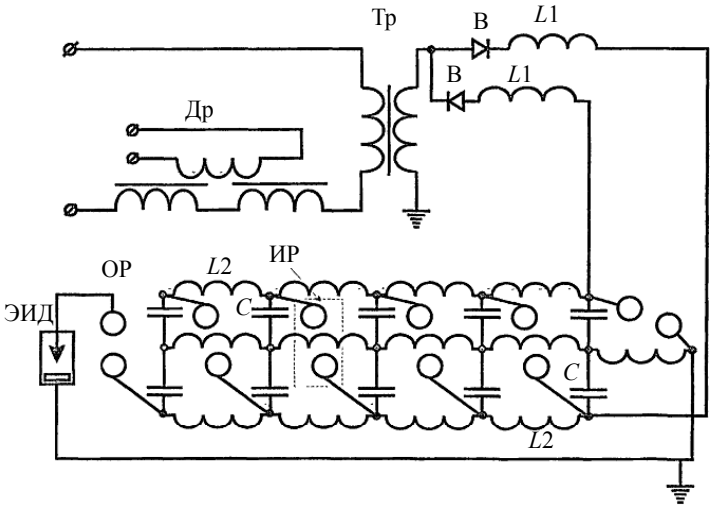

Рис. 3.5. Принципиальная электрическая схема высоковольтной импульсной установки дробления руды: Др – дроссель насыщения, Тр – высоковольтный трансформатор, В – выпрямитель, $L1$ – защитная индуктивность, $L2$ – зарядная индуктивность, C – рабочий конденсатор, ИР – искровой разрядник, ОР – отсекающий разрядник, ЭИД – электроимпульсная дробилка

Питание установки осуществляется от сети переменного трёхфазного тока, напряжением 380 В, частотой 50 Гц. Зарядное устройство изготовлено на базе повышающего трансформатора и специально разработанного и изготовленного дросселя насыщения (магнитного усилителя). Выпрямление высокого напряжения осуществлялось выпрямителем, собранным из вентилей десятого класса по двухполупериодной схеме выпрямления со средней точкой. Частота разрядов ГИН регулируется с помощью дросселя насыщения. Защита выпрямителя и трансформатора от бросков тока при работе ГИН осуществляется воздушными соленоидами и дросселем насыщения.

Конструктивно генератор импульсных напряжений (ГИН) изготовлен этажерочного типа на основе высоковольтных импульсных конденсаторов, по схеме умножения Аркадьева – Маркса, содержит 5 ступеней. Конструкция ГИН позволяет регулировать амплитуду импульса от 90 до 450 кВ, разрядную ёмкость от 0,01 до 0,16 мкФ, а также изменять полярность высоковольтного импульса, то есть получать высоковольтные импульсы как положительной, так и отрицательной полярности относительно заземлённого низковольтного электрода. Искровые разрядники ГИН изготовлены на базе стальных шаров диаметром 50 мм. Они расположены в изоляционной трубе диаметром 260 мм. Регулировка величины амплитуды импульса напряжения осуществляется изменением межэлектродного расстояния искровых разрядников. Для более стабильной работы ГИН и охлаждения шаров через трубу прокачивается воздух от вентилятора.

Большинство экспериментов по дроблению руды проводились при одинаковых начальных параметрах ГИН:

- амплитуда импульса напряжения холостого хода ГИН составляла 315 кВ , что достаточно для осуществления процесса дробления;
- разрядная ёмкость $C_р = 0{,}02$ мкФ;
- длительность фронта импульса напряжения 150 нс;
- запасаемая энергия единичного импульса $W = 992$ Дж;
- частота следования импульсов $f = 1{,}5$ Гц;
- индуктивность разрядного контура $L = 13{,}5$ мкГ.

Переработка материалов проводится при различных значениях количества импульсных разрядов, энергии разряда и ёмкости конденсаторной батареи электроимпульсной установки. В отличие от механических дробилок электроимпульсные устройства не имеют сильно движущихся частей и изготавливаются из обычной конструкционной стали, поэтому

корпус практически не изнашивается при работе, а в шаровой мельнице измельченный продукт загрязняется за счет абразивного износа мельницы. При этом данная технология позволяет измельчить природную руду до необходимой фракции. Результаты элементного анализа металлосодержащей руды, обработанной по предлагаемой технологии, дает возможность получить более очищенный продукт по сравнению с традиционными методами.

Ранее экспериментально исследовано влияние подводного электрического взрыва на избирательность разрушения сырья. В электроимпульсной установке природные руды с исходными диаметрами фракции 3–25 мм измельчены до 0,25 мм, а техногенное сырье с исходными диаметрами фракции 1 – 4 мм измельчено в пределах 0,1–0,8 мм.

Были установлены зависимости измельчения фракций сырья от основных электрических и геометрических параметров электроимпульсной установки. Оптимальными параметрами являются: количество разрядов импульсов $N = 1200$, межэлектродный промежуток в преобразователе 13 мм, ёмкость конденсаторной батареи 0,68 мкФ, энергия разряда 300 Дж.

Установлено, что процентное содержание ценных компонентов в составе природных руд и техногенного сырья, обработанных в дробильно-измельчительном узле электроимпульсной установки, увеличивается по сравнению с элементным составом исходного материала из-за ударно-волновых воздействий подводного искрового разряда. Полученные результаты показывают, что предлагаемая технология может найти широкое применение в обогатительных процессах природного и техногенного сырья.

Что касается электродробления породы редких и редкоземельных элементов, то можно сказать, что этот ныне развивающийся метод вне конкуренции. Высокая селективность разрушения минеральных агрегатов, проявляющаяся в лучшем раскрытии зерен отдельных минералов и лучшей их сохранности от разрушения, в меньшем ошламовании продукта, создают возможность более полного извлечения полезного минерала в концентрат при обогащении руды. Отсутствует свойственное механическим способам загрязнение продукта аппаратурным металлом, материалом футеровки и мелющих тел. Особенность разрушения материала с образованием новой поверхности сколом обеспечивает улучшение технологических свойств продукта (повышение реакционной способности частиц материала). Существует возможность электроразряд-

ной активации редких и редкоземельных материалов для рудоподготовительных и гидрометаллургических циклов.

Последние достижения в электронной и высоковольтной импульсной технике (высокочастотные схемы преобразования напряжения, импульсные трансформаторы, импульсные конденсаторы повышенного ресурса работы) позволяют резко сократить размеры элементов электротехнического обеспечения, существенно повысить надежность работы установок и за счет этого совершить технический прорыв в производственном использовании электроимпульсной технологии. Современная элементная база открывает перспективы создания и широкого освоения электроимпульсной технологии.

Основой развития мощной импульсной техники всегда выступал прогресс в исследовании и усовершенствовании методов накопления и коммутации энергии больших плотностей. В этом аспекте данная работа направлена на создание и исследование многофункционального генератора высоковольтных импульсов с применением сильноточных малоиндуктивных накопительных конденсаторов и конденсаторно-коммутаторных сборок с предельно высокими удельными характеристиками по запасаемой энергии и импульсной мощности для применения в различных приложениях, где необходимо использование мощных электрических импульсов. В частности, такой генератор может быть использован в компактных источниках электроимпульсного воздействия на физические материалы и руды, содержащие редкие и редкоземельные элементы, при создании нового оборудования. После проделанного обзора нами были рассмотрены подходы при построении мощных импульсных генераторов, предназначенных для работы на различные низкоимпедансные нагрузки, и сделан вывод, что в настоящее время наиболее перспективными являются генераторы, построенные на основе ёмкостных накопителей. Основными требованиями к таким генераторам выступают высокая плотность энергии и удельная импульсная мощность в сочетании с возможностью генерирования в низкоимпедансной нагрузке импульсных токов амплитудой сотни килоампер с временем нарастания около 100–200 нс.

В этой области можно заняться оптимизацией процесса, например, энергетически более выгодно (примерно в 2–5 раз, в зависимости от материалов и фракций измельчаемого материала), если это касается извлечения чистых материалов или дальнейшего повышения КПД (коэффициента полезного действия). Это особенно касается фракций с харак-

терным размером 20 мм и более, когда прикладываемое в импульсе напряжение превышает 100–200 кВ, что приводит к использованию в качестве генератора (источника) импульсов многоступенчатые (многокаскадные) генераторы Аркадьева – Маркса (ГИН), линейные импульсные трансформаторы (ЛИТ), или какую – либо комбинацию этих схем.

Можно сказать, что КПД электроимпульсных устройств будет зависеть от соотношения внутреннего сопротивления ГИН или ЛИТ и сопротивления нагрузки, т.е. разрядного промежутка, проходящего через двухфазную среду «твёрдое тело – жидкость». В случае многокаскадных ГИН суммарная приведённая длина внутренних коммутирующих разрядных промежутков как правило, 3–10 раз больше нагрузочного, что приводит к эффективности порядка 10–20 % от запасаемой в накопителе энергии. Численное моделирование электрического пробоя твёрдых диэлектриков в жидкостях показало, что в процессе развития пробоя, даже с учётом потерь на токи утечки в жидком диэлектрике и перезарядку паразитных ёмкостей, потребляется в среднем не более 10 % подаваемой энергии. Это позволяет условно разделить процесс на две стадии: инициация пробоя и собственно контрактация (разряд, замыкание) по объёму или поверхности твёрдого диэлектрика в ионизированном газовом промежутке, соотношение свойств которого с параметрами внутреннего сопротивления ГИН (ЛТИ и пр.) и будет определять энерговклад (КПД) генераторов импульсов в дробление исследуемых диэлектриков (породы). Ввиду достаточно большой сложности численного моделирования процессов электроразрядного измельчения (дробления) твёрдых диэлектриков в жидкой среде, требующей экспериментальных данных, авторы намерены исследовать несколько вариаций схем ГИН, ЛТИ и пр. для оптимизации энерговклада в процессы электроимпульсного измельчения (дробления) в зависимости от фракции и материала (вида) твёрдого и жидкого диэлектриков и геометрии разрядной камеры. В случае ГИН типа Аркадьева – Маркса оптимизация энерговклада может заключаться в варьировании энергии каскадов за счёт изменения соответствующих накопительных ёмкостей и введения дополнительных разрядников для коммутации (закорачивания) основных «энергонесущих» каскадов на нагрузку после инициации пробоя твёрдого диэлектрика полным выходным напряжением ГИН. Такое изменение конфигурации ГИН и нагрузки позволит увеличить КПД на 10–30 %.

Список литературы

1. *Дедов Н.В.*, *Дорда Ф.А.*, *Коробцев В.П.*, *Кутявин Э.М.*, *Соловьев А.И.* Плазмохимический способ получения ультра- и тонкодисперсных порошков оксидов металлов и области их применения // Новые промышленные технологии. – 1994. – № 1 (261). – С.38–42.
2. *Чернявский К.С.* Стереология в металловедении. – М.: Металлургия, 1977. – 208 с.
3. *Гинье А.* Рентгенография кристаллов – М.: ГИФМЛ, 1961. – 604 с.
4. *Усов А.Ф.*, *Семкин Б.В.*, *Зиновьев Н.Т.* Переходные (электрические) процессы в установках электроимпульсной технологии» – Л.: Наука, 1987, 179 с.; Барнаул: Изд. Алтайского гос.техн.университета, 2000. – 160 с.
5. *Семкин Б.В.*, *Усов А.Ф.*, *Курец В.И.* Основы электроимпульсного разрушения материалов. – Апатиты: КНЦ РАН, 1995. – 276 с.
6. *Курец В.И.*, *Усов А.Ф.*, *Цукерман В.А.* Электроимпульсная дезинтеграция материалов. – Апатиты: КНЦ РАН, 2002. – 324 с.
7. *Усов А.Ф.* Перспективы технологий электроимпульсного разрушения горных пород и руд // Известия РАН. Энергетика. – 2001. – № 1. – С. 54–62.
8. *Стромберг А.Г.*, *Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
9. *Крапивина С.А.* Плазмохимические технологические процессы. – Л.: Химия, 1981. – 247 с.
10. *Туманов Ю.Н.* Электротермические реакции в современной химической технологии. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
11. *Цветков Ю.В.*, *Панфилов С.А.* Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. – М.: Наука, 1980. – 359 с.
12. *Новиков О.Я.*, *Тамкиви П.И.*, *Тимошевский А.Н. и др.* Многодуговые системы. – Новосибирск: Наука, 1988. – 133 с.
13. *Кинетика* и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме / под ред. С.А. Полака. – М.: Наука, 1965. – 254 с.
14. *Слынько Л.Е.* Использование термодинамических расчетов в плазмохимии // Плазмохимические реакции и процессы: сб. / под ред. Л.С. Полака. – М.: Наука, 1977. – 320 с.
15. *Синярев Г.Б.*, *Слынько Л.Е.*, *Трусов Б.Г.* Принципы и методы определения параметров равновесного состояния // Труды МВТУ им. Н. Баумана. – 1978. – № 268. – С. 21–54.
16. *Сурис А.Л.* Термодинамика высокотемпературных процессов: справочник. – М.: Наука, 1979. – 248 с.
17. *Синярев Г.Б.* Расчет состава рабочих тел методом минимизации полных потенциалов // Труды МВТУ им. Н. Баумана. – 1973. – № 159. – С. 35–39.
18. *Синярев Г.Б.*, *Ватолин Н.А.*, *Трусов Б.Г.*, *Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. – М.: Наука, 1982. – 261 с.
19. *Трусов Б.Г.*, *Бадрак С.А.*, *Туров В.П.*, *Барышевская И.М.* Автоматизированная система термодинамических данных и расчетов равновесных состояний // Ма-

тематические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 213–219.
20. *Синярев Г.В.*, *Ватолин Н.А.*, *Слынько Л.Е.* Универсальная программа для определения состава многокомпанентных рабочих тел и расчета некоторых тепловых процессов // Статистическая модель турбулентности, расчета тепловых процессов, теплоотдачи и трения / под ред. Г.Б. Синярева. – М.: Наука, 1973. – С. 60–72 (Тр. МВТУ № 159).
21. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ: справочник: в 4 т. / под ред. В.П. Глушко – М.: Наука, 1978.
22. *Термодинамические* свойства неорганических веществ: справочник / под ред. А.П Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
23. *Пархоменко В.Д.*, *Сухой М.П.*, *Мельников В.И.*, *Цыбулев П.Н.* // Химическая технология. – 1976. – № 1. – С. 34–36.
24. *Цыбулев П.И.*, *Поп В.Л.*, *Воронин П.Н.*, *Пархоменко В.Д.* // Вопросы кинетики и катализа: Межвуз. сб. – Иваново, 1988. – С. 8–12.
25. *Пархоменко В.Д.*, *Цыбулев П.И.*, *Ганз С.Н. и др.* // Химическая промышленность. – 1975. – № 7. – С. 58–61.
26. *Пархоменко В.Д.*, *Сухой М.П.*, *Цыбулев П.Н.* // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков, 1975. – Вып. 41. – С. 144–149.
27. *Пархоменко В.Д.*, *Цыбулев П.Н.* // Вопросы химии и химической технологии. – Харьков, 1974. – Вып. 35. – С. 5–8.
28. *Пархоменко В.Д.*, *Полак Л.С.*, *Сорока П.И.* Процессы и аппараты плазмохимической технологии. – Киев, 1979. – 256 с.

РАЗДЕЛ 2

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 4

Физические основы формирования высокопрочной структуры в сплавах черного и цветного литья

И.А. Курзина, Н.А. Попова, Л.А. Казанцева, Е.Л. Никоненко, М.П. Калашников, Т.В. Демент

Одна из главных задач материаловедения и литейного производства – создание определенных воздействий на жидкий кристаллизующийся сплав, которые обеспечат протекание его объемной кристаллизации с получением плотной и мелкозернистой структуры в твердом состоянии, а также получение ряда специальных свойств. Универсальный, относительно дешевый, технологически гибкий и высокоэффективный метод управления структурой кристаллизующегося сплава – это модифицирование. Производство модификаторов в России практически отсутствует, вследствии чего российские металлургические и машиностроительные предприятия либо используют импортные образцы фирм SCHAFER GmbH (Германия), Cesana SPA (Италия), Elkem AS (Норвегия), FOUNDRY ECOCER (Италия), стоимость которых составляет от 1 600 000 до 3 000 000 руб. за тонну, либо вовсе не используют модификаторы. Импортные модификаторы выпускаются в виде спрессованных гранул и в виде порошков. Гранулы и порошки имеют

свои преимущества и недостатки. Гранулированный модификатор равномерно распределяется по объему расплава, но он малоэффективен, так как гранулы плохо распадаются при попадании в расплав и относительно большое количество модификатора не взаимодействует с металлом. Применение добавок в виде нанодисперсных и ультрадисперсных порошков является более эффективным за счет большей площади активной поверхности, но при этом возникает проблема с равномерностью распределения порошка по объему расплава и его усвояемостью, поскольку существенная его часть отшлаковывается и в результате требуется применение каких-либо дополнительных устройств. Сравнительно невысокая стоимость ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и малое количество вводимых добавок (до 0,4 % от массы модифицируемого металла) делают их использование экономически более выгодным по сравнению с обычным модифицированием и позволяют экономить дорогостоящие легирующие металлы.

Распределение оксидных частиц в матрице зависит от количества добавки в расплав, технологии выплавки и разливки сплавов, а размеры частиц определяются, главным образом, физико-химическими свойствами вводимого элемента. Введение модифицирующей смеси приводит к смещению в сторону более высоких температур критических точек (ликвидус и солидус) и сужению интервала кристаллизации. Улучшается жидкотекучесть сплава и заполняемость литейных форм, что приводит к ликвидации пор и усадочных раковин. В результате этого повышается плотность и однородность отливок в 1,5–2,0 раза, снижается брак по литью на 15–30 %, улучшаются технологические и физико-механические характеристики (прочность, пластичность, ударная вязкость, износостойкость и т.д.).

Принцип действия разрабатываемых модификаторов на основе нано- и ультрадисперсных порошковых материалов:

- при попадании в расплав металла ультрадисперсный порошок оксидов титана и циркония реагирует с активирующей добавкой (криолитом), которая восстанавливает оксид до металла – образуется нанодисперсная частица металла, которая оказывает модифицирующее действие: измельчает зерно металла, локализует примеси в сплаве;

- параллельно активирующая добавка оказывает рафинирующее действие на расплав, в частности удаляет неметаллические включения.

Таким образом, разрабатываемые модификаторы обладают рядом преимуществ по сравнению со всеми существующими аналогами:

1. Нано- и ультрадисперсность. Вследствие высокой активной поверхности расход модификатора составляет 3–4 кг на тонну расплава, что значительно меньше, чем при применении аналогов: расход брикетов и флюсов составляет 10–12 кг, расход модификаторов Aluxal 25 10–30 кг, расход модификаторов Probat-fluss VLP 200 – 5–6 кг.

2. Многокомпонентность. Позволяет добиться комплексного воздействия на расплав за счет одновременного введения 4–5 компонентов, которые оказывают различный эффект: снижение брака в 5–10 раз, повышение физико-механических характеристик на 15–25 % и срока эксплуатации отливок в 1,5–2,5 раза.

3. Использование модифицирующей смеси не требует дополнительных устройств при вводе в расплав и позволяет отливать изделия в различные формы (песчаные, литейные и т.д.).

4. Применение для производства модификаторов оборудования с низким расходом электороэнергии и высоким выходом нано- и ультрадисперсных порошков позволяет снизить себестоимость конечной продукции, что делает разрабатываемый модификатор доступным для широкого круга потребителей: малых и больших предприятий.

5. Разрабатываемый модификатор обладает высокой степенью устойчивости к внешним условиям, что снижает требования к транспортировке и хранению.

Эффект модифицирования заключается в комплексном воздействии модификатора на расплав в процессе кристаллизации. Добавка модификаторов в расплав на стадии приготовления материала может приводить к важным фазовым превращениям. В процессе превращения фаз при нагреве или охлаждении каждое фиксируемое состояние фаз соответствует равновесному, вытекающему из соответствующих кривых; причем для взятой температуры найденные составы будут относиться ко всему объему фаз, а не только к пограничным контактирующим слоям, где фазовое равновесие устанавливается практически очень быстро. При фазовом превращении происходит возникновение зародышевых центров и последующий их рост. Однако несмотря на накопленные экспериментальные знания в области подбора модификаторов, вопросы, связанные с исследованием физических процессов и механизмов модификации сплавов оксидными частицами остаются открытыми. Остаются также открытыми вопросы, связанные с механиз-

мами измельчения зерна и увеличением площади поверхности межзеренных границ и т.д.

Развитие фундаментальных знаний в области механизмов модифицирования ультра- и нанодисперсными порошками оксидов тугоплавких металлов позволит расширить производство микролегирующих добавок черного и цветного литья в промышленных масштабах. Ожидаемое улучшение свойств сплавов из черного и цветного литья (предел прочности, пластичность, рабочая температура) составит 20–30 % в сравнении с применяемыми в зарубежной промышленности сплавами.

Разрабатываемые технологии будут присутствовать в рамках двух приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации:

1) Индустрия наносистем. Одним из основных направлений реализации научного исследования является создание высоких технологий литейного производства конструкционных материалов с использованием легирующих и модифицирующих компонентов на основе нанопорошков оксидов d-металлов, многослойных углеродных нанотрубок, кластерных наноалмазов, графена. В результате выполнения настоящего научного исследования металлические материалы, созданные с применением наноразмерных частиц, будут применены в технологическом цикле изготовления высокопрочных пластичных материалов.

2) Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика. Настоящее научное исследование направлено на создание энергосберегающей технологии металлургического литья черных и цветных сплавов. Данная технология основана на применении модификаторов цветного литья на основе нанодисперсных оксидов d-металлов в слабо-агрегатированной форме. Основным отличием разрабатываемой технологии является низкий выход литейного брака (3–5 %), что обеспечивает экономию энергоресурсов вследствие отсутствия необходимости повторного переплава отливок. Существующая технология литья позволяет добиться выхода готовой металлопродукции на уровне 70–75 %, остальное отправляется на переплав, который требует дополнительных энергозатрат.

Таким образом, целью научного исследования являлось выявление физических закономерностей и механизмов модификации изделий из черного и цветного литья оксидными частицами в нано- и ультрадисперсном состоянии и разработка на этой основе новых композиционных материалов, обладающих комплексом требуемых эксплуатационных свойств.

Для этого было необходимо:

- провести опытные плавки чугунов (ИЧХ28Н2, СЧ25, ВЧ60), стали (110Г13Л, сталь 30, 30ХМЛ и др.) и алюминиевых сплавов (АК7ч, АК7) по обычной заводской технологии и с применением модифицирующей смеси на основе ультра- и нанодисперсных оксидов металлов;

- исследовать структурные, физические, химические и механические характеристики, а также сравнить полученные результаты модифицированных сплавов с результатами отливок, полученных по стандартной заводской технологии, а также отливок, легированных другими составами;

- детально исследовать тонкую структуру чугунов, стали и алюминиево-кремниевого сплава до и после введения ультрадисперсной смеси порошков TiO_2, ZrO_2 и криолита, установить фазовый состав, количественно определить объемные доли и локализации фаз и изучить дефектную структуру (тип дислокационной структуры, плотность дислокаций, локальные напряжения и т.д.) методом просвечивающей электронной микроскопии;

- рассмотреть физико-химические механизмы взаимодействия ультрадисперсных тугоплавких частиц TiO_2, ZrO_2 и криолита с расплавом с использованием термодинамических расчетов. Предложить схемы химических реакций, протекающих при взаимодействии частиц оксидов и криолита с расплавом, включающие окислительно-восстановительные реакции оксидов в присутствии криолита, а также схему процессов, протекающих в расплаве при формировании;

- провести теоретический расчет вкладов (твердорастворного, зернограничного, дислокационного, дисперсионного и др.) в механизмы упрочнения чугунов, стали и силумина, а также выявить роль ультрадисперсных тугоплавких частиц TiO_2, ZrO_2 и криолита в повышении предела прочности сплавов.

4.1. Характеристика и концентрация модифицирующей смеси, вводимой в расплав

В качестве модифицирующей смеси (МС) использовали ультрадисперсные порошки TiO_2, ZrO_2 и Na_3AlF_6. Ультрадисперсные порошки TiO_2 и ZrO_2 были получены термохимическим методом из растворимых солей редких металлов на производственных мощностях ООО «Лазерхим» (г. Донецк, Украина). В качестве поверхностно-активного вещества использовали криолит технический [1]. Однородная смесь была получена механическим путем с использованием смесителя. На рис. 4.1 представлена рентгенограмма, из которой видно, что модифицирующая смесь состоит преимущественно из следующих фаз: TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (бадделеит) и Na_3AlF_6 (криолит). Кристаллографические параметры обнаруженных фаз соответствуют табличным значениям. По данным рентгенофлуоресцентного анализа в состав МС входит ряд примесей тугоплавких металлов, таких, как Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo, количество которых не превышает ~5 мас.%.

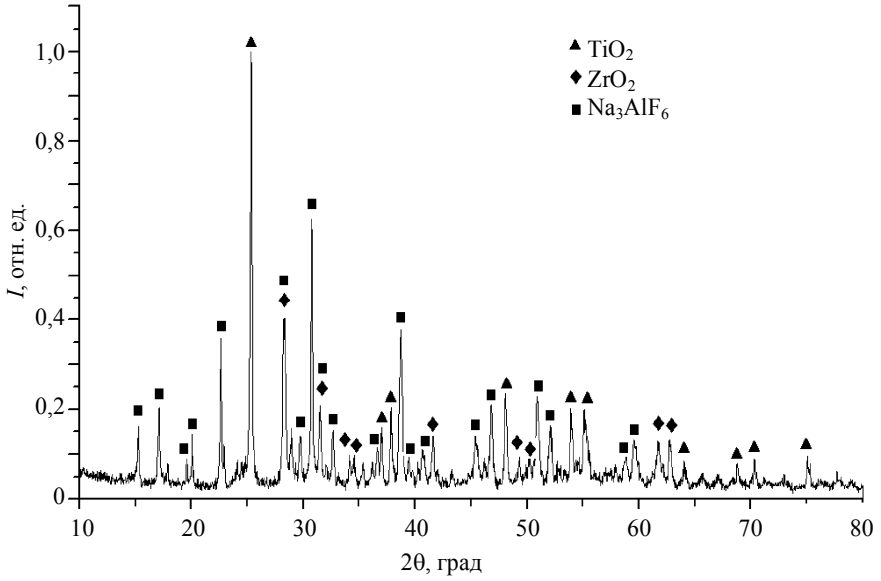

Рис. 4.1. Рентгенограмма модифицирующей смеси

На рис. 4.2 представлены результаты исследований модифицирующей смеси методом растровой электронной микроскопии. Из рис. 4.2, *в*, *г* видно, что частицы имеют различную форму со средним размером преимущественно ~1 мкм и образуют агломераты (рис. 4.2, *а*, *б*).

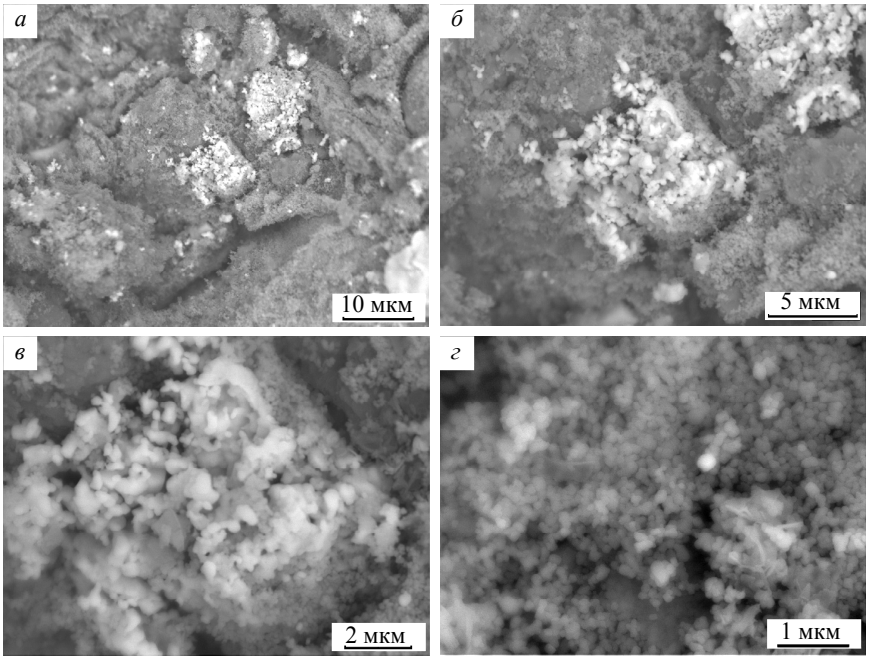

Рис. 4.2. РЭМ-изображения модифицирующей смеси при различном увеличении

Согласно гистограмме распределения частиц по размерам (рис. 4.3), частицы МС имеют размер в диапазоне ~0,07–14 мкм. Средний размер частиц МС составляет $d_{ср}$ ~ 0,9 мкм, стандартное отклонение ~1,2 мкм. Площадь удельной поверхности ультрадисперсных порошков МС, измеренной по методу БЭТ, составляет ~2,9 м^2/г.

Известно, что модификаторы и модифицирующие смеси на основе ультра- и нанодисперсных частиц различных химических составов показали свою эффективность, обусловленную преимущественно размерным фактором.

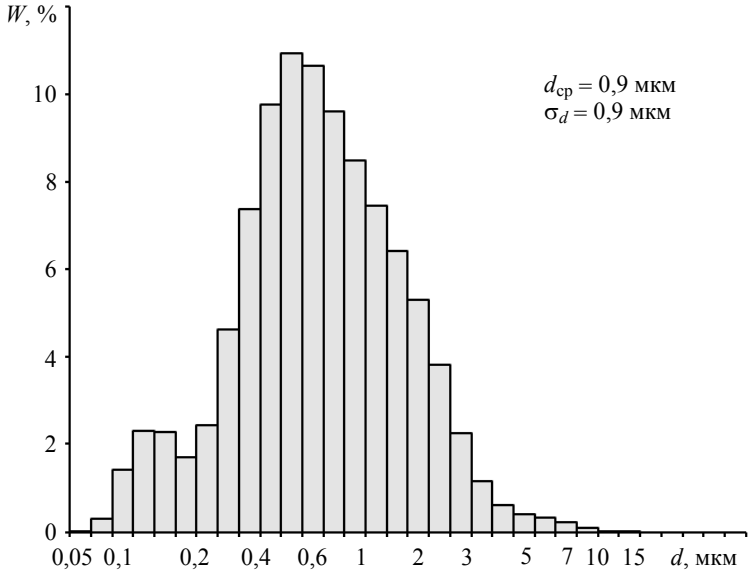

Рис. 4.3. Распределение частиц МС по размерам

В.Т. Калининым и В.А. Чайкиным [2, 3] показано, что для кристаллизации чугунов с мелкодисперсной структурой в 1 см^3 расплава необходимо создать не менее 10^6 центров кристаллизации. Кроме этого, в работе [4] имеются данные, показывающие, что количество неметаллических включений (зародышей) для кристаллизации графита составляет как минимум 10^8 см^3. И если в расплав внести соответствующее количество дисперсных частиц, являющихся источниками центров кристаллизации, то эффективность внепечной обработки расплава резко возрастает [2].

Обычно ультра- и нанодисперсные порошки рассматривают с точки зрения фазового состава и размеров частиц [2]. Для характеристики дисперсной системы используются [5, 6]: поперечный размер частиц d, м; дисперсность $D = 1/d$, м$^{-1}$; удельная поверхность ($S_{уд}$), м^2/г. Именно эти показатели наиболее важны, так как увеличение удельной межфазной поверхности приводит к интенсификации процессов, протекающих на границе «частица – расплав», а поперечный размер частицы определяет объемную долю и соответственно количество частиц, которое может быть внесено в расплав и послужить центрами кристаллизации [7].

Рассмотрим модифицированный расплав как дисперсную (коллоидную) систему, в которой дисперсной фазой являются ультрадисперсные частицы МС, а дисперсной средой – металлический расплав. Рассчитаем количество частиц МС, вносимых в 1 см^3 расплава. Расчет будем производить согласно распределению частиц по размерам (рис. 4.3) в диапазоне от 0,3 мкм до 2,2 мкм, так как в этом диапазоне находится большая доля частиц, а также для среднего размера $d_{ср} = 0{,}9$ мкм.

Согласно [2], расчет будем производить на 1000 кг расплава чугуна. Объем расплава чугуна

$$V_р = \frac{m_р}{\rho_р} = \frac{1000000 \text{ г}}{7{,}0 \text{ г/см}^3} = 142857 \text{ см}^3, \quad (4.1)$$

где $m_р$ – масса расплава, г; $\rho_р$ –плотность расплава (для жидкого чугуна $\rho = 7$ г/см^3).

Рассчитаем объем одной частицы МС для $d_{ср}$, d_{min} и d_{max}:

$$V_{d_{ср}} = \frac{4}{3}\pi r_{ср}^{\ 3} = \frac{4}{3}3{,}14 \cdot 0{,}0000465^3 = 4{,}21 \cdot 10^{-13} \text{см}^3; \quad (4.2)$$

$$V_{d_{min}} = \frac{4}{3}\pi r_{min}^3 = \frac{4}{3}3{,}14 \cdot 0{,}000015^3 = 0{,}14 \cdot 10^{-13} \text{см}^3; \quad (4.3)$$

$$V_{d_{min}} = \frac{4}{3}\pi r_{max}^3 = \frac{4}{3}3{,}14 \cdot 0{,}00011^3 = 5{,}57 \cdot 10^{-12} \text{см}^3, \quad (4.4)$$

где $r_{ср}$ – радиус среднего размера частицы МС; r_{min} – радиус минимального размера частицы МС; r_{max} – радиус максимального размера частицы МС.

При модифицировании чугунов в ковш вводили МС в количестве 0,3 мас.% от массы жидкого металла, т. е. 3 кг (3000 г) на 1000 кг чугуна.

Следовательно, общий объем МС составляет

$$V_{общ.МС} = \frac{m_{МС}}{\rho_{МС}} = \frac{3000 \text{ г}}{1{,}28 \text{ г/см}^3} = 2343{,}75 \text{ см}^3, \quad (4.5)$$

где $\rho_{МС}$ – насыпная плотность МС, г/см^3.

Тогда общее количество вводимых частиц МС в расплав будет следующим:

$$n_{d_{\text{ср}}} = \frac{V_{\text{общ.МС}}}{V_{d_{\text{ср}}}} = \frac{2343{,}75\ \text{см}^3}{4{,}21 \cdot 10^{-13}\,\text{см}^3} = 557 \cdot 10^{13}\ \text{шт.}; \quad (4.6)$$

$$n_{d_{\min}} = \frac{V_{\text{общ.МС}}}{V_{d_{\min}}} = \frac{2343{,}75\,\text{см}^3}{0{,}14 \cdot 10^{-13}\,\text{см}^3} = 16622 \cdot 10^{13}\ \text{шт.}; \quad (4.7)$$

$$n_{d_{\max}} = \frac{V_{\text{общ.МС}}}{V_{d_{\max}}} = \frac{2343{,}75\,\text{см}^3}{5{,}57 \cdot 10^{-12}\,\text{см}^3} = 421 \cdot 10^{12}\ \text{шт.} \quad (4.8)$$

Количество частиц МС в 1 см^3 расплава чугуна

$$N_{d_{\text{ср}}} = \frac{n_{d_{\text{ср}}}}{V_{\text{р}}} = \frac{557 \cdot 10^{13}\ \text{шт.}}{142857\,\text{см}^3} = 3{,}8 \cdot 10^{10}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3} \approx 4 \cdot 10^{10}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3}; \quad (4.9)$$

$$N_{d_{\min}} = \frac{n_{d_{\min}}}{V_{\text{р}}} = \frac{16622 \cdot 10^{13}\ \text{шт.}}{142857\,\text{см}^3} = 1{,}16 \cdot 10^{12}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3} \approx 1 \cdot 10^{12}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3}; \quad (4.10)$$

$$N_{d_{\max}} = \frac{n_{d_{\max}}}{V_{\text{р}}} = \frac{421 \cdot 10^{12}\ \text{шт.}}{142857\,\text{см}^3} = 0{,}0029 \cdot 10^{12}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3} \approx 3 \cdot 10^{9}\ \frac{\text{шт.}}{\text{см}^3}. \quad (4.11)$$

Согласно формулам (4.9) – (4.11), видно, что количество частиц, вводимое в расплав в диапазоне от 0,3 до 2,2 мкм, в котором содержится их наибольшее количество, составляет $10^{12} – 3 \cdot 10^9$ шт./см^3, для среднего размера частиц $d_{\text{ср}} = 0{,}93$ мкм количество частиц МС в 1 см^3 расплава чугуна составляет $4 \cdot 10^{10}$ шт./см^3. Полученное количество частиц существенно больше требуемого, что теоретически доказывает эффективность работы МС и возможность измельчать кристаллическую структуру и структурные составляющие отливок из чугуна за счет образования большого количества центров кристаллизации.

Еще одним немаловажным критерием эффективности работы МС будет служить кинетическая и агрегативная устойчивость дисперсных частиц в металлическом расплаве. Кинетическая устойчивость частиц определяется их способностью всплывать в расплаве. Скорость обратной седиментации (всплывания) частиц определяется по закону Стокса [8]:

$$\vartheta = \frac{2g\left(\rho_{\text{МС}} - \rho_{\text{р}}\right)r^2}{9\eta}, \qquad (4.12)$$

где g – ускорение силы тяжести, м/с^2; η – коэффициент вязкости расплава, Н·с/м^2.

Тогда скорость обратной седиментации для частиц используемой МС с $d_{\text{ср}}$, $d_{\min}$ и $d_{\max}$ будет равна:

$$\vartheta_{d_{\text{ср}}} = \frac{2 \cdot 9{,}81 \cdot (1280 - 7000) \cdot 0{,}0000465^2}{9 \cdot 0{,}007} = -0{,}0038 \text{ м}^2/\text{с}; \qquad (4.13)$$

$$\vartheta_{d_{\min}} = \frac{2 \cdot 9{,}81 \cdot (1280 - 7000) \cdot 0{,}000015^2}{9 \cdot 0{,}007} = -0{,}00040 \text{ м}^2/\text{с}; \qquad (4.14)$$

$$\vartheta_{d_{\max}} = \frac{2 \cdot 9{,}81 \cdot (1280 - 7000) \cdot 0{,}00011^2}{9 \cdot 0{,}007} = -0{,}022 \text{ м}^2/\text{с}. \qquad (4.15)$$

Таким образом, частицы МС на основе ультрадисперсных частиц оксидов тугоплавких металлов и криолита будут слабо контролироваться гравитационными силами, что обеспечит их кинетическую устойчивость в расплаве. Еще в 1905 г. А. Эйнштейном и М. Смолуховским было доказано, что частицы размером ~ 1 мкм обладают достаточной энергией броуновского движения для того, чтобы находиться в постоянном движении и не оседать под действием силы тяжести на дне разливочного ковша [9]. Коагуляция частиц при движении зависит от удельной поверхностной энергии на границе «металл – частица». Известно, что резкое снижение удельной поверхностной энергии начинается при размере частиц менее ~15 нм [10, 11]. В ультра- и нанодисперсном диапазоне удельная поверхностная энергия максимальна и частицы обладают высокой адсорбционной способностью, поэтому зарождение кристаллов первичной фазы на их поверхности имеет высокую вероятность [12]. Образование «частица – первичная фаза – расплав» будет устойчивым, если свободная энергия системы G будет уменьшаться (рис. 4.4). Зарождение первичной фазы на ультра- и наночастицах облегчено и идет с уменьшением суммарной свободной энергии за счет изменения соотношения объемной и поверхностной составляющих свободной энергии. А образование зародыша в немодифицированном расплаве требует затрат энергии, и только после достижения критического размера исходной фазы (рис. 4.4, кривая *1*) рост первичной фазы

становится энергетически выгодным. Наличие оптимальной удельной поверхности частиц делает процесс зарождения первичной фазы термодинамически выгодным: он идет с выделением энергии (рис. 4.4, кривая *2*). Первичная фаза, образовавшаяся в расплаве на поверхности частицы, находится в энергетически выгодном состоянии, и условия к распаду возникших зародышей отсутствуют. Поэтому размер структурных составляющих в отливке чугуна определяется количеством частиц модифицирующей смеси. Увеличение центров кристаллизации в расплаве приводит к измельчению структуры отливок.

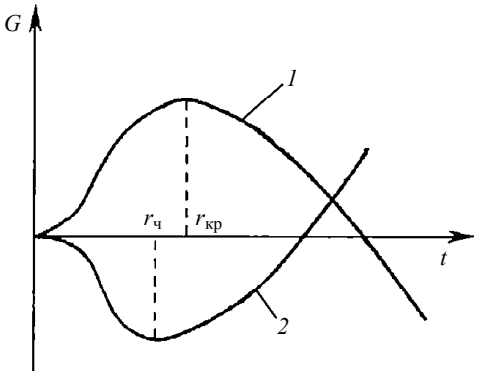

Рис. 4.4. Изменение *G* в зависимости от радиуса зародыша (*1*) образования первичной фазы на поверхности ультра- и наночастиц (*2*)

Таким образом, на основании количественного расчета показано, что введение МС на основе ультрадисперсных частиц TiO_2, ZrO_2 и криолита обеспечивает в расплаве достаточное количество частиц, которые могут являться устойчивыми центрами кристаллизации и приводить к измельчению кристаллической структуры чугунов.

4.2. Механизмы взаимодействия модифицирующей смеси с расплавом чугунов и формирование кристаллической структуры

Известно, что основной причиной кристаллизации является уменьшение свободной энергии системы G при переходе из жидкого состояния в твердое [5]. Причем экстремальному значению свободной энергии (ΔG)соответствует минимальный по размерам устойчивый зародыш, называемый критическим ($r_{кр}$). При радиусе зародыша $r > r_{кр}$ происходит устойчивый рост зародыша, так как ΔG будет уменьшаться, а при радиусе зародыша $r < r_{кр}$ зародыш неустойчив и растворяется в расплаве. При модифицировании расплава чугуна усвоенная МС становится в нем твердой дисперсионной фазой. При высокой температуре в системе Fe–C, содержащей МС, возможно протекание химических реакций с диссоциацией восстановителей и восстановлением активных элементов из оксидов. При этом при проведении микрорентгеноспектрального анализа порошковой модифицирующей смеси выявлено, что дисперсные частицы оксидов тугоплавких компонентов могут располагаться на поверхности кристаллов солей криолита.

Необходимо также отметить, что важную роль в процессе кристаллизации расплава играет криолит (Na_3AlF_6). Известно, что характерной особенностью неорганических полифторидов, к которым относится криолит, является слабое межмолекулярное взаимодействие не только между молекулами самого криолита, но и при введении криолита в расплав [13]. Криолит является легкоплавкой составляющей МС и при температуре $T = 950–1000$ °C разлагается как

$$Na_3AlF_6 \xrightarrow{950–1000\,^\circ C} 2NaF + NaAlF_4,$$

где NaF и $NaAlF_4$ – поверхностно-активные вещества. Возможны и сопутствующие реакции диссоциации, распада, восстановления – окисления при высоких температурах расплава:

$$NaAlF_4 \rightarrow NaF + AlF_3\uparrow$$

$$2NaF \rightarrow 2Na + F_2$$
$$\Delta G^0_{298} = –1201 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = –373 \text{ кДж};$$

$$2AlF_3 \rightarrow Al + 3F_2\uparrow$$
$$\Delta G^0_{298} = –3066 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = –3359 \text{ кДж};$$

$$2Na_3AlF_6 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6NaF + 6HF$$
$$\Delta G^0_{298} = -503 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = -192 \text{ кДж}.$$

Образование фторидных соединений термодинамически возможно и подтверждено экспериментально. При проведении промышленных экспериментальных плавок было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения модификатора в расплав чугунов. Таким образом, в расплаве чугунов присутствует комплекс фторидных солей в жидком состоянии, газообразных фтора и плавиковой кислоты. Такая смесь является сильным восстановителем.

Так как железо является менее активным металлом (согласно электрохимическому ряду напряжений), чем металлы тугоплавких оксидов МС, протекание реакций восстановления оксидов до металлов железом невозможно. Присутствие же фторидных соединений способствует протеканию следующих реакций:

$$3TiO_2 + 3NaF + 4Al = 3NaAlO_2 + AlF_3 + 3Ti$$
$$\Delta G^0_{298} = -330 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = -319 \text{ кДж};$$

$$3ZrO_2 + 3NaF + 4Al = 3NaAlO_2 + AlF_3 + 3Zr$$
$$\Delta G^0_{298} = 112 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = 137 \text{ кДж};$$

$$3TiO_2 + 6AlF = 3Ti + 2AlF_3 + 2Al_2O_3$$
$$\Delta G^0_{298} = -1582 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = 273 \text{ кДж};$$

$$ZrO_2 + 6AlF = 3Zr + 2AlF_3 + 2Al_2O_3$$
$$\Delta G^0_{298} = -1139 \text{ кДж}, \Delta G^0_{1473} = -77 \text{кДж}.$$

Оксиды тугоплавких металлов хорошо смачиваются жидкими солями, поэтому можно предположить образование на их поверхности оболочки из расплава фторидных солей порошковой смеси и вторичных продуктов распада. Оболочка на поверхности частиц, содержащая криолит и фторидные соли, снижает поверхностное натяжение на границе «частица–расплав», что способствует облегченному процессу кристаллизации. Локальная близость частиц оксидов и восстановителей приводит к протеканию реакций восстановления Ti и Zr из оксидов алюминием и фторидными солями. Образование газов в результате распада криолита и взаимодействия с расплавом приводит к захвату вредных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы оксидов титана и циркония, так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать и равномерно распространяться по всему объему расплава чугуна за счет газообразных

продуктов. В результате вышеуказанных эффектов в расплаве чугунов повышается концентрация центров кристаллизации.

Кроме того, входящие в состав МС тугоплавкие частицы оксидов титана и циркония с примесями Nb, Hf, Cr, Sr, Mo (п. 2.1), имеющие температуру плавления $T = 1521–2758$ °С, могут играть роль «микрохолодильников», усиливая скорость охлаждения расплава и изменяя условия кристаллизации. По данным [5] ввод в расплав 1 % легирующих элементов понижает температуру расплава примерно на 10 °С. В настоящей работе при выплавке чугунов в расплав вводилось 0,3 % МС от массы расплава. При таком количестве температура расплава может понижаться на ~1–3 °С. Однако температура расплава – это интегральная характеристика, и фактически температура расплава в данном микрообъеме может быть значительно ниже средней температуры расплава чугуна. В результате вышеуказанных условий возрастает величина переохлаждения расплава ΔT и, следовательно, радиус критического зародыша $r_{кр}$ уменьшается до $r'_{кр}$. Таким образом, зародыши от $r'_{кр}$ до $r_{кр}$, которые ранее были неустойчивы и растворялись в сплаве, в новых условиях охлаждения становятся устойчивыми и могут расти. Следовательно, в расплаве будет увеличиваться число активных центров кристаллизации и происходить измельчение структурных составляющих сплава, по классификации П.А. Ребиндера – модифицирование II рода [5].

Таким образом, при введении МС в расплав чугунов происходит: 1) распад криолита, образование фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов; 2) образование многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы) – жидкость (расплав, фторидные соли) – газ (фтор, плавиковая кислота)»; 3) формирование поверхностного слоя жидкими фторидными солями на границе раздела «твердая частица – расплав», способствующего снижению поверхностного натяжения на границе «твердое тело – расплав»; 4) облегченная диффузия частиц по объему расплава в присутствии газообразных продуктов.

4.3. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и механические свойства чугуна ИЧХ28Н2

Для изучения физико-химических и физико-механических свойств отливок высокохромистого, серого и высокопрочного чугунов, полученных по обычной заводской технологии и после модифицирования ультрадисперсной смесью, были использованы современные методы исследования материалов, соответствующие российским и зарубежным стандартам.

Химический и фазовый состав модифицирующей смеси исследовали методами рентгенофлуоресцентного (анализатор металлов *Альфа-8000 LZX*) и рентгенофазового анализа (дифрактометр *XRD-7000S*). Гранулометрический анализ частиц модифицирующей смеси проводили методом лазерной дифракции (анализатор частиц *SALD-7101*).

Основными методами структурных исследований отливок являлись просвечивающая электронная дифракционная микроскопия (микроскоп *ЭМ-125*), рентгенофазовый анализ и растровая электронная микроскопия (*VEGA II LMU*, совмещенный с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа *INCA Energy 350*). С использованием этих методов выявлялись морфологические характеристики структурных составляющих отливок (форма и размер графита, карбидов, эвтектики, неметаллических включений и т. д.), фазовый состав, качественное и количественное соотношение фаз, особенности их строения и т. д. Особое внимание было уделено изучению образцов методом просвечивающей электронной микроскопии, с помощью которой проводили идентификацию фаз в отливках, определяли объемную долю фаз, размер частиц и место их локализации, скалярную плотность дислокаций и амплитуды внутренних напряжений.

Для оценки физико-механических и химических свойств исследуемых материалов проводились испытания на твердость, одноосное сжатие (машина *InstronElectroPulsE10000*), износостойкость (трибометр *TRIBOtechnic*) и коррозионную устойчивость. Выбор исследуемых физико-механических свойств обусловлен основными эксплуатационными характеристиками получаемых чугунов.

Для исследования процессов фазовых переходов, тепловых эффектов и изменения энтальпии при нагревании и охлаждении отливок черного и цветного литья использовали дифференциальный термический анализ

(ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). ДТА/ДСК-анализ проводили на синхронном термоанализаторе *SDT Q600*.

Износостойкий высокохромистый чугун марки ИЧХ28Н2 был получен на заводе по ремонту горного оборудования ОАО «Металлист» (г. Качканар). Модифицирование чугунов проводилось по существующей заводской технологии без использования дополнительных устройств. Введение МС в расплав осуществлялось путем загрузки МС на дно разливочного ковша в расчете 3 кг МС на 1 т расплава. После выдержки расплава в печи производилась разливка чугуна в ковш с МС. После 1–3 мин выдержки в разливочном ковше с модификатором чугун начинали разливать в формы. В табл. 4.1 представлен химический состав исследуемых чугунов без и после введения модифицирующей смеси.

Таблица 4.1

Химический состав высокохромистого чугуна марки ИЧХ28Н2

Состояние образца	Содержание химического элемента, мас.%, остальное – Fe					
	C	Cr	Ni	Si	S	Ti
Немодифицированный	2,8	26,6	1,6	0,2	0,03	–
Модифицированный	2,8	27,8	1,5	0,4	0,03	0,03

Структурно-фазовое состояние исходного чугуна ИЧХ28Н2

Качество отливок износостойкого высокохромистого чугуна оценивали по размеру, форме и распределению карбидов в матрице, а также фазовому составу матрицы и карбидов. По данным РЭМ микроструктура исходного чугуна в продольном (рис. 4.5, *а–в*) и поперечном (рис. 4.5, *г–е*) сечениях иллюстрирует анизотропию карбидной фазы, связанную с направлением роста дендритов.

Методами РЭМ было установлено, что карбид $(Cr, Fe)_7C_3$ имеет различную форму и размер. Распределен карбид в объеме материала случайным образом, а объемная доля в различных металлографических шлифах составляет ~30–50 %.

Согласно гистограмме распределения, размер карбидной фазы $(Cr,Fe)_7C_3$ в продольном сечении имеет большой разброс и лежит в пределах от ~18 мкм до ~409 мкм, при этом средний размер составляет ~89 мкм (рис. 4.6, *а*).

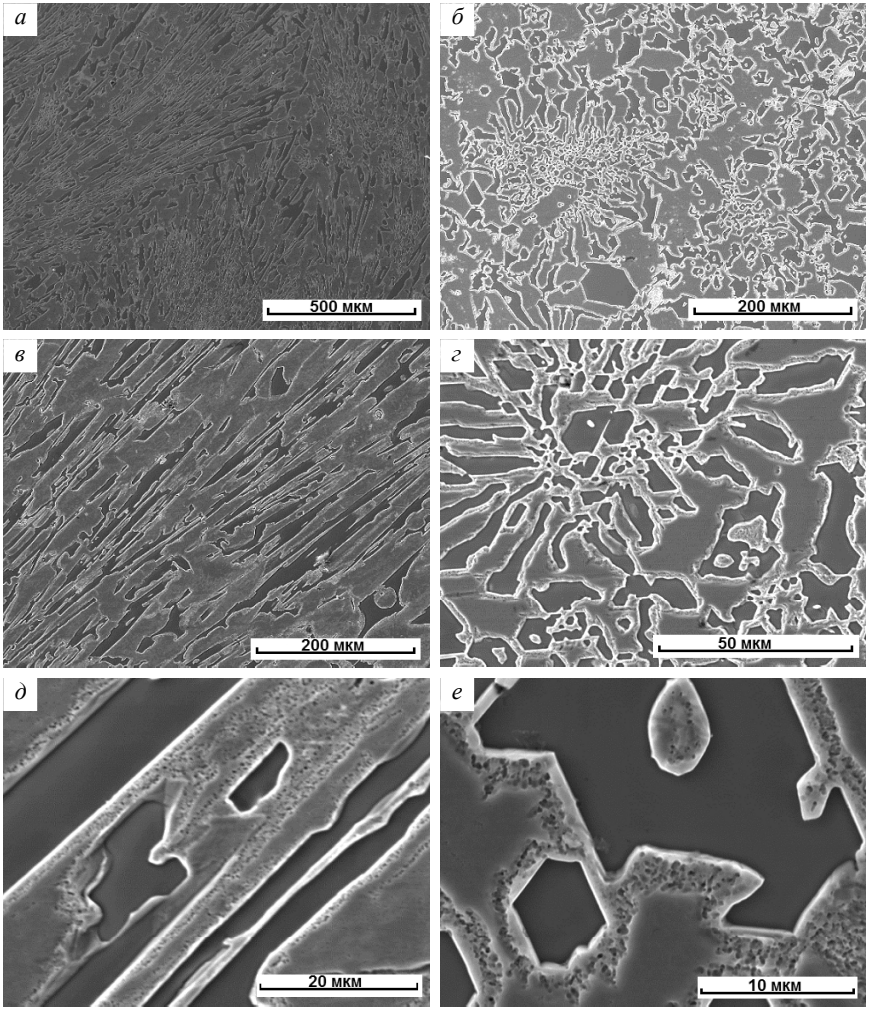

Рис. 4.5. Микроструктура исходного высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2:
а–в – в продольном сечении; *г–е* – в поперечном сечении

Гистограмма распределения размера $(Cr,Fe)_7C_3$ в поперечном сечении также характеризуется большим разбросом по размерам и лежит в пределах от ~3 мкм до 61 мкм, со средним размером карбидов ~15 мкм (рис. 4.6, *б*).

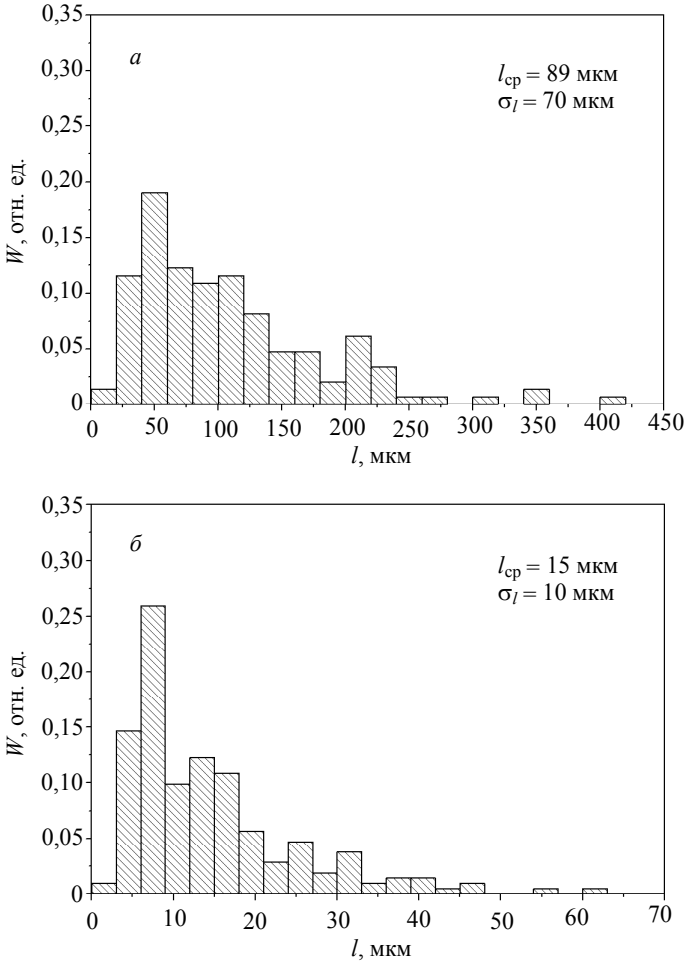

Рис. 4.6. Гистограмма распределения по размерам карбидной фазы $(Cr,Fe)_7C_3$ в исходном образце: *а* – в продольном сечении; *б* – в поперечном сечении

По данным РФА установлено, что исходный чугун в продольном и поперечном сечениях представляет собой матрицу, состоящую из твердого раствора фазы α-(Ni-Cr-Fe) и карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$, Fe_3C и $Fe_{20}C_9$ (рис. 4.7) [14].

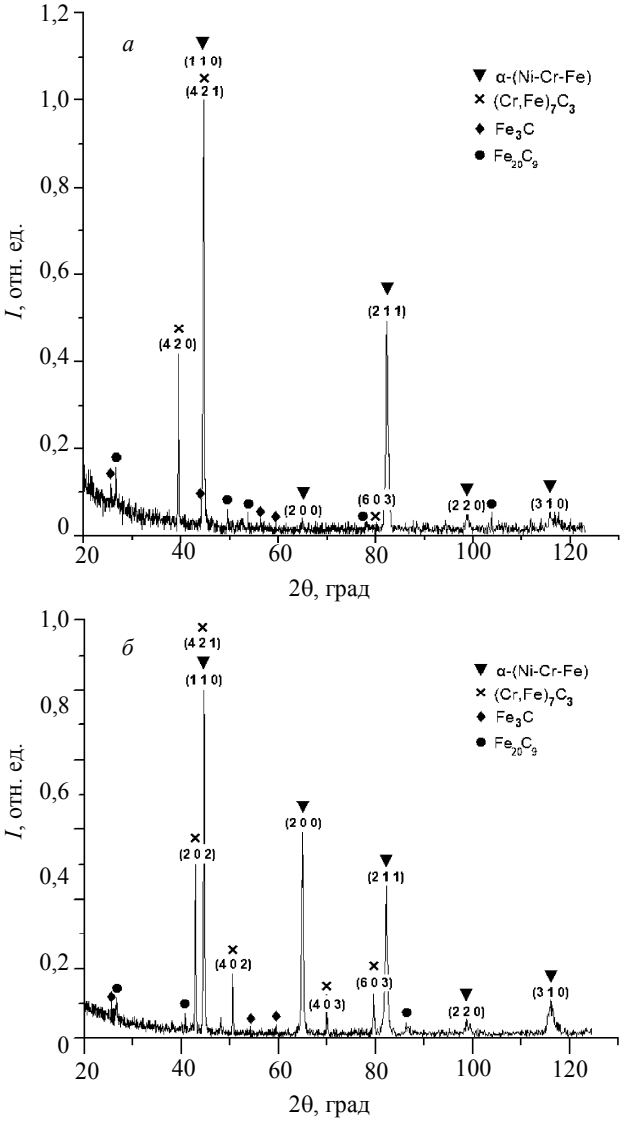

Рис. 4.7. Рентгенограмма исходного образца высокохромистого чугуна марки ИЧХ28Н2: *а* – в продольном сечении; *б* – в поперечном сечении

Из рис. 4.7 видно, что дифракционные пики исходного образца в продольном и поперечном сечениях имеют различные интенсивности. Изменение распределения интегральных интенсивностей рефлексов рентгенограмм объясняется особенностью кристаллизации высокохромистых чугунов, выявленной текстурой и преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей. Известно, что при концентрациях хрома ≥10 % в чугуне образуется карбид $(Cr,Fe)_7C_3$, первичные кристаллы которого при росте в виде стержней (призм) в продольном сечении образуют эвтектику в виде проросших кристаллов карбида и матрицы [15, 16]. Фазы α-(Ni-Cr-Fe) и $(Cr,Fe)_7C_3$ являются основными. В продольном сечении фаза α-(Ni-Cr-Fe), обладающая ОЦК-кристаллической решеткой с параметрами элементарной ячейки $a = 0{,}28673$ нм и пространственной группой *Im3m*, имеет преимущественную ориентацию кристаллографических плоскостей семейства {110} (рис. 4.7, *а*). Фаза $(Cr,Fe)_7C_3$ имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 1{,}398$ нм, $c = 0{,}4523$ нм, пространственная группа *P31c*. Содержание фаз Fe_3C и $Fe_{20}C_9$ в немодифицированных образцах незначительно, не превышает ~4 % и достоверно обнаруживаются только методом ПЭМ. Фаза Fe_3C имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}508$ нм, $b = 0{,}6774$ нм и $c = 0{,}452$ нм, пространственная группа *Pnma*. Фаза $Fe_{20}C_9$ имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}9061$ нм, $b = 1{,}5694$ нм и $c = 0{,}794$ нм. На рентгенограмме образцов с поперечным сечением для всех фаз наблюдается увеличение интенсивности рефлексов и изменение преимущественной ориентации плоскостей матрицы (рис. 4.7, *б*). Для фазы α-(Ni-Cr-Fe) в поперечном сечении преимущественная ориентация стала соответствовать семейству плоскостей {110} и {200}. Изменение интенсивности рефлексов карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ связано с тем, что в поперечном сечении эвтектика представляет собой матрицу, в которой карбиды имеют вид шестигранного сечения стержней [15, 16].

При проведении локального РЭДМА было установлено, что в исходных образцах ИЧХ28Н2 присутствуют примеси (рис. 4.8, табл. 4.2 и 4.3). В матричной основе примесями являются Al, Si, Cu, Mn, P, содержание которых не превышает ~2,5 ат. % (табл. 4.2, 4.3). В карбидной фазе примесью является V, содержание, которого составляет ~0,3 ат. %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа в исходном образце присутствуют такие примеси, как Si, Al, V, P, Cu, Mn, Na, S и Zn, содержание которых составляет ~3 ат. %.

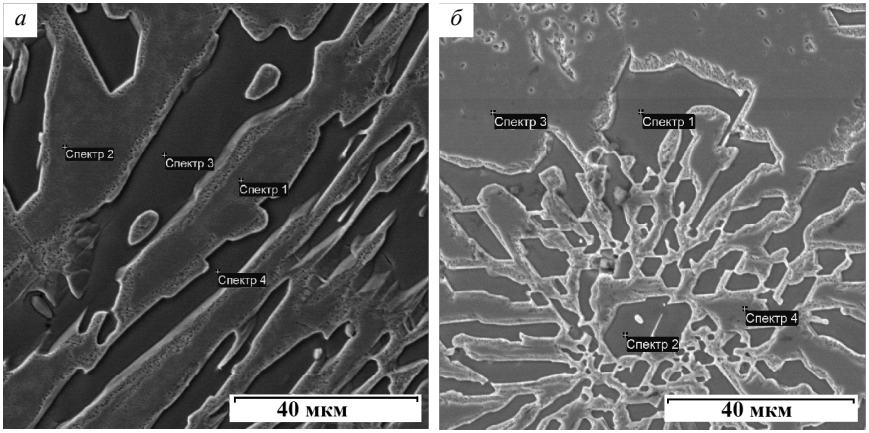

Рис. 4.8. Микроструктура исходного ИЧХ28Н2 в продольном (*а*) и поперечном (*б*) сечениях с указанием съемки спектров поглощения

Таблица 4.2

Содержание выявленных элементов в микроструктуре исходного чугуна ИЧХ28Н2 в продольном сечении

Спектр	Содержание элементов, ат. %								
	C	Al	Si	Cu	Cr	Mn	Fe	Ni	V
Спектр 1	5,3	0,1	0,7	0,1	14,8	0,2	76,3	2,2	–
Спектр 2	4,9	0,08	0,9	0,06	11,9	0,1	79,6	2,5	–
Спектр 3	24,1	–	–	–	52,5	–	23,2	–	0,3
Спектр 4	20,9	–	–	–	58,6	–	20,2	–	0,3

Таблица 4.3

Содержание выявленных элементов в микроструктуре исходного чугуна ИЧХ28Н2 в поперечном сечении

Спектр	Содержание элементов, ат. %									
	C	Cr	Fe	Ni	Si	V	Mn	P	Cu	Al
Спектр 1	23,2	54,4	22,1	–	–	0,3	–	–	–	–
Спектр 2	23,3	54,1	22,3	–	–	0,3	–	–	–	–
Спектр 3	5,8	16,6	73,9	2,5	0,8	–	0,1	0,08	0,1	0,09
Спектр 4	6,0	14,6	76,0	2,3	0,8	–	0,04	0,06	0,1	0,06

Вышеуказанные примеси могут входить в структуру кристаллической решетки твердого раствора фазы α-(Ni-Cr-Fe). Для определения

влияния примесей на кристаллическую структуру фазы α-(Ni-Cr-Fe) были проведены расчеты параметров кристаллической решетки по экспериментальным данным полученных рентгенограмм (рис. 4.7, табл. 4.4). Расчеты показали, что величина параметра решетки *a* для α-(Ni-Cr-Fe) дает значение $a_{экстр} = 0{,}2883$ нм для исходных образцов в продольном сечении, и $a_{экстр} = 0{,}2873$ нм в поперечном сечении. Из табл. 4.4 видно, что значения расчетных параметров кристаллической решетки выше теоретических. Это значит, что присутствующие в образцах примеси входят в кристаллическую структуру матрицы, увеличивая параметр кристаллической решетки.

Таблица 4.4

Характеристики кристаллической структуры матрицы исходного чугуна

Состояние образца	Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметры кристаллической решетки $a_{экстр}$, нм	Параметры кристаллической решетки $a_{теор}$ [177], нм
Продольная сторона	α-(Ni-Cr-Fe)	ОЦК	0,2883	0,2867
Поперечная сторона			0,2873	

Анализ данных ПЭМ подтверждает наличие фаз, обнаруженных методом РФА. Однако исследования методом просвечивающей электронной дифракционной микроскопии показали, что структуру матрицы исходного образца можно условно разделить на 3 типа [17]: 1) феррито-карбидная смесь; 2) распавшийся перлит; 3) ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов.

Феррито-карбидная смесь представляет собой распадающийся пластинчатый перлит. На рис. 4.9 представлен участок пластинчатого перлита. Об этом свидетельствует тот факт, что частицы цементита (на светлопольном и темнопольном изображениях отмечены белыми стрелками) имеют пластинчатую форму и расположены практически параллельно относительно друг друга (рис. 4.9, *а*, *б*), а на микродифракционной картине (рис. 4.9, *в*) присутствуют четкие рефлексы цементита (Fe_3C). Также хорошо видно, что в основном пластины Fe_3C разрушены и представляют собой отдельные, различные по размеру осколки. Средний размер частиц Fe_3C составляет 80×280 нм, объемная доля ~6 %.

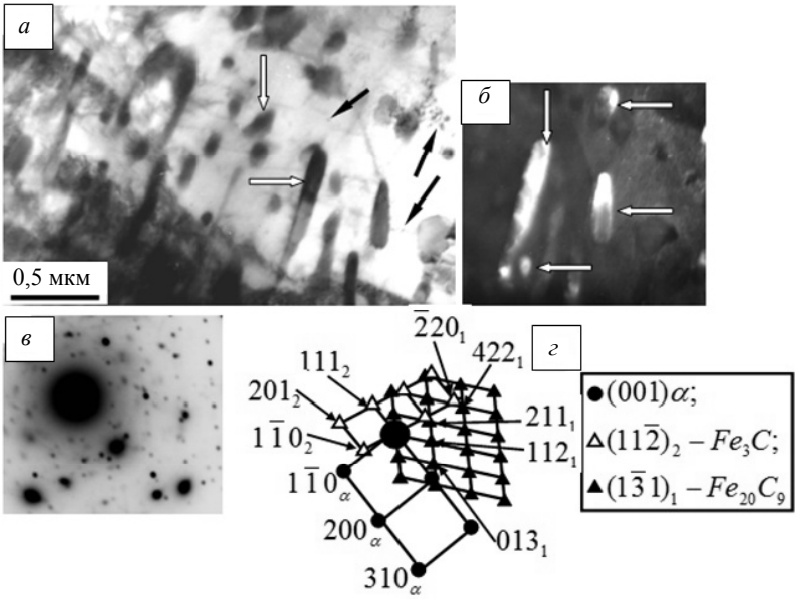

Рис. 4.9. Электронно-микроскопическое изображение феррито-карбидной смеси: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе Fe_3C [111]; *в* – микродифракционная картина, полученная с участка *а*; *г* – индицированная схема, с рефлексами, образующими плоскости (001) α-матрицы, $(11\bar{2})$ цементита Fe_3C и $(1\bar{3}1)$ карбида $Fe_{20}C_9$

Кроме Fe_3C в феррито-карбидной смеси присутствуют частицы карбидной фазы $Fe_{20}C_9$ (рис. 4.9, на светлопольном изображении частицы отмечены черной стрелкой). Объемная доля фазы $Fe_{20}C_9$ в феррито-карбидной смеси составляет ~0,3 %. Как было отмечено выше, этот карбид обладает орторомбической кристаллической решеткой с параметрами: $a = 0{,}9061$ нм, $b = 1{,}5694$ нм, $c = 0{,}794$ нм. Присутствующий карбид имеет концентрацию углерода выше, чем у Fe_3C, и не получается за счет простого структурного превращения. Необходим процесс локального обогащения Fe_3C углеродом, сопровождаемый перестройкой кристаллической решетки. На микродифракционной картине рефлексы этой фазы видны достаточно четко (рис. 4.9, *в*). Эти частицы имеют округлую форму и располагаются, в основном, на дислокациях в ферритной матрице. Их средний размер составляет ~32 нм.

Таким образом, на рис. 4.9 представлен участок структуры, где в ферритной матрице присутствуют частицы цементита Fe_3C и карбида $Fe_{20}C_9$. Такую структуру целесообразнее называть феррито-карбидной смесью. Эта структура занимает практически 50 % от общего объема матрицы материала.

Распавшийся перлит является вторым типом матрицы исходного образца (рис. 4.10) – более поздняя стадия разрушения цементита по сравнению с феррито-карбидной смесью. Она заключается в формировании вдоль межфазной границы «α-фаза – Fe_3C» наноразмерных частиц $Fe_{20}C_9$, средний размер которых в данном случае составляет ~20 нм.

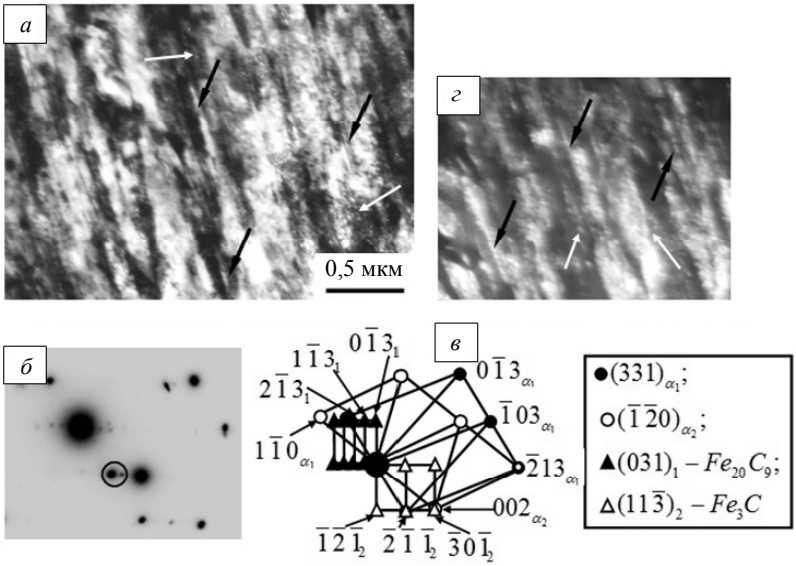

Рис. 4.10. Электронно-микроскопическое изображение распавшегося перлита: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина, полученная с участка *а*; *в* – индицированная схема с рефлексами, образующими плоскости (331) и ($\bar{1}\bar{2}0$) α-матрицы, ($11\bar{3}$) цементита Fe_3C и (031) карбида $Fe_{20}C_9$; *г* – темнопольное изображение, полученное в рефлексах [$\bar{1}$10] α-фазы и карбидов [$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$] Fe_3C и [$\bar{2}1\bar{3}$] $Fe_{20}C_9$

На рис. 4.10, *а* представлено электронно-микроскопическое изображение структуры распавшегося перлита. Индицирование полученной с данного участка микроэлектронограммы (рис. 4.10, *б*) позволяет заклю-

чить, что образующиеся частицы являются карбидом железа состава $Fe_{20}C_9$, т. е. такие же, что и в феррито-карбидной смеси. Кроме рефлексов, принадлежащих данному карбиду, на микроэлектронограмме присутствуют рефлексы α-фазы и цементита (рис. 4.10, *б*, *в*). Это означает, что в данной структуре сосуществуют, по меньшей мере, две карбидные фазы: 1) Fe_3C занимает центральную часть объема пластины; 2) $Fe_{20}C_9$ располагается на межфазной границе «α-фаза – Fe_3C». На рис. 4.10, *а* и *г* черными стрелками отмечены прослойки Fe_3C, белыми – частицы $Fe_{20}C_9$. Следует иметь в виду, что дифракционные методы позволяют определить лишь структуру карбида $Fe_{20}C_9$, но не его точную стехиометрию. Реальный состав карбида может несколько, но не намного, отличаться от указанной формулы.

Таким образом, распавшийся перлит – это пластинчатое образование, в котором вдоль границ пластин Fe_3C располагаются округлой формы частицы карбида $Fe_{20}C_9$. Средний размер частиц Fe_3C составляет 50×500 нм, частиц $Fe_{20}C_9$ – 20 нм. Объемная доля Fe_3C в этой структуре составляет 6 %, карбида $Fe_{20}C_9$ – 0,3 %. Структура распавшегося перлита занимает 15 % от общего объема матрицы материала.

Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов является третьим типом матрицы исходного образца (рис. 4.11) и занимает ~35 % от общего объема матрицы материала. Эта структура представляет собой практически полностью разрушенный перлит. В данной структуре содержатся фазы: α-(Ni-Cr-Fe), Fe_3Cи $Fe_{20}C_9$.Цементит оказался опутанным дислокациями, в локальных участках сохранились лишь субграницы на месте бывших межфазных границ «α-фаза – Fe_3C». Хотя рефлексы цементита в таких участках довольно слабые, тем не менее цементит в этой структуре присутствует (рис. 4.11, *б*, *в*). Размер частиц Fe_3C в среднем составляет 40×120 нм, объемная доля 2 %. На месте бывших цементитных пластин сформировалась фрагментированная дислокационная субструктура. Границы фрагментов декорируют места, где раньше были межфазные границы «α-фаза – Fe_3C». В узлах дислокационных сплетений и на границах фрагментов присутствуют мелкие (~20 нм) частицы карбидной фазы. Индицирование микроэлектронограмм, полученных с таких участков структуры (рис. 4.11, *б*), показывает, что эти частицы являются также карбидом железа состава $Fe_{20}C_9$. Объемная доля этого карбида небольшая и составляет 0,2 %.

Следует отметить, что образованию таких трех типов структуры матрицы способствовало введение легирующих элементов: 26 мас.% Cr

и 2 мас.% Ni. Известно, что при легировании сплавов карбидообразующими элементами наблюдаются два максимума скорости изотермического распада γ-Fe, разделенные областью высокой устойчивости переохлажденного γ-Fe [18]. При этом образуются две наиболее выраженные области превращения γ-Fe: перлитная и бейнитная [18]. Кроме того, по данным [19] введение Ni подавляет перлитное превращение аустенита. В результате в структуре матрицы исходного высокохромистого чугуна образуются пластинчатые (феррито-карбидная смесь и распавшийся перлит) и игольчатые (ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов) превращения структуры.

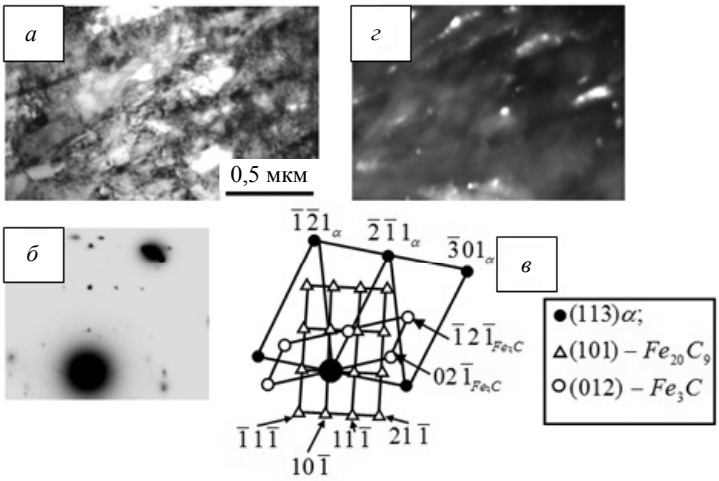

Рис. 4.11. Электронно-микроскопическое изображение ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина, полученная с участка *а*; *в* – индицированная схема, с рефлексами, образующими плоскости (113) α-матрицы, (012) цементита и (101) карбида $Fe_{20}C_9$; *г* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [$\bar{1}$01] карбида $Fe_{20}C_9$

В исходном образце, как уже было отмечено выше, присутствует карбид $(Cr,Fe)_7C_3$. Эта фаза обладает гексагональной кристаллической решеткой, пространственная группа – *P31c*. Параметры кристаллической решетки карбида $(Cr,Fe)_7C_3$, определенные методом РФА, были указаны выше. На рис. 4.12 приведены изображения частиц $(Cr,Fe)_7C_3$,

полученные методом ПЭМ. На межфазных границах «α-матрица – $(Cr,Fe)_7C_3$» присутствуют карбидные частицы цементита Fe_3C (рис. 4.12 и 4.13, частицы Fe_3C отмечены черными стрелками) [17].

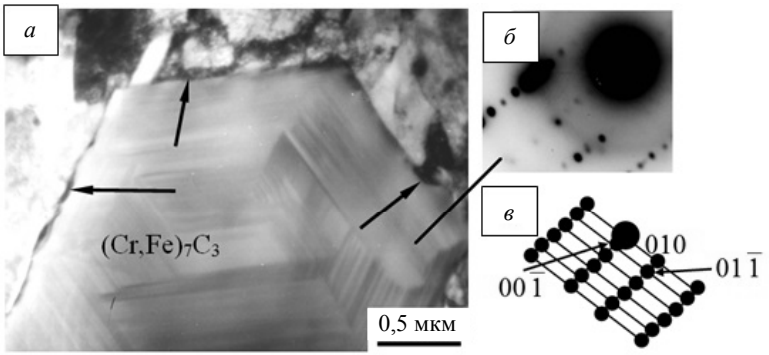

Рис. 4.12. Электронно-микроскопическое изображение карбида $(Cr,Fe)_7C_3$: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина, полученная с карбида; *в* – индицированная схема

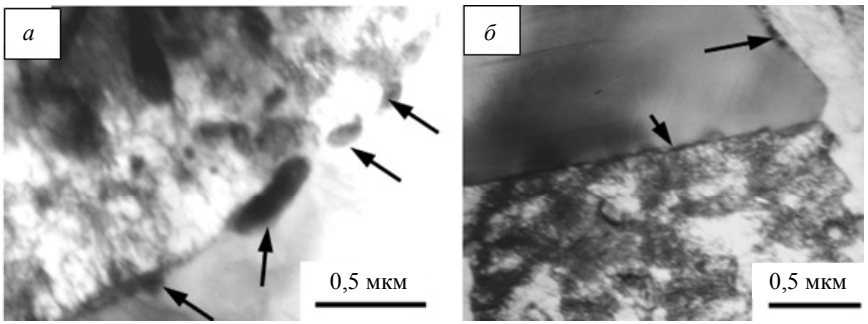

Рис. 4.13. Частицы цементита Fe_3C (отмечены стрелками), расположенные на границах карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ с матрицей (феррито-карбидная смесь)

Влияние модифицирующей смеси на структурообразование ИЧХ28Н2

По данным РЭМ после введения МС в расплав чугуна в продольном и поперечном сечениях образцов наблюдается высокая однородность и упорядоченное распределение карбидной фазы (рис. 4.14).

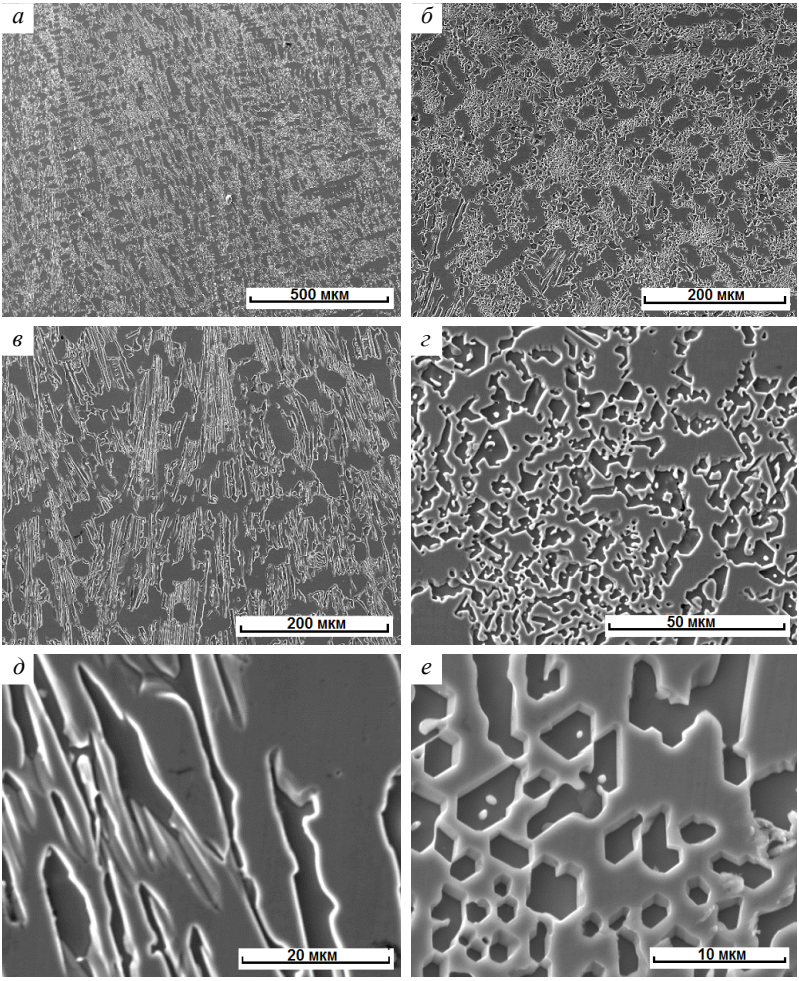

Рис. 4.14. Микроструктура высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС: *а–в* – в продольном сечении; *г–е* – в поперечном сечении

Согласно гистограмме распределения, средний размер карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ в образцах после введения МС в продольном сечении по сравнению с исходными образцами уменьшился в 2 раза и составляет ~44 мкм (рис. 4.15, *а*). Изменился и диапазон размера карбидной фазы, в поперечном сечении (рис. 4.15, *б*) гистограмма распределения $(Cr,Fe)_7C_3$

также характеризуется узким интервалом и лежит в диапазоне от ~1 мкм до ~22 мкм, при котором минимальный размер составляет ~4 мкм, а максимальный ~244 мкм, что существенно ниже исходных образцов. После введения МС средний размер карбидной фазы в поперечном сечении уменьшился более чем в 2 раза и составил ~6 мкм.

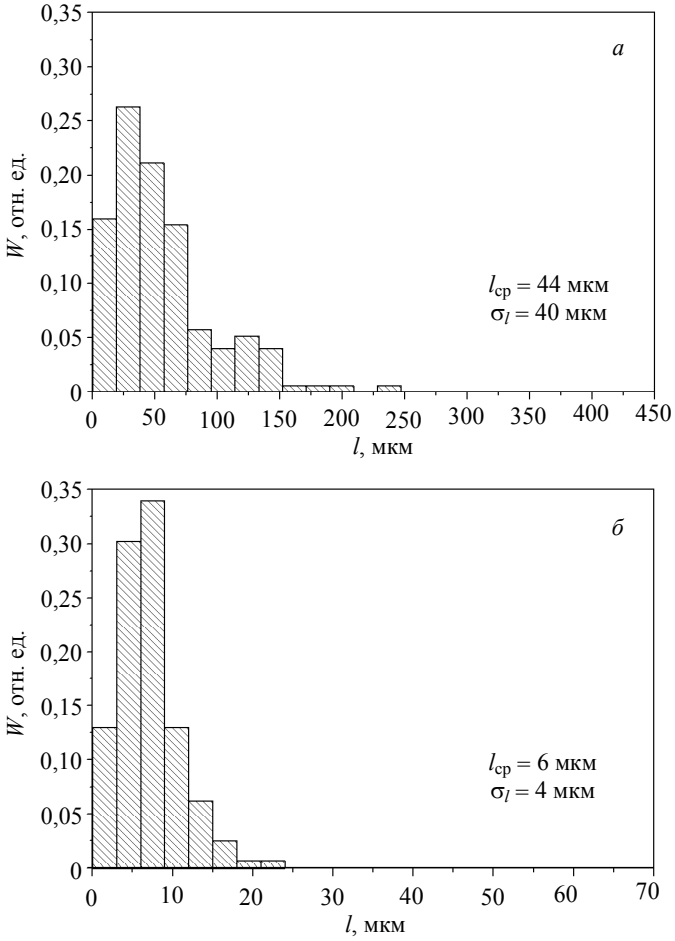

Рис. 4.15. Гистограмма распределения по размерам карбидной фазы $(Cr,Fe)_7C_3$ высокохромистого чугуна после введения МС: *а* – продольное сечение; *б* – поперечное сечение

Анализ, проведенный методами РФА и ПЭМ, показал, что введение ультрадисперсных частиц тугоплавких металлов и криолита МС в расплав высокохромистого чугуна приводит к существенным изменениям структурно-фазового состояния материала (рис. 4.16) [14].

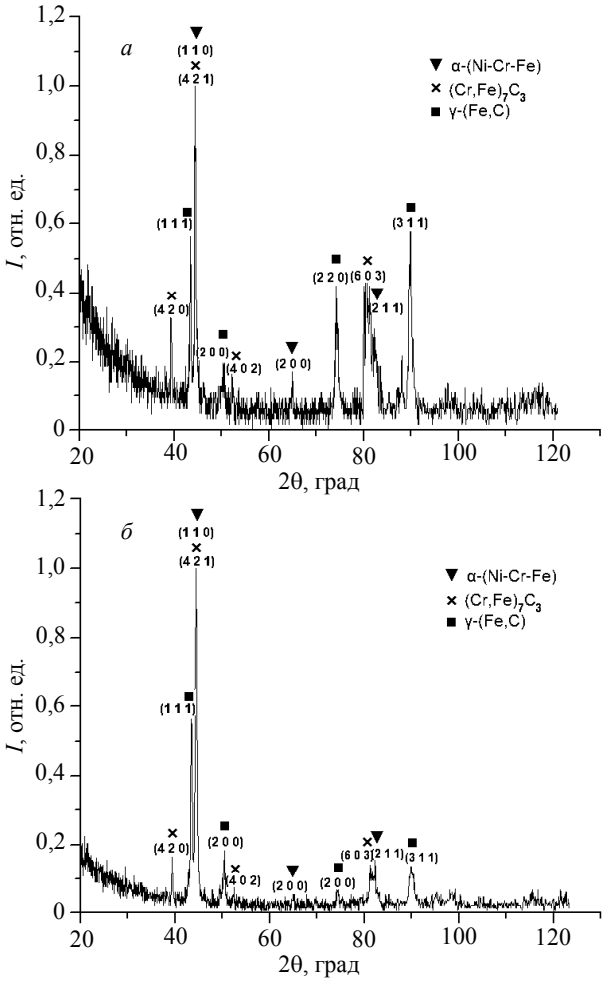

Рис. 4.16. Рентгенограмма образцов высокохромистого чугуна марки ИЧХ28Н2 после введения МС: *а* – в продольном сечении; *б* – в поперечном сечении

По данным РФА и ПЭМ в образцах после введения МС матрицей высокохромистого чугуна является двухфазная смесь [14]. Одна фаза – это по-прежнему твердый раствор α-(Ni-Cr-Fe) с ОЦК-кристаллической решеткой и параметром решетки $a = 0{,}2867$ нм (рис. 4.16). Вторая фаза – это фаза γ-(Fe,C) с ГЦК-кристаллической решеткой, пространственная группа *Fm3m*, параметр кристаллической решетки $a = 0{,}360$ нм. Объемная доля фазы γ-(Fe,C) составляет 70 % от объема матрицы. Если в исходном состоянии матрицей материала была только фаза α-(Ni-Cr-Fe), то после введения МС объемная доля этой фазы уменьшилась до 30 %. По сравнению с исходным высокохромистым чугуном на рентгенограммах образцов после введения МС в продольном и поперечном сечениях распределение интегральных интенсивностей рефлексов идентично (рис. 4.16), что свидетельствует об отсутствии выраженной текстуры.

При проведении локального РЭДМА образцов после введения МС в продольном и поперечном сечениях было установлено, что количество примесей резко сократилось по сравнению с исходными образцами (рис. 4.17, табл. 4.5 и 4.6). В матрице образцов после введения МС присутствует только Si, содержание которого лежит в пределах ~0,2–0,5 вес.% (табл. 4.5 и 4.6). В карбидной фазе исходного образца наблюдалось небольшое содержание V (табл. 4.2 и 4.3), однако, после введения МС в карбидной фазе примесей не обнаружено (табл. 4.5 и 4.6).

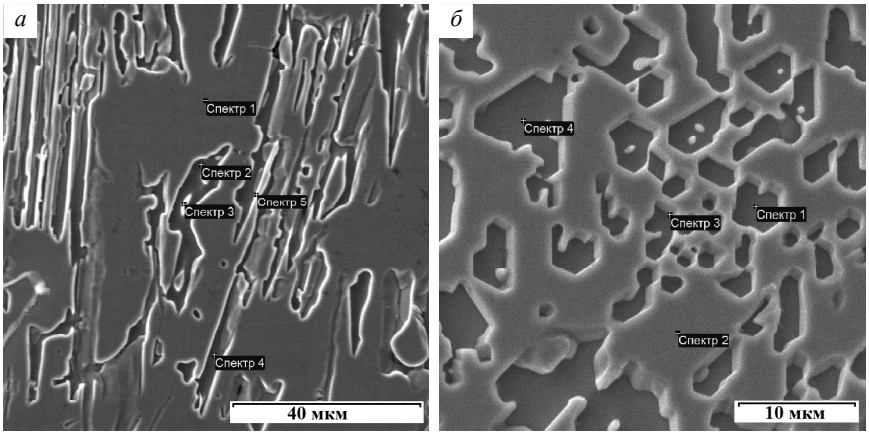

Рис. 4.17. Микроструктура ИЧХ28Н2 после введения МС в продольном (*а*) и поперечном (*б*) сечениях с указанием съемки спектров поглощения

Таблица 4.5

Содержание выявленных элементов в микроструктуре чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС в продольном сечении

Спектр	Содержание элементов, ат. %				
	C	Si	Cr	Fe	Ni
Спектр 1	13,5	0,4	15,9	68,4	1,8
Спектр 2	8,4	–	60,8	30,8	–
Спектр 3	25,9	0,3	26,7	46,2	0,9
Спектр 4	5,5	–	40,7	53,8	–
Спектр 5	23,8	0,4	23,0	51,4	1,4

Таблица 4.6

Содержание выявленных элементов в микроструктуре чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС в поперечном сечении

Спектр	Содержание элементов, ат. %				
	C	Si	Cr	Fe	Ni
Спектр 1	6,3	–	35,6	58,1	–
Спектр 2	7,96	0,3	14,4	75,6	1,8
Спектр 3	12,4	0,5	15,1	69,7	2,3
Спектр 4	9,2	–	50,4	40,4	–

По данным рентгенофлуоресцентного анализа в образцах, полученных с использованием МС, содержатся Na, Al, Si, P и Ti, содержание которых не превышает ~1,5 ат. %. По сравнению с химическим составом исходного образца в образцах после введения МС содержится Ti, который входит в состав МС и не обнаруживается энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Это говорит о том, что его содержание незначительно (~0,06 ат. % по данным рентгенофлуоресцентного анализа) и локализуется Ti в образцах случайным образом. Значительное сокращение содержания примесей в образцах после введения МС указывает на то, что МС очищает систему от примесей вследствие адсорбции компонентов и сопутствующих химических реакций. В результате в системе Fe–Cr–C уменьшается количество концентраторов напряжения и значительно улучшается микроструктура чугунов.

Для оценки влияния МС на кристаллическую структуру твердых растворов матрицы α-(Ni-Cr-Fe) и γ-(Fe,C) был произведен расчет параметров решетки по данным экспериментальных рентгенограмм (табл. 4.7). Расчет параметров кристаллических решеток показал, что

для α-(Ni-Cr-Fe) после введения МС $a_{экстр} = 0{,}2849$ нм для образцов в продольном сечении, и $a_{эксп} = 0{,}2852$ нм для образцов в поперечном сечении. Экспериментальные значения параметров кристаллической решетки фазы α-(Ni-Cr-Fe) для образцов после введения МС ниже теоретических и существенно ниже экспериментальных значений параметра кристаллической решетки исходных образцов (табл. 4.4).

Таблица 4.7

Характеристики кристаллической структуры матрицы ИЧХ28Н2 после введения МС

Состояние образца	Фаза	Тип кристаллической решетки	Объемная доля в матрице, %	Параметры кристаллической решетки $a_{эксп}$, нм	Параметры кристаллической решетки $a_{теор}$[177], нм
Продольная сторона	α-(Ni-Cr-Fe)	ОЦК	30	0,28497	0,28673
Поперечная сторона				0,28529	
Продольная сторона	γ-(Fe,C)	ГЦК	70	0,35810	0,360
Поперечная сторона				0,35924	

Расчетное значение параметра решетки для фазы γ-(Fe,C) образцов после введения МС в продольном сечении составляет $a_{эксп} = 0{,}3581$ нм, в поперечном сечении $a_{эксп} = 0{,}3592$ нм, что также ниже теоретического значения. Снижение параметров кристаллической решетки твердых растворов матрицы α-(Ni-Cr-Fe) и γ-(Fe,C), возможно, обусловлено низкой концентрацией примесей в расплаве <1,5 % (Na, Al, Si, P, Ti, из которых преимущественна концентрация Si ~0,8 ат. %). Известно, что кремний в твердом растворе металлов может снижать значение параметров кристаллической решетки.

Введение МС привело к тому, что теперь фаза α-(Ni-Cr-Fe) представлена только ультрадисперсной смесью частиц феррита и карбидов. Два других структурных типа (феррито-карбидная смесь и распавшийся перлит) отсутствуют. Необходимо подчеркнуть, что введение МС в расплав не повлияло на стехиометрический состав основного карбида. В чугуне по-прежнему присутствует карбид $(Cr,Fe)_7C_3$, характеризую-

щийся ГПУ кристаллической решеткой, пространственной группой *P31c* и параметрами кристаллической решетки: $a = 1{,}398$ нм, $c = 0{,}4523$ нм. Однако размер этого карбида уменьшился в 1,5–3 раза, а объемная доля его в матрице составляет ~20 %.

Как показали исследования, проведенные методом ПЭМ, α-фаза (ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов) присутствует в материале в виде относительно узких прослоек, расположенных либо между карбидом $(Cr,Fe)_7C_3$ и γ-фазой (рис. 4.18), либо между зернами γ-фазы (рис. 4.19). Встречаются и достаточно крупные области α-фазы, внутри которых находятся карбиды $(Cr,Fe)_7C_3$ относительно малого размера (рис. 4.20).

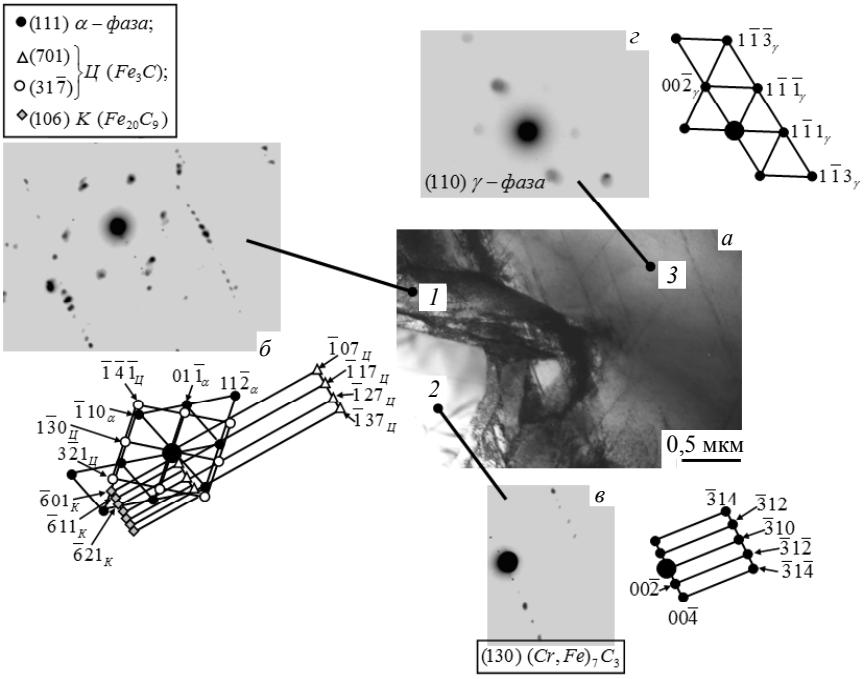

Рис. 4.18. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры чугуна после введения МС: *а* – светлопольное изображение, где *1* – фаза α-(Ni-Cr-Fe), *2* – карбид $(Cr,Fe)_7C_3$, *3* – фаза γ-(Fe,C); *б* – микродифракционная картина участка *1* и ее индицированная схема; *в* – микродифракционная картина участка *2* и индицированная схема; *г* – микродифракционная картина участка *3* и её индицированная схема

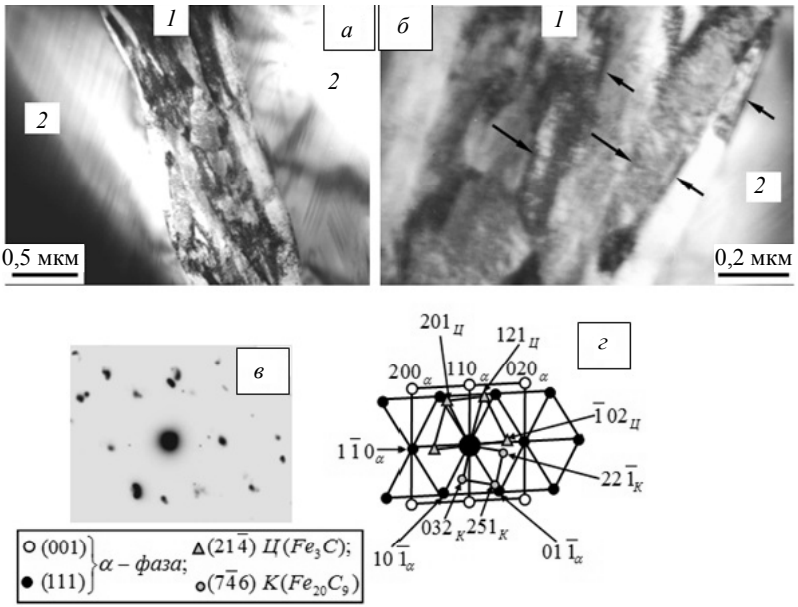

Рис. 4.19. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС: *а*, *б* – светлопольные изображения: *1* – фаза α-(Ni-Cr-Fe), *2* – фаза γ-(Fe,C); *в* – микродифракционная картина участка *1*; *г* – её индицированная схема

Как и в исходном высокохромистом чугуне, α-фаза фрагментирована. Это хорошо видно при больших увеличениях (рис. 4.19, *б*). На границах фрагментов также присутствуют частицы карбида железа Fe_3C в виде прослоек. Средний размер их 30×200 нм, объемная доля – ~1 %. Как и прежде, прослойки цементита содержат карбидные наночастицы $Fe_{20}C_9$, средний размер которых ~10 нм, объемная доля 0,2 %. На межфазных границах «α-матрица – $(Cr,Fe)_7C_3$», так же как и в исходном чугуне, присутствуют карбидные частицы.

Однако в отличие от исходного материала это не отдельные частицы, а прослойки из карбидов Fe_3C и $Fe_{20}C_9$, практически полностью окаймляющие частицы $(Cr,Fe)_7C_3$ (рис. 4.20). На рис. 4.20, *б* стрелками отмечены прослойки Fe_3C, расположенные по границам карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ и содержащие частицы $Fe_{20}C_9$.

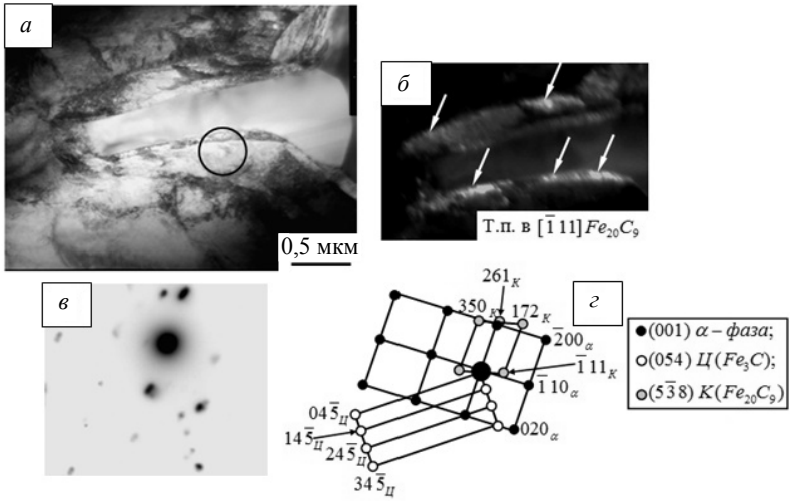

Рис. 4.20. Электронно-микроскопическое изображение участка α-фазы, содержащей карбид $(Cr,Fe)_7C_3$: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [$\bar{1}$11] карбида $Fe_{20}C_9$; *в* – микродифракционная картина, полученная с участка, отмеченного на *а* окружностью; *г* – индицированная схема

Легирующие элементы, такие, как Ti, Zr, Nb, Mo и др., способны замедлять скорость распада и стабилизировать γ-(Fe,C) [18]. Таким образом, можно предположить, что присутствие γ-(Fe,C) в высокохромистом чугуне после введения МС, объемная доля которого составляет 70 %, связано также с введением Ti, Zr, Nb, Mo, Cr, входящих в состав МС, и стабилизацией фазы γ-(Fe,C).

Таким образом, введение МС на основе ультрадисперсных частиц оксидов титана, циркония и криолита в расплав высокохромистого чугуна привело к следующим изменениям: 1) однородности распределения фаз и измельчению структуры материала в 2–3 раза; 2) изменению состояния твердого раствора. В исходном образце основными фазами являются: ОЦК-фаза α-(Ni-Cr-Fe), состоящая из феррито-карбидной смеси, разрушенного перлита и ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, и фаза $(Cr,Fe)_7C_3$. После введения МС в материале основными фазами являются: ОЦК-фаза α-(Ni-Cr-Fe), состоящая из ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, ГЦК-фаза γ-(Fe,C) и карбид $(Cr,Fe)_7C_3$.

Особенности кристаллизационных процессов в чугуне ИЧХ28Н2

Обоснование эффективности использования МС (п. 4.1) и механизма взаимодействия МС с расплавом хорошо подтверждается экспериментальными данными. Эффект модифицирования модификаторами на основе ультрадисперсных частиц тугоплавких соединений может сохраняться при повторных переплавках [20, 21]. Проведение ДТА/ДСК-анализов является косвенным подтверждением изменения процессов кристаллизации исходных чугунов и чугунов после введения МС, так как, по сути, при проведении анализа происходит переплав чугунов. Данный анализ применяется для изучения фазовых превращений и механизмов в процессе кристаллизации различных сплавов [6, 22–24].

Согласно диаграмме состояния Fe–C с содержанием ≥2 5 мас.% Cr (рис. 4.21) и изотермическому разрезу диаграммы состояния системы Fe–C–Cr (рис. 4.22), при содержании 27 мас.% Cr и 2,8 мас.% C должна сформироваться ферритная структура матрицы с карбидами типа $M_{23}C_6$ и M_7C_3 [19, 25]. Методами РФА и ПЭМ было установлено, что фазовый состав исходного высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 характеризуется наличием следующих фаз: α-(Ni-Cr-Fe), $(Cr,Fe)_7C_3$, Fe_3C и $Fe_{20}C_9$.

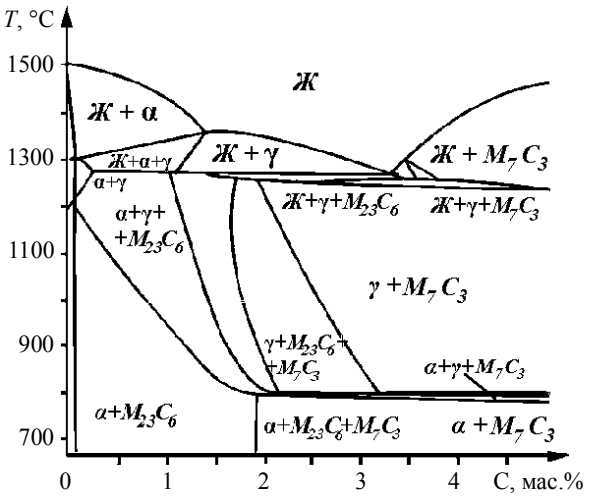

Рис. 4.21. Диаграмма состояния Fe–C: 25 мас.% Cr

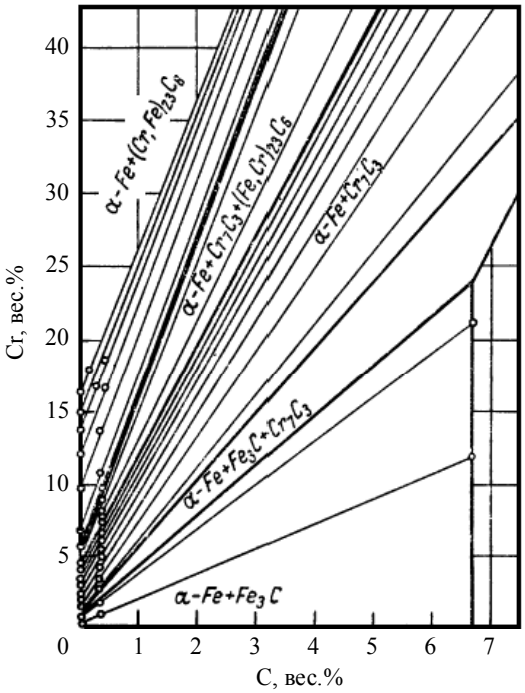

Рис. 4.22. Изотермический разрез диаграммы состояния системы Fe-C-Cr при 700 °С [25]

Такой фазовый состав, согласно данным [19], характерен для диаграммы состояния Fe–C с содержанием ~25 мас.% Cr (рис. 4.21). Далее процесс кристаллизации высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 будем рассматривать согласно диаграмме состояния Fe–C с содержанием 13 мас.% Cr.

В исходном высокохромистом чугуне начало выделения первичных кристаллов аустенита начинается при $T_н \approx 1300$ °С, а карбидообразующих фаз с $T \approx 1275$ °С (рис. 4.23, кривая *2*; табл. 4.8), что совпадает с данными диаграммы состояния для системы Fe–C с содержанием 13 мас.% Cr (рис. 4.24). Согласно рис. 4.24, при содержании 2,8 мас.% C формируется структура на границе между «α-Fe + M_7C_3» и «α-Fe + M_3C». Это экспериментально подтверждается данными РФА и ПЭМ для отливок исходного высокохромистого чугуна, когда после охлаж-

дения отливки формируется структура α-(Ni-Cr-Fe) (объемная доля 47–67 %), $(Cr,Fe)_7C_3$ (объемная доля 30–50 %), Fe_3C (объемная доля 2–3 %) и незначительное количество $Fe_{20}C_9$ (объемная доля 0,1–0,2 %).

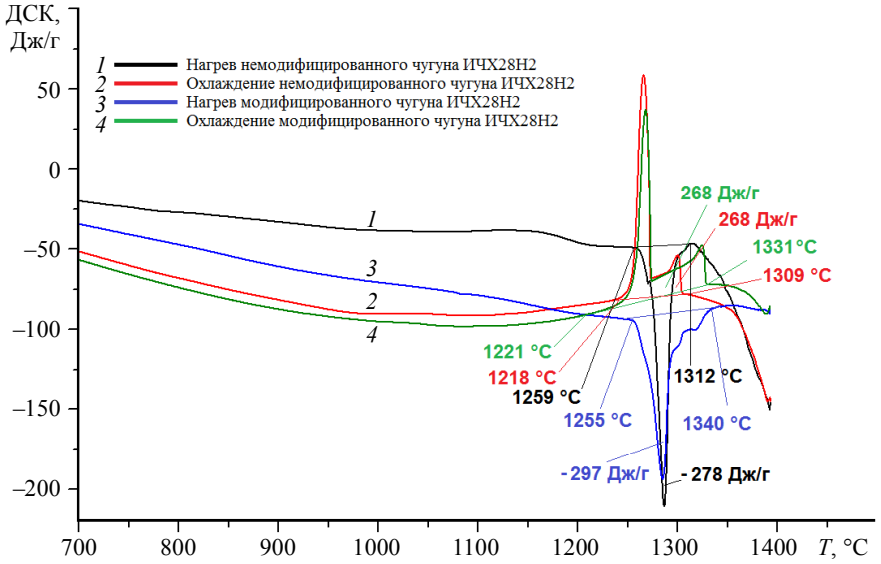

Рис. 4.23. ДСК-кривые нагрева и охлаждения высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2 до и после введения МС

Таблица 4.8

Характеристики температурных интервалов кристаллизации при проведении ДСК-анализа высокохромистого чугуна ИЧХ28Н2

Чугун ИЧХ28Н2	Нагрев (T), ±5 °С			Охлаждение (T), ±5 °С		
	$T_н$	$T_к$	ΔT	$T_н$	$T_к$	ΔT
Исходный	1259	1312	53	1309	700	609
После введения МС	1255	1340	85	1331	700	631

Процесс кристаллизации высокохромистого чугуна после введения МС, в соответствии с диаграммой состояния на рис. 4.24, характеризуется смещением момента начала выделения первичного аустенита в область более высоких температур на ~22 °С и начинается с $T \approx 1330$ °С (рис. 4.23, кривая *4*; табл. 4.8).

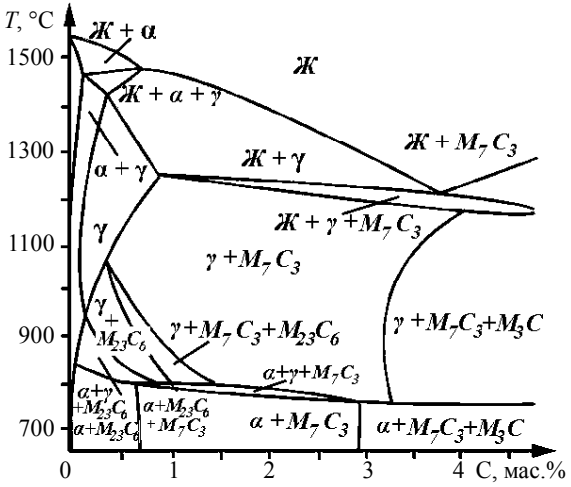

Рис. 4.24. Диаграмма состояния Fe–C: 13 мас.% Cr

Смещение температуры начала выделения первичного аустенита может указывать на то, что происходит переохлаждение расплава за счет введения ультрадисперсных частиц МС в расплав чугуна. В п. 4.1 было отмечено, что в процессе взаимодействия МС с расплавом возможны реакции восстановления оксидов TiO_2 и ZrO_2 до металлических Ti и Zr. Тугоплавкие оксиды, металлические частицы титана и циркония, а также фторидные соли в жидком состоянии могут быть «микрохолодильниками» [5], усиливая скорость охлаждения расплава и изменяя условия кристаллизации. Температурный интервал от момента начала ($T_н$) до конца ($T_к$) кристаллизации в высокохромистом чугуне после введения МС увеличивается на ~22 °C (табл. 4.8), по сравнению с исходным чугуном. При этом структурно-фазовое состояние матрицы высокохромистого чугуна после введения МС характеризуется следующим составом: α-(Ni-Cr-Fe) (объемная доля 24 %), γ-(Fe,C) (объемная доля 56 %), $(Cr,Fe)_7C_3$ (объемная доля 20 %). Такой фазовый состав формируется согласно диаграмме состояния Fe-C с содержанием 13 мас.% Cr в области температур $T \approx 800$ °C (рис. 4.24). Изменение фазовых превращений, характерных для областей более высоких температур, и образование большого количества γ-(Fe,C) подтверждают тот факт, что происходит переохлаждение отливок высокохромистого чугуна. Фазы Fe_3C и $Fe_{20}C_9$ также присутствуют в отливках, однако их

объемные доли значительно уменьшились и составляют 0,3 % для Fe_3C и 0,05 % для $Fe_{20}C_9$.

Следует отметить, что при непосредственном остывании высокохромистых чугунов до и после введения МС характер кривой охлаждения при кристаллизации высокохромистого чугуна в производственных условиях может отличаться от данных, полученных ДСК/ДТА-анализами. Поэтому ДСК/ДТА-анализы являются косвенным подтверждением изменения процессов при кристаллизации высокохромистых чугунов и формировании конечного фазового состава. Однако данные ДСК/ДТА-анализа хорошо подтверждаются экспериментальными данными фазовых превращений в высокохромистых чугунах до и после введения МС согласно диаграмме состояния Fe–C с содержанием 13 мас.% Cr.

Влияние модифицирующей смеси на дефектную структуру и поля напряжений чугуна ИЧХ28Н2

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что в исходном чугуне часть наблюдаемых фаз имеет четко выраженный дефектный характер. Типичные примеры изображения дислокационной структуры в различных участках α-матрицы исходного чугуна приведены на рис. 4.25. Видно, что во всех участках структуры дислокационная структура – сетчатая.

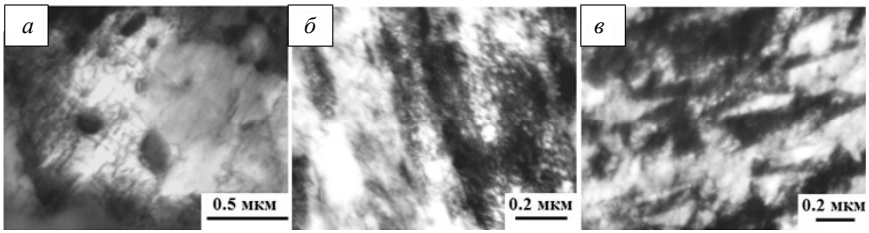

Рис. 4.25. Дислокационная структура в α-матрице: *а* – феррито-перлитная смесь; *б* – распавшийся перлит; *в* – ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов

Было определено два вида напряжений [26]:

1) напряжение сдвига (поля напряжений, создаваемые дислокационной структурой), которое определяется по формуле

$$\sigma_c = \alpha G b \sqrt{\rho}\,, \qquad (4.16)$$

где α меняется в пределах 0,05–1,0 в зависимости от типа дислокацион-

ного ансамбля [27]; G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса; ρ – скалярная плотность дислокаций;

2) моментные (или локальные) напряжения, возникающие в тех местах материала, в которых присутствует избыточная плотность дислокаций ($\rho_{\pm}$), т. е. когда

$$\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-} \neq 0,$$

где ρ_{+} и ρ_{-} – плотность соответственно положительно и отрицательно заряженных дислокаций. В этом случае

$$\sigma_{л} = \alpha_{C} G b \sqrt{\rho_{\pm}} = G\sqrt{b}, \qquad (4.17)$$

где $\alpha_{C} = 1$ – коэффициент Струнина [181]; χ – среднее значение амплитуды кривизны-кручения кристаллической решетки α-фазы, определяемое как [28, 29]

$$\chi = \partial\varphi / \partial \ell,$$

где φ – контролируемый с помощью гониометра угол наклона фольги в колонне электронного микроскопа; ℓ – ширина экстинкционного контура, определяемого экспериментальным путем [30]. Избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm}$ определяется экспериментально из соотношения [28, 29]

$$\rho_{\pm} = \chi / b.$$

Моментные напряжения идентифицируются по наличию в материале изгибных экстинкционных контуров. В табл. 4.9 приведены полученные значения внутренних напряжений для различных участков α-матрицы, а именно: избыточная плотность дислокаций $\rho_{\pm}$; амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки χ; локальные напряжения и напряжения сдвига σ. Из табл. 4.9 видно, что наиболее напряженной является α-матрица в структуре ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, наименее напряженной – в структуре феррито-карбидной смеси. Напряжения сдвига и локальные напряжения соизмеримы; кроме того, практически все дислокации являются избыточными, так как $\rho \approx \rho_{\pm}$.

Основной вторичной фазой является карбид $(Cr,Fe)_7C_3$. Этот карбид играет важную роль в структуре материала. Как видно из рис. 4.26, это бездефектная (бездислокационная) фаза. Видно также, что внутри частиц фазы $(Cr,Fe)_7C_3$ присутствуют экстинкционные контуры. Эти контуры – бездислокационные и достаточно узкие. Это означает, что карбидные частицы упруго напряжены. Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки достигает значений $\chi = 5450$ см$^{-1}$.

Таблица 4.9

Количественные параметры дислокационной структуры в различных участках α-матрицы исходного чугуна ИЧХ28Н2

Характеристика α-фазы	Тип структуры α-фазы			В среднем в α-матрице
	Феррито-карбидная смесь	Разрушенный перлит	Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов	
Объемная доля α-фазы, %	50	15	35	100
Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10}$, см$^{-2}$	2,0	5,3	8,2	4.7
Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$, см$^{-2}$	1,6	4,4	7,9	4.2
Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, см$^{-1}$	400	1090	1970	1050
Локальные напряжения, МПа	250	560	390	390
Напряжение сдвига, МПа	280	460	570	420

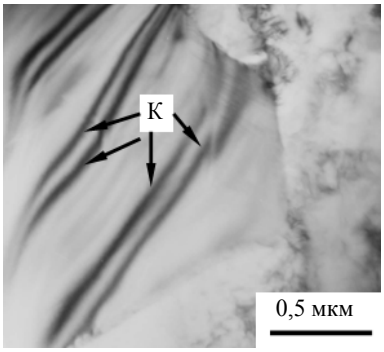

Рис. 4.26. Электронно-микроскопическое изображение карбида $(Cr,Fe)_7C_3$. К – изгибные экстинкционные контуры в карбиде $(Cr,Fe)_7C_3$

При этом величина упругих напряжений, рассчитанная из формулы

$$\sigma_y = Gt, \tag{4.18}$$

где G – модуль упругости, t – толщина фольги, χ – амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, дает величину $\sigma_y = 7410$ МПа. Простираются контуры, как правило, от границы до границы карбидных

частиц. Однако от границ частиц в глубь матрицы материала экстинкционные контуры отсутствуют. Это означает, что хотя сами частицы значительно напряжены, они не создают вокруг себя напряжений.

Типичные примеры изображения дефектной структуры в различных участках чугуна после введения МС приведены на рис. 4.27. Видно, что в α- и γ-фазах дислокационная структура – сетчатая. Внутри карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ дислокации отсутствуют, т. е. как и в исходном чугуне, карбиды $(Cr,Fe)_7C_3$ являются бездефектной фазой.

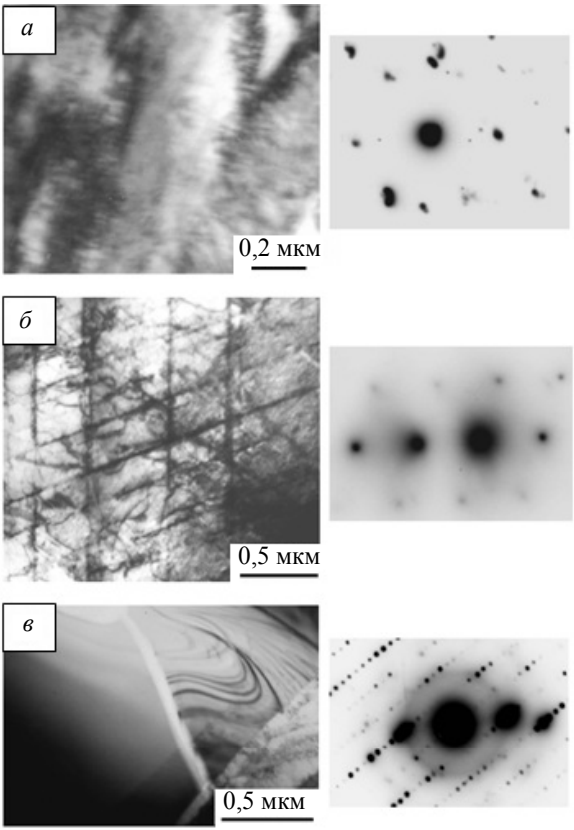

Рис. 4.27. Типичные примеры изображения дефектной структуры в различных участках чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС: *а* – в α-фазе; *б* – в γ-фазе; *в* – в карбиде $(Cr,Fe)_7C_3$

Введение МС в расплав высокохромистого чугуна не привело к исчезновению упругих напряжений – в карбидах по-прежнему присутствуют изгибные экстинкционные бездислокационные контуры. Однако ширина изгибных контуров несколько увеличилась, т. е. амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки уменьшилась и составила $\chi = 3290$ см$^{-1}$, соответственно снизились и упругие напряжения $\sigma_y = 4470$ МПа. Следует отметить, что значения упругих напряжений для частиц $(Cr,Fe)_7C_3$ исходных образцов и образцов после введения МС очень велики в целом по сравнению с Fe–C-сплавами. Скорее всего, данный расчет упругих напряжений для частиц $(Cr,Fe)_7C_3$ по вышеуказанным формулам не применим.

Величины внутренних напряжений и скалярная плотность дислокаций чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС приведены в табл. 4.10. Видно, что все параметры по сравнению с исходным образцом во всех фазах отличаются. Необходимо обратить внимание на то, что до и после введения МС в расплав чугуна морфология матрицы и их объемные доли различны. В целом по материалу количественные параметры структуры после введения МС оказываются ниже, чем в исходном материале (табл. 4.9 и 4.10).

Таблица 4.10

Количественные параметры дислокационной структуры в различных участках α-матрицы чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС

Характеристики матрицы	Тип структуры матрицы		В среднем в α-матрице
	α-фаза	γ-фаза	
Объемная доля фазы, %	30	70	100
Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10}$, см$^{-2}$	4,1	1,3	2,1
Избыточная плотность дислокаций, $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$, см$^{-2}$	3,5	1,1	1,8
Амплитуда кривизны-кручения кристаллической решетки, см$^{-1}$	870	290	460
Локальные напряжения, МПа	370	210	270
Напряжение сдвига, МПа	400	230	290

Таким образом, введение МС на основе ультрадисперсных частиц оксидов титана, циркония и криолита в расплав высокохромистого чугуна привело к снижению величины внутренних напряжений и скалярной плотности дислокаций. Это наблюдается как в каждой фазовой составляющей, так и в целом по чугуну.

Влияние модифицирующей смеси на физико-химические и механические свойства чугуна ИЧХ28Н2

Для оценки влияния изменений в структурно-фазовом состоянии высокохромистого чугуна немодифицированный и модифицированный образцы исследовали на микротвердость, одноосное сжатие, износостойкость и коррозионную устойчивость.

Исследования микротвердости и плотности отливок ИЧХ28Н2. Микротвердость высокохромистого чугуна измеряли по структурным составляющим образцов: матрицы и карбиду $(Cr,Fe)_7C_3$. Установлено, что микротвердость матрицы исходного образца составляет 389 HV±5 % , а образца после введения МС – 444 HV±5 % . После введения МС также увеличилась микротвердость карбида $(Cr,Fe)_7C_3$, которая составила 2239 HV±5 %, в исходном состоянии микротвердость $(Cr,Fe)_7C_3$ в образцах составила 2012 HV±5 %.

При исследовании плотности отливок высокохромистого чугуна было выявлено, что для исходных чугунов значение составляет (7300± ±100) кг/м^3, а для образцов после введения МС – (7800±100) кг/м^3, что существенно больше по сравнению с исходным образцом.

Исследование деформационного поведения чугуна ИЧХ28Н2 методом одноосного сжатия. Было исследовано влияние МС на деформационное поведение и разрушение чугуна марки ИЧХ28Н2 в исходном состоянии и после введения МС [31]. На рис. 4.28 представлены зависимости напряжения σ и коэффициента деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ от деформации ε. Анализ последнего показал, что пластическая деформация осуществляется в две стадии: 1) стадия параболического упрочнения (III) с интенсивно меняющимся коэффициентом; 2) стадия параболического упрочнения (III) с низким и почти неменяющимся коэффициентом деформационного упрочнения (IV). Основные параметры кривых деформации приведены в табл. 4.11, где δ – пластичность, $\Delta\varepsilon_i$, $\Delta\Theta_i$ и σ_i, ε_i – соответственно протяженность стадии, изменение коэффициента деформационного упрочнения, напряжение начала стадий.

Стадия III – стадия параболического упрочнения (параболического разупрочнения) может быть разделена на два параболических участка, различающихся коэффициентами параболы: стадии III_1 и III_2. Разупрочнение исходного чугуна идет с большей скоростью, чем у чугуна после введения МС (быстрее уменьшается значение коэффициента деформа-

ционного упрочнения). Это приводит к тому, что уровень напряжения на этой и последующей стадиях для чугуна после введения МС всегда выше, чем для исходного. Это различие становится заметным уже с 1 % деформации. Наступление IV стадии в исходном образце происходит при деформации 6,1 %, а после введения МС – 9,4 %. Данная стадия характеризуется низким постепенно убывающим коэффициентом деформационного упрочнения. Деформация заканчивается развитием

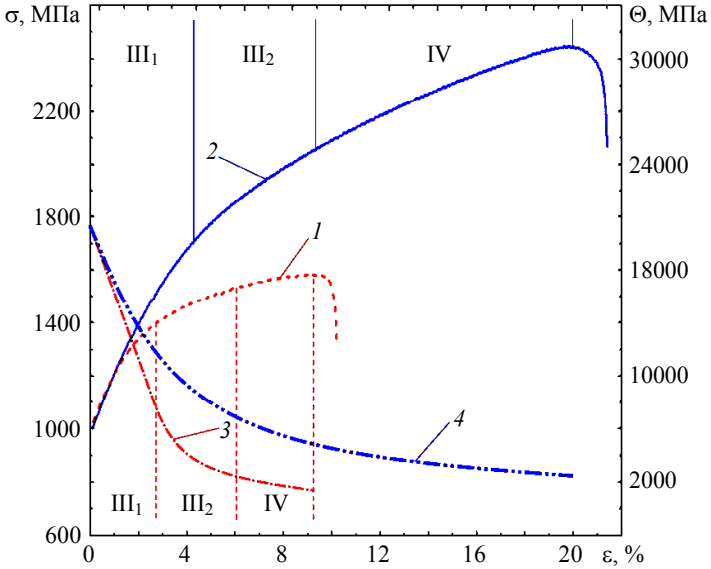

Рис. 4.28. Зависимости напряжения (*1*, *2*) и коэффициента деформационного упрочнения (*3*, *4*) от деформации исходных образцов (*1*, *3*) и после введения МС (*2*, *4*)

Таблица 4.11

Основные характеристики стадий пластической деформации чугуна ИЧХ28Н2

Параметры стадий	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{III_1}, МПа	$\Delta\varepsilon_{III_1}$, %	$\Delta\Theta_{III_1}$, МПа	σ_{III_2}, МПа	$\Delta\varepsilon_{III_2}$, %	$\Delta\Theta_{III_2}$, МПа	σ_{IV}, МПа	$\Delta\varepsilon_{IV}$, %	$\Delta\Theta_{IV}$, МПа	δ, %	$\sigma_в$, МПа
Исходный образец	1000	1000	2,7	13700	1400	3,4	5200	1540	3,2	1000	9,3	1600
После введения МС	1000	1000	4,3	11700	1750	5,1	4700	2190	10,6	2300	20	2450

магистральной трещины и разрушением образца. Этот процесс начинается при достижении предела прочности 1600 МПа в исходном чугуне и 2450 МПа – в чугуне после введения МС [31].

Пластическая деформация чугуна после введения МС на всех стадиях характеризуется большей продолжительностью. Протяженность стадии III_1 больше для чугуна после введения МС, чем для исходного на 1,6 %, III_2 – 1,7, IV – 7,4 %. Продолжительность четвертой стадии у чугуна после введения МС в три раза выше, чем у исходного. Совокупное увеличение протяженности каждой стадии приводит к увеличению пластичности чугуна после введения МС на 10,7 %. Разрушение исходного чугуна происходит при деформации, когда у чугуна после введения МС наступает стадия IV. В результате пластичность чугуна после введения МС составила 20 %, а исходного – 9,3 %, т.е. пластичность после введения МС возросла более чем в два раза. Из полученных кривых деформации следует, что введение МС в расплав привело к увеличению отношения предела прочности к пределу текучести высокохромистых чугунов с 1,6 до 2,45, что является положительной характеристикой для изделий, работающих в сложных условиях абразивного износа с наличием ударных нагрузок.

Разрушение исходных и образцов после введения МС происходило при образовании магистральной трещины, направленной от одного из торцевых ребер под углом ~45° к оси сжатия. Раскрытие трещины в образцах происходит, в основном, по границам карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ (рис. 4.29). Помимо магистральной отчетливо выделяются вторичные трещины меньшего размера: внутри (4 на рис. 4.29, *а*) и на поверхности карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ (3), развитие трещины через матрицу (2 на рис. 4.29, *а*) и развитие поперечных трещин (5 на рис. 4.29, *б*). Часть образцов после введения МС разрушалась более сложным образом, с образованием двух и более трещин от обоих пуансонов, сходящихся в одну. Отдельные из этих трещин направлены параллельно оси сжатия. Приведены схемы макроразрушения.

Поверхность излома исходных образцов (рис. 4.30, *а*) отличается более крупным размером структурных составляющих, чем в случае образцов после введения МС (рис. 4.30, *б*) и большим количеством частиц, отколовшихся от карбида $(Cr,Fe)_7C_3$. Как указано ранее, разрушение происходит хрупко вдоль границ карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ и матрицы (2, 3 на рис. 4.30, *а*, *б*). При разрушении внутри ферритной матрицы наблюдаются участки ямочного, вязкого излома (1 на рис. 4.30, *а*). Более мелкий

размер структурных составляющих образцов после введения МС обусловлен измельчением структуры. В разрушении образцов после введения МС выделяется существенная доля поперечных изломов дендритов (4 на рис. 4.30, *б*) и меньшая доля вязкого разрушения.

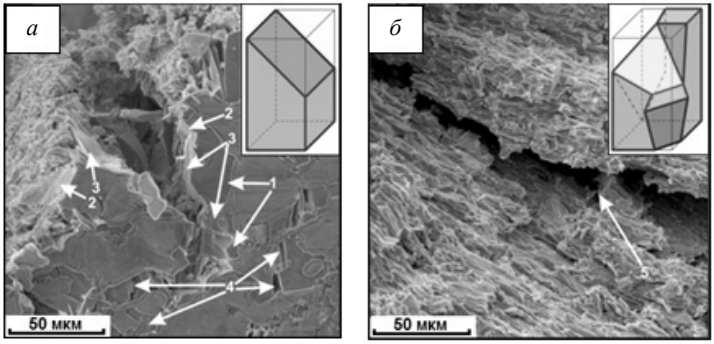

Рис. 4.29. Раскрытие трещины и схема макроразрушения исходного (*а*) и образцов после введения МС (*б*)

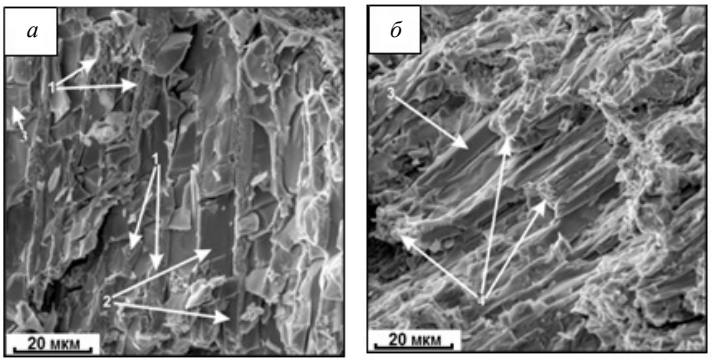

Рис. 4.30. Внешний вид поверхности излома исходного чугуна (*а*) и чугуна после введения МС (*б*)

Внутридендритное разрушение карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ в исходном образце происходит хрупким сколом (2, 4 на рис. 4.31, *а*) с образованием язычков или фасеток скола, во многих карбидах наблюдается развитие трещин (3 на рис. 4.31, *а*).

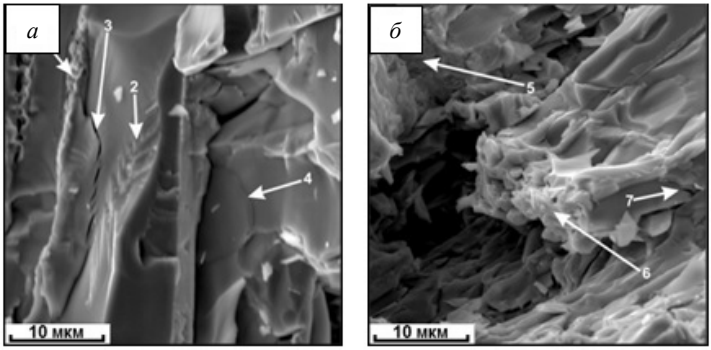

Рис. 4.31. Образование хрупкой трещины внутри и фасетки скола на поверхности карбида в исходном чугуне (*а*), поперечный излом дендритов в чугуне после введения МС (*б*)

Между карбидами $(Cr,Fe)_7C_3$ происходит вязкое разрушение ферритной основы. Поперечный излом дендритов (6 на рис. 4.31, *б*) в образцах после введения МС происходит смешанным образом – разрушение карбидов – хрупкое, феррито-аустенитной основы – вязкое. Видны вторичные трещины, неразвившиеся при изломе (7 на рис. 4.31, *б*). В основной трещине доля вязкой составляющей в образце после введения МС существенно ниже (5 на рис. 4.31, *б*), чем в исходном, что указывает на то, что образовавшийся аустенит (фаза γ-(Fe,C)), основная доля которого составляет матричную основу, повлиял на характер разрушения образцов после введения МС.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение МС в расплав чугуна ИЧХ28Н2 увеличивает его предел прочности и пластичность, не изменяя предел текучести, что очень важно для изделий, работающих в сложных условиях абразивного износа и высоких нагрузок, требующих большого запаса прочности [31].

Характеристика износостойкости чугуна ИЧХ28Н2. При испытании чугуна ИЧХ28Н2 на износостойкость по схеме «диск – палец» значения коэффициента трения демонстрировали невысокое отклонение от среднего значения, практически постоянное для всего пути трения [32]. Стабильность в данных позволяет утверждать, что указанное явление связано именно со свойствами материала образцов, а не с погрешностью прибора и другими случайными факторами. На рис. 4.32 представлены графики изменения коэффициентов трения для отдельной час-

ти пути. Исследования на износостойкость показали: средний коэффициент трения для исходных образцов составил 0,65–0,65, а для образцов после введения МС – 0,62–0,63, что для заданного пути трения является существенным. Линейный износ в результате введения МС также снизился с 0,16–0,17 до 0,14–0,15 мм.

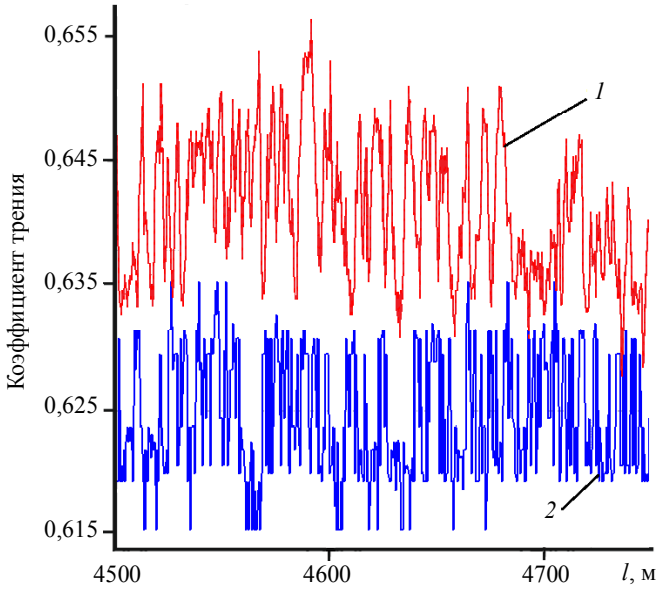

Рис. 4.32. Графики изменения коэффициентов трения исходного чугуна (*1*) и чугуна после введения МС (*2*) на отдельной части пути трения

После испытаний на износ поверхность образцов претерпевает значительные изменения [32]. Морфология поверхности трения существенно различна для исходных образцов и образцов после введения МС (рис. 4.33).

На поверхности исходного образца образуются островки пластически оттесненного материала ферритной основы (*1* на рис. 4.33, *а*) длиной 250 мкм и шириной 80 мкм, являющиеся одним из основных видов нарушения фрикционных связей при трении. Наблюдается большое количество крупных пор (*2* на рис. 4.33, *а*), образующихся в результате выкрошивания хрупких карбидов, и микротрещины (*3* на рис. 4.33, *а*).

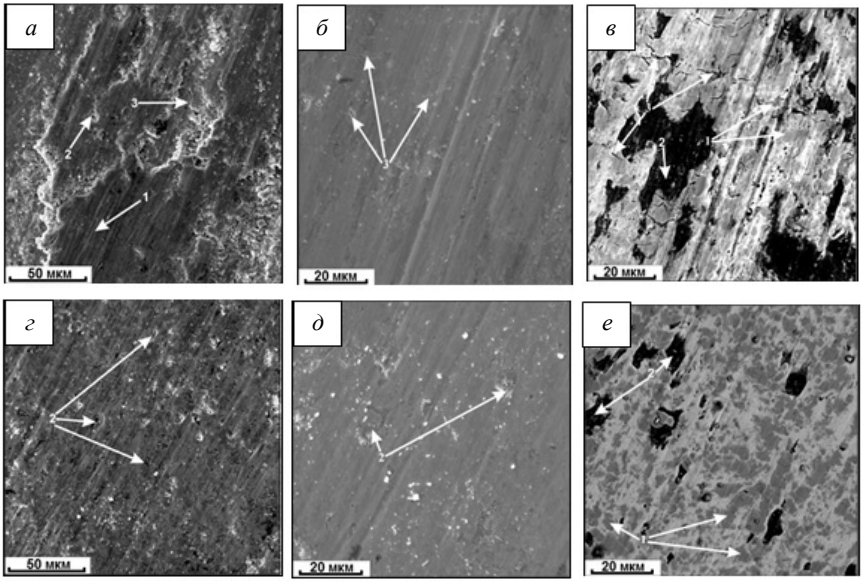

Рис. 4.33. Поверхность трения исходного чугуна (*а–в*) и чугуна после введения МС (*г–е*) в режиме вторичных (*а*, *б*, *г*, *д*) и отраженных (*в*, *е*) электронов

На поверхности исходного образца (рис. 4.33, *а*) образуются островки пластически оттесненного материала ферритной основы (1) длиной 250 мкм и шириной 80 мкм, являющиеся одним из основных видов нарушения фрикционных связей при трении. Наблюдается большое количество крупных пор (2), образующихся в результате выкрошивания хрупких карбидов, и микротрещины (3).

На поверхности образца после введения МС не обнаружено крупных областей пластического оттеснения материала в зоне трения. Вид поверхности гладкий с наличием пор (2 на рис. 4.33, *б*), имеющих размер меньше, чем в случае исходного образца.При исследовании образцов в режиме обратно рассеянных электронов (при котором наблюдается фазовый контраст) выявлен ряд закономерностей, касающихся механизма изнашивания данных чугунов. Поверхность исходного чугуна (рис. 4.33, *б*, *в*), как указано ранее, отличается большим количеством пор и микротрещин.Как следует из данного изображения, подтверждаемого данными РЭДМА, микротрещины (3 на рис. 4.33, *б*, *в*) образуются на границах ферритной матрицы (светлые области), а также на границе

и внутри $(Cr,Fe)_7C_3$. При этом форма и размер пор указывают на то, что они образованы выкрошиванием крупных карбидных частиц $(Cr,Fe)_7C_3$, которые затем в виде частиц износа вдавливаются в матрицу, и происходит механическое перемешивание карбидов и ферритной основы.

На поверхности чугуна после введения МС тоже наблюдается образование пор, но существенно меньших размеров, чем в первом случае (рис. 4.33, *д*, *е*). Размер пор (2) в данном случае соответствует размеру единичных карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ (*1* на рис. 4.33, *е*), которые в режиме фазового контраста отличаются от феррито-аустенитной основы чугуна (темные области – карбиды, светлые – матричная основа), что также подтверждено данными РЭДМА. Вдавливание частиц износа в феррито-аустенитную основу не наблюдается. Микротрещины по границам карбидов $(Cr,Fe)_7C_3$ на поверхности не обнаружены.

Уменьшение среднего размера крупных областей феррито-аустенитной основы в результате введения МС с 60 до 18,5 мкм препятствует пластическому оттеснению материала феррито-аустенитной фазы с поверхности трения, а ширина участков пластически оттесненного материала также взаимосвязана с размером данных областей.

Общим в процессе износа обоих образцов является выкрошивание карбидных частиц. Ввиду существенно меньшего размера карбидов в структуре чугуна после введения МС, а также уменьшения роли пластического вытеснения феррито-аустенитной матрицы, характер повреждаемости поверхности при трении различается для исходных чугунов и чугунов после введения МС [32]. Это существенно влияет на величину коэффициента трения и линейный износ.

Коррозионные свойства чугуна ИЧХ28Н2 в кислотной среде. Исследования высокохромистого чугуна марки ИЧХ28Н2 на коррозионную устойчивость показали, что коррозионная стойкость чугунов после введения МС в 1,5–4 раза выше по сравнению со стойкостью исходных чугунов (рис. 4.34, табл. 4.12) [14].

Таблица 4.12

Данные по коррозионной стойкости чугуна марки ИЧХ28Н2

Образец	Относительная потеря веса (Δm) в различных средах, %		
	H_2SO_4(20 %)	HNO_3 (20 %)	HCl (20 %)
Исходный	26	6	8
После введения МС	16	3	2

На рис. 4.34 представлены зависимости относительной потери массы образцов (Δm) от времени (t) в серной, азотной и соляной кислотах.

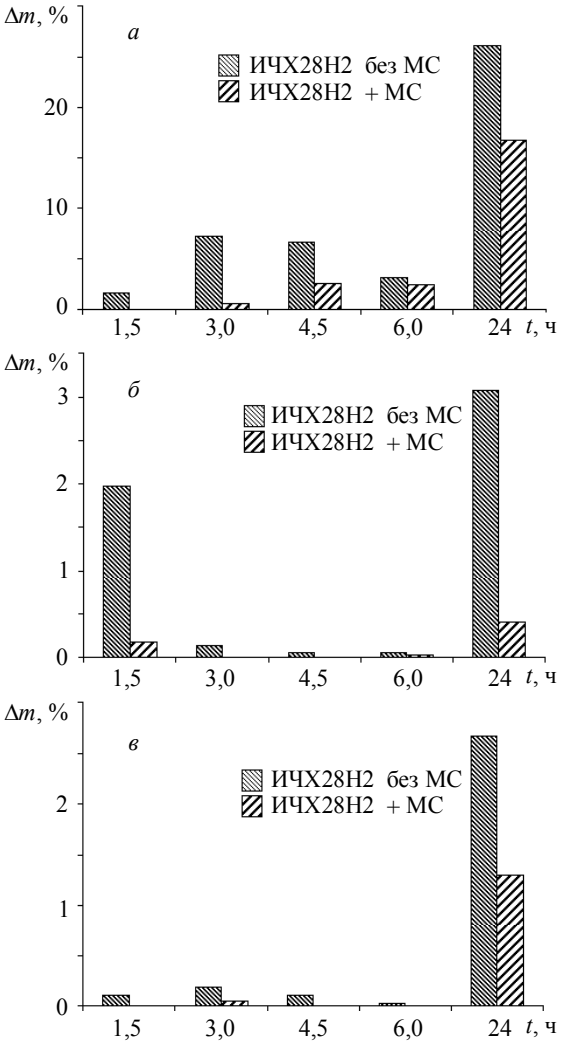

Рис. 4.34. Зависимость относительной потери массы от времени чугуна ИЧХ28Н2 в 20 %-х растворах следующих кислот: *а* – H_2SO_4; *б* – HNO_3; *в* –HCl

Из рис. 4.34 видно, что потеря массы исходных образцов во всех растворах значительно выше, по сравнению с образцами после введения МС. А в некоторых экспериментальных точках для образцов после введения МС $\Delta m = 0$ (рис. 4.34).

Таким образом, модифицирующая смесь на основе ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита снижает скорость коррозии и увеличивает коррозионную стойкость в среднем на ~6 % [14].

Влияние модифицирующей смеси на упрочнение чугуна ИЧХ28Н2

Известно, что типичными характеристиками количественных показателей механических свойств металлических материалов являются, прежде всего, предел текучести и деформационное упрочнение [33, 26]. Кроме этого, микротвёрдость также представляет сопротивление металлического материала деформированию и обобщённо характеризует механическую прочность кристаллической решётки в условиях напряжённого состояния [34]. Проведенные количественные исследования параметров структуры высокохромистых чугунов до и после введения МС показали изменения структурно-фазового состояния, снижение плотности дислокаций и внутренних напряжений, что позволяет выполнить оценку предела текучести для высокохромистых чугунов в обоих состояниях.

К настоящему времени установлено, что прочность любого металлического материала определяется многими факторами [28], основными из которых являются: 1) дефектная структура зерна и приграничной зоны; 2) структура границ зерен; 3) внутренние напряжения, источники дислокаций и механизмы деформации. Роль каждого из этих факторов в каждом конкретном случае будет различной, и доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение материала также неодинакова.

На основании многочисленных теоретических и экспериментальных исследований получен целый ряд соотношений, позволяющих установить количественную связь параметров тонкой структуры материала с его механическими свойствами [33, 27, 28]. В основном работы по исследованию механизмов упрочнения выполнены на цветных металлах, сплавах и сталях [19, 33, 35, 36, 28]. Влияние механизмов упрочнения

на предел текучести и предел прочности в металлических материалах можно показать как сумму следующих компонентов:

$$\Delta\sigma_т = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_з + \Delta\sigma_д + \Delta\sigma_{д.ч} + \Delta\sigma_П . \qquad (4.19)$$

Соотношение (4.19) охватывает практически все вклады сопротивлению деформирования, где σ_0 – напряжение трения дислокаций в кристаллической решетке; $\Delta\sigma_{тв.р}$ – упрочнение твердого раствора растворенными в нем легирующими элементами и примесями; $\Delta\sigma_з$ – зернограничное упрочнение, которое состоит из нескольких слагаемых, каждое из которых обусловливает вклад в него того или иного механизма упрочнения; $\Delta\sigma_д$ – упрочнение, обусловленное сопротивлением скользящей дислокации другим дислокациям в кристалле (деформационное упрочнение); $\Delta\sigma_{д.ч}$ – дисперсионное упрочнение, вызванное образованием дисперсных частиц второй фазы при распаде перенасыщенного твердого раствора; $\Delta\sigma_П$ – перлитное упрочнение.

В различных металлических материалах вклад каждого из этих механизмов упрочнения в величину предела текучести будет различным. Кроме того, каждый из механизмов может воздействовать на металлический материал самостоятельно или играть решающую роль. Твердорастворное упрочнение в α-Fe в основном обусловлено блокированием дислокаций атмосферами из атомов внедрения, а в легированных α-Fe и γ-Fe – за счет создания локальных внутренних напряжений при замещении атомов железа атомами легирующих или примесных элементов с другими размерами и свойствами [35]. Деформационное упрочнение в одних металлических материалах может быть обусловлено образованием дислокаций «леса», а в других – дефектами упаковки и др. [33]. Дисперсионное упрочнение вызывается как когерентными, так и некогерентными выделениями, и эффективность упрочнения в этих случаях существенно отличается [28]. Зернограничное упрочнение зависит от величины протяженности межзеренных границ и различного их строения. В ряде металлических материалов возможно образование субграниц и появление субструктурного упрочнения [28, 32]. Таким образом, при анализе указанных механизмов применительно к конкретной группе металлических материалов необходимо уточнить, какие из механизмов играют основную роль, в чем она заключается, а также значение факторов, оказывающих наибольшее влияние.

В исследуемых высокохромистых чугунах ИЧХ28Н2, как было показано экспериментально, матричная структура различна. В исходном

чугуне ИЧХ28Н2 матрицей является α-(Ni-Cr-Fe), а после введения МС – твердые растворы α-(Ni-Cr-Fe) и γ-(Fe,C). Поэтому для оценки влияния механизмов упрочнения на предел текучести высокохромистых чугунов ИЧХ28Н2 до и после введения МС целесообразно использовать соотношение

$$\Delta\sigma_{т} = \Delta\sigma_{Ф} + \Delta\sigma_{A} + \Delta\sigma_{(Cr,Fe)_7C_3}, \quad (4.20)$$

где $\Delta\sigma_{Ф}$ – предел текучести феррита (Ф), который согласно [35–37] предполагает частично линейное и частично квадратичное суммирование

$$\Delta\sigma_{Ф} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_{д.ч} + \sqrt{(\Delta\sigma_{з}^2 + \Delta\sigma_{д}^2)}; \quad (4.21)$$

$\Delta\sigma_{A}$ – предел текучести аустенита (А), который аналогично $\Delta\sigma_{Ф}$ определяется соотношением [35]

$$\Delta\sigma_{A} = \sigma_0 + \Delta\sigma_{тв.р} + \Delta\sigma_{д.ч} + \sqrt{(\Delta\sigma_{з}^2 + \Delta\sigma_{д}^2)}; \quad (4.22)$$

$\Delta\sigma_{(Cr,Fe)_7C_3}$ – величина упругого напряжения в частицах $(Cr,Fe)_7C_3$.

Напряжение трения решетки. Сопротивление решетки движению свободных дислокаций, или напряжение Паерлса – Набарро, в первом приближении может быть соотнесено с пределом текучести монокристалла металла, так как эта величина является минимальным напряжением для движения краевых дислокаций в кристалле и характеризует в нем силы трения. По данным [35, 33] напряжение трения для всех монокристаллов после принятия ряда приближений определяется как

$$\sigma_0 = 2 \cdot 10^{-4} G. \quad (4.23)$$

По данным справочных материалов [33, 38] механические свойства чистых металлов и значения напряжения Паерлса – Набарро для сплавов на основе α-Fe составляет $\sigma_0 \approx 30$ МПа, а для сплавов с аустенитной структурой $\sigma_0 \approx 60–70$ МПа.

Твердорастворное упрочнение. Легирующие и примесные элементы, растворенные в твердом растворе железа, повышают как предел текучести, так и предел прочности, причем это влияние в значительной степени связано с различием размеров атомов растворенного элемента и железа. Основной механизм упрочнения связан с взаимодействием растворенных в кристаллической решетке легирующих и примесных атомов с дислокациями, что влияет на степень деформационного упрочнения [33, 36]. Во-

первых, в твердом растворе создаются искажения решетки вокруг растворенных атомов, что приводит к торможению дислокаций в поле упругих напряжений. Во-вторых, многие дислокации оказываются заблокированными атомами растворенного элемента вследствие образования атмосфер [33, 36]. Количественная оценка упрочнения металлических материалов при легировании производится по формуле

$$\Delta\sigma_{\text{т.р}} = \sum_{i=1}^{n} k_i C_i \,, \tag{4.24}$$

где k_i – коэффициент упрочнения феррита при растворении в нем 1 мас.% i-го легирующего элемента; C_i – концентрация i-го легирующего элемента, растворенного в феррите. Значения коэффициентов упрочнения основных легирующих элементов представлены в табл. 4.13 [39].

Следует учесть, что при расчете согласно соотношению (4.24) должна браться концентрация легирующего элемента, растворенного в феррите и аустените, а не содержание этого элемента в сплаве.

Таблица 4.13

Значения коэффициентов упрочнения основных легирующих элементов

Элемент	C, N	P	Si	Ti	Al	Cu	Mn	Cr	Ni	Mo	V
k_i, МПа/%	4670	690	86	82	60	39	33	31	30	11	3

Согласно данным [35], для сплавов с наличием карбидов принято считать, что такие элементы, как Mn, Si, Ni, P, практически целиком входят в состав матрицы. А содержание таких элементов, как C, Cr, V, Ti и др., зависит от количества упрочняющих карбидообразующих фаз. По данным оптико-эмиссионного анализа химический состав высокохромистых чугунов в исходном состоянии и после введения МС практически идентичен как по составу, так и по содержанию химических элементов. Однако максимальная растворимость карбидообразующих элементов в феррите и аустените различна, поэтому вклады в твердорастворное упрочнение ферритом и аустенитом за счет легирующих элементов будут также различны. Таким образом, согласно соотношению (4.24) установлено, что в чугуне ИЧХ28Н2 после введения МС вклад твердорастворного упрочнения значительно выше по сравнению с исходным чугуном (табл. 4.14). В первую очередь это связано с тем, что в чугуне после введения МС незначительно увеличивается содержание Si

и образуется небольшое количество Ti. Во-вторых, значительный вклад в твердорастворное упрочнение вносит образование γ-(Fe,C) преимущественно за счет растворенного С в твердом растворе.

Таблица 4.14

Оценка вклада в твердорастворное упрочнение феррита и аустенита легирующими элементами в чугунах ИЧХ28Н2

Чугун ИЧХ28Н2	$\Delta\sigma_{тв.р}$, МПа	
	Ф	А
Исходный	159	–
После введения МС	175	382

Дисперсионное упрочнение. Основной механизм дисперсионного упрочнения связан с напряжениями, вызванными необходимостью перемещения дислокации на определенное расстояние через включения и дисперсные частицы второй фазы [35, 33, 40]. При этом следует различать два вида упрочнения сплавов вследствие образования в матрице дисперсных фаз: дисперсионное и дисперсное. Дисперсионное упрочнение – повышение прочности сплава за счет образования в нем дисперсных упрочняющих фаз при распаде перенасыщенного твердого раствора. Дисперсное упрочнение – это повышение прочности сплава путем искусственного введения на одной из технологических стадий его получения дисперсных упрочняющих фаз.

В дисперсионно-упрочненных сплавах дисперсные частицы образуются из матриц, границы между решетками матрицы и выделениями могут изменяться в зависимости от стадии распада перенасыщенного твердого раствора и быть когерентными (когда дислокации могут перерезать частицы), полукогерентными, некогерентными (когда дислокации обходят выделения) [33, 37, 40]. В начале распада соблюдается определенное ориентационное соотношение между решетками матрицы и выделениями, затем, по мере развития процесса распада, межфазная граница раздела изменяется от малоугловой к большеугловой. Выделение, если оно не зародилось на границе, полностью окружено одинаково ориентированной матрицей. При повышении температуры выделение может вновь растворяться в твердом растворе.

В дисперсно-упрочненных сплавах дисперсные частицы вводят в сплав при его приготовлении методами порошковой металлургии либо получают направленной эвтектической кристаллизацией, при внутрен-

нем окислении и т. д. [40]. В таком сплаве частицы дисперсных фаз некогерентны с матрицей, а межфазная граница раздела между частицами и матрицей всегда большеугловая. К основным частицам, упрочняющим сплавы, относятся карбиды (Fe_3C, Mo_2C, NbC, ZnC, TiC и др.), нитриды (Fe_4N, CrN, MoN, TiN, AlN и др.) и интерметаллиды (NiAl, NiTi, FeV и др.).

Дисперсионное упрочнение когерентными выделениями описывается моделью Мотта – Набарра [35, 36]. Когерентные выделения создают вокруг себя поле упругих напряжений. Дислокации при своем скольжении перерезают когерентные выделения. Получаемый при этом прирост прочности определяется следующей зависимостью:

$$\Delta\sigma_{\text{М–Н}} = 2Gf\delta_L , \tag{4.25}$$

где G – модуль сдвига матрицы; f – объемная доля когерентных частиц; δ_L – параметр несоответствия кристаллических решеток матрицы и когерентных частиц, определяемый соотношением [33]

$$\delta_L = \frac{2(a_{\text{ч}} - a_{\text{м}})}{a_{\text{ч}} + a_{\text{м}}}, \tag{4.26}$$

где $a_{\text{ч}}$ – период решетки когерентной частицы; $a_{\text{м}}$ – период решетки матрицы.

Дисперсионное упрочнение сплавов некогерентными частицами описывается механизмом Орована. Механизм Орована предложен для расчета упрочнения некогерентными частицами, расположенными на расстоянии, значительно большем их радиуса. В соответствии с этим механизмом частицы являются барьерами для движущихся дислокаций. Дислокации удерживаются частицами до тех пор, пока приложенное напряжение не станет достаточным для проталкивания их между частицами, причем этот эффект исчезает при достижении некоторого критического размера частиц [36]. Уравнение Орована, описывающее прирост предела текучести, обусловленный присутствием в сплаве карбидных частиц, может быть представлено в виде [35, 36, 41]:

$$\Delta\sigma_{\text{д.ч}} = B\frac{mGb}{2\pi(|r - R|)}\Phi\ln\left(\left|\frac{r - R}{2b}\right|\right), \tag{4.27}$$

где $B = 0{,}85$ – параметр, учитывающий неравномерность распределения частиц в матрице [35, 36]; m – ориентационный множитель (для феррита $m = 2{,}75$, для аустенита $m = 3{,}1$) [35]; G – для α-FeG = 84000 МПа, для

серых чугунов $G = 44000$ МПа; b – вектор Бюргерса (для α-Fe $b = 0{,}25$ нм); r – расстояние между центрами частиц; R – средний размер частиц; Ф = 1 – множитель, зависящий от типа дислокаций.

Так как механизм Мотта и Набарро предложен для случаев, когда образовавшаяся частица еще когерентно связана с матрицей, т. е. когда частица еще не выделилась, но в твердом растворе образовались зоны предвыделения, то для оценки вклада дисперсионного упрочнения частицами Fe_3C, $Fe_{20}C_9$ и $(Cr,Fe)_7C_3$ воспользуемся соотношением (4.27). В табл. 4.15 представлена оценка вклада в дисперсионное упрочнение частицами Fe_3C, $Fe_{20}C_9$ и $(Cr,Fe)_7C_3$. Видно, что в твердом растворе α-(Ni-Cr-Fe) чугуна ИЧХ28Н2 после введения МС происходит значительное дисперсионное упрочнение, так как α-(Ni-Cr-Fe) характеризуется одним структурным типом – ультрадисперсной смесью частиц феррита и карбидов Fe_3C и $Fe_{20}C_9$. В исходном чугуне ИЧХ28Н2, где матрица чугуна характеризуется тремя структурными типами: феррито-карбидная смесь (50 %), распавшийся перлит (15 %), ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов (35 %), значительного упрочнения не происходит из-за различного размера и структуры карбидов.

Таблица 4.15

Оценка вклада в дисперсионное упрочнение α-(Ni-Cr-Fe) и γ-(Fe,C) карбидными частицами

Чугун ИЧХ28Н2	$\Delta\sigma_{д.ч}$, МПа		
	Fe_3C	$Fe_{20}C_9$	$(Cr,Fe)_7C_3$
Исходный	179	75	3
После введения МС	420	533	5

Зернограничное упрочнение. Наличие границ зерен в поликристаллических материалах препятствует развитию пластической деформации, так как в каждом зерне имеются границы, являющиеся эффективными барьерами для движения дислокаций [33, 27]. Известно, что прочность поликристаллического материала всегда выше, чем монокристалла, при этом чем мельче зерно, т. е. больше суммарная относительная протяженность границ, тем выше упрочнение. Как установлено экспериментально, предел текучести связан с размером зерна d известным соотношением Холла – Петча [40]

$$\Delta\sigma_з = k\, d^{-1/2}, \qquad (4.28)$$

где k – коэффициент зернограничного упрочнения; d – средний размер зерна/частицы.

Так как после введения МС в высокохромистом чугуне происходит измельчение карбидных частиц $(Cr,Fe)_7C_3$ в 1,5–3 раза, объемная доля которых занимает 30–50 % в отливке, целесообразно оценить вклад зернограничного упрочнения частицами $(Cr,Fe)_7C_3$ в предел текучести и повышение предела прочности. Коэффициент зернограничного упрочнения для карбидов составляет $k \sim 1{,}87$ МПа·м$^{1/2}$ [42]. Средний размер частиц карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ для исходного высокохромистого чугуна, согласно гистограмме распределения частиц по размерам (см. рис. 4.6 и 4.15), представлен в табл. 4.16. Из табл. 4.16 видно, что измельчение зерен/частиц карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ вносит значительный вклад в зернограничное упрочнение в высокохромистых чугунах. Увеличение значения величины зернограничного упрочнения наблюдается как в продольном сечении, так и для поперечного сечения в ~1,5 раза (табл. 4.16). Разница во вкладе зернограничного упрочнения в продольном и поперечном сечениях обусловлена разной ориентацией дендритов карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ и может заметно сказываться на разбросе действующего значения напряжения при деформации образцов методом одноосного сжатия.

Таблица 4.16

Средний размер частиц $(Cr,Fe)_7C_3$ в продольном и поперечном сечениях и величина зернограничного упрочнения

Чугун ИЧХ28Н2	$d_{ср}$, мкм		$\sigma_з$, МПа		$\sigma_з$, МПа
	Продольное сечение	Поперечное сечение	Продольное сечение	Поперечное сечение	
Исходный	89	15	198	483	341
После введения МС	44	6	282	763	523

Деформационное упрочнение. При повышении плотности дислокаций в металле более 10^6–10^8 см$^{-2}$ начинается их упругое взаимодействие между собой, вызывающее торможение скользящих дислокаций и повышение напряжений сдвига, – так называемое деформационное, или дислокационное упрочнение [33]. Основным процессом торможения подвижных дислокаций принято считать их пересечение с дислокациями «леса», т. е. с дислокациями, не лежащими в первичной плоскости скольжения движущейся дислокации [19, 28, 33]. В результате образу-

ются дислокационные скопления, создающие поля упругих напряжений, которые постепенно запирают источники дислокаций [27, 28]. Несмотря на некоторые различия в предлагаемых разными авторами механизмах деформационного упрочнения, вклад в деформационное упрочнение может быть обобщен следующим соотношением:

$$\Delta\sigma_{д} = \alpha m G b\sqrt{\rho}\,, \qquad (4.29)$$

где α – безразмерный коэффициент, который меняется в пределах 0,05–1 в зависимости от типа дислокационного ансамбля; m – ориентационный множитель (для α-Fem = 2,75, а произведение $\alpha \cdot m = 0{,}5$); G – модуль сдвига; b – вектор Бюргерса; ρ – плотность дислокаций.

Как уже было показано, в твердом растворе исходных высокохромистых чугунов наблюдается высокая плотность дислокаций. При этом в различных типах матрицы (феррито-карбидная смесь, распавшийся перлит, ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов) плотность дислокаций составляет различную величину (табл. 4.17). Самое высокое значение плотности дислокаций наблюдается для ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, которое составляет $8{,}2 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. После введения МС происходит уменьшение значений скалярной плотности дислокаций как для ультрадисперсной смеси частиц феррита и карбидов, так и в целом по матрице в среднем в 2 раза. Уменьшение плотности дислокаций в отдельных типах структуры и в целом по матрице приводит к меньшему значению деформационного (дислокационного) упрочнения в сравнении с исходным чугуном (табл. 4.17).

Таблица 4.17

Значения деформационного упрочнения в чугуне ИЧХ28Н2

Чугун ИЧХ28Н2	Характеристики матрицы	Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10}$ см$^{-2}$	$\sigma_{д}$, МПа
Исходный	Феррито-карбидная смесь	2,0	149
	Разрушенный перлит	5,3	242
	Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов	8,2	301
	В среднем по матрице, $\rho \cdot 10^{-10}$ см$^{-2}$	4,7	227
После введения МС	Ультрадисперсная смесь частиц феррита и карбидов	4,1	212
	γ-(Fe,C)	1,3	109

Таким образом, согласно соотношению (4.20) суммарная оценка вкладов в предел текучести феррита и предел текучести аустенита для исходного чугуна ИЧХ28Н2 составляет 854 МПа, а в чугуне после введения МС – 1021 МПа. Следует отметить, что величина упругих напряжений для частиц $(Cr,Fe)_7C_3$ исходных образцов и образцов после введения МС очень велика в целом по сравнению с Fe–C-сплавами. Поэтому оценить реальный вклад $\Delta\sigma_{(Cr,Fe)_7C_3}$ в упрочнение высокохромистых чугунов не представляется возможным. Основными значительными вкладами в упрочнение высокохромистых чугунов после введения МС являются: 1) твердорастворное упрочнение за счет легирующих элементов и увеличения объемной доли γ-(Fe,C) с растворенным в нем углеродом; 2) дисперсионное упрочнение твердого раствора α-(Ni-Cr-Fe) частицами Fe_3C и $Fe_{20}C_9$, образующими ультрадисперсную смесь частиц феррита и карбидов; 3) зернограничное упрочнение, обусловленное уменьшением размеров частиц карбида $(Cr,Fe)_7C_3$ в 1,5–3 раза.

4.4. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и механические свойства чугуна СЧ25

Структурно-фазовое состояние серого чугуна СЧ25 до и после введения МС

Отливки из серого чугуна марки СЧ25 были получены на ОАО «Ремонтно-механический завод "Енисей"» (г. Красноярск). Введение МС в расплав осуществлялось путем загрузки МС на дно разливочного ковша в расчете 3 кг МС на 1 т расплава. После выдержки расплава в печи производилась разливка чугуна в ковш с МС. После 1–3 мин выдержки в разливочном ковше с модификатором чугун начинали разливать в формы. В табл. 4.18 представлен химический состав исследуемых чугунов до и после введения модифицирующей смеси.

Таблица 4.18

Химический состав серого чугуна марки СЧ25

Состояние образца	Содержание химического элемента, мас.%, остальное – Fe								
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
Немодифицированный	4,1	0,4	1,8	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	–
Модифицированный	4,2	0,4	1,8	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,02

Качество отливок серого чугуна марки СЧ25 оценивали по морфологическим характеристикам и распределению пластинчатого графита, фазовому составу матричной основы, дисперсности пластин перлита. На рис. 4.35 представлена микроструктура серого чугуна в исходном состоянии и после введения МС при одинаковом увеличении. При анализе микроструктуры исходных образцов и образцов после введения МС

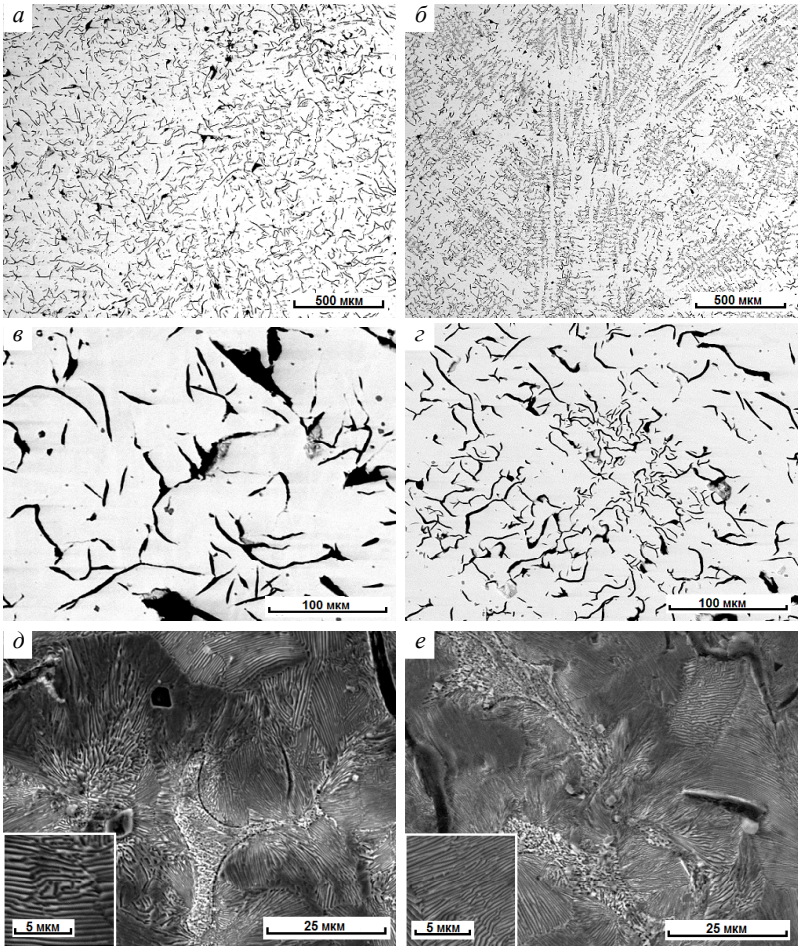

Рис. 4.35. Микроструктура чугуна марки СЧ25: *а–в* – исходный образец; *г–е* – образец после введения МС; *а*, *б*, *г*, *д* – металлография; *в*, *е* – травлено

в первую очередь бросаются в глаза изменения в характере распределения и размер пластинчатого графита. Из металлографического анализа поверхности шлифов выявлено, что для исходного образца характерно равномерное распределение графита пластинчатой формы в металлической матрице (рис. 4.35, *а*, *б*). Согласно гистограмме распределения, размер длины (l) пластинчатого графита лежит в диапазоне от ~13 до ~266 мкм, средняя длина составляет $l_{ср} \approx 41$ мкм (рис. 4.36, *а*).

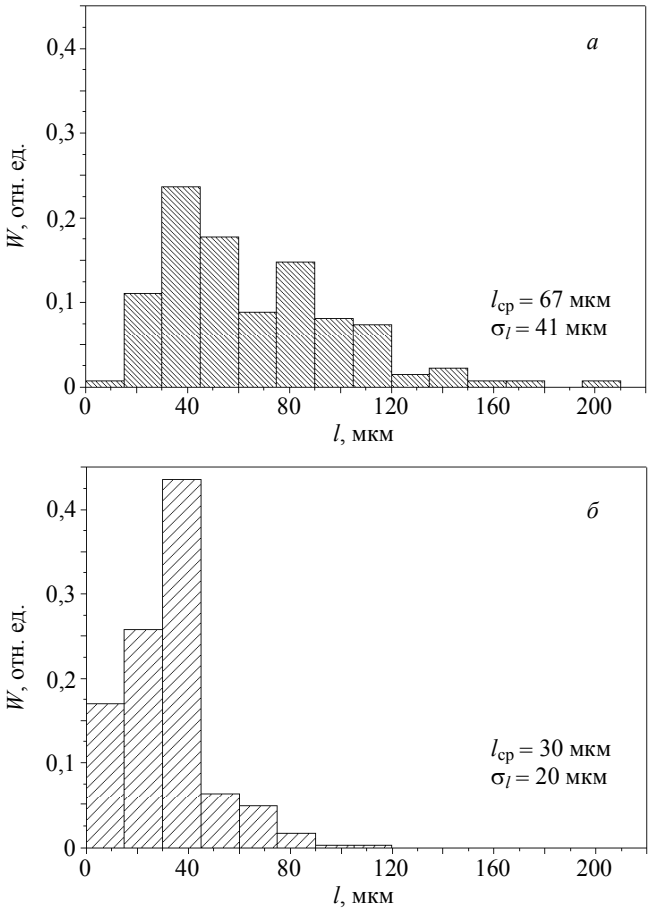

Рис. 4.36. Гистограмма распределения длины пластинчатого графита:
а – исходный образец; *б* – образец после введения МС

После введения МС распределение пластинчатого графита в металлической матрице имеет вид колоний, наблюдается значительное уменьшение размера длины пластинчатого графита (рис. 4.35, *г*, *д*). Согласно гистограмме, размер длины пластинчатого графита после введения МС лежит в диапазоне от ~6 до ~114 мкм, т. е. в 2 раза ниже по сравнению с исходным образцом, средняя длина составляет $l_{ср} \approx 30$ мкм (рис. 4.36, *б*). После введения МС в расплав серого чугуна меняется объемная доля графита, которая в разных местах металлографического шлифа составляет ~4–6 %. Значительное сужение значения объемной доли графита в образцах после введения МС подтверждает факт повышения однородности распределения колоний графита по сечению отливки.

По данным РЭМ матрица исходного серого чугуна и серого чугуна после введения МС характеризуется феррито-перлитной структурой (см. рис. 4.35). Доля феррита в исходном чугуне и чугуне после введения МС незначительна и составляет ~5 %. В серых чугунах как в исходном состоянии, так и после введения МС (рис. 4.37) размер зерен феррито-перлитной матрицы лежит в диапазоне 4–22 мкм. При этом средний размер зерен в исходном сером чугуне составляет ~15 мкм (рис. 4.37, *а*), в сером чугуне после введения МС ~10 мкм (рис. 4.37, *б*).

Дисперсность феррито-цементитной структуры перлитных зерен в исходном чугуне и чугуне после введения МС различна (рис. 4.35, *в*, *е*). Оценку дисперсности перлита проводили согласно ГОСТ 8233-56 [43]. В исходном чугуне дисперсность пластин составила $D \approx 0{,}57$ мкм, что соответствует характеристике «мелкопластинчатый перлит». После введения МС дисперсность пластин увеличилась и составила величину $D \approx 0{,}32$ мкм, что соответствует характеристике «скрытопластинчатый перлит».

Еще одной отличительной особенностью исходного серого чугуна и серого чугуна после введения МС является расположение фосфидной эвтектики. В исходном образце фосфидная эвтектика распределена по сечению образца случайным образом в виде отдельных зерен (рис. 4.35, *в* и 4.38, *а*), а в образце после введения МС размер и протяжённость фосфидной эвтектики увеличились, и в некоторых участках она имеет вид сетки (рис. 4.35, *е* и 4.38, *б*).

Согласно химическому составу серого чугуна (табл. 4.18), в исходном чугуне и чугуне после введения МС присутствуют ряд примесей, таких, как Mn, P, Si, S, Cr, Ni, Cu, Al.

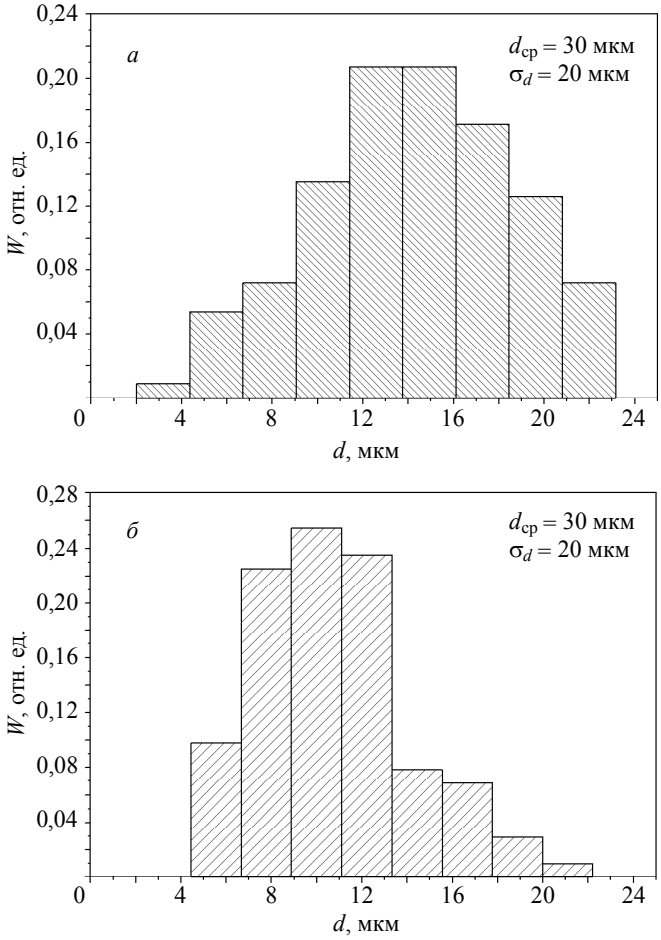

Рис. 4.37. Гистограмма распределения по размерам зеренной структуры феррито-перлитной матрицы: *а* – исходный образец; *б* – образец после введения МС

Наличие примесей в исходном образце подтверждается также данными локального РЭДМА (рис. 4.39, табл. 4.19). В матрице исходных образцов присутствуют Si, P, Cr, содержание которых не превышает ~3 вес.% (рис. 4.39, *а*, *в*, спектр 21). Из рис. 4.39 также видно, что в матрице серого чугуна присутствуют неметаллические включения.

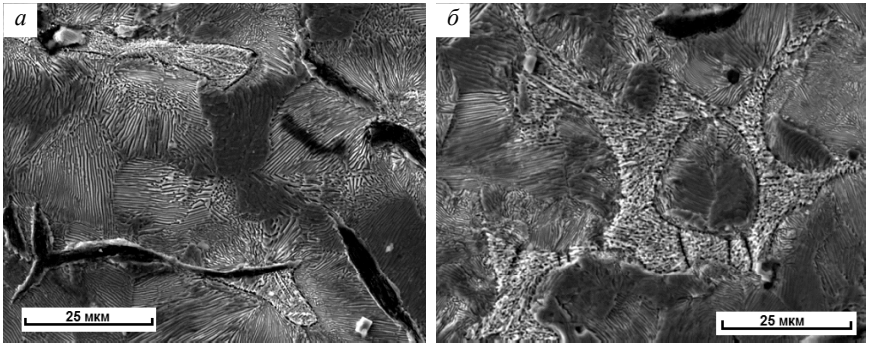

Рис. 4.38. Образование фосфидной эвтектики в сером чугуне: *а* – исходный образец; *б* – образец после введения МС

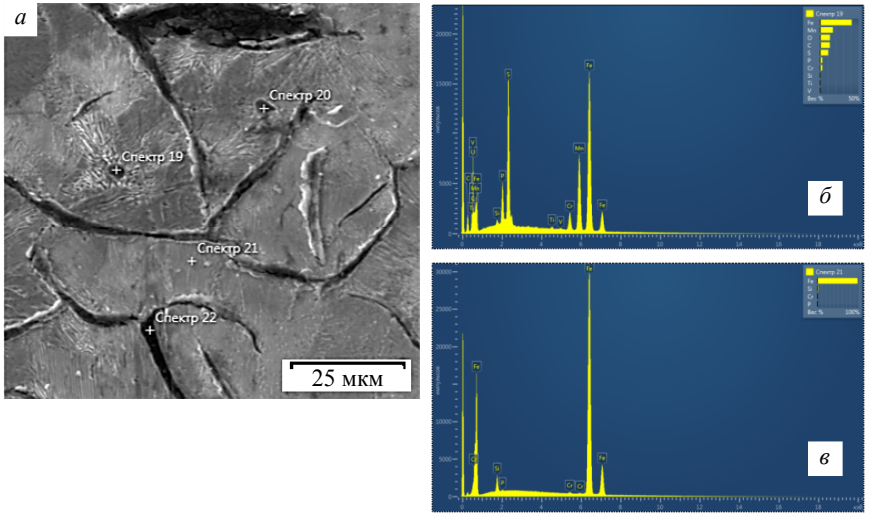

Рис. 4.39. Микроструктура исходного серого чугуна СЧ25: *а* – указание мест съемки спектров поглощения; *б* – спектр поглощения № 19; *в* – спектр поглощения № 21

По данным РЭДМА химический состав неметаллических включений характеризуется наличием таких элементов, как C, O, Mn, P, S, что говорит о том, что это могут быть оксиды, сульфиды марганца либо карбид марганца (рис. 4.39, *а*, *б*, табл. 4.19) [44]. Графит также содержит незначительное количество Si, P, Cr (рис. 4.39, *а*, табл. 4.19).

Таблица 4.19

Содержание выявленных элементов в микроструктуре исходного серого чугуна СЧ25

Спектр	Содержание элементов, вес.%									
	C	Fe	O	Si	P	S	Ti	V	Cr	Mn
Спектр 19	12,6	41,2	12,7	0,3	2,9	10,5	0,3	0,1	2,9	16,5
Спектр 20	10,5	70,0	12,1	1,6	1,8	1,8	–	–	1,9	0,3
Спектр 21	0,2	97,2	–	2,1	0,2	–	–	–	0,3	–
Спектр 22	93,3	6,4	–	0,1	0,1	–	–	–	0,1	–

Установлено, что в образце после введения МС химический состав примесных элементов и их распределение аналогичны исходному образцу (рис. 4.40, табл. 4.20). В матрице чугуна после введения МС помимо Si, P, Cr присутствует Mn, однако суммарное содержание примесей аналогично исходному образцу и не превышает ~3 вес.% (рис. 4.40, табл. 4.20, спектр 58).

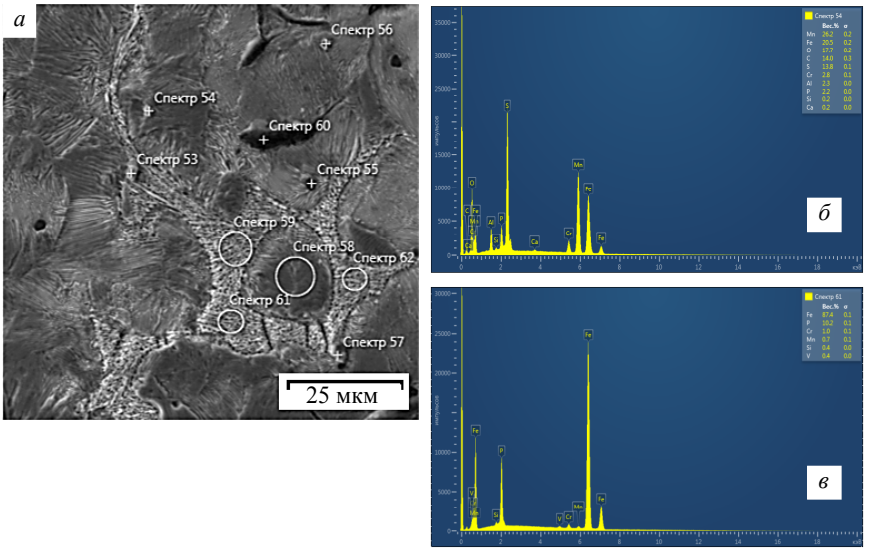

Рис. 4.40. Микроструктура серого чугуна СЧ25 после введения МС: *а* – указание мест съемки спектров поглощения; *б* – спектр поглощения № 54; *в* – спектр поглощения № 61

Таблица 4.20

Содержание выявленных элементов в микроструктуре серого чугуна СЧ25 после введения МС

Спектр	Содержание элементов, вес.%									
	C	Fe	O	Si	P	S	Ca	Al	Cr	Mn
Спектр 54	14,0	20,6	17,7	0,2	2,2	13,8	0,2	2,3	2,8	26,2
Спектр 58	0,3	96,8	–	1,9	0,3	–	–	–	0,4	0,3
Спектр 60	61,0	29,3	7,3	1,5	0,8	–	–	–	–	0,1
Спектр 61	–	87,4	–	0,4	10,6	–	–	–	0,9	0,7

В графите присутствуют Si и P. Содержание химических элементов в неметаллических включениях матрицы идентично исходному образцу и также указывает на то, что это могут быть оксиды, сульфиды марганца либо карбид марганца (рис. 4.40, *а*, *б*). В фосфидной эвтектике помимо основных элементов присутствуют Si, Cr, Mn, содержание которых не превышает ~2,5 вес.%. Таким образом, следует, что во всех структурных составляющих исходного серого чугуна и серого чугуна после введения МС (матрице, графите, неметаллических включениях) присутствуют идентичные по составу и по содержанию примеси, что также подтверждается данными оптико-эмиссионного спектрального анализа.

По данным РФА установлено, что исходный серый чугун и серый чугун после введения МС представляют собой матрицу, состоящую из твердого раствора α-Fe, цементита (Fe_3C) и графита (C) (рис. 4.41).

После введения МС изменений в рентгенограмме не происходит: преимущественная ориентация зерен в образцах идентична рентгенограмме исходного образца, новые фазы также в ретгенограмме не обнаружены. Фаза α-Fe обладает ОЦК-кристаллической решеткой с параметрами элементарной ячейки $a = 0{,}28664$ нм и пространственной группой *Im3m*. В исходном сером чугуне и сером чугуне после введения МС, по данным РФА, фаза α-Fe имеет преимущественную ориентацию кристаллографических плоскостей семейства {110} (рис. 4.41, *а*, *б*). Фаза Fe_3C имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}508$ нм, $b = 0{,}6774$ нм и $c = 0{,}452$ нм, пространственная группа *Pnma*. Фаза C (графит) имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}247$ нм и $c = 0{,}680$ нм, пространственная группа *P63*.

Как уже было отмечено выше, исходный серый чугун и серый чугун после введения МС содержат ряд примесей, которые могут входить в кристаллическую решетку твердого раствора фазы α-Fe.

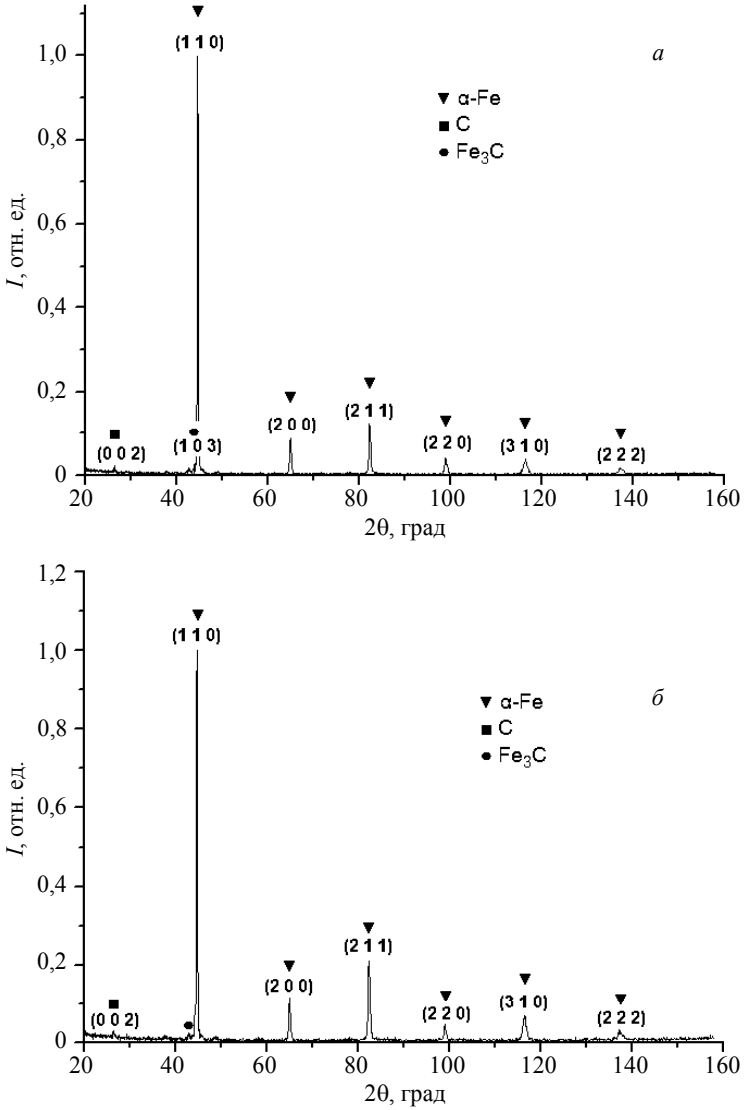

Рис. 4.41. Рентгенограммы серого чугуна марки СЧ25:
а – исходный образец; *б* – образец после введения МС

Для определения влияния примесей на кристаллическую структуру фазы α-Fe были проведены расчеты параметров кристаллической решетки по экспериментальным данным полученных рентгенограмм (рис. 4.41). Расчеты показали, что параметр решетки для α-Fесоставляет $a_{эксп}$ = 0,28644 нм, одинаковое как для исходных образцов, так и для образцов после введения МС серого чугуна. Одинаковое значение расчетных параметров кристаллической решетки α-Fe для исходных образцов и образцов после введения МС объясняется содержанием примесей, которое идентично как по составу, так и по их содержанию (табл. 4.18). Из табл. 4.21 видно, что значения расчетных параметров кристаллической решетки практически совпадают с теоретическими значениями, т. е. присутствующие в образцах примеси (Si, P, Mn, Cr, и др.) входят в кристаллическую структуру твердого раствора α-Fe, практически не изменяя параметры кристаллической решетки.

Таблица 4.21

Характеристики кристаллической структуры твердого раствора α-Fe серого чугуна СЧ25 до и после введения МС

Чугун СЧ25	Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметры кристаллической решетки $a_{эксп}$, нм	Параметры кристаллической решетки $a_{теор}$ [177], нм
Исходный	α-(Ni-Cr-Fe)	ОЦК	0,2864	0,2866
После введения МС			0,2864	

Анализ данных ПЭМ подтверждает наличие фаз, обнаруженных методом РФА. На рис. 4.42 представлено электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры исходного серого чугуна. Между зернами перлита (П) расположена частица графита (С) (рис. 4.41), границы зерен чистые от выделений.

Кроме того, данные ПЭМ доказывают, что в металлической основе исходного чугуна и чугуна после введения МС неметаллическим включением является сульфид марганца – MnS (рис. 4.43). Фаза MnS имеет ГЦК-решетку, пространственная группа *Fm3m* с параметром кристаллической решетки a = 0,5224 нм. В исходном сером чугуне и после введения МС частицы сульфида марганца имеют одинаковый размер ~6–9 мкм.

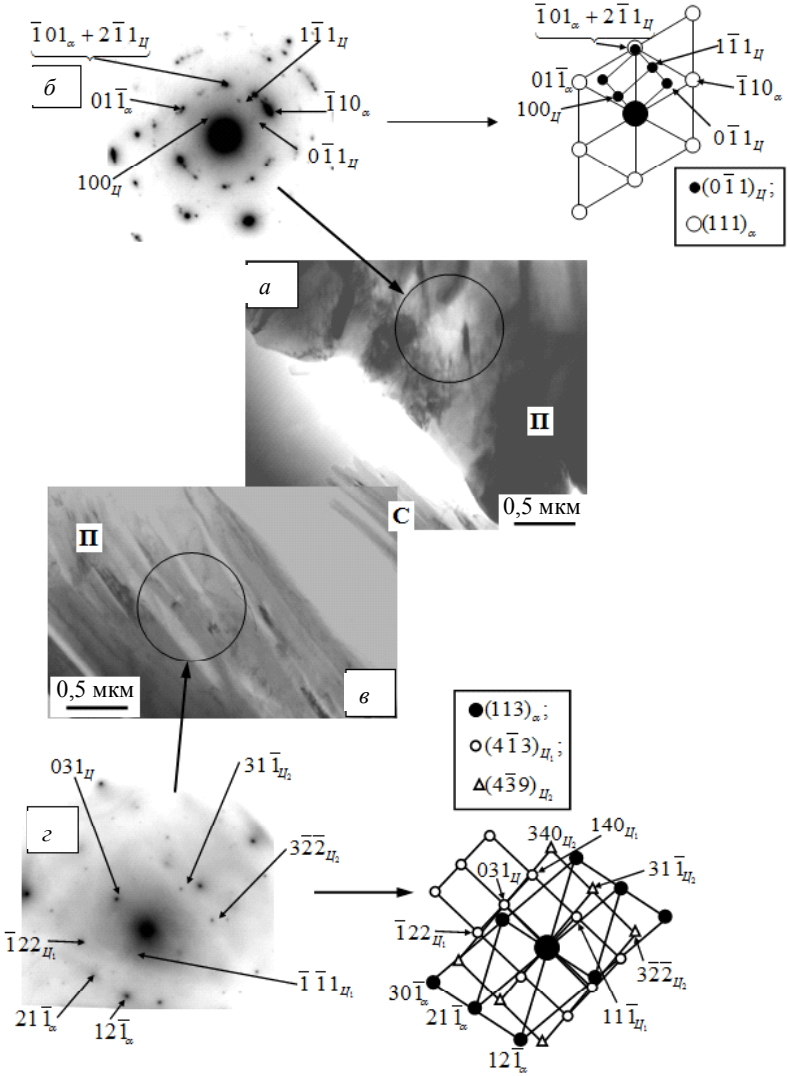

Рис. 4.42. Электронно-микроскопическое изображение тонкой структуры СЧ25 в исходном состоянии: *а*, *в* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина с участка, отмеченного на (*а*) окружностью и ее индицированная схема; *г* – микродифракционная картина с участка, отмеченного на (*в*) окружностью и ее индицированная схема

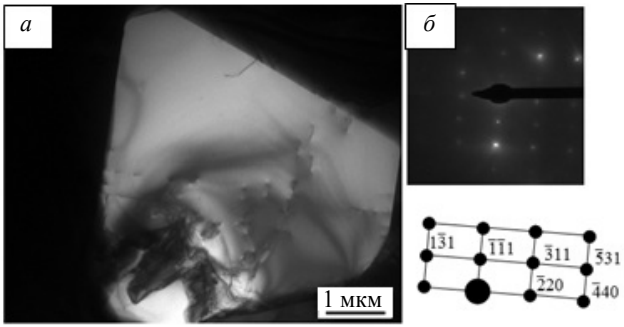

Рис. 4.43. Электронно-микроскопическое изображение сульфида марганца: *а* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [112] сульфида марганца; *б* – микродифракционная картина и ее индицированная схема

Детальное изучение строения структуры методом ПЭМ показало, что в матрице исходного серого чугуна присутствуют частицы состава FeP (рис. 4.44). Частицы FeP имеют орторомбическую кристаллическую решетку, пространственная группа $Pna2_1$, и параметры кристаллической решетки: $a = 0{,}5193$ нм, $b = 0{,}5792$ нм, $c = 0{,}3099$ нм.

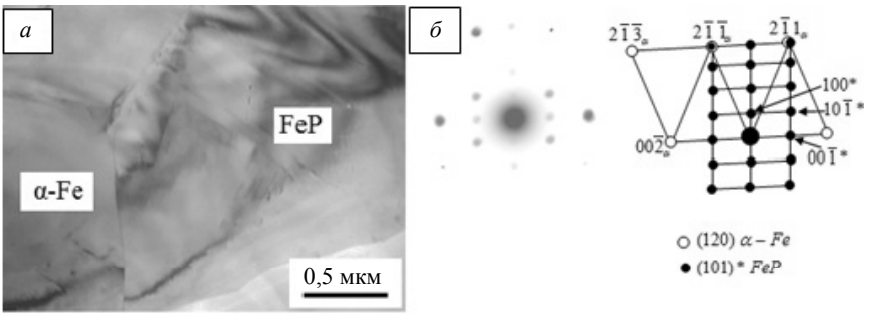

Рис. 4.44. Электронно-микроскопическое изображение исходного серого чугуна: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина, полученная с участка *(а)* и ее индицированная схема

По данным ПЭМ в серых чугунах после введения МС наблюдается смесь фосфидов железа (α-Fe, FeP, Fe_2P, Fe_3P и FeP_4) (рис. 4.45 и 4.46), содержащая два типа эвтектических смесей: 1 – α-Fe и Fe_3P; 2 – FeP, Fe_2P.

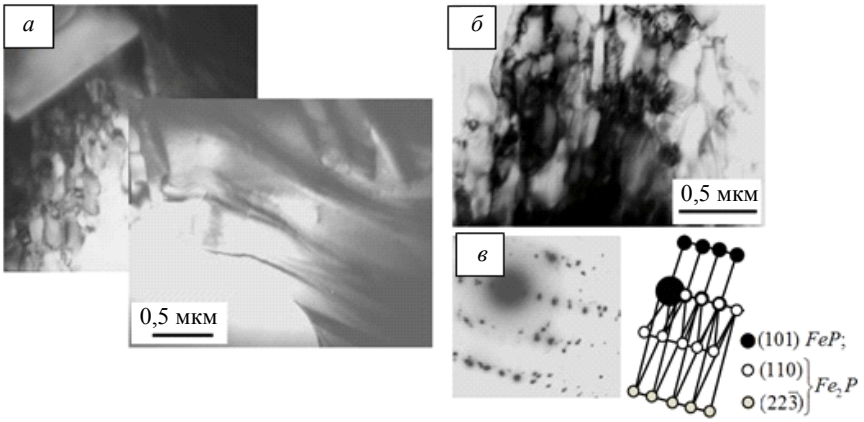

Рис. 4.45. Электронно-микроскопическое изображение серого чугуна после введения МС: *а* – стык зерен перлита и мелкозернистой смеси фаз фосфидов железа; *б* – светлопольное изображение фосфидной эвтектики; *в* – микродифракционная картина с участка (*в*) и ее индицированная схема

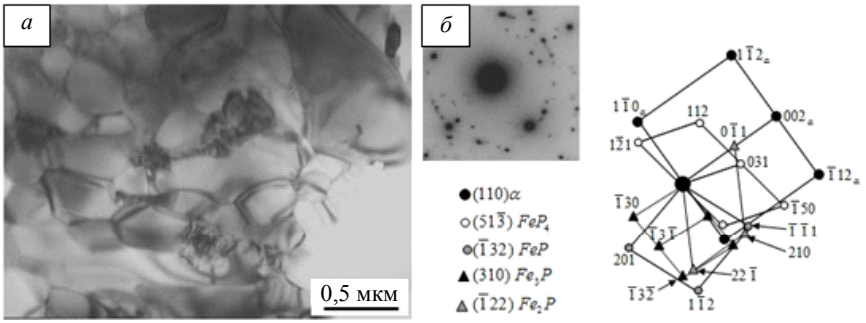

Рис. 4.46. Электронно-микроскопическое изображение серого чугуна после введения МС: *а* – мелкозернистая смесь фаз фосфидов железа; *б* – микродифракционная картина с участка (*а*) и ее индицированная схема

Строение фосфидной эвтектики характеризуется мелкозернистой структурой. Состав фосфидной эвтектики в разных местах образования отливки отличается по составу и размеру зеренной структуры. На рис. 4.46 представлено электронно-микроскопическое изображение фосфидной эвтектики состава (FeP + Fe_2P), с размером зерен 0,1–0,5 мкм. Согласно диаграмме состояния Fe–P, эвтектика такого состава

образуется при высоком содержании фосфора (> 20 мас.%). Возможно, образованию фосфидной эвтектики состава (FeP + Fe_2P) способствует локальное обогащение фосфором, за счет которого и происходит образование фаз, характерных для высокого содержания фосфора [45].

В отдельных частях наблюдаются эвтектические мелкозернистые смеси и фосфиды железа (рис. 4.46). Размер зерен в эвтектической смеси и фосфидов железа составляет ~0,5 мкм. Основные характеристики фаз, образующих фосфиды железа, представлены в табл. 4.22.

Таблица 4.22

Характеристики фаз, входящих в структуру фосфидной эвтектики серого чугуна после введения МС

Фаза	Тип кристаллической решетки	Пространственная группа	Параметры решетки, нм
FeP	Орторомбическая	$Pna2_1$	$a = 0{,}5193$ $b = 0{,}5792$ $c = 0{,}3099$
Fe_2P	Гексагональная	$P\bar{6}2m$	$a = 0{,}58670$ $c = 0{,}34580$
Fe_3P	Тетрагональная	$I\bar{4}$	$a = 0{,}910$ $c = 0{,}4459$
FeP_4	Орторомбическая	$Pnnm$	$a = 0{,}2730$ $b = 0{,}4985$ $c = 0{,}5668$

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что в исходном чугуне и чугуне после введения МС часть наблюдаемых фаз имеет четко выраженный дефектный характер. Во всех участках феррито-перлитной матрицы дислокационный тип структуры – хаотический (рис. 4.47). Установлено, что в исходном сером чугуне плотность дислокаций составляет $\sim 1{,}15 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, а в чугуне после введения МС $\sim 0{,}34 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, т. е. после введения МС плотность дисклокаций в сером чугуне уменьшилась в 3 раза.

Таким образом, исследования структурно-фазового состояния серого чугуна СЧ25 показали, что после введения МС в расплав меняется распределение, размер и объемная доля пластинчатого графита и фосфидной эвтектики. После введения МС распределение пластинчатого графита по образцу имеет вид колоний, а размер графита уменьшился в 2 раза. Фосфидная эвтектика в исходном образце расположена в виде

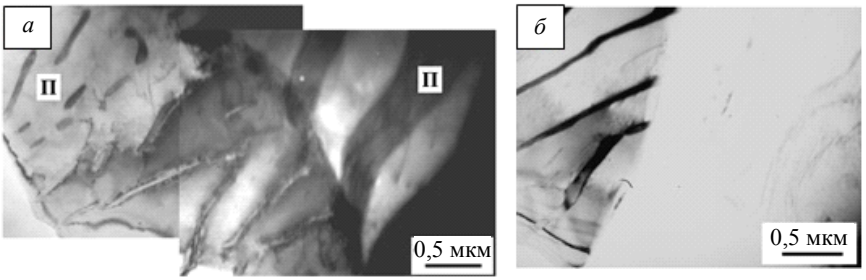

Рис. 4.47. Электронно-микроскопическое изображение серого чугуна:
а – в исходном состоянии; *б* – после введения МС

отдельных зерен, а в образце после введения МС фосфидная эвтектика имеет сетчатый вид и характеризуются двумя типами состава: (α-Fe + + FeP + Fe_2P) и (α-Fe + FeP + Fe_2P + Fe_3P + FeP_4). Показано, что основной фазовый состав образцов до и после введения МС идентичен по составу и содержанию примесей; наблюдается сохранение экспериментального параметра решетки $a = 0{,}28644$ нм. Тип дислокационной структуры в исходном чугуне и чугуне после введения МС хаотический. После введения МС наблюдается уменьшение скалярной плотности дислокаций с $1{,}15 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$ до $0{,}34 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Особенности кристаллизационных процессов в сером чугуне СЧ25

Изучение процесса кристаллизации в сером чугуне СЧ25 проводили аналогично чугуну ИЧХ28Н2 с помощью ДСКА/ДТА-анализов. Анализ ДСК-кривых в исходных образцах серого чугуна СЧ25 показывает, что начало выделения первичных кристаллов аустенита начинается при $T \approx 1329$ °С, что практически совпадает с диаграммой состояния Fe–C. При дальнейшем охлаждении при температуре $T \approx 1054$ °С достигается эвтектическое превращение Ж → А + Гр, которое характеризуется незначительными тепловыми эффектами и заканчивается при температуре $T \approx 888$ °С (рис. 4.48). При температуре $T \approx 736$ °С начинается эвтектоидное превращение при котором образуется эвтектоидная смесь, состоящая из феррита и графита, что также соответствует диаграмме состояния Fe–C.

Процесс кристаллизации серого чугуна после введения МС характеризуется смещением момента начала выделения первичного аустенита

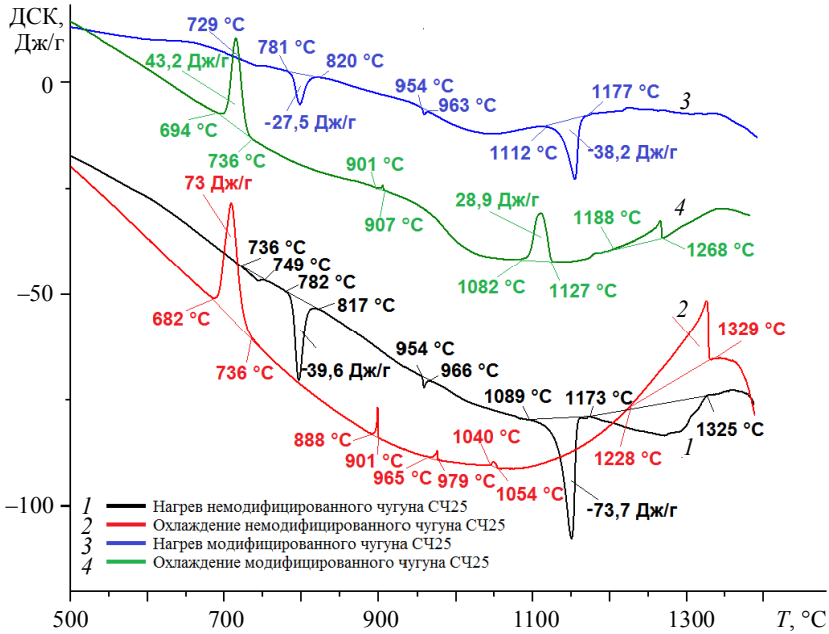

Рис. 4.48. ДСК-кривые нагрева и охлаждения серого чугуна СЧ25 до и после введения МС

в область более низких температур на ~69 °С, начинается с $T \approx 1268$ °С (рис. 4.48, кривая *4*; табл. 4.23) и характеризуется незначительным тепловым эффектом.

Таблица 4.23

Характеристики температурных интервалов кристаллизации при проведении ДСК-анализа серых чугунов СЧ25

Чугун СЧ25	Нагрев (T), ±5 °С			Охлаждение (T), ±5 °С		
	$T_н$	$T_к$	ΔT	$T_н$	$T_к$	ΔT
Исходный	736	1325	589	1329	682	647
После введения МС	729	1177	448	1268	694	574

Однако, достигая эвтектического превращения в интервале температур $T \approx 1127$–1082 °С, процесс кристаллизации характеризуется значительным тепловым эффектом, составляющим 28,9 Дж/г, что существенно по сравнению с исходным серым чугуном (рис. 4.48). Стоит отме-

тить, что данный температурный интервал эвтектического превращения полностью соответствует диаграмме состояния Fe–C. При дальнейшем охлаждении в интервале температур $T \approx 901–907$ °C наблюдается выделение метастабильной фосфидной эвтектики состава (α-Fe + FeP + Fe_2P), согласно диаграмме состояния Fe–P. Наличие других фаз, содержащих фосфор (FeP, Fe_2P, Fe_3P, FeP_4), обнаруженных методом ПЭМ, можно объяснить следующим эффектом. Согласно диаграмме состояния Fe–P, соединение Fe_3P образуется по перитектической реакции $Ж + Fe_2P \rightarrow Fe_3P$ при $T = 1166$ °C, а эвтектика (α-Fe+Fe_3P) образуется при равновесной кристаллизации при $T \approx 1050$ °C. Образование вышеуказанных составов фосфидных эвтектик совпадает со значительным тепловым эффектом, наблюдаемым при $T \approx 1127–1082$ °C в серых чугунах после введения МС. При этом образование фаз FeP, Fe_2P и FeP_4 возможно при сильном переохлаждении при $T \approx 930$ °C [46], что скорее всего и происходит за счет введенных в расплав частиц МС. Таким же образом предположительно происходит и образование мелкозернистой смеси твердого раствора и фосфидов железа различного состава. Эвтектоидное превращение, образующее феррит и графит, начинается при $T \approx 736$ °C, что совпадает с данными исходного серого чугуна и диаграммой состояния Fe–C.

В целом, по сравнению с исходным серым чугуном, в сером чугуне после введения МС интервал процессов кристаллизации и формирования кристаллической структуры уменьшается на 73 °C, что является существенным фактом для процессов кристаллизации.

Физико-механические характеристики серого чугуна СЧ25

Деформационное поведение. Характер кривых деформации чугунов СЧ25 до и после введения МС одинаков (рис. 4.49). На кривых можно выделить стадии III и IV. Протяженность стадии IV немного больше для чугуна после введения МС (табл. 4.24). Пластичность обоих сплавов практически одинакова. Введение в расплав серого чугуна МС привело к небольшому повышению предела текучести и прочности. Немного меньший коэффициент деформационного упрочнения $\Theta = d\sigma/d\varepsilon$ на стадии III исходного чугуна приводит к тому, что разница между пределами прочности исходного чугуна и чугуна после введения МС больше, чем разница между их пределами текучести. Твердость чугунов марки СЧ25 не изменилась и составила 207 НВ ±5 %. Измерение плотности отливок

также не показало значительных изменений: для исходного образца плотность составила 7100±100 кг/м^3, для образцов после введения МС – 7250±100 кг/м^3. Таким образом, введение МС в расплав серого чугуна оказывает небольшое положительное влияние на прочностные свойства и плотность отливок, не изменяя пластичность и твердость.

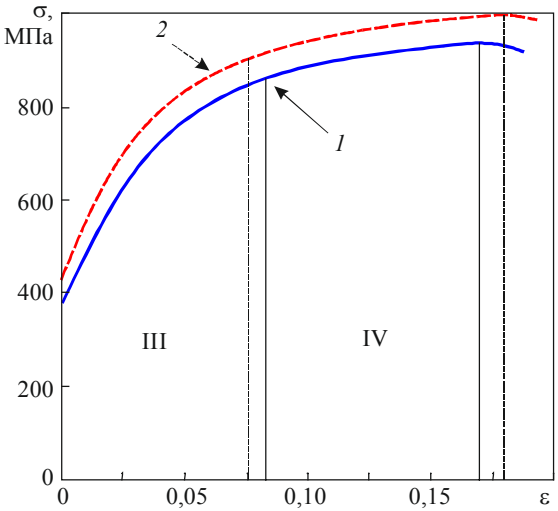

Рис. 4.49. Кривые напряжение (σ) – деформация (ε) исходного чугуна (*1*) и чугуна после введения МС (*2*)

Таблица 4.24

Характеристики кривых деформации серого чугуна СЧ25

Чугун СЧ25	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\Delta\varepsilon_{IV}$, %
Исходный	380	900	0,17	0,09
После введения МС	420	990	0,18	0,11

На прочностные свойства серого чугуна оказывает влияние структура перлитной матрицы, а именно дисперсность феррито-цементитной структуры перлитных зерен. Как отмечалось выше, после введения МС увеличилась дисперсность цементитных пластин. Такое различие в основной структуре серого чугуна до и после введения МС, по всей вероятности, обусловило небольшое повышение предела текучести после модификации.

Небольшое увеличение прочности в исходном образце, по-видимому, связано и с образованием фосфидной эвтектики. Известно, что фосфор в пределах 0,1–1,2 % образует двойную и тройную фосфидную эвтектику, повышая прочность и износоустойчивость чугуна [18]. При содержании фосфора до 0,7 % она выделяется в виде отдельных включений, при большем содержании – в виде сплошной сетки по границам кристаллов [47]. Как уже было отмечено выше, после введения МС увеличивается размер и протяженность фосфидной эвтектики, состоящей из мелкозернистой смеси следующих фаз: α-Fe, FeP, Fe_2P, Fe_3P и FeP_4. В работе [45] показано, что практически во всех серых промышленных чугунах, даже при небольшом содержании фосфора (иногда при 0,05 %), образуется фосфидная эвтектика. Изменение размеров и объемной доли фосфидной эвтектики в модифицированных образцах объясняется введением в расплав частиц МС, блокирующих диффузию соответствующих атомов к зарождающимся и растущим кристаллам, что, в конечном счете, способствует сильной микроликвации фосфора, концентрирующегося при затвердевании в последних участках расплава.

Исследования поверхности скола методом РЭМ показали, что разрушение образцов серого чугуна СЧ25 до и после введения МС происходило путем хрупкого скола по границам зерен и графитных включений. Характер внутризеренного разрушения зависит от структуры зерен металлической основы. В основном, это квазихрупкое и хрупко-вязкое разрушение и небольшая доля зерен с вязким механизмом разрушения (рис. 4.50) [48]. Можно полагать, что квазихрупкий характер разрушения наблюдается при разрушении перлитных зерен. Вязкое разрушение наблюдается в ферритных зернах, доля которых незначительна.

Характер разрушения для обоих чугунов идентичен, но в случае чугуна после введения МС излом более мелкозернистый. Это, как отмечалось выше, является следствием введения в расплав МС и формирования более мелкозернистой структуры в отливках, а именно – меньший размер пластинок графита. Кроме этого, значительная часть излома претерпела разрушение по квазихрупкому и хрупко-вязкому типу разрушения. Этот тип разрушения относится к перлитным зернам. В работе Лангфорда [49] показано, что характер разрушения перлитных зерен зависит от размера цементитных пластин и схемы испытаний. По его данным, разрушение перлитных зерен при сжатии протекает квазихрупко при размере цементитных пластин в интервале 0,1–1,0 мкм, в который попадает размер цементитных пластин исследуемого сплава.

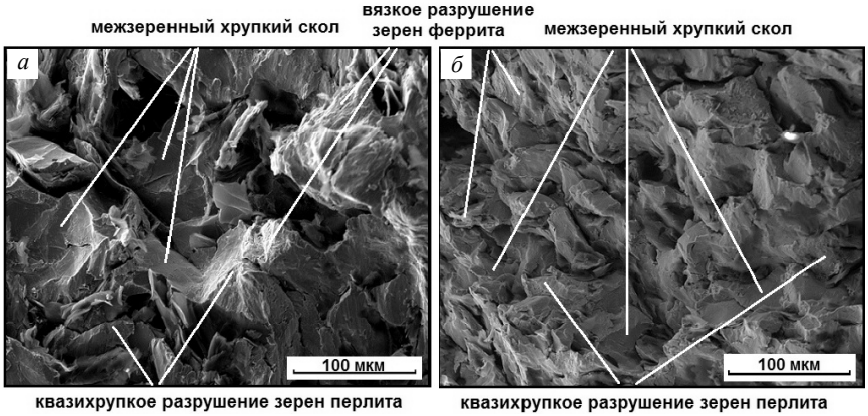

Рис. 4.50. Поверхность излома серого чугуна СЧ25:
а – исходный образец; *б* – образец после введения МС

В этом же интервале размеров находятся частицы, образующие фосфидную эвтектику, которые разрушаются также квазихрупко. Здесь следует отметить специфику развития трещины в испытаниях на сжатие, когда части разрушенного образца скользят одна по другой, образуя значительную площадь смятия.

Таким образом, при разрушении серого чугуна наблюдается несколько видов разрушения согласно основным структурным составляющим сплава. Перлит и фосфидная эвтектика разрушаются преимущественно квазихрупко или хрупко-вязко. Графитные пластины разрушаются сколом. При разрушении ферритных зерен наблюдается вязкий чашечный излом.

Износостойкость отливок чугуна СЧ25. Испытания на износостойкость проводили по схеме «диск–палец». При этом значения коэффициента трения демонстрировали невысокое отклонение от среднего значения, практически постоянное для всего пути трения как для серого чугуна в исходном состоянии, так и после введения МС. Стабильность в данных позволяет утверждать, что указанное явление связано именно со свойствами материала образцов, а не с погрешностью прибора и другими случайными факторами. Исследования на износостойкость показали, что средний коэффициент трения для исходных образцов чугуна СЧ25 составил 0,56, а для образцов после введения МС – 0,52, что для задан-

ного пути трения является существенным. Линейный износ чугуна СЧ25 в результате введения МС также снизился с 0,26 до 0,20 мм.

Общим в процессе износа образцов серого чугуна до и после введения МС является выкрошивание частиц графита. Ввиду существенно меньшего размера графита и его характера расположения в ферритоперлитной матрице серого чугуна после введения МС, характер повреждаемости поверхности при трении различается для исходных чугунов и чугунов после введения МС. Это существенно влияет на величину коэффициента трения и линейный износ.

Влияние модифицирующей смеси на упрочнение серого чугуна СЧ25

Ранее было отмечено, что упрочнение металлических сплавов зависит от ряда факторов, роль каждого из которых в каждом конкретном случае будет различной, и доля вклада отдельных механизмов упрочнения в общее упрочнение материала также неодинакова. Исследование влияния МС на структурно-фазовое состояние серых чугунов показало, что значительно меняется характер распределения и размер пластинчатого графита, уменьшается размер зерен матрицы, повышается дисперсность пластин перлита. Такие изменения в структуре серых чугунов привели к повышению предела текучести на 40 МПа, прочности на 90 МПа и повышению износостойкости на 13 %. Согласно [35], для сплавов на основе преимущественно перлитной составляющей вклады в механизмы упрочнения несколько иные, чем в сплавах на ферритной основе. А именно, в перлитных сплавах не действуют механизмы Орована, но действует барьерное торможение в перлитных колониях. Поэтому вклад в повышение предела текучести перлитных сплавов определяется как вклад в предел текучести перлита следующим соотношением:

$$\Delta\sigma_{\text{перлита}} = \Delta\sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{тв.р}} + \Delta\sigma_{\text{П}} + \Delta\sigma_{\text{д}} \qquad (4.30)$$

где $\Delta\sigma_{\text{П}}$ – перлитное упрочнение, определяемое как [35]:

$$\Delta\sigma_{\text{П}} = k(4,75t)^{-1/2}, \qquad (4.31)$$

$$k = \sqrt{\frac{8\beta}{5}}\overline{G}\sqrt{b_{\text{ц}}},$$

где t – расстояние между пластинами цементита в колониях пластинчатого перлита; $\beta = 1/6$ – const; $\overline{G}$ – среднее значение модулей сдвига

феррита и цементита ($\overline{G}$ = 77000 МПа); $b_ц$ = 0,225 нм – вектор Бюргерса цементита.

Так как в исследуемом сером чугуне СЧ25 до и после введения МС структура матрицы преимущественно перлитная (объемная доля феррита ~5 %), то оценку вкладов механизмами упрочнения в повышение предела текучести серого чугуна СЧ25 проведем согласно соотношению (4.30).

Оценка вклада твердорастворным упрочнением в повышение предела текучести серого чугуна согласно соотношению (4.24) показала, что $\Delta\sigma_{тв.р}$ в сером чугуне после введения МС составляет 251 МПа, что значительно выше по сравнению с исходным серым чугуном, для которого $\Delta\sigma_{тв.р}$ = 183 МПа. Несмотря на то, что химический состав серых чугунов до и после введения МС практически идентичен, увеличение $\Delta\sigma_{тв.р}$ в сером чугуне после введения МС обусловлено появлением 0,02 мас.% Al.

Вклад в $\Delta\sigma_П$ согласно (4.31) также показал большее значение для серых чугунов СЧ25 после введения МС, чем для серых чугунов в исходном состоянии (табл. 4.25). Это связано с тем, что после введения МС в расплав серого чугуна происходит повышение дисперсности феррито-цементитной структуры перлитных зерен.

Таблица 4.25

Значения упрочнения перлитом в сером чугуне СЧ25

Чугун СЧ25	Расстояние между пластин цементита, мкм	$\Delta\sigma_П$, МПа
Исходный	0,57	115
После введения МС	0,32	153

Известно, что упрочнение металлических сплавов сильно зависит от распределения дислокаций и от их взаимодействия между собой. Чем выше плотность дислокаций, тем больше их упругое взаимодействие между собой, которое вызывает торможение скользящих дислокаций и повышение напряжений сдвига. По данным ПЭМ было установлено, что после введения МС в расплав серых чугунов СЧ25 наблюдается уменьшение скалярной плотности дислокаций более чем в 3 раза. Очевидно, что вклад в повышение предела текучести серого чугуна за счет деформационного (дислокационного) упрочнения происходить не будет (табл. 4.26).

Таблица 4.26

Значения деформационного упрочнения в сером чугуне СЧ25

Чугун СЧ25	Скалярная плотность дислокаций, $\rho \cdot 10^{-10}$, см$^{-2}$	$\Delta\sigma_д$, МПа
Исходный	1,15	59
После введения МС	0,34	32

Таким образом, согласно соотношению (4.30) оценка вкладов различных механизмов в предел текучести перлита ($\Delta\sigma_{перлита}$) исходного серого чугуна СЧ25 составляет 387 МПа, а в сером чугуне после введения МС – 466 МПа. Полученные значения твердорастворного, перлитного и деформационного вкладов в повышение предела текучести перлита для серых чугунов в исходном состоянии и после введения МС хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Основными вкладами в повышение предела текучести серого чугуна СЧ25 после введения МС являются: 1) твердорастворное упрочнение за счет легирующих и примесных элементов; 2) перлитное упрочнение, обусловленное повышением дисперсности феррито-цементитной структуры перлитных зерен. Однако стоит отметить, что вклад в упрочнение может также давать измельчение зеренной структуры феррито-перлитной матрицы и измельчение размеров пластинчатого графита, т. е. зернограничное упрочнение согласно соотношению Холла – Петча (4.28). Несмотря на то, что в соотношении (4.30) для сплавов на основе перлита отсутствует вклад в зернограничное упрочнение, оценку $\Delta\sigma_з$ целесообразно провести. Экспериментально установлено, что после введения МС размер графита уменьшился в 2 раза, а средний размер зерна в 1,5 раза (табл. 4.27).

Таблица 4.27

Средний размер зерен в СЧ25 и величина зернограничного упрочнения

Чугун СЧ25	Коэффициент Холла – Петча, k, МПа·м$^{1/2}$	$d_{ср}$, мкм	$\Delta\sigma_з$, МПа
Исходный	0,6	15	155
После введения МС	0,6	10	188

Из табл. 4.27 видно, что для серых чугунов СЧ25 также выполняется условие Холла – Петча, а значит, повышение предела текучести серого чугуна после введения МС зависит от измельчения зеренной структуры, и этот факт следует учитывать.

4.5. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства чугуна ВЧ60

Структурно-фазовое состояние чугуна ВЧ60 до и после введения МС

Образцы из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом ВЧ60 были отлиты на ОАО «Коломенский завод» (г. Коломна). Введение МС в расплав осуществлялось путем загрузки МС на дно разливочного ковша в расчете 3 кг МС на 1 т расплава. После выдержки расплава в печи производилась разливка чугуна в ковш с МС. После 1–3 мин выдержки в разливочном ковше с модификатором чугун начинали разливать в формы. В табл. 4.28 представлен химический состав исследуемых чугунов без и после введения модифицирующей смеси.

Таблица 4.28

Химический состав высокопрочного чугуна марки ВЧ60

Состояние образца	Содержание химического элемента, мас.%, остальное – Fe										
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ca	Mo	Al	Ti
Немодифицированный	3,4	0,1	1,8	0,01	0,01	0,03	0,7	0,4	0,2	0,02	0,02
Модифицированный	3,4	0,1	1,6	0,01	0,01	0,03	0,8	0,4	0,2	0,02	0,02

Качество отливок высокопрочного чугуна с шаровидным графитом оценивали по морфологии и распределению глобулей графита и фазовому составу матрицы. На рис. 4.51 представлена микроструктура исходного чугуна ВЧ60 и чугуна ВЧ60 после введения МС при одинаковом увеличении. При проведении металлографического анализа поверхности шлифов ВЧ60 было установлено, что после введения МС в образцах возрастает число и дисперсность глобулей графита (рис. 4.51, *а*, *г*). Стоить отметить, что по данным оптико-эмиссионного спектрального анализа содержание углерода (С) в обоих чугунах составляет ~3,4 % (табл. 4.28), т.е. не увеличивается.

Согласно данным РЭМ, матрица высокопрочного чугуна до и после введения МС характеризуется феррито-перлитной структурой (рис. 4.51, *в*, *е*). При оценке объемных долей было установлено, что в исходных образцах объемная доля феррита составляет ~5–16 %, перлита – ~86–90 % и графита – ~5–8 %. После введения МС в расплав высокопрочного чугуна значительно возросла объемная доля феррита до ~20–27 % и изменилась его локализация. В исходном чугуне зерна фер-

рита расположены в матрице хаотично, а в образцах после введения МС феррит локализуется преимущественно вокруг глобулей графита толщиной ~10 мкм (рис. 4.51, *в*, *е*). Объемная доля графита в чугуне после введения МС увеличилась до ~5–10 %, соответственно объемная доля перлита уменьшилась до ~63–75 %.

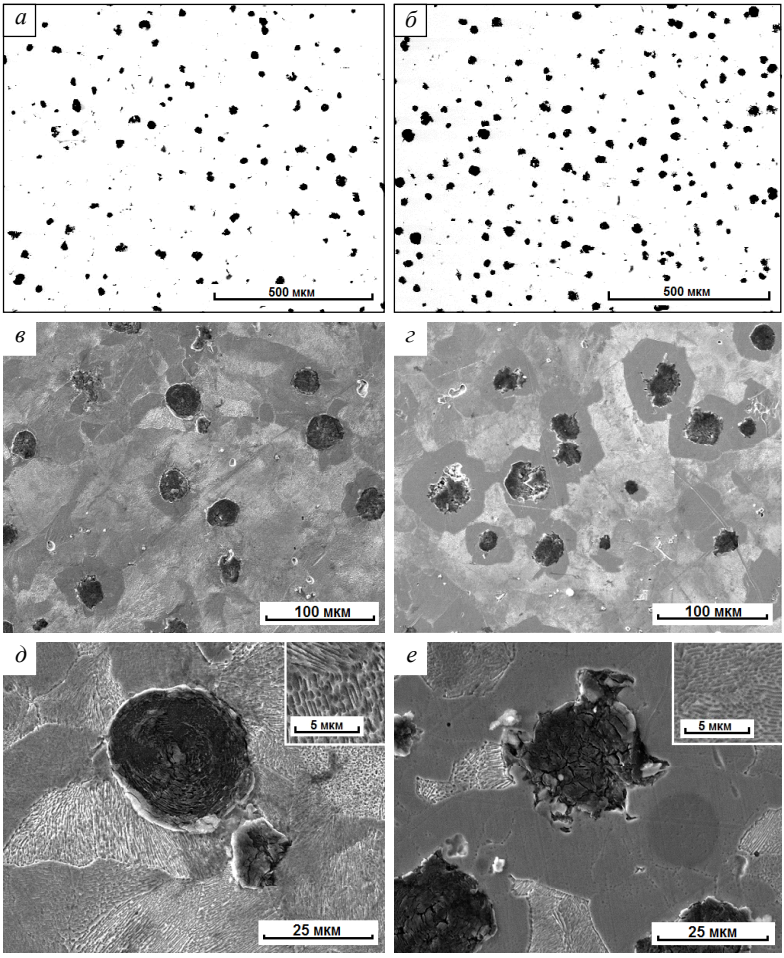

Рис. 4.51. Микроструктура высокопрочного чугуна ВЧ60: *а–в* – исходный образец; *г–е*– образец после введения МС; *а*, *г* – металлография; *б*, *в*, *д*, *е* – травлено

Исследования методом РЭМ также показали, что после введения МС в высокопрочном чугуне увеличилась дисперсность пластин перлита. Для исходного чугуна дисперсность перлита составляет $D \approx 0{,}52$ мкм, после введения МС $D \approx 0{,}38$ мкм.

Введение МС в расплав высокопрочного чугуна привело к измельчению зеренной структуры феррито-перлитной матрицы (рис. 4.52). В исходных высокопрочных чугунах размер зерен феррито-перлитной матрицы лежит в диапазоне от ~8–80 мкм, средний размер зерен составляет ~38 мкм (рис. 4.52, *а*). После введения МС средний размер зерен феррито-перлитной матрицы уменьшился в 1,5 раза и составил ~25 мкм (рис. 4.52, *б*).

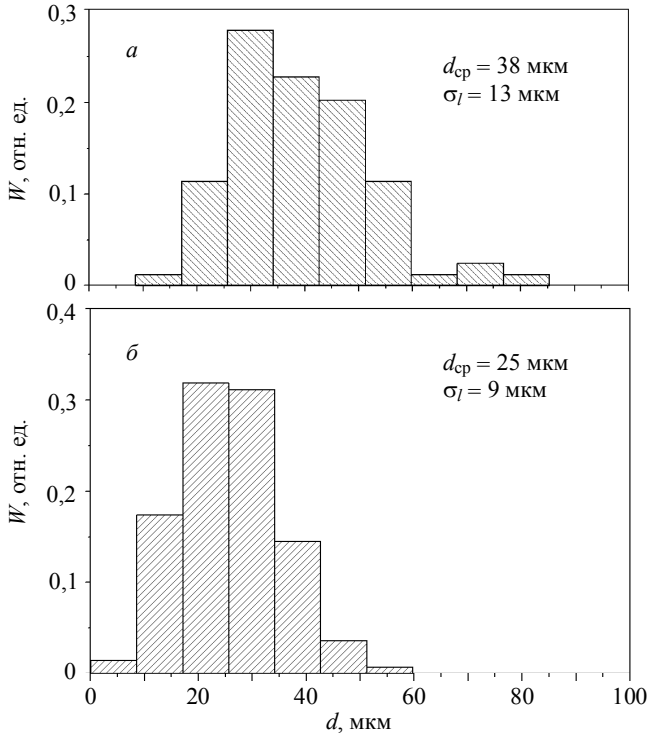

Рис. 4.52. Гистограмма распределения по размерам зеренной структуры феррито-перлитной матрицы высокопрочного чугуна ВЧ60: *а* – исходный чугун; *б* – чугун после введения МС

При оценке числа глобулей графита на 1 мм^2 поверхности шлифов было установлено, что для исходного чугуна число глобулей графита составляет 98 шт./мм^2, а для чугунов после введения МС – 150 шт./мм^2. Из представленных данных видно, что после введения в расплав высокопрочного чугуна МС число глобулей графита возрастает в 1,5 раза. Для оценки диаметра глобулей графита в исходном чугуне и чугуне после введения МС была проведена статистическая обработка данных металлографических шлифов и построены гистограммы распределения по размерам диаметров глобулей графита (рис. 4.53).

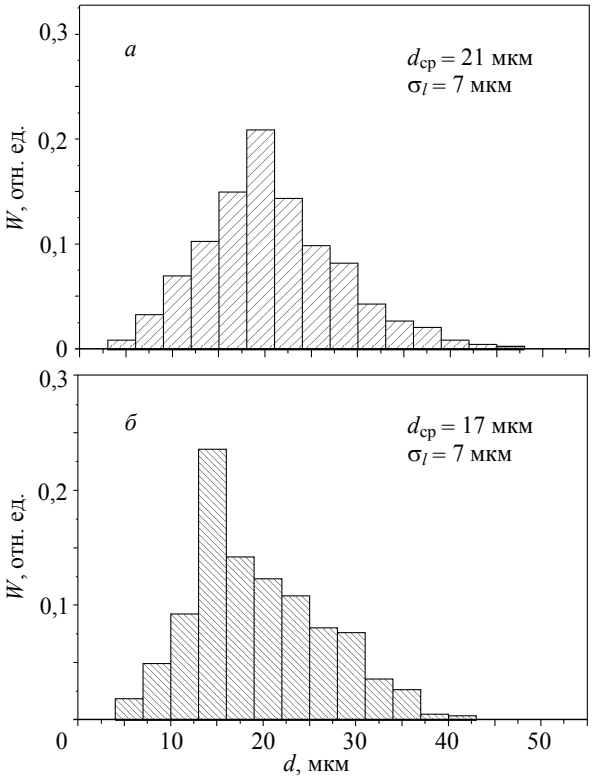

Рис. 4.53. Гистограмма распределения по размерам диаметра глобулей графита высокопрочного чугуна в 1 мм^2: *а* – исходный образец; *б* – образец после введения МС

Из гистограммы видно, что для высокопрочных чугунов до и после введения МС характерно распределение диаметров глобулей графита в пределах от ~5 до 45 мкм, стандартное отклонение также идентично и составляет 7 мкм (рис. 4.53). Однако при обработке данных установлено, что средний диметр глобулей графита в исходном чугуне составляет $d_{ср} = 21$ мкм, а чугуне после введения МС $d_{ср} = 17$ мкм, что существенно ниже по сравнению с исходным чугуном.

По данным РФА установлено, что исходный чугун СЧ25 и чугун СЧ25 после введения МС представляют собой матрицу, состоящую из твердого раствора α-Fe и графита С (рис. 4.54).

После введения МС изменений в рентгенограмме не происходит: преимущественная ориентация зерен в образцах идентична рентгенограмме исходного образца. Новые фазы также в ретгенограмме не обнаружены.Фаза α-Fe обладает ОЦК-кристаллической решеткой с параметрами элементарной ячейки $a = 0{,}2866$ нм и пространственной группой *Im3m*. Как в исходном высокопрочном чугуне, так и в высокопрочном чугуне после введения МС, фаза α-Fe обладает преимущественной ориентацией кристаллографических плоскостей семейства {110} (рис. 4.54, *а*, *б*). Графит (фаза С) имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}247$ нм и $c = 0{,}680$ нм, пространственная группа *P63*. Однако стоит отметить, что после введения МС значительно меняются объемные доли основных фаз.

Исходный высокопрочный чугун и высокопрочный чугун после введения МС содержат ряд примесей, которые могут входить в кристаллическую решетку твердого раствора фазы α-Fe. Для определения влияния примесей на кристаллическую структуру фазы α-Fe были проведены расчеты параметров кристаллической решетки по экспериментальным данным полученных рентгенограмм (рис. 4.54). Расчеты показали, что параметр решетки для α-Fe составляет $a_{эксп} = 0{,}2868$ нм, одинаковое как для исходных чугунов, так и для чугунов после введения МС. Одинаковое значение расчетных параметров кристаллической решетки α-Fe для исходных образцов и образцов после введения МС объясняется содержанием примесей, которое идентично как по составу, так и по их содержанию (табл. 4.28).

Методами ПЭМ было установлено, что кроме фаз, обнаруженных РФА в твердом растворе α-Fe высокопрочных чугунов в исходном состоянии и после введения МС, присутствуют фазы Fe_3C и FeS. Фаза Fe_3C имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами:

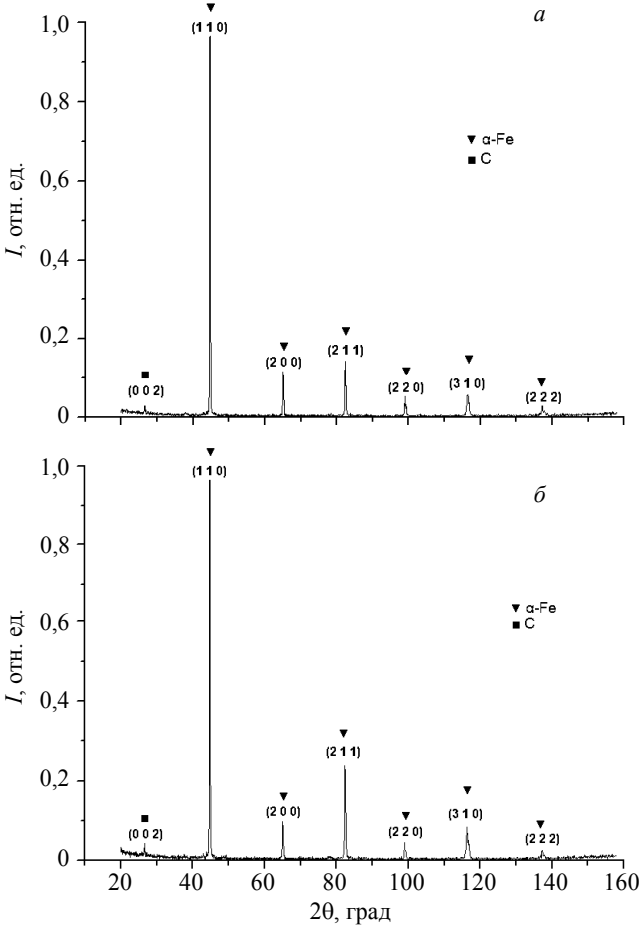

Рис. 4.54. Рентгенограммы высокопрочного чугуна марки ВЧ60:
а – исходный образец; *б* – образец после введения МС

$a = 0{,}508$ нм, $b = 0{,}6774$ нм и $c = 0{,}452$ нм, пространственная группа *Pnma*. Анализ электронно-микроскопических изображений показал, что в исходных высокопрочных чугунах на границах зерен «феррит – феррит», «перлит – перлит» и «перлит – графит» присутствует Fe_3C как в виде отдельных частиц размером ~0,2×0,5 мкм, так и виде прослойки толщиной ~0,2 мкм (рис. 4.55).

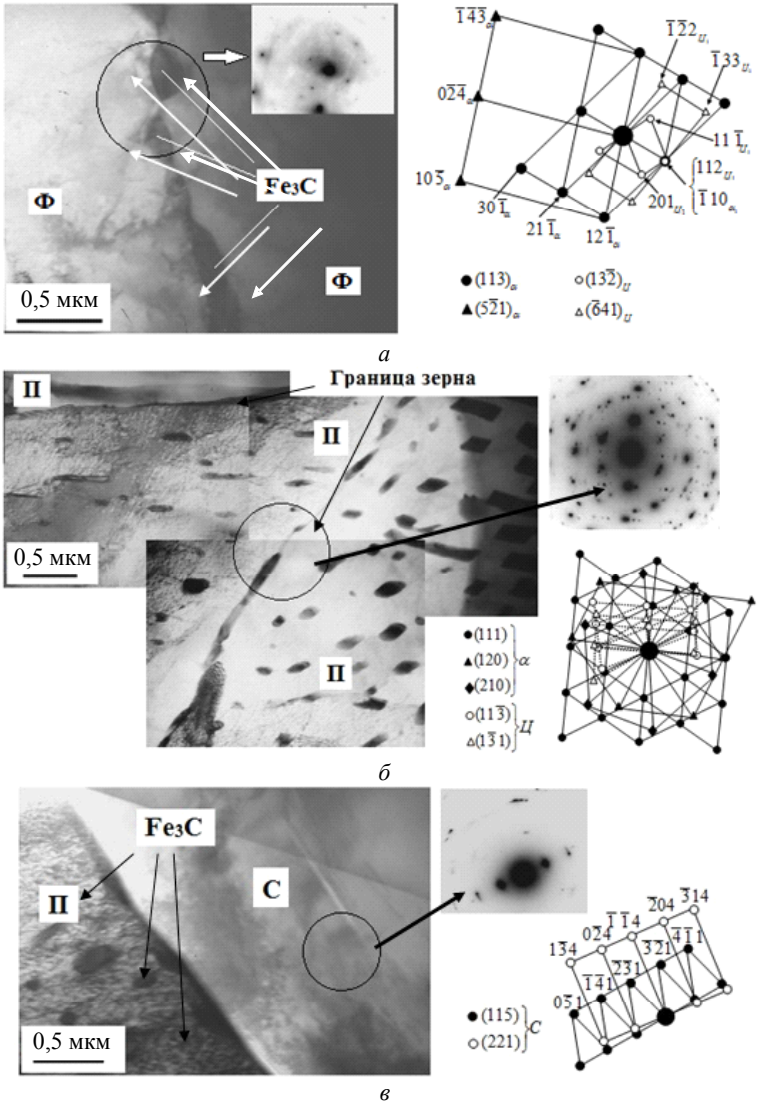

Рис. 4.55. Электронно-микроскопическое изображение исходного высокопрочного чугуна ВЧ60, иллюстрирующее выделение частиц Fe_3C: *а* – на границе «феррит – феррит»; *б* – на границе «перлит – перлит»; *в* – на границе «перлит – графит»

Кроме частиц цементита на границах зерен исходного высокопрочного чугуна встречаются частицы фазы FeS (рис. 4.56). Фаза FeS имеет гексагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 0{,}5969$ нм и $c = 1{,}1740$ нм, пространственная группа $P\bar{6}2c$. Частицы FeS имеют размер ~0,3×0,5 мкм и локализуются на стыках и границах зерен.

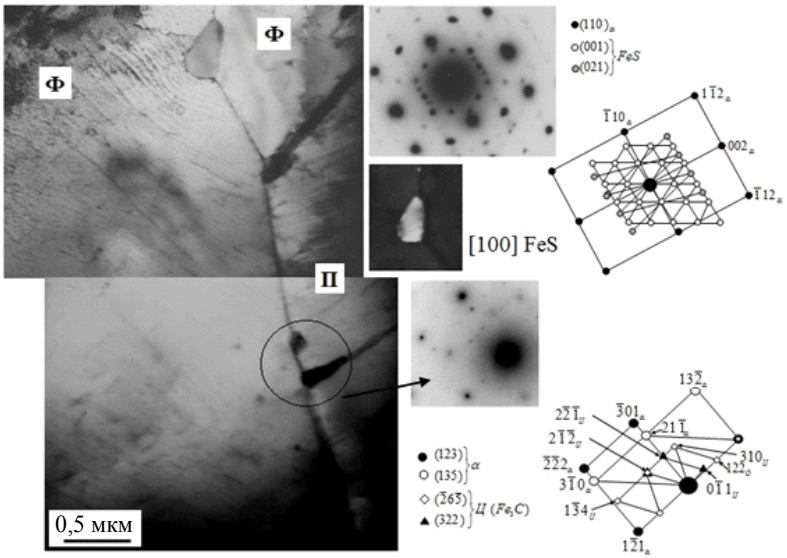

Рис. 4.56. Частицы FeS, находящиеся на стыке зерен феррита и частиц Fe_3C, расположенных на границе «феррит – перлит»

По данным ПЭМ, аналогично исходному чугуну в высокопрочном чугуне после введения МС на границах зерен «перлит – перлит» и «феррит – перлит» также располагаются частицы Fe_3C как в виде отдельных частиц, так и виде прослоек. Размер отдельных частиц цементита составляет ~0,3×0,6 мкм, прослоек – ~0,2 мкм. Из рис. 4.55 – 4.57 видно, что размеры частиц и прослоек цементита по границам зерен идентичны как по размерам, так и по локализации.

Исследования глобулей графита ПЭМ в высокопрочных чугунах в исходном состоянии и после введения МС показали, что каких-либо изменений в структуре глобулей графита и в их кристаллических решетках не наблюдалось (рис. 4.58).

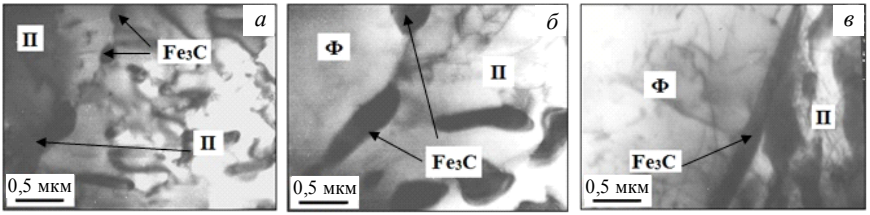

Рис. 4.57. Частицы Fe_3C на границах зерен в высокопрочном чугуне после введения МС: *а* – на границе «перлит – перлит»; *б*, *в* – на границе «феррит – перлит»

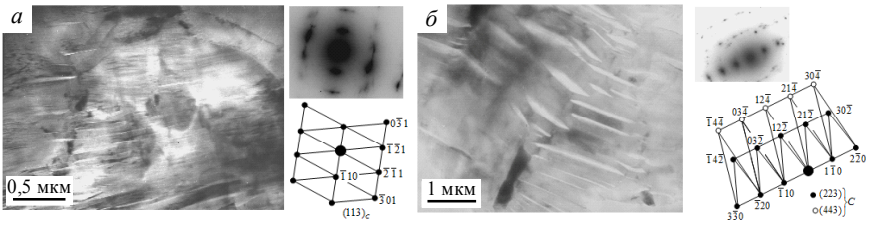

Рис. 4.58. Электронно-микроскопические изображения тонкой структуры глобуля графита в исходном высокопрочном чугуне

По данным ПЭМ в высокопрочных чугунах до и после введения МС феррито-перлитная структура имеет дефектный характер (рис. 4.56 и 57). Отмечено, что в перлите исходного чугуна дислокационная структура имеет хаотический тип, а в феррите – ячеистый. Плотность дислокаций в структуре перлита исходного высокопрочного чугуна составляет $\sim 1{,}19 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, в феррите – $\sim 1{,}0 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. После введения МС в расплав высокопрочного чугуна меняется тип дислокационной структуры, для перлита и феррита тип дислокационной структуры становится одинаковым и характеризуется как хаотический. При этом по сравнению с исходным чугуном в чугуне после введения МС снижается плотность дислокаций, которая для перлита составляет $\sim 0{,}61 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$, для феррита – $\sim 0{,}47 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$.

Таким образом, введение в расплав высокопрочного чугуна МС приводит к значительному изменению структурного состояния, характеризующемуся увеличением объемной доли феррита на 19 % и изменением его локализации, увеличением количества глобулей графита в 1,5 раза и уменьшением их размера, а также повышением дисперсности феррито-цементитных пластин в перлитных зернах.

Особенности кристаллизационных процессов в чугуне ВЧ60

Характер ДСК-кривых для высокопрочных чугунов ВЧ60 носит неоднозначный характер (рис. 4.59). При проведении ДСК/ДТА-анализов было установлено, что высокопрочный чугун как в исходном состоянии, так и после введения МС расплавился частично. В результате были получены ДСК-кривые, представленные на рис. 4.59.

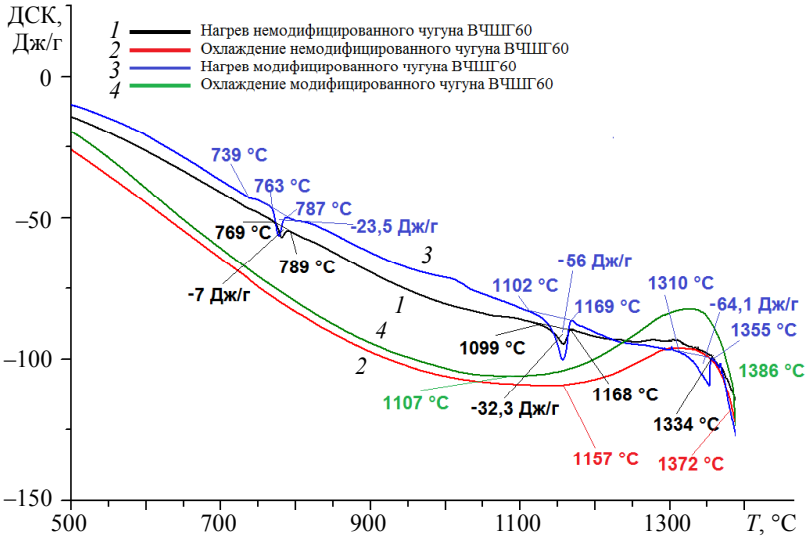

Рис. 4.59. ДСК-кривые нагрева и охлаждения высокопрочного чугуна до и после введения МС

Кривые охлаждения не показывают значительных эффектов, связанных с выделением первичных и вторичных фаз. Однако из рис. 4.59 видно, что температурный интервал и тепловой эффект в чугуне после введения МС при выделении первичных фаз на ~50 °С больше по сравнению с исходным чугуном (табл. 4.29, рис. 4.59). При сравнении ДСК-кривых нагрева, кроме того, видно, что для высокопрочных чугунов после введения МС характерны эвтектические превращения с более высоким тепловым эффектом, а также увеличение интервала на ~50 °С и начало превращения эвтектики при температуре $T \approx 739$ °С. Стоит отметить, что эвтектические превращения в высокопрочном чугуне до и после введения МС совпадают с диаграммой состояния Fe–C.

Таблица 4.29

Характеристики температурных интервалов кристаллизации при проведении ДСК-анализа высокопрочных чугунов ВЧ60

Чугун ВЧ60	Нагрев (T), ±5 °С			Охлаждение (T), ±5 °С		
	$T_н$	$T_к$	ΔT	$T_н$	$T_к$	ΔT
Исходный	769	1334	565	1372	1157	215
После введения МС	739	1355	616	1386	1107	279

В высокопрочном чугуне с шаровидным графитом роль центров кристаллизации могут выполнять как кристаллические, так и аморфные частицы различного химического состава [44]. Увеличение количества и объемной доли глобулей графита, а также увеличение объемной доли феррита в образцах после введения МС связано с тем, что под действием криолита ультрадисперсные частицы тугоплавких оксидов металлов равномерно распределяются в объеме расплава, являясь центрами кристаллизации и подложками для формирования шаровидного графита. Распределение ультрадисперсных тугоплавких частиц в расплаве создает множество зон с термической и химической неоднородностью, сопровождающихся изменением условий кристаллизации, не давая зародышам графита слипаться и диффундировать через слой аустенита. Как было отмечено ранее, при средних скоростях охлаждения аустенит, расположенный возле включений графита, превращается в феррит. А оставшийся аустенит, расположенный вдали от графита, распадается по эвтектоидной реакции с образованием перлита [18]. Однако, согласно литературным данным, процесс ферритизации характерен для низких скоростей охлаждения отливок [18]. Это также подтверждается ДСК-кривой охлаждения высокопрочного чугуна после введения МС, для которого наблюдается увеличение температурного интервала выделения первичных фаз на ~50 °С, тем самым снижается скорость охлаждения отливок и, следовательно, увеличивается объемная доля феррита.

Таким образом, при проведении ДСК/ДТА-анализа установлено, что введение МС в расплав высокопрочного чугуна ВЧ60 способствует увеличению температурного интервала при выделении первичных фаз на ~50 °С и приводит к изменению структурного состояния высокопрочного чугуна за счет увеличения объемной доли и локализации феррита.

Влияние модифицирующей смеси на физико-механические свойства чугуна ВЧ60

Исследование отливок чугуна ВЧ60 методом одноосного сжатия. В результате модификации высокопрочного чугуна ВЧ60 произошло снижение предела прочности на сжатие с 1780 до 1620 МПа и незначительно снизилась продолжительность IV стадии деформации (рис. 4.60, табл. 4.30). Предел текучести также снизился на 40 МПа. Такое положение связано с изменениями структурного состояния феррито-перлитной матрицы, где после введения МС наблюдается увеличение объемной доли феррита и количество глобулей графита. При этом твердость и плотность высокопрочного чугуна до и после введения МС не изменилась и составляет 286 НВ ±5 % и 7200±100 кг/м^3 соответственно.

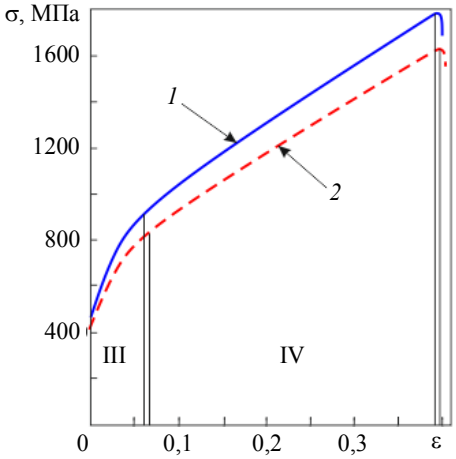

Рис. 4.60. Зависимость напряжения от деформации высокопрочных чугунов ВЧ60: *1* – в исходном чугуне; *2* – в чугуне после введения МС

Таблица 4.30

Характеристики кривых деформации высокопрочного чугуна ВЧ60

Чугун ВЧ60	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	$\Delta\varepsilon_{III}$, %	$\Delta\varepsilon_{IV}$, %	σ_{IV}, МПа	Θ_{IV}, МПа
Исходный	450	1780	39,0	6,0	33	1030	2300
После введения МС	410	1620	39,5	6,5	33	880	2200

Разрушение высокопрочного чугуна ВЧ60, как показывает исследование структуры излома, происходило вязко внутри феррито-перлитной матрицы (рис. 4.61) как в исходном чугуне, так и чугуне после введения МС. Характер разрушения внутризеренный с ямочным строением излома [48]. Существенных отличий в характере разрушения чугунов до и после введения МС в образцах не обнаружено.

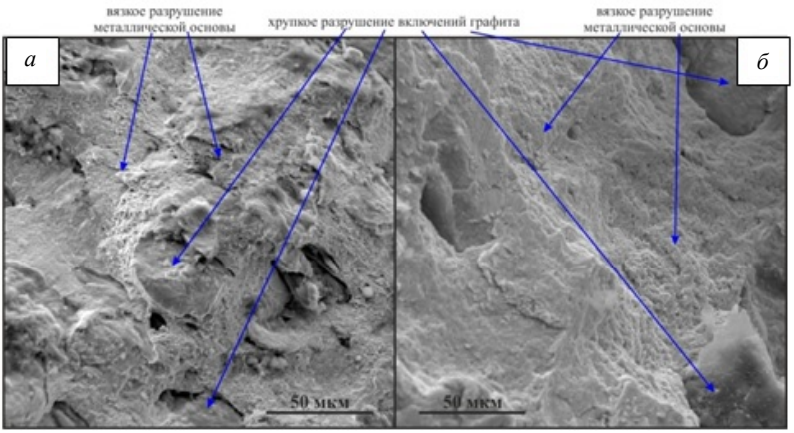

Рис. 4.61. Поверхность излома высокопрочного чугуна ВЧ60:
а – исходный чугун; *б* – после введения МС

Исследования износостойкости высокопрочного чугуна ВЧ60. Испытания на износостойкость проводили по схеме «диск – палец». Значения коэффициента трения демонстрировали невысокое отклонение от среднего значения, практически постоянное для всего пути трения, как для высокопрочного чугуна в исходном состоянии, так и после введения МС. Стабильность в данных позволяет утверждать, что отмеченное явление связано именно со свойствами материала образцов, а не с погрешностью прибора и другими случайными факторами. Исследования на износостойкость показали, что средний коэффициент трения для исходных образцов высокопрочного чугуна составил 0,51, а для образцов после введения МС – 0,49, что является существенным для изделий высокопрочного чугуна, работающих на износ (диски, тормозные колодки и т. д.). Линейный износ образцов высокопрочного чугуна в результате введения МС также снизился с 0,36 до 0,25 мм.

Влияние модифицирующей смеси на упрочнение чугуна ВЧ60

Исследования показали, что после введения МС в расплав высокопрочного чугуна ВЧ60: 1) изменяются объемные доли феррита и перлита и локализуются зерна феррита; 2) повышается дисперсность ферритo-цементитной структуры перлитных зерен; 3) увеличивается количество глобулей графита в 1,5 раза; 4) уменьшается размер зерен ферритo-перлитной матрицы и т. д. Такие изменения в структуре высокопрочных чугунов после введения МС привели к снижению предела текучести на 40 МПа, прочности на 140 МПа и повышению износостойкости на 18 %. Для оценки вклада различных механизмов в упрочнение и разупрочнение высокопрочного чугуна за счет значительных изменений структурного состояния феррито-перлитной матрицы целесообразно использовать соотношение [33, 35, 36]

$$\Delta\sigma_{т} = \Delta\sigma_{Ф} + \Delta\sigma_{\text{перлита}}, \qquad (4.32)$$

где $\Delta\sigma_{Ф}$ – предел текучести феррита, определяемый согласно соотношению (4.21); $\Delta\sigma_{\text{перлита}}$ – предел текучести перлита, определяемый согласно соотношению (4.30).

Как уже отмечалось в главе 3 [35], такие элементы, как Mn, Si, Ni, P, практически целиком входят в состав матрицы, а содержание таких элементов, как C, Cr, V, Ti и др., зависит от количества упрочняющих карбидообразующих фаз. Поскольку в высокопрочных чугунах ВЧ60, кроме цементита, карбидообразующих фаз не образуется, будем считать, что наличие легирующих элементов в феррите и перлите будет одинаковым и согласно соотношению (4.24) для исходного ВЧ60 составлять $\Delta\sigma_{\text{тв.р}} = 192$ МПа, а для ВЧ60 после введения МС $\Delta\sigma_{\text{тв.р}} = 176$ МПа. Несмотря на то, что химический состав высокопрочных чугунов до и после введения МС практически идентичен, уменьшение $\Delta\sigma_{\text{тв.р}}$ в высокопрочном чугуне после введения МС обусловлено небольшим уменьшением содержания Si (на 0,2 мас.%).

Экспериментально показано, что после введения МС происходит существенное измельчение пластинчатого графита, кроме того, уменьшается расстояние между пластинками графита в колониях. Вклад в дисперсионное упрочнение частицами графита оценивали согласно уравнению Орована (4.27). Выявлено, что в исходных чугунах ВЧ60 вклад в $\Delta\sigma_{д}$ составляет 5 МПа, после введения МС в расплав ВЧ60 значение $\Delta\sigma_{д}$ меняется и повышается до 16 МПа.

Как уже было отмечено выше, введение МС в расплав высокопрочных чугунов привело к измельчению зеренной структуры феррито-перлитной матрицы в 1,5 раза. Кроме того, после введения МС средний размер глобулей графита уменьшился на 5 мкм, а количество глобулей графита увеличилось в 1,5 раза. Вклад в зернограничное упрочнение был рассчитан согласно соотношению Холла – Петча (4.28) и представлен в табл. 4.31.

Таблица 4.31

Средний размер зерен феррито-перлитной матрицы в высокопрочных чугунах и величина зернограничного упрочнения

Чугун ВЧ60	Коэффициент Холла – Петча, k, МПа·м$^{1/2}$	$d_{ср}$, мкм	$\Delta\sigma_з$, МПа
Исходный	0,6	38	107
После введения МС	0,6	25	120

Аналогично высокохромистому и серому чугунам после введения МС в высокопрочном чугуне происходит уменьшение скалярной плотности дислокаций (табл. 4.32). Стоит отметить, что в исходных высокопрочных чугунах тип дислокационной структуры в феррите и перлите различен: в феррите – ячеистый, в перлите – хаотический. После введения МС в расплав высокопрочного чугуна для феррита и перлита наблюдается одинаковый тип дислокационной структуры – хаотический, а скалярная плотность дислокаций как в феррите, так и в перлите уменьшилась в 2 раза (табл. 4.32). Очевидно, что снижение скалярной плотности дислокаций в феррито-перлитной матрице высокопрочного чугуна

Таблица 4.32

Значения параметров деформационного упрочнения в высокопрочном чугуне ВЧ60

Чугун ВЧ60	Скалярная плотность дислокаций, $\rho\cdot10^{-10}$, см$^{-2}$		$\Delta\sigma_д$, МПа		Скалярная плотность дислокаций в среднем по матрице, $\rho\cdot10^{-10}$, см$^{-2}$	$\Delta\sigma_д$ в среднем по матрице, МПа
	Ф	П	Ф	П		
Исходный	1,0	1,2	55	64	1,1	60
После введения МС	0,5	0,6	38	43	0,55	41

после введения МС привело к снижению предела текучести высокопрочного чугуна за счет деформационного (дислокационного) разупрочнения (табл. 4.32).

Таким образом, предел текучести феррита ($\Delta\sigma_Ф$) для исходного высокопрочного чугуна ВЧ60 составляет 389 МПа, а после введения МС $\Delta\sigma_Ф = 380$ МПа. Видно, что значения $\Delta\sigma_Ф$ для чугунов ВЧ60 в исходном состоянии и после введения МС практически совпадают. Это объясняется более высокими значениями $\Delta\sigma_д$ и $\Delta\sigma_з$ в чугунах ВЧ60 после введения МС, но меньшей величиной $\Delta\sigma_д$ и $\Delta\sigma_{тв.р}$. В то же время меньшая величина $\Delta\sigma_д$ и $\Delta\sigma_з$ исходного высокопрочного чугуна дополняется высоким значением $\Delta\sigma_д$ и $\Delta\sigma_{тв.р}$.

Вклад в упрочнение перлитом ($\Delta\sigma_П$) согласно (4.31) также показал большее значение для высокопрочных чугунов ВЧ60 после введения МС, чем для высокопрочных чугунов в исходном состоянии (табл. 4.33). Это связано с тем, что после введения МС в расплав высокопрочного чугуна происходит повышение дисперсности феррито-цементитной структуры перлитных зерен.

Таблица 4.33

Значения упрочнения перлитом в высокопрочном чугуне ВЧ60

Чугун ВЧ60	Расстояние между пластинами цементита, мкм	$\Delta\sigma_П$, МПа
Исходный	0,52	120
После введения МС	0,38	140

Таким образом, предел текучести перлита ($\Delta\sigma_П$) для исходного высокопрочного чугуна ВЧ60 составляет 406 МПа, а после введения МС $\Delta\sigma_П = 289$ МПа. С учетом изменения объемных долей феррито-перлитной структуры в высокопрочных чугунах после введения МС и выполнения соотношения (4.32) предел текучести исходного ВЧ60 составляет 400 МПа, а ВЧ60 после введения МС – 359 МПа. Полученные значения вкладов различных механизмов упрочнения хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Установлено, что введение МС в расплав высокопрочного чугуна ВЧ60 приводит к разупрочнению чугуна: 1) твердорастворным разупрочнением (за счет снижения содержания Si); 2) деформационным разупрочнением за счет уменьшения плотности дислокаций в два раза; 3) перлитным разупрочнением за счет уменьшения объемной доли перлита на 19 %.

4.6. Структурообразование и механические свойства стали 110Г13Л при введении модифицирующей смеси

Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние высокомарганцевой стали 110Г13Л

В рамках научного исследования были исследованы серии образцов крестовин из высокомарганцевой стали марки 110Г13Л, полученных на ОАО «Новосибирском стрелочном заводе» в 2-х состояниях: 1) немодифицированные образцы, полученные по обычной заводской технологии; 2) модифицированные образцы после введения ультрадисперсной модифицирующей смеси. Модифицирующая смесь (МС) состояла из ультрадисперсных порошков TiO_2, ZrO_2 (с содержанием примесей Nb, Hf, Mo, Mg, Fe, Cr, Al, Cu не более 5 %) и криолита, средний размер частиц составлял ~0,93 мкм. Модифицирование высокомарганцевой стали проводили в ковше с добавлением модификатора в количестве 0,4 % от массы расплава. Химический состав, микроструктуру и механические свойства немодифицированных и модифицированных образцов стали 110Г13Л проверяли на соответствие требованиям по ГОСТ 7370-98. Полученные образцы крестовин имели следующий химический состав: 1) исходный: 1,2 % C; 14,7 % Mn; 0,5 % Si; 0,03 % P; 0,001 % S; 2) модифицированный: 1,2 % C; 14,1 % Mn; 0,5 % Si; 0,03 % P; 0,001 % S.

Качество образцов крестовин оценивали по размеру аустенитных зерен, фазовому составу, количеству, форме и распределению неметаллических включений.

По данным РФА матрица немодифицированного образца представляет собой аустенит с растворенным в нем углеродом (фаза γ- (Fe,C)) и имеет ГЦК-решетку с пространственной группой *Fm3m*. Других фаз не обнаружено. На рис. 4.62 представлена оптическая металлография немодифицированного образца, из которой видно, что в матрице по границам и внутри зерен присутствуют неметаллические включения. Размеры основной части зерен высокомарганцевой аустенитной стали находятся в диапазоне от ~50 до ~700 мкм, при этом средний размер зерна составляет ~287 мкм (рис. 4.62, *б*).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) и локального рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) в немодифицированных образцах при горизонтальном разрезе на расстоянии 10–15 мм от нижней плоскости прилива во всех образцах наблюдаются

неметаллические включения по границам и внутри зерна (рис. 4.63 *а–в*). Они имеют размер ~10–20 мкм. По границам зерен неметаллические включения выделяются как в виде отдельных включений, так и в виде тонкой прослойки. Химический состав неметаллических включений и металлической матрицы представлен в табл. 4.34. По данным локального РЭДМА матрицей немодифицированных образцов является аустенит с растворенным в нем углеродом. Это подтверждается данными РФА. В аустените содержится Mn и небольшое количество Si (*Спектр 7* на рис. 4.63, *б*, табл. 4.34). При сравнении химического состава матрицы и неметаллических включений видно, что примеси Al, Si, V, S, Cr, Zn and Ti локализуются в местах образования неметаллических включений и по границам зерен (Спектр *1-6* на рис. 4.63, *а*, *б*). Стехиометрический состав неметаллических включений определить не удается (табл. 4.34). Для точной идентификации природы неметаллических включений (карбидов сульфидов, оксидов и др.) требуются дополнительные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

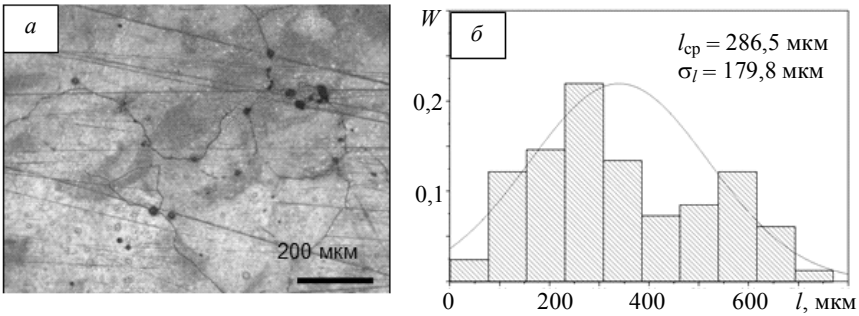

Рис. 4.62. Немодифицированный образец:
а – оптическая металлография; *б* – гистограмма распределения размера зерен

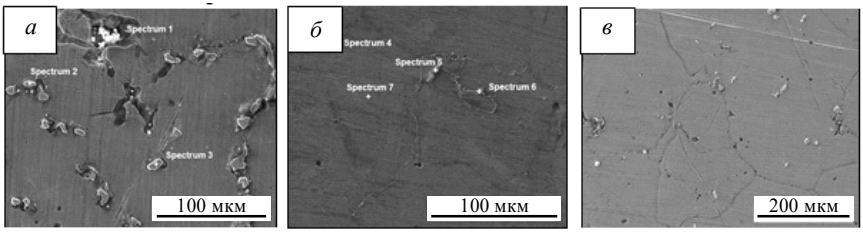

Рис. 4.63. РЭМ-изображение исходной высокомарганцевой стали 110Г13Л

Таблица 4.34

Химический состав неметаллических включений в исходном образце крестовины

Спектр	Содержание химического элемента, мас.%										
	C	Mn	Fe	O	Al	Si	S	Cr	Zn	V	Ti
1	27,8	0,9	13,8	36,1	3,69	4,3	0,5	0,5	9,5	-	-
2	5,1	26,1	67,7	-	-	-	-	0,4	-	-	-
3	5,5	26,5	67,5	-	-	-	-	0,3	-	0,25	-
4	10,7	15,4	84,1	-	-	0,5	-	-	-	-	-
5	9,3	8,5	52,6	27,3	0,47	0,8	0,6	-	-	-	0,40
6	5,8	15,7	77,9	-	-	0,5	-	-	-	-	-
7	6,5	12,1	80,9	-	-	0,5	-	-	-	-	-

Как и в исходном образце, матрица модифицированного образца представляет собой аустенит с растворенным в нем углеродом. По данным РФА установлено, что введение МС на основе ультрадисперсных частиц тугоплавких оксидов металлов и криолита не привело к образованию новых фаз. Однако введение МС в расплав повлияло на размер зерен, количество и характер распределения неметаллических включений в образцах крестовины.

На рис. 4.64, *а* представлена оптическая металлография модифицированного образца, из которой видно, что количество неметаллических включений значительно сократилось, как в теле зерна, так и по границам зерен. Введение модификатора также привело к уменьшению размеров зерна. Согласно гистограмме (рис. 4.64, *б*), распределение размеров

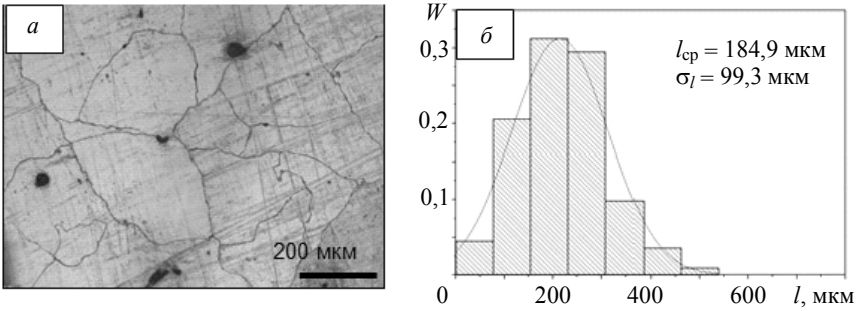

Рис. 4.64. Модифицированный образец:
а – оптическая металлография; *б* – гистограмма распределения размера зерен

зерен модифицированных образцов значительно уже по сравнению с исходным образцом. Размеры основной части зерен лежат в диапазоне от ~40 до ~500 мкм. Средний размер зерна составляет ~184,9 мкм, что также существенно меньше по сравнению с исходным образцом.

Сравнение микроструктуры исходных и модифицированных образцов с помощью РЭМ показало, что введение МС значительно сократило количество неметаллических включений внутри зерна и по их границам (рис. 4.63 и 4.65). По данным локального РЭДМА химический состав модифицированных образцов незначительно изменился (табл. 4.35). В матрице модифицированных образцов кроме растворенных Mn and Si присутствует небольшое содержание Cu (*Спектр 4* на рис. 4.65, *а*, табл. 4.35). В участках неметаллических включений появляются Nb, Mo, P (*Спектры 1*, *2*, *5* на рис. 4.65 *а*, *б*, табл. 4.35). Появление в структуре небольшого содержания Cu, Nb, Mo и P связано с введением модификатора, в состав которого входят вышеперечисленные элементы. Так же как и в исходном образце, определить стехиометрический состав неметаллических включений не удается. Для их точной идентификации требуются дополнительные исследования с помощью просвечивающей

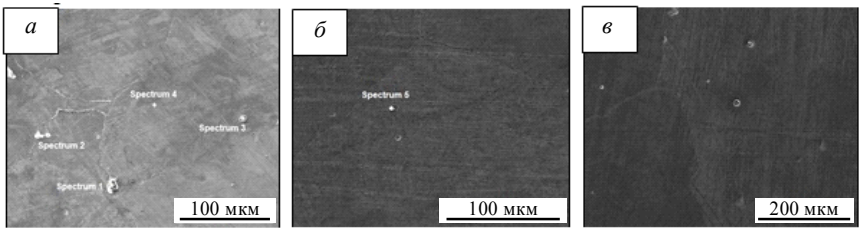

Рис. 4.65. РЭМ-изображение модифицированной стали 110Г13Л

Таблица 4.35

Химический состав неметаллических включений в модифицированном образце крестовины

Спектр	C	Mn	Fe	O	Si	Ti	Cu	Nb	P	V	Al	Mo
1	7,9	8,7	43,3	37,6	0,2	1,6	0,1	0,6	-	-	-	-
2	-	11,3	55,5	24,8	1,3	-	-	-	0,5	-	0,5	6,2
3	9,2	7,7	43,2	39,5	0,3	-	0,1	-	-	-	-	-
4	8,2	16,9	74,4	-	0,3	-	0,2	-	-	-	-	-
5	16,6	0,7	2,4	58,7	0,2	15,0	-	4,9	-	1,2	0,3	-

электронной микроскопии. Несмотря на то, что в структуре модифицированных образцов появились дополнительные элементы, в целом после введения МС микроструктура отливок значительно улучшилась за счет измельчения зеренной структуры и увеличения площади межзеренных границ. В работе авторов [50] показано, что при модифицировании высокомарганцевой стали модифицирующей смесью из оксидов Nb, Ti, Zr и силикокальция возможно образование новых межфазных границ во всем объеме расплава за счет частиц модификатора и снижение содержания примесей, отрицательно влияющих на строение границ зерен. Такой эффект модифицирования позволяет повысить качество, увеличивает прочность и пластичность литого материала.

С помощью рентгеноструктурного анализа можно обнаружить наличие любой фазы при содержании её в количестве не менее 2 %. Для выявления фаз в меньших количествах необходимо использовать метод электронной просвечивающей микроскопии. Кроме того, только метод электронной просвечивающей микроскопии дает представление о тонкой структуре материала на качественном уровне и позволяет изучать её изменение на количественном уровне.

Проведенные исследования методом электронной просвечивающей микроскопии показали, что в исходном состоянии матрица стали 110Г13Л является полностью аустенитной, т.е. обладает ГЦК-кристаллической решеткой. Дефектная структура стали представлена в основном хаотически расположенными дислокациями. Примеры дислокационной структуры стали в исходном состоянии представлены на рис. 4.66.

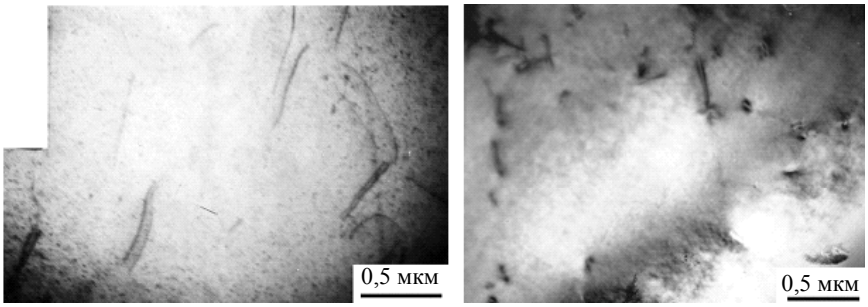

Рис. 4.66. Дислокационная структура в стали 110Г13Л в исходном состоянии

В отдельных местах удается наблюдать дислокационные сплетения (рис. 4.67 *а*, *б*), а также образование длинных дислокаций (рис. 4.67, *в*, *г*), вытянутых вдоль направлений <110>, параллельных следам пересечений плоскостей $[111]_\gamma$ с поверхностью фольги. Это свидетельствует о том, что этот сплав имеет достаточно низкую энергию дефектов упаковки и дислокации расщеплены на частичные. Именно поэтому дислокациям энергетически выгодно располагаться вдоль этих направлений. Это либо винтовые дислокации, либо 60-градусные.

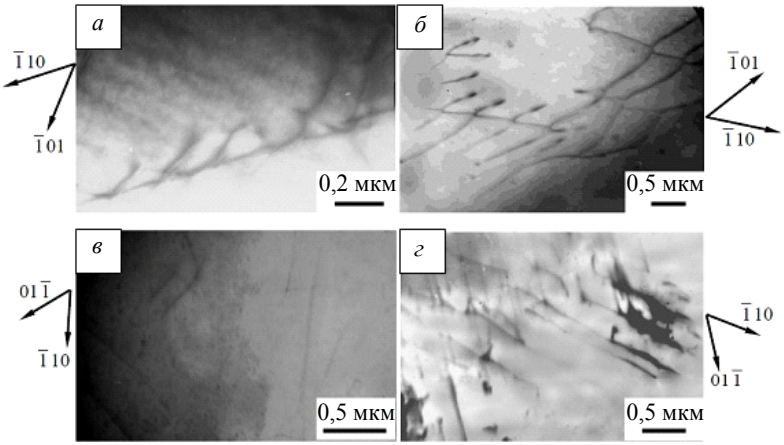

Рис. 4.67. Дислокационная структура в стали 110Г13Л в исходном состоянии: *а*, *б* – дислокационные сплетения; *в*, *г* – длинные дислокации

Была рассчитана скалярная плотность дислокаций ρ. Оказалось, что величина средней скалярной плотности дислокаций γ-фазы (ρ) имеет величину $0{,}16 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Отметим, что в материале полностью отсутствуют изгибные экстинкционные контуры. Это означает, что в исходном состоянии в стали 110Г13Л локальные внутренние напряжения, определяемые из ширины экстинкционных контуров, практически равны нулю.

Одновременно с формированием дислокационной структуры в процессе закалки происходит формирование механических (или, как их еще называют, деформационных) микродвойников в виде отдельных пакетов. Каждый пакет состоит из групп параллельных микродвойников, плотно расположенных, с частичным заполнением объема между ними матричным материалом (рис. 4.68). Как показали проведенные исследо-

вания, двойникование всегда начинается от границы зерна. Оканчиваться микродвойники могут внутри зерна, а могут простираться через все зерно, вплоть до противоположной границы. Во всем объеме зерна присутствует лишь одна система микродвойников. При этом пакеты микродвойников расположены вдоль плотноупакованных плоскостей {111}. Поясним это более подробно.

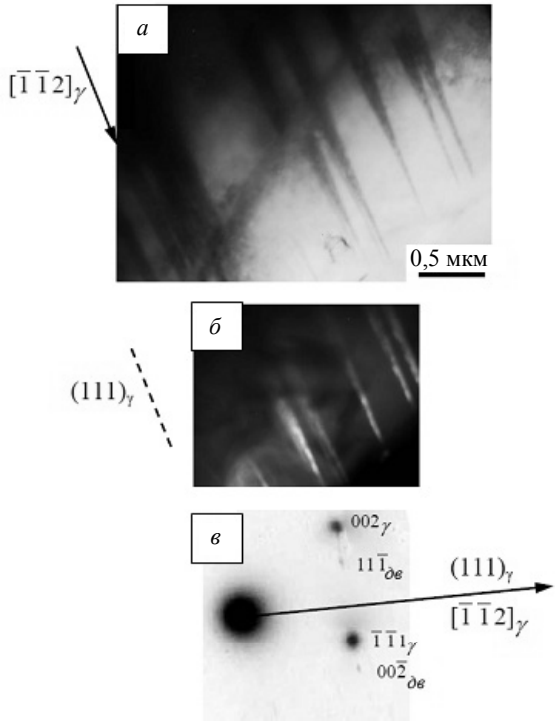

Рис. 4.68. Пакет микродвойников в стали 110Г13Л (исходное состояние): *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина участка (*а*); *в* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[11\bar{1}]$ двойника (*дв*)

Необходимо отметить, что при прямом электронно-микроскопическом исследовании структуры часто трудно отличить пластины кристаллов ε-мартенсита от деформационных микродвойников. Дело в том,

что как те, так и другие образуют более или менее тонкие пластины и пакеты пластин с габитусом $\{111\}_\gamma$ и поэтому ни морфологически, ни по габитусной плоскости не различимы. Только индицирование микроэлектронограмм (при наличии в аустените ε-мартенсита и микродвойников) с пользованием матричных уравнений дает возможность сделать надежное заключение о фазовом составе стали. Известно, что сталь 110Г13Л (иначе её называют сталью Гадфильда) устойчива к мартенситным превращениям даже в процессе пластической деформации.

На рис. 4.68 приведен пример пакета микродвойников в структуре стали в исходном состоянии. На рис. 4.68, *а* приведено светлопольное изображение участка материала, содержащего систему параллельных полос. На микродифракционной картине, полученной с этого участка материала (рис. 4.68, *б*), присутствуют две системы рефлексов. Одна система (все яркие рефлексы на микроэлектронограмме) представляет собой матричную систему рефлексов, принадлежащих к плоскости $(\bar{1}10)_\gamma$. Слабые рефлексы на микроэлектронограмме, как показывает темнопольный анализ (рис. 4.68, *в*), принадлежат системе присутствующих полос, направление следа которых обозначено пунктирной линией. Ориентируя электронограмму (рис. 4.68, *б*) относительно изображения на рис. 4.68, *а*, устанавливаем, что направление наблюдаемого следа пластин на плоскости $(\bar{1}10)_\gamma$ соответствует направлению $[11\bar{2}]_\gamma$ (на рис. 4.68, *а* оно отмечено стрелкой). Это направление может быть только следом плоскости $(111)_\gamma$ (пунктирная линия на рис. 4.68, *в*), поскольку известно, что габитус всегда типа $\{111\}_\gamma$. Зная плоскость габитуса – (111) и плоскость матрицы – $(\bar{1}10)_\gamma$, согласно матричным уравнениям в случае, если система полос является деформационными микродвойниками, определяем плоскость микродвойников, которая должна быть параллельна матричной плоскости $(\bar{1}10)_\gamma$:

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix}_{\text{дв}} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \bar{1} \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}_\gamma = \left(1\,\bar{1}\,0\right)_{\text{дв}}.$$

Получили, что $(\bar{1}10)_\gamma$ II $(1\,\bar{1}\,0)_{\text{дв}}$. В этом случае на микродифракционной картине должны присутствовать дополнительные рефлексы, принадлежащие плоскости $(1\,\bar{1}\,0)_{\text{дв}}$, что и наблюдается на рис. 4.68, *б*. Определим, каким образом в этом случае должны быть ориентированы

плоскости матрицы и микродвойников относительно друг друга. Для этого определим, с каким направлением в плоскости двойника $(1\,\bar{1}0)_{\text{дв}}$ совпадает, например, направление $[111]_{\gamma}$:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{\text{дв}} = \frac{1}{3}\begin{bmatrix} \bar{1} & 2 & 2 \\ 2 & \bar{1} & 2 \\ 2 & 2 & \bar{1} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}_{\gamma} = [111]_{\text{дв}}.$$

Получили, что направление $[111]_{\gamma}$ должно совпадать с направлением $[111]_{\text{дв}}$, что также наблюдается на рис. 4.68, *б*. Таким образом, присутствующая система параллельных полос является пакетом деформационных микродвойников.

Исследования показали, что механические микродвойники присутствуют лишь в отдельных зернах. Объемная доля зерен в стали в исходном состоянии не превышает 5 % от объема материала.

Введение модифицирующей смеси в расплав высокомарганцевой стали 110Г13Л привело к существенным изменениям. Во-первых, модификация приводит к интенсивному двойникованию. Расположение и вид микродвойников такой же, как и в исходном состоянии. Выделение микродвойников происходит также по плоскостям $\{111\}_{\gamma}$. При этом присутствуют зерна, в которых во всем объеме зерна присутствует как одна система (рис. 4.69), так и две системы (рис. 4.70) микродвойников. На этих рисунках представлены все доказательства, а именно: 1) направления выделения микродвойников в индексах γ-матрицы; 2) след габитусной плоскости с указанием знака плоскости; 3) микродифракционные картины, полученные с участка зерна γ-фазы, содержащего микродвойники; 4) индицированные схемы микродифракционных картин и 5) указаны теоретически рассчитанные параллельность плоскостей и направлений в кристаллических решетках γ-матрицы и микродвойников для сопоставления с экспериментально полученными микродифракционными картинами.

Во-вторых, модификация приводит к фазовому превращению, а именно, в зернах наряду с аустенитом (γ-фазой) присутствует ε-мартенсит. Причем в разных зернах не только фазовый состав, но и вид (форма) ε-мартенсита оказались различными. Так, в материале присутствуют зерна, в которых ε-фаза имеет вид коротких тонкопластинчатых выделений, где подтверждением служит микродифракционная картина, полученная от этих выделений (рис. 4.71, *б*).

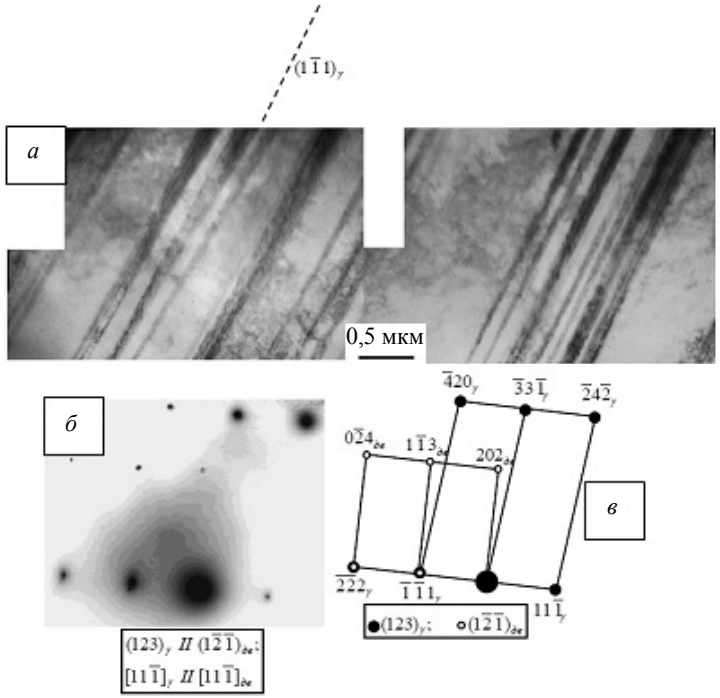

Рис. 4.69. Одна система деформационных микродвойников в модифицированной стали 110Г13Л: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина; *в* – её индицированная схема. Пунктирной линией на (*а*) показан след габитусной плоскости

Как видно на рис. 4.71, *б*, помимо матричной системы рефлексов, которая соответствует расположению узлов в плоскости обратной решетки $(120)_\gamma$, присутствует еще одна система рефлексов. Индицирование показало, что рефлексы принадлежат плоскости $(34\bar{1})$ ε-мартенсита. Встречаются также зерна, в которых ε-мартенсит присутствует либо в виде отдельных пластин, либо в виде пакетов пластин с габитусом $\{111\}_\gamma$. Соответствующие примеры приведены на рис. 4.72 и 4.73. На этих рисунках приведена полная расшифровка микродифракционных картин и нарисованы их схемы с указанием плоскостей и принадлежащих им рефлексам для γ-матрицы и ε-мартенсита, а также указаны теоретически рассчитанные параллельность плоскостей и направлений

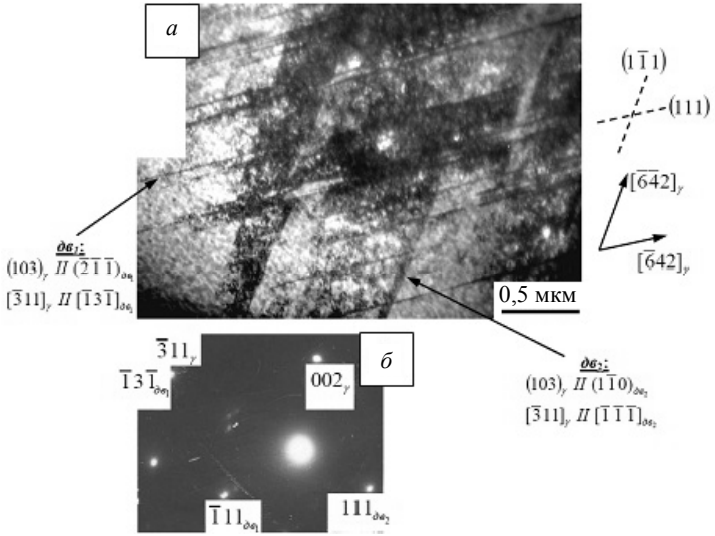

Рис. 4.70. Две системы деформационных микродвойников в модифицированной стали 110Г13Л: *а* – светлопольное изображение; *б* – его индицированная микродифракционная картина. Пунктирными линиями указаны индексы габитусных плоскостей: для первой системы микродвойников – $(111)_\gamma$, для второй системы – $(1\bar{1}1)_\gamma$. При этом выполняются условия параллельности плоскостей и направлений: $(103)_\gamma \text{ II } (\bar{2}1\bar{1})_{\text{дв}_1}$; $[\bar{3}11]_\gamma \text{ II } [\bar{1}3\bar{1}]_{\text{дв}_1}$ и $(103)_\gamma \text{ II } (1\bar{1}0)_{\text{дв}_2}$; $[\bar{3}11]_\gamma \text{ II } [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\text{дв}_2}$

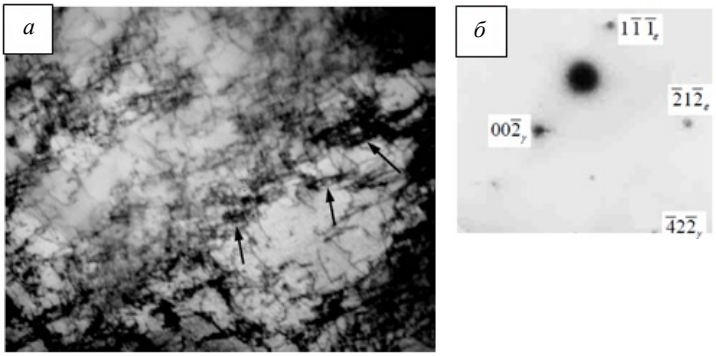

Рис. 4.71. Выделения ε-фазы (отмечены на (*а*) стрелками) в модифицированной стали 110Г13Л. На микродифракционной картине (*б*) наряду с рефлексами плоскости $(120)_\gamma$ присутствуют рефлексы плоскости $(34\bar{1})$ ε-мартенсита

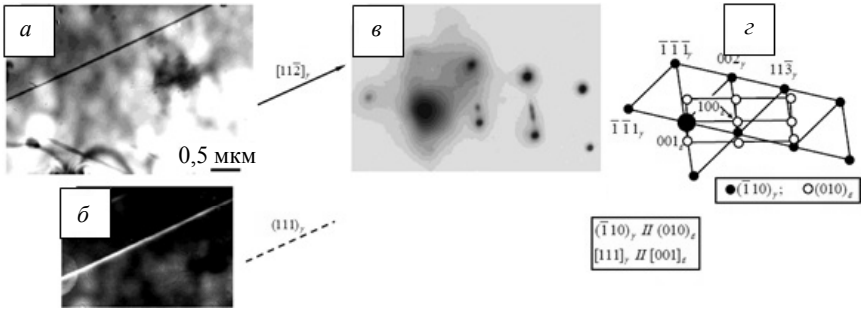

Рис. 4.72. Пластина ε-мартенсита в зерне γ-фазы модифицированной стали 110Г13Л: *а* – светлопольное изображение: *б* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе $[100]_\varepsilon$; *в* – микродифракционная картина; *г* – её индицированная схема. Стрелкой на (*а*) показано направление выделения пластины ε-мартенсита, пунктирной линией на (*б*) – след габитусной плоскости

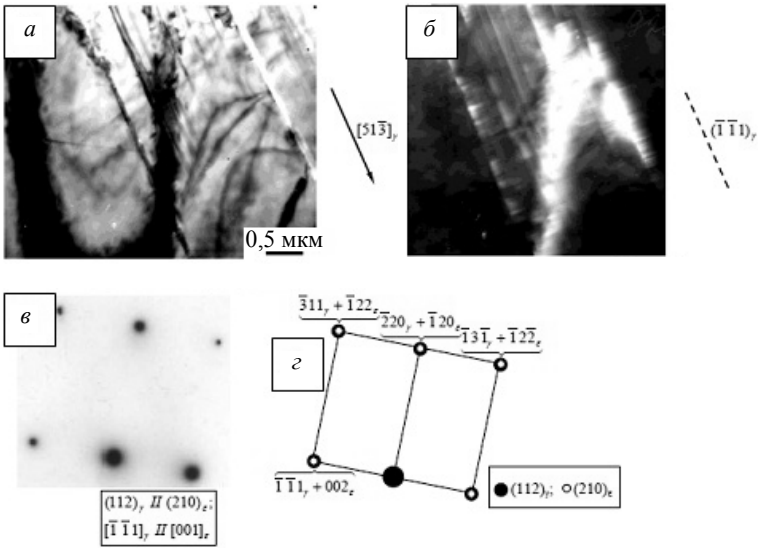

Рис. 4.73. Пакет пластин ε-мартенсита в зерне γ-фазы модифицированной стали 110Г13Л: *а* – светлопольное изображение: *б* – темнопольное изображение, полученное в совпадающих рефлексах $[\bar{2}20]_\gamma + [\bar{1}20]_\varepsilon$; *в* – микродифракционная картина; *г* – её индицированная схема. Стрелкой на (*а*) показано направление выделения пластин ε-мартенсита, пунктирной линией на (*б*) – след габитусной плоскости

в кристаллических решетках γ-матрицы и ε-фазы для сопоставления с экспериментально полученными микродифракционными картинами. Необходимо отметить, что пластины ε-мартенсита не простираются через все зерно γ-фазы, а заканчиваются внутри него. Это означает, что $\gamma \rightarrow \varepsilon$-превращение развито недостаточно. Ранее считалось, что зародышами ГПУ ε-фазы являются дефекты упаковки. Позднее утверждалось, что наиболее благоприятными для зарождения ε-фазы являются участки структуры, где есть плоские дислокационные скопления.

В-третьих, встречаются в материале зерна с довольно сложной структурой, в которых присутствуют одновременно микродвойники и пластины ε-мартенсита в равных количествах. Такой пример приведен на рис. 4.74, на котором приведена полная расшифровка наблюдающейся картины. Образование пластин ε-мартенсита и микродвойников происходит по плоскостям $\{111\}_\gamma$.

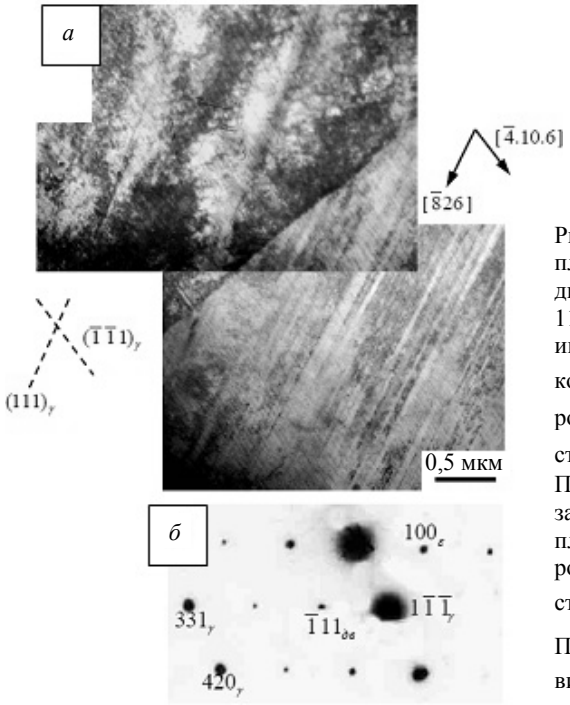

Рис. 4.74. Пакет двойников и пластины ε-мартенсита в модифицированной стали 110Г13Л. Стрелками указаны индексы направлений в плоскости ($\bar{1}2\bar{3}$) γ-матрицы: микродвойников – [$\bar{8}26$], пластин ε-мартенсита – [$\bar{4}.10.6$]. Пунктирными линиями указаны индексы габитусных плоскостей: для пакета микродвойников – $(111)_\gamma$, для пластин ε-мартенсита – $\left(\bar{1}\,\bar{1}1\right)_\gamma$. При этом выполняются условия: $\left(\bar{1}2\bar{3}\right)_\gamma \text{ II} (001)_\varepsilon$ и $\left(\bar{1}2\bar{3}\right)_\gamma \text{ II} \left(\bar{2}\bar{3}1\right)_{дв}$

Таким образом, если в исходном состоянии дефектная структура стали 110Г13Л была представлена дислокациями с относительно невысокой скалярной плотностью и механическими микродвойниками, присутствующими лишь в отдельных зернах, то после модифицирования стали в каждом зерне присутствуют либо микродвойники одной или двух пересекающихся систем, либо выделения ε-мартенсита различного вида, либо одновременно микродвойники и пластины ε-мартенсита. При этом скалярная плотность дислокаций возросла более чем на порядок. Так, в зернах, в которых присутствует одна система микродвойников (рис. 4.69), величина средней скалярной плотности дислокаций $\rho_\gamma = 3{,}53 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. В зернах с двумя системами микродвойников (рис. 4.70) скалярная плотность дислокаций меньше и составляет величину $\rho_\gamma = 2{,}59 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$. Это означает, что включение второй системы снижает величину ρ_γ. В зернах, в которых присутствуют короткие пластинчатые выделения ε-фазы (рис. 4.71), скалярная плотность дислокаций еще меньше ($2{,}16 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$). В зернах же, где присутствуют одновременно и микродвойники, и пластины ε-мартенсита (рис. 4.74), величина ρ_γ имеет максимальное значение ($4{,}85 \cdot 10^{10}$ см$^{-2}$).

Влияние модифицирующей смеси на механические свойства высокомарганцевой аустенитной стали 110Г13Л

Особенностью модифицирования высокомарганцовистой стали марки 110Г13Л предложенным модификатором является то, что вместе с измельчением зеренной структуры снижается количество неметаллических включений, загрязненность границ аустенитных зерен и повышается равномерность распределения структурных составляющих. При проведении механических испытаний было установлено, что в модифицированных образцах крестовины наблюдается незначительное повышение механических свойств (табл. 4.34). Значения механических свойств проверяли на соответствие требованиям по ГОСТ 7370-98, которые также приведены в табл. 4.34 [51]. При сравнение механических свойств немодифицированных и модифицированных образов отличия в показателях незначительные. Однако, если сравнить другие производственные отливки высокомарганцевой стали, полученные согласно ГОСТ 7370-98 с модифицированными образцами, то значения предела текучести, относительного удлинения и сужения в модифицированных образцах значительно превосходят требуемые показатели.

Таблица 4.34

Механические свойства исходных и модифицированных образцов крестовины

Сталь 110Г13Л	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость, кДж/м^2
Исходная	872±1	482±1	36,8±0,05	29,9±0,05	2520±10
Модифицированная	903±1	488±1	37,3±0,05	30,5±0,05	2560±10
ГОСТ 7370-98	800–900	360	25–30	22–27	2000–2500

Таким образом, исследовано влияние модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов титана, циркония и криолита на фазовый состав, микроструктуру и механическое свойства образцов крестовины высокомарганцевой аустенитной стали марки 110Г13Л. Показано, что при введении модифицирующей смеси в модифицированных образцах уменьшается размер зерен в 1,5 раза, значительно снижается количество неметаллических включений в теле зерна и по его границам. Установлено, что уменьшение размера зерна и снижение количества неметаллических включений приводит к незначительному повышение механических свойств. Планируется проведение количественной оценки вкладов физических механизмов в упрочнении изучаемых образцов стали и выявление взаимосвязи между структурой материалов и механическими свойствами.

4.7. Структурообразование и механические свойства сплава АК7ч при введении модифицирующей смеси

В рамках научного исследования были получены отливки алюминиево-кремниевого сплава (силумина) марки АК7ч с использованием модифицирующих смесей различного химического состава в производственных условиях Научно-производственного центра «Полюс» (г. Томск). Химический состав сплава АК7ч: Si 7,2 %, Mg 0,4 %, Fe 0,4 %, Mn 0,2 %, Zn 0,3 %, Cu 1,0 %, Ni 0,9 %, Cr 0,03 %, Ca 2,9 %, Na 2,3 %, Ti 0,01 %, Ag 0,004 %, Al – остальное. При модифицировании сплава АК7ч использовали МС различного химического состава (табл. 4.36):

1) промышленный модификатор K_2ZrF_6;

2) МС на основе ультрадисперсных оксидов тугоплавких металлов и криолита;

3) зарубежный флюс «Arsal».

Таблица 4.36

Состав и количество используемых МС

Образец	Количество МС, мас.%	Тип и химический состав МС
А-1	–	–
А-2	0,2	Промышленный модификатор K_2ZrF_6
А-3	0,4	МС на основе оксидов тугоплавких металлов и криолита: F 46,5 %, O 14,3 %, Na 11,6 %, Al 9,6 %, Zr 6,7 %, Ti 5,8 %, K 3,3 %, Ca 2,2 %
А-4	0,2	Зарубежный флюс «Arsal»: O 20,9 %, Cl 20,2 %, F 19,8 %, Na 18,8 %, K 14,4 %, S 2,9 %, Si 2,3 %, Mg 0,4 %, Al 0,1 %, Ca 0,1 %, Cr 0,03 %, Br 0,04 %, Fe 0,02 %, P 0,01 %
А-5	1	Смесь: 0,5 % МС на основе оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % флюса «Arsal»

Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние алюминий-кремниевого сплава АК7ч

Качество отливок оценивали по дендритной структуре, размеру кремниевых пластин, локализации примесей и механическим свойствам. Микроструктура всех исследуемых отливок состоит из дендритов α-Al и расположенной в междендритных пространствах эвтектики (α-Al+β-Si) (рис. 4.75). По данным РФА образцы представляют собой твердый раствор α-Al, в котором содержатся фазы β-Si, α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi) (рис. 4.76). Результаты РФА подтверждаются исследованиями РЭМ, по данным которой фазы α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi) хорошо просматриваются в режиме обратно рассеянных электронов (фазового контраста, рис. 4.75 *е–к*). Кроме того, при съемке на РЭМ был проведен рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (РЭДМА) в локальных точках различных фаз и рассчитан теоретический химический состав, который соответствует данным РФА.

В структуре отливки исходного образца ***А-1*** прежде всего обращает на себя внимание ярко выраженные скопления эвтектики (α-Al+β-Si) и разнозернистость дендритов α-Al, которая лежит в пределах от ~13–93 мкм (рис. 4.75, *а*, *е*). Средний размер дендритов α-Al составляет ~31 мкм, а средний размер кристаллов Si ~12,5 мкм (рис. 4.77). Фаза α-(AlFeSi) кристаллизуется в виде тонких прожилок скелетообразной формы, с размером отдельных элементов ~ 15 мкм, а фаза β-(Al_5FeSi) имеет форму грубодисперсных пластин длиной ~ 70 мкм (рис. 4.75, *е*).

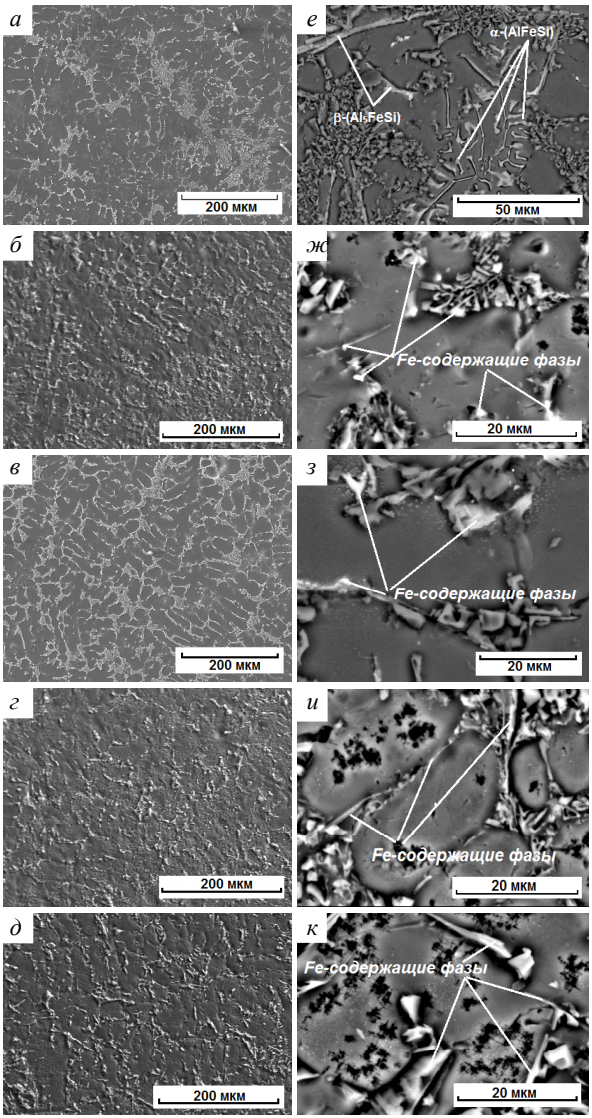

Рис. 4.75. Микроструктура сплава АК7ч: *а*, *е* – исходный образец; *б*, *ж* – 0,2 % K_2ZrF_6; *в*, *з* – 0,4 % УДП оксидов тугоплавких металлов и криолита; *г*, *и* – 0,2 % «Arsal»; *д*, *к* – 0,5 % оксидов тугоплавких металлов и криолита + 0,5 % «Arsal»

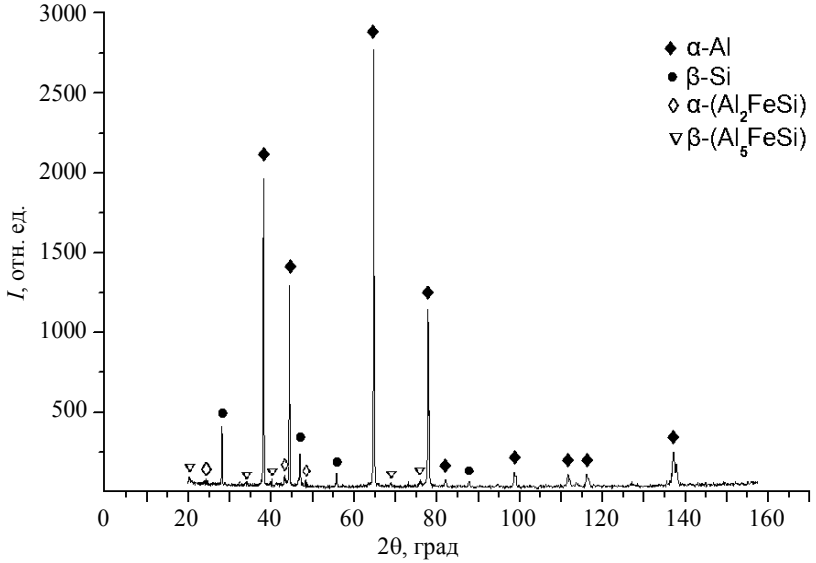

Рис. 4.76. Рентгенограмма исходного сплава АК7ч

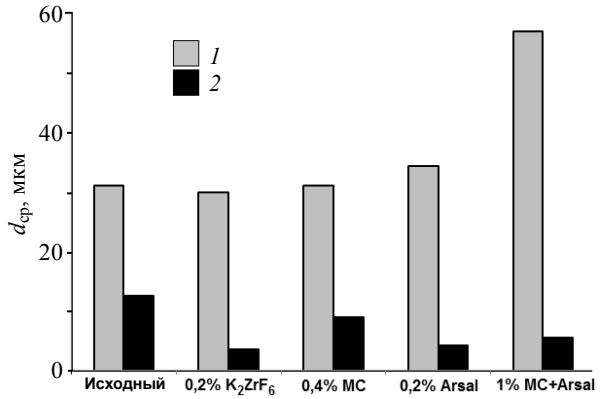

Рис. 4.77. Гистограмма распределения средних размеров дендритов α-Al (*1*) и кристаллов Si (*2*)

При проведении локального РЭДМА было также установлено, что в твердом растворе α-Al присутствует небольшое содержание Si, Cu и Zn, а в фазах α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi) – примеси Ni, Zn, Cu, Mg и Mn.

Более подробные исследования микроструктуры показали, что внутри зерна алюминия кремниевые включения присутствуют в виде цепочек частиц мелкой правильной формы с размером до 72 нм (рис. 4.78). Цепочки располагаются внутри зерна хаотически с расстоянием между частиц до 80 нм. Объемная доля кремниевых включений составляет ~19 об.%. В то же время частицы α-Al_2FeSi выделяются в виде пластинчатых выделений внутри зерна алюминиевой матрицы (рис. 4.79.). Размер пластинчатых выделений составляет 1,3×0,08 мкм в объеме алюминиевого зерна доля составляет около 0,5 %.

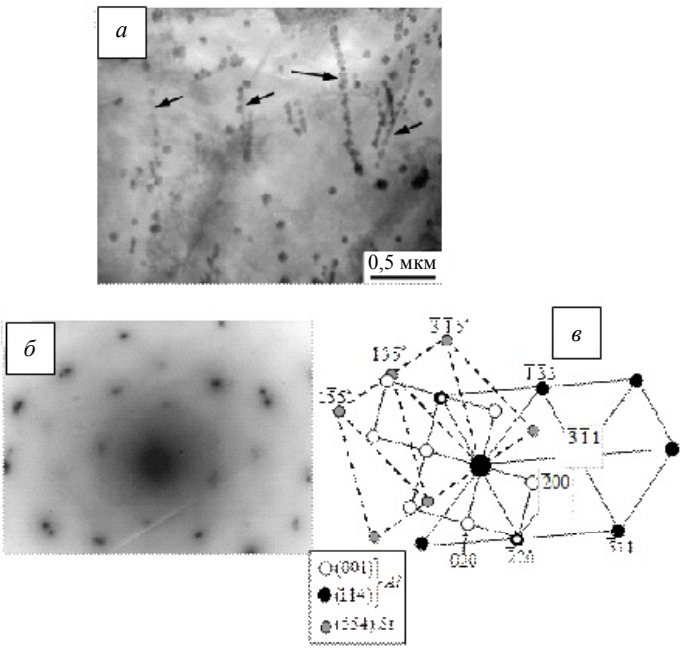

Рис. 4.78. Исходное состояние сплава АК7ч (обр.А-1). Частицы Si в виде цепочек (на (*а*) отмечены стрелками) внутри зерна Al: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина участка (*а*); в – её индицированная схема

Введение модифицирующих составов согласно табл. 4.36 оказывает существенное влияние на формирование структуры исследуемых образцов. При модифицировании сплава АК7ч промышленным модифи-

катором K_2ZrF_6 (0,2 %) наблюдается отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) и уменьшение диапазона размеров кристаллов Si в 2 раза, что составляет ~11–40 мкм. По сравнению с исходным образцом ***A-1*** средний размер кристаллов Si в образце ***A-2*** уменьшился более чем в 3 раза и составил ~3,6 мкм (рис. 4.77). Введение 0,2 % K_2ZrF_6 также повлияло на характер распределения и формирование фаз α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi). На рентгенограмме эти фазы не обнаруживаются. По данным РЭМ в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, что также подтверждается спектрами РЭДМА. Однако установить тип фазы не представляется возможным, так как на рентгенограммах фазы не обнаруживаются и требуются дополнительные исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Размер Fe-содержащих фаз уменьшился и составил ~23 мкм.

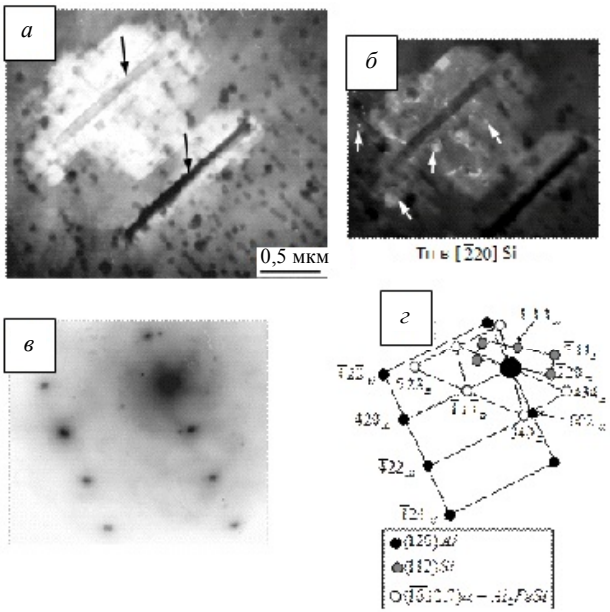

Рис. 4.79. Исходное состояние сплава АК7ч (обр.А-1). Зерно Al: *а* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [$\bar{2}$20] Si; *в* – микродифракционная картина участка (*а*); *г* – её индицированная схема. Пластинчатые частицы α-Al_2FeSi отмечены на (*а*) черными стрелками, округлые частицы Si на (*б*) – белыми

При проведении РЭДМА также установлено, что в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси Ni, F, Mg, Mn и C.

Микроструктура образца ***A-3***, после введения 0,4 % МС на основе УДП оксидов металлов и криолита, также состоит из слаборазветвленных дендритов α-Al и расположенной в междендритных пространствах эвтектики (α-Al+β-Si) и на первый взгляд не отличается от исходного образца ***A-1*** (рис. 4.75, *в*, *з*). Анализ структурных составляющих образца ***A-3*** показал, что размеры дендритов α-Al не изменились и составляют ~31 мкм (рис. 4.77). Введение 0,4 % МС привело к уменьшению среднего размера кристаллов Si до ~8,9 мкм, что существенно ниже по сравнению с исходным образцом ***A-1*** (рис. 4.77). По данным ПЭМ было показано, что кремний в материале может присутствовать в виде крупных частиц, а формирование этих частиц – способствовать дополнительному появления микротрещин в материале. Остальная часть кремния располагается внутри матричных зерен алюминия отдельными микрочастицами. Средний размер составляет 48 нм, при среднем расстоянии между частицами 100 нм. После введения модифицирующей смеси объемная доля частиц в матричном зерне уменьшилась и составила ~3,5 % (рис. 4.80).

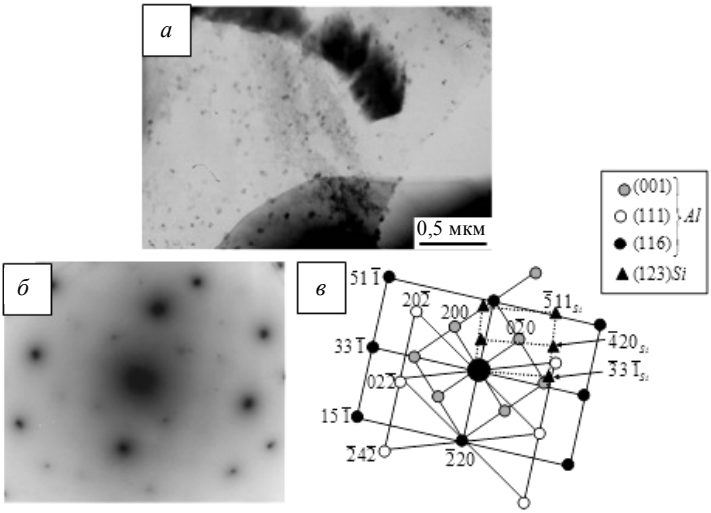

Рис. 4.80. Модифицированное состояние сплава АК7ч (обр. А-3). Внутри зерна Al присутствуют выделения Si: *а* – светлопольное изображение; *б* – микродифракционная картина участка (*а*); *в* – её индицированная схема

По данным РЭМ и РЭДМА при просмотре образцов в режиме фазового контраста видно, что Fe-содержащие фазы присутствуют, но размер и форма значительно изменились (рис. 4.75, *з*). Средний размер Fe-содержащих фаз уменьшился до ~15 мкм. На рентгенограмме эти фазы также не обнаруживаются, что указывает на то, что их содержание очень мало и однозначно интерпретировать их не представляется возможным. Анализ методом ПЭМ образца ***А-3*** также не показал наличие данных фаз в объеме матричных зерен. Можно предположить, что железо частично присутствует в примесном количестве, недостаточном для формирования отдельных зерен Fe-содержащих фаз в матричном зерне. РЭДМА Fe-содержащих фаз показал, что в них присутствуют такие примеси, как Mn, Ni, Cu, Mg, а в некоторых случаях C, что указывает на то, что возможно образуются карбиды. В твердом растворе α-Al, так же как и в исходном образце ***А-1***, присутствуют Si, Cu и Zn, причем содержание элементов в образцах ***А-1*** и ***А-2*** практически совпадает, что указывает на то, что МС не повлияла на твердый раствор α-Al, а повлияла на размер кристаллов Si, форму и размер Fe-содержащих фаз.

При модифицировании сплава АК7ч зарубежным флюсом «Arsal» (0,2 %) также наблюдается значительное измельчение размеров кристаллов Si, форма и размер Fe-содержащих фаз (рис. 4.75, *г*, *и*). Распределение размеров кристаллов Si лежит в пределах ~1–20 мкм, что существенно ниже по сравнению с другими образцами, при этом средний размер составляет ~4 мкм (рис. 4.77). Размер дендритов α-Al составляет ~35 мкм и сравним с дендритами α-Al других образцов. Fe-содержащие фазы α-(AlFeSi) и β-(Al_5FeSi), так же как и в других модифицированных образцах, формируются в виде пластин различных размеров, средний размер которых составляет ~26 мкм. По данным РЭМ и аналогично предыдущим модифицированным образцам установить тип Fe-содержащих фаз не представляется возможным. Анализ спектров РЭДМА показывает, что в Fe-содержащих фазах присутствуют Mn, Mg и в некоторых случаях C.

На основе экспериментальных данных образцов ***А-3*** и ***А-4*** было принято решение смешать модификаторы в соотношении 50:50 и модифицировать сплав АК7ч. Микроструктура сплава АК7ч после введения 0,5 % МС на основе тугоплавких частиц оксидов металлов и криолита и 0,5 % зарубежного флюса «Arsal» характеризуется увеличением размеров дендритов α-Al и уменьшением размеров кристаллов Si- и Fe-содержащих фаз. Средний размер дендритов α-Al составляет ~57 мкм, что в

1,5 раза больше по сравнению со всеми образцами. При этом так же, как и в других модифицированных образцах, средний размер кристаллов Si уменьшился и составляет ~5,5 мкм. Как и в других модифицированных образцах, по данным РФА и РЭДМА установить тип Fe-содержащих фаз не представляется возможным. Fe-содержащие фазы в образце ***A-5*** формируются в виде грубодисперсных пластин со средним размером ~36 мкм. По данным спектров РЭДМА в Fe-содержащих фазах присутствуют примеси следующих элементов: Mn, Mg, F, Ni и C.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что после модифицирования во всех образцах уменьшилось содержание, размер и изменилась форма Fe-содержащих фаз. Это объясняется тем, что Fe-содержащие фазы имеют ковалентный тип межатомных связей, а введение в расплав МС, содержащих различные элементы, обуславливает растворение атомов элементов в растущем кристалле Fe-содержащей фазы, и тем самым ослабляет ковалентную связь. За счет этого уменьшается ориентирующий рост кристалла при соприкосновении с жидкой фазой. В работе [52] показано, что если обеспечить мелкодисперсное формирование Fe-содержащих фаз, то они могут выступать в качестве упрочняющей фазы. Изменение физико-механических и структурных характеристик алюминиевых сплавов связано с процессами происходящими в расплаве при добавлении модифицирующей смеси.

4.8. Механизмы взаимодействия модифицирующей смеси с расплавом силумина и формирование кристаллической структуры

При введении в расплав силумина МС формируется мелкодисперсная среда. Частицы оксидной модифицирующей смеси находятся во взвешенном состоянии в расплаве. При высокой температуре в системе «расплав + МС» возможно протекание химических реакций, связанных с восстановлением активных элементов из оксидов. Особую роль в составе МС играют полифторидные соли алюминия и натрия: Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$. Известно, что характерной особенностью неорганических полифторидов, к которым относятся криолит, хеолит и др., является слабое межмолекулярное взаимодействие между молекулами полифосфатов и расплавом. Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$ являются легкоплавкой составляющей и при температуре расплава разлагаются постадийно до фторидных солей (NaF и AlF_3). Аналогично до фторидных солей разлагает-

ся и фторцирконат калия (K_2ZrF_6), который традиционно используется на металлургических предприятиях в качестве модификатора при производстве алюминиевых сплавов. В свою очередь, под действием высокой температуры фторидные соли могут плавиться и/или разлагаться. Формирование слоев фторидных солей в жидком состоянии позволяет снизить поверхностное натяжение на межфазной границе (оксидная частица/расплав), тем самым способствуя равномерному распределению МС по объему. Важной особенностью процессов кристаллизации является зависимость усвоения модифицирующей смеси от степени смачиваемости твердых частиц расплавом и в первую очередь пониженной поверхностной энергии на границе твердая частица/расплав. Присутствие в системе фторидных солей в жидком состоянии способствует снижению поверхностной энергии на границе частицы и расплава. Оксиды тугоплавких металлов хорошо смачиваются жидкими солями. Можно предположить образование на поверхности оксидных частиц оболочки из жидких фторидных солей, что способствует снижению поверхностного натяжения и облегченному протеканию процесса кристаллизации. Данные процессы оказывают преимущественную роль в формировании мелкокристаллической структуры эвтектики (Al + Si) и кристаллов кремния за счет увеличения скорости охлаждения отливок. Кроме этого, при взаимодействии МС с расплавом силумина возможно протекание химических реакций.

Рассмотрены химические реакции взаимодействия МС с расплавом силумина АК7ч, включающие разложение фторсодержащих солей и восстановление активных элементов из оксидов. Произведена термодинамическая оценка возможности протекания данных химических реакций по уравнению Гиббса с учетом изменения энтальпии и энтропии при полиморфных и агрегатных превращениях как в стандартных условиях, так и при температуре расплава. Расчет изменения энтальпии при температуре расплава был проведен согласно уравнению Кирхгофа.

В жидком расплаве алюминия наблюдается разложение фторсодержащих солей K_2ZrF_6, Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$. При проведении экспериментальных плавок было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения МС в расплав. Продукты распада сложных фторсодержащих солей (фториды натрия и алюминия) могут участвовать в процессах восстановления оксидов тугоплавких металлов до металлического состояния. Возможное протекание ряда реакций в расплаве представлено в табл. 4.37.

Таблица 4.37

Реакции взаимодействия МС с расплавом силумина и их термодинамические характеристики

Реакции	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔS^0_{298}, Дж/моль	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔG^0_{1023}, кДж/моль
Алюмотермическое восстановление:				
$3TiO_2+4Al = 3Ti+2Al_2O_3$ (1)	–519,7	–70,7	–498,6	–444,8
$3ZrO_2+4Al = 3Zr+2Al_2O_3$ (2)	–69,4	–45,9	–55,7	–13,7
Взаимодействие оксидов с фторидами натрия и алюминия:				
$3TiO_2+3NaF+4Al = 3NaAlO_2+AlF_3+3Ti$ (3)	–344,4	–47,24	–330,3	–296,1
$3ZrO_2+3NaF+4Al = 3NaAlO_2+AlF_3+3Zr$ (4)	105,9	–22,79	–112,7	129,2
$3TiO_2+6AlF = 3Ti+2AlF_3+2Al_2O_3$ (5)	–1914,5	–1113,9	–1582,0	–747,9
$3ZrO_2+3AlF = 3Zr+2AlF_3+2Al_2O_3$ (6)	–1464,2	1089,5	–1139,5	–349,7
$3TiO_2+3KF+4Al = 3KAlO_2+AlF_3+3Ti$ (7)	–558	–71,43	–536,7	–484,9
$3ZrO_2+3KF+4Al = 3KAlO_2+AlF_3+3Zr$ (8)	–107,7	–46,4	–93,9	–60,3
$2Na_3AlF_6+3H_2O = Al_2O_3+6NaF+6HF$ (9)	715,56	712,9	–503,1	–13,8

При нормальных условиях (ΔG^0_{298}) возможно протекание всех рассмотренных реакций. Наиболее вероятными реакциями, которые могут протекать при введении смеси тугоплавких оксидов в расплав силумина при ΔG^0_{298}, являются реакции (2), (6), (7), (9). С учетом температуры расплава силумина ($T = 1023$ К), значения энергии Гиббса для рассмотренных реакций меняются. Для реакций (2) и (3) энергия Гиббса меняется незначительно (табл. 4.37). Реакция (5) – взаимодействия диоксида циркония с солями фторида натрия невозможна, так как при $T = 1023$ К энергия Гиббса имеет положительное значение. При температуре расплава наиболее вероятно протекание реакций алюмотермического восстановления диоксида титана (2) и взаимодействия TiO_2 и ZrO_2 с фторидом алюминия (6), (7), при которых энергия системы достигает значений –747,9 кДж/моль и –349,7 кДж/моль соответственно. Возможно также образование оксидов алюминия в результате процессов окисления. Таким образом, в расплаве силумина происходит восстановление оксидов до металлического состояния преимущественно в результате реакций алюминотермии. Роль фторсодержащих солей состоит преимущественно в уменьшении поверхностного натяжения и изменении температур и скорости кристаллизации, но также фторидные соли могут принимать участие в химических процессах восстановления оксидов до металлического состояния.

Образование газообразных продуктов в результате реакций разложения фторсодержащих солей и взаимодействия с расплавом приводит к захвату побочных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы TiO_2 и ZrO_2, так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать по объему расплава и равномерно распределяться вследствие сниженной поверхностной энергии, являясь центрами кристаллизации. Согласно проведенному количественному расчету, концентрация частиц МС, вводимых в расплав силуминов, составляет $N = 7 \cdot 10^{12}$ ед./см^3, что является достаточным количеством для формирования мелкокристаллической структуры основных фаз силумина (Al, Si, AlFeSi и Al_5FeSi). Присутствующий в расплаве кремний не участвует в химических реакциях взаимодействия с расплавом, кристаллизуется отдельной фазой в виде пластин и существенно влияет на механические характеристики.

Таким образом, рассмотрение реакций взаимодействия МС с расплавом силумина марки АК7ч позволяет установить, что в системе «расплав + МС» происходит ряд процессов: 1) плавление и разложение сложных солей K_2ZrF_6, Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$ с образованием фторидов алюминия, калия и натрия, газообразных продуктов и металлических частиц Zr, Ti, восстановленных из оксидов; 2) образование многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы)/жидкость (расплав силумина, соли фторидов)/газообразные продукты»; 3) формирование поверхностного слоя из жидких фторидных солей на границе раздела «твердая частица – расплав», приводящего к уменьшению поверхностного натяжения; 4) облегченная диффузия твердых частиц (металлические, оксидные) по объему расплава.

Влияние модифицирующей смеси на механические свойства алюминий-кремниевого сплава АК7ч

Известно, что силумины с грубоигольчатой эвтектикой вследствие большой хрупкости кремния и наличием Fe-содержащих фаз характеризуются невысокими механическими свойствами [54]. В табл. 4.38 приведены результаты исследований механических свойств отливок сплава АК7ч, полученных при модифицировании различными МС, а также данные по ГОСТ 1583-93. Из табл. 4.38 видно, что для всех модифицированных образцов (***А-2***, ***А-3***, ***А-4***, ***А-5***) характерно увеличение относи-

тельного удлинения, при этом временное сопротивление разрыву для всех образцов различно и находится в пределах от 14,4 до 22 кгс/мм^2. Однако с увеличением временного сопротивления разрыву увеличивается твердость образцов (табл. 4.38). Оптимальные механические свойства наблюдаются для образца ***А-2***, модифицированного 0,2 % K_2ZrF_6, для которого $\sigma_в = 22$ кгс/мм^2, $\delta = 3{,}7$ %, твердость 69 НВ (табл. 4.38). Интересные значения показателей механических свойств наблюдаются в образце ***А-5***, у которого по сравнению с другими образцами самые низкие значения $\sigma_в = 14{,}4$ кгс/мм^2 и твердости 39 НВ и самые высокие показатели $\delta = 8{,}4$ % и $\rho = 3{,}3$ г/м^3 (табл. 4.38). Такой высокий показатель относительного удлинения и плотности образца ***А-5***, по-видимому, связан с формированием структуры отливки. Для него после модифицирования 1 % «Arsal+МС» наблюдается увеличение размеров дендритов α-Al, уменьшение размеров кристаллов Si в 2 раза и Fe-содержащих фаз, что приводит к повышению пластичности и упрочнению зерен α-Al и других фаз.

Таблица 4.38

Механические испытания образцов на растяжение

Образец	МС	Временное сопротивление разрыву, кгс/мм^2	Относительное удлинение δ, %	Твердость, НВ	Плотность, г/м^3
А-1	–	20,6	1,3	73	2,7
А-2	0,2 % K_2ZrF_6	22	3,7	69	2,8
А-3	0,4 % МС	20	2,0	73	2,8
А-4	0,2 % Arsal	18,5	2,5	48	2,6
А-5	1 % «Arsal+МС»	14,4	8,4	39	3,3
Механические свойства АК7ч по ГОСТ 1583-93[55]		14,0	2,0	45	2,7

Таким образом, сплав АК7ч исследован в 5-ти состояниях: 1) исходном; 2) после введения 0,2 % K_2ZrF_6; 3) после введения 0,4 % МС на основе ультрадисперсных тугоплавких оксидов металлов и криолита; 4) после введения 0,2 % зарубежного флюса «Arsal»; 5) после введения 0,5 % МС на основе ультрадисперсных тугоплавких оксидов металлов и криолита и 0,5 % «Arsal». Рассмотрены механизмы, происходящие при взаимодействии МС с расплавом. Таким образом, рассмотрение реакций взаимодействия УДП с расплавом силумина марки АК7ч позволяет установить, что в системе «расплав + МС» происходит ряд процессов:

1) плавление и разложение сложных солей K_2ZrF_6, Na_3AlF_6 и $Na_5Al_3F_{14}$ с образованием фторидов алюминия, калия и натрия, газообразных продуктов и металлических частиц Zr, Ti, восстановленных из оксидов; 2) образование многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы)/жидкость (расплав силумина, соли фторидов)/газообразные продукты»; 3) формирование поверхностного слоя из жидких фторидных солей на границе раздела «твердая частица – расплав», приводящего к уменьшению поверхностного натяжения; 4) облегченная диффузия твердых частиц (металлические, оксидные) по объему расплава. Установлено, что после модифицирования у всех образцов наблюдается отсутствие скоплений эвтектики (α-Al+β-Si) и равномерное распределение размеров дендритов α-Al. Модифицирование сплава АК7ч также приводит к уменьшению размеров кристаллов Si, содержанию и размеру Fe-содержащих фаз более чем в 2 раза. Показано, что введение различных МС влияет на механические свойства отливок. Для всех образцов наблюдается увеличение показателей относительного удлинения, что в свою очередь связано с уменьшением размеров кристаллов кремния. Показано, что оптимальными механическими свойствами обладает образец, модифицированный 0,2 % K_2ZrF_6. Самый высокий показатель относительного удлинения составляет 8,4 % у образца, модифицированного 0,5 % МС на основе ультрадисперсных тугоплавких оксидов металлов и криолита и 0,5 % «Arsal», для которого характерно увеличение плотности до 3,3 г/м^3, увеличение размеров дендритов α-Al и уменьшение кристаллов кремния в 2 раза.

Заключение

Проведен комплекс исследований по изучению влияния модифицирующей смеси, содержащей ультрадисперсные порошки TiO_2, ZrO_2 и Na_3AlF_6, на процессы кристаллизации, структурно-фазовое состояние и физико-механические характеристики конструкционных чугунов (ИЧХ28Н2, СЧ25, ВЧ60), высокомарганцевой аустенитной стали (110Г13Л) и алюминиево-кремниевого сплава (АК7ч). Использован комплекс современных методов исследования для изучения элементного состава, структурно-фазового состояния (оптико-эмиссионный спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, локальный рентгеновский энергодисперсионный микроанализ, дифференциально-сканирующая калориметрия) и физико-

механических характеристик (плотность, предел текучести, предел прочности, твердость, износоустойчивость, коррозионная стойкость). Актуальность работы обусловлена важной промышленной задачей – повышением качества и эксплуатационных свойств конструкционных изделий из черного и цветного литья, широко используемых в машиностроительном и горнодобывающем производствах. Проанализированы и обобщены теоретические и экспериментальные данные в области модифицирования физико-механических свойств чугунов, стали и алюминиево-кремниевого сплава введением в расплав различных модификаторов в ультрадисперсном состоянии и предложен оптимальный состав модифицирующей смеси (МС) на основе оксидов тугоплавких металлов для получения отливок. С использованием МС были проведены промышленные плавки конструкционных чугунов: серого (марки СЧ25), высокопрочного (марки ВЧ60) и высокохромистого (ИЧХ28Н2) чугунов на производственных площадках металлургических предприятий по существующей заводской технологии (ОАО «Ремонтно-механическом заводе «Енисей», ОАО «Металлист» и ОАО «Коломенский завод»); стали 110Г13Л на ОАО «Новосибирском стрелочном заводе» (г. Новосибирск): алюминиево-кремниевого сплава АК7ч в производственных условиях Научно-производственного центра «Полюс» (г. Томск).

На основе расчетов в работе выявлено, что МС, содержащая TiO_2, ZrO_2 и Na_3AlF_6 (с содержанием Nb, Hf, Mg, Fe, Cr, Sr, Mo не более 5 ат.%) со средним размером частиц МС 0,9 мкм, вводимая в расплав черного и цветного литья в количестве 0,3–0,4 мас.%, во время промышленной плавки обеспечивает необходимое количество центров кристаллизации в расплаве. Установлено, что средняя концентрация частиц модифицирующей смеси составляет 10^{12}–$3 \cdot 10^9$ шт./см^3 и достаточна для формирования мелкокристаллической структуры. Однако важной особенностью используемой в работе модифицирующей смеси является присутствие в ней криолита. При введении МС на основе ультрадисперсных частиц TiO_2, ZrO_2 и криолита в расплаве происходит ряд химических превращений, связанных с распадом криолита, образованием фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов. Расплав представляет собой гетерогенную систему, содержащую компоненты в трех агрегатных состояниях: твердые компоненты (оксидные частицы, металлические частицы)/ жидкие компоненты (расплав, фторидные соли)/газообразные компоненты (пары фтора, оксида углерода, плавиковой кислоты). Фторид-

ные соли и криолит в жидком состоянии образуют поверхностный слой на границе раздела «твердая частица – расплав», который снижает поверхностное натяжение и способствуют облегченной диффузии частиц по объему расплава и кристаллизации. Необходимо отметить, что тугоплавкие частицы TiO_2, ZrO_2, Ti и Zr, имеющие температуру плавления >1500 °С, могут играть роль «микрохолодильников», усиливая скорость охлаждения расплава и изменяя условия кристаллизации.

При наличии необходимого количества центров кристаллизации происходят процессы, соответствующие равновесной диаграмме состояния Fe–C. Однако введение МС в расплав чугунов приводит к смещению температуры выделения первичных и вторичных фаз в область высоких температур и к изменению интервала кристаллизации. Проведенные теоретические расчеты количества введенных частиц МС в расплав и механизмы взаимодействия МС с расплавом подтверждаются экспериментальными данными. Установлено, что кристаллизационные процессы чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 после введения МС протекают со смещением температуры начала выделения первичных и вторичных фаз и формированием структурно-фазового состояния, характерного для областей более высоких температур.

Изменение процесса кристаллизации в отливках черного и цветного литья приводит к тому, что для всех исследуемых образцов наблюдается измельчение структурных составляющих отливок: зеренной структуры, карбидообразующих фаз, пластинчатого и шаровидного графита, эвтектики, и других структурных составляющих. Влияние МС на кристаллизационные процессы приводит к тому, что в структуре отливок меняется объемная доля и локализация основных фаз, а также параметры дислокационной структуры.

Показано, что изменение структурного состояния (измельчение структурных составляющих, изменение объемной доли и локализации фаз и др.) во всех отливках после введения МС приводит к неоднозначному влиянию на физико-механические свойства. В чугунах ИЧХ28Н2 после введения МС происходит значительное повышение физико-химических характеристик: повышение плотности отливок, прочности, пластичности, микротвердости, износостойкости и коррозионной стойкости. В сером чугуне СЧ25 после введения МС происходит незначительное повышение плотности, прочности и износостойкости, при этом остаются неизменными твердость и пластичность. В высокопрочном чугуне ВЧ60 наблюдается повышение износостойкости со снижением

предела прочности, при этом без изменения остаются плотность, твердость и пластичность. В стали 110Г13Л – незначительное повышение прочностных характеристик. В сплаве АК7ч временное сопротивление не меняется, а пластичность повышается в 2 раза.

С использованием количественных параметров структурно-фазового состояния ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 до и после введения МС была проведена количественная оценка влияния отдельных механизмов упрочнения (твердорастворного, зернограничного, дислокационного, дисперсионного, перлитного) на значение предела текучести и прочности исследуемых материалов. Установлено, что для чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 после введения МС вклады в механизмы упрочнения различны, что связано со структурообразованием в исследуемых чугунах. Выявлено, что для всех чугунов ИЧХ28Н2, СЧ25 и ВЧ60 после введения МС наблюдается упрочнение дисперсионными частицами и упрочнение, обусловленное уменьшением размера зерен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-02-98034 р_сибирь_а.

Список литературы

1. ГОСТ 0561–80. Криолит искусственный технический. Технические условия. Введ. 1982-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 33 с.
2. *Чайкин В.А.* Научное обоснование и технологическое обеспечение применения дисперсных модификаторов рафинируемых смесей для внепечной обработки чугунов и сталей: дис. … докт. техн. наук: 05.16.04. – Магнитогорск, 2011. – 252 с.
3. *Калинин В.Т.* Научные основы прогрессивных технологий модифицирования и легирования чугунов для отливок металлургического оборудования: автореф. дис. … докт. техн. наук: 05.16.04. – Днепропетровск., 2005. – 38 с.
4. *Модифицирование* литейных чугунов. – Норвегия: Elkem AS, 2005. – 12 с.
5. *Сидоров Е.В.* Физико-химические основы литейного производства. Процессы кристаллизации и структурообразования: учебное пособие. – Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2011. – 230 с.
6. *Когтенкова О.А., Страумал Б.Б., Страумал А.Б., Горнакова А.С.* Исследование зернограничных фазовых переходов в крупно- и мелко-кристаллических алюминиевых сплавах // Фазовые превращения и прочность кристаллов: тезисы VII Международной конференции, 30 октября – 2 ноября 2012 г. – Черноголовка. – С. 34.
7. *Калинина А.П.* Структурообразование при охлаждении жидких металлов, содержащих ультрадисперсные частицы: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.02.05. – Новосибирск, 1999. – 102 с.

8. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии: учебное пособие. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
9. *Эйнштейном А.*, *Смолуховский М.* Броуновское движение. – М.; Л.: ОНТИ, 1936. – 607 с.
10. *Петров Ю.И.* Физика малых частиц. – М. : Наука, 1982. – 360 с.
11. *Андриевский Р.А., Рагуля А.В.* Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
12. *Калинин В.Т., Хрычиков В.Е., Кривошеев В.А., Меняйло Е.В.* Теория и практика модифицирования чугуна ультра- и нанодисперсными материалами // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2010. – № 5. – С. 41–45.
13. *Новое* в технологии соединений фтора / под ред. Н. Исикава. – М.: Мир, 1984. – 592 с.
14. *Зыкова А.П., Курзина И.А., Лычагин Д.В. и др.* Влияние модифицирующей смеси на основе ультра- и нанодисперсных порошков оксидов металлов на физико-химические характеристики чугуна марки ИЧХ28Н2 // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2013. – № 8. – С. 64–67.
15. *Бунин К.П., Баранов А.А.* Металлография. – М. : Металлургия, 1970. – 56 с.
16. *Колокольцев В.М., Петроченко Е.В., Воронков Б.В.* Особенности формирования структуры белых чугунов и их классификация // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2007. – № 1. – С. 97–105.
17. *Зыкова А.П., Попова Н.А., Калашников М.П. и др.* Влияние ультрадисперсных частиц тугоплавких оксидов металлов на структурно-фазовое состояние матрицы и дислокационную структуру высокохромистого чугуна // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 4. – С. 501–508.
18. *Гуляев А.П., Гуляев А.А.* Металловедение. – М.: ИД «Альянс», 2012. – 644 с.
19. *Гарбер М.Е.* Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. – М.: Машиностроение, 2010. – 280 с.
20. *Бабаскин Ю.З., Овсиенко Д.Е., Ростовская Л.А., Алфинцев Г.А.* Модифицирование стали тугоплавкими частицами и его влияние на структуру и свойства отливок // Литейное производство. – 1975. – № 2. – С. 17–19.
21. *Бабаскин Ю.З., Брик В.Б., Иванисенко Л.В. и др.* Механизм влияния тугоплавких дисперсных частиц на высокотемпературные свойства жаропрочных сплавов // Литейное производство. – 1979. – № 3. – С. 5–6.
22. *Курихина Т.В., Симонов В.Н.* Анализ кинетики фазовых превращений в неравновесных твердых растворах систем: Fe–2Cr (ат.%), Fe–4Cr (ат.%), Fe–24Cr (ат.%) // Наука и образование. – 2013. – № 5. – С. 357–368.
23. *Лахненко В.Л.* Применение синхронного термического анализа для исследования процессов перехода сплавов из аморфного состояния в кристаллическое // Процессы литья. – 2009. – № 5. – С. 50–55.
24. *Филиппов Ю.О.* Повышение физико-механических свойств никелевых сплавов методом структурной модификации инокуляторами и активирующими добавками: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Омск, 2013. – 20 с.
25. *Алисова С.П., Будберг П.Б.* Диаграммы состояния металлических систем / под ред. Н.В. Агеева. – М.: ВИНИТИ, 1975. – 270 с.

26. *Конева Н.А., Козлов Э.В.* Закономерности субструктурного упрочнения // Изв. вузов. Физика. – 1991. – Т. 34. – № 3. – С. 56–70.
27. *Конева Н.А., Козлов Э.В.* Дислокационная структура и физические механизмы упрочнения металлических материалов: учебное пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. – Тула: Изд-во ТГУ, МИСиС, 2006. – С. 267–320.
28. *Конева Н.А., Козлов Э.В.* Природа субструктурного упрочнения // Изв. вузов. Физика. – 1982. – Т. 25. – № 8. – С. 3–14.
29. *Козлов Э.В., Лычагин Д.В., Попова Н.А. и др.* Дальнодействующие поля напряжений и их роль в деформации структурно-неоднородных материалов // Физика прочности гетерогенных материалов. – Л.: ФТИ, 1988. – С. 3–13.
30. *Теплякова Л.А., Игнатенко Л.Н., Касаткина Н.Ф. и др.* Закономерности пластической деформации стали со структурой отпущенного мартенсита // Пластическая деформация сплавов. Структурно-неоднородные материалы. – Томск: ТГУ, 1987. – С. 26–51.
31. *Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др.* Влияние модифицирования ультрадисперсными порошками оксидов металлов на деформационное поведение и разрушение чугуна марки ИЧХ28Н2 // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12/2. – С. 116–120.
32. *Зыкова А.П., Чумаевский А.В., Лычагин Д.В. и др.* Исследование износостойкости чугуна ИЧХ28Н2 при комплексном модифицировании // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 12/2. – С. 110–115.
33. *Приходько В.М., Петрова Л.Г., Чудина О.В.* Металлофизические основы разработки упрочняющих технологий. – М.: Машиностроение, 2003. – 384 с.
34. *Курзина И.А., Никоненко А.В., Калашников М.П. и др.* Влияние размера зерна на механические свойства α-Ti, имплантированного ионами алюминия // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2013. – Т. 10. – № 1. – С. 35–43.
35. *Гольдштейн М.И., Фарбер В.М.* Дисперсионное упрочнение стали. – М.: Металлургия, 1979. – 209 с.
36. *Тушинский Л.И., Батаев А.А., Тихомирова Л.Б.* Структура перлита и конструкционная прочность стали. – Новосибирск: Наука, 1993. – 280 с.
37. *Тушинский Л.И., Батаев А.А.* Субструктурное упрочнение стали // Известия вузов. Физика. – 1991. – № 3. – С. 71–80.
38. *Таблицы* физических величин: справочник / под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
39. *Чувильдеев В.Н., Вирясова Н.Н.* Деформация и разрушение конструкционных материалов: проблемы старения и ресурса: учебное пособие / под общ. ред. В.Н. Чувильдеева. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2010. – 67 с.
40. *Мак Лин Д.* Механические свойства металлов. – М.: Металлургия, 1965. – 431 с.
41. *Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П.* Металловедение: учебник для высших учебных технических учебных заведений. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
42. *Долженков И.Е., Долженков И.И.* Сфероидизация карбидов в стали. – М.: Металлургия, 1984. – 144 с.
43. ГОСТ 8233–56. Сталь. Эталоны микроструктуры. Введ. 1959-12-02. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 21 с.

44. *Болдырев Д.А.* Комбинированное влияние технологических параметров модифицирования и микролегирования на структуру и свойства конструкционных чугунов: дис. … докт. техн. наук: 05.16.01. – М., 2009. – 337 с.
45. *Мельников В.П., Митюхина К.В.* Микростроение фосфидной эвтектики в чугуне крупных отливок // Вестник Брянского государственного технического университета. – 2008. – № 1. – С. 10–13.
46. *Диаграммы* состояния двойных металлических систем / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2. – 514 с.
47. *Бунин К.П., Таран Ю.Н.* Строение чугуна. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
48. *Феллоуз Д.* Фрактография и атлас фрактограмм. – М. : Металлургия, 1982. – 490 с.
49. *Langford G.* Deformation of pearlite // Metallurgical Transactions A. – 1977. – V. 8A. – No. 6. – P. 861–875.
50. *Сабуров В.П.* Суспензионное модифицирование стали и сплавов ультрадисперсными порошками // Литейное производство. – 1991. – № 4. – С. 14–16.
51. ГОСТ 7370-98. Крестовины железнодорожные типов Р75, Р65 и Р50. Технические условия. – Москва, 1999. – 7 с.
52. *Немененок Б.М.* Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. – Минск: Технопринт, 1999.
53. *Мальцев В.М.* Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Наука, 2012.
54. ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 2003.

Глава 5

Синтез магнитных сплавов, MAX-фаз и сложных оксидов на основе редкоземельных и редких металлов

А.Н. Аврамчик, Н.И. Афанасьев, А.С. Буйновский, Н.И. Каракчиева, Н.Г. Касацкий, В.Д. Китлер, О.К. Лепакова, О.В. Львов, Ю.Н. Макасеев, А.Ю. Назарова, Н.И. Радишевская, А.М. Шульпеков

5.1. Неизотермический синтез MAX-фаз и получение максенов

Создание новых материалов и разработка технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. В настоящее время актуальна проблема получения тугоплавких высокопрочных материалов, износостойких при повышенных температурах, имеющих достаточно высокую пластичность при комнатной температуре и способных работать в экстремальных условиях эксплуатации.

При разработке таких материалов особый интерес представляют материалы нового класса – MAX-фазы. К настоящему времени получено более шестидесяти двойных нитридов, карбидов и карбонитридов, составляющих семейство наноламинатных соединений – MAX-фаз [1]. Общая формула: $M_{n+1}AX_n$, M – переходный металл, A – элемент группы A, обычно IIIA или IVA, X – углерод (и) или азот, $n = 1, 2, 3$, или 4. Структура наноламинатных соединений представляет собой чередующиеся одноатомные слои атомов элементов M и A. Углерод и азот входят в решётку элемента M.

Для получения материалов на основе MAX-фаз используют различные методы [1–5]. Основным методом получения материалов на основе

MAX-фаз является спекание, которое требует больших затрат электроэнергии и времени. Альтернативой спеканию может рассматриваться самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Большой интерес представляют MAX-фазы на основе ниобия и титана. Они сочетают в себе свойства металлов и керамики: обладают хорошей проводимостью и сверхпроводимостью, микропластичностью, высоким модулем упругости, подвергаются механической обработке, имеют высокую жаро-, износо- и химическую стойкость. Предполагается, что жаростойкие покрытия на основе MAX-фаз могут быть использованы для защиты деталей газотурбинного двигателя истребителей шестого поколения.

5.1.1. Синтез MAX-фаз Ti_3SiC_2, Nb_2AlC, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$

Для приготовления реакционных смесей использовали порошки титана марки ТПП8 (ОАО «Ависма» г. Березники), кремния марки КР-1 (<20мкм), углерода марки ПМ75 (<0,033мкм), ниобия (ТУ 48-4-284-73, >63) и алюминия марки АСД4.

Фазовый состав СВ-синтезированных материалов определяли на дифрактометре ДРОН-2 (CoK_α-излучение). Для изучения микроструктуры использовали оптический (Axiovert 200M, Karl Zeiss) и растровый электронный (SEM515, Philips) микроскопы. Для определения концентрации компонентов применяли микрорентгеноспектральный анализ (CAMEBAX MICROBEAM).

На рис. 5.1 представлена термограмма горения состава Ti–Si–C (Ti_3SiC_2). Максимальная температура горения составляет (2373 ± 25) К, что заметно ниже адиабатической температуры горения (3008 К), но выше температур плавления титана (1937 К), кремния (1723 К), а также двойных и тройных эвтектик в исследуемой системе.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Si–C с избытком кремния приводит к образованию композиционного материала Ti_3SiC_2 – (12–18) об.% TiC (табл. 5.1). Наблюдаются также следы силицидов TiSi и $TiSi_2$. После дополнительного спекания продукта СВС в виде образца или порошка, полученного размолом, при температуре 1473 К в течение 4 ч в вакууме 10^{-4} мм рт.ст. содержание фазы Ti_3SiC_2 повышается до 92–98 об.%, а фазы TiC соответственно понижается. Следы силицидов при этом сохраняются. Увеличение температуры отжига до 1673 К при сохранении продолжительности спекания приводит к образованию однофазного материала Ti_3SiC_2 (табл. 5.1).

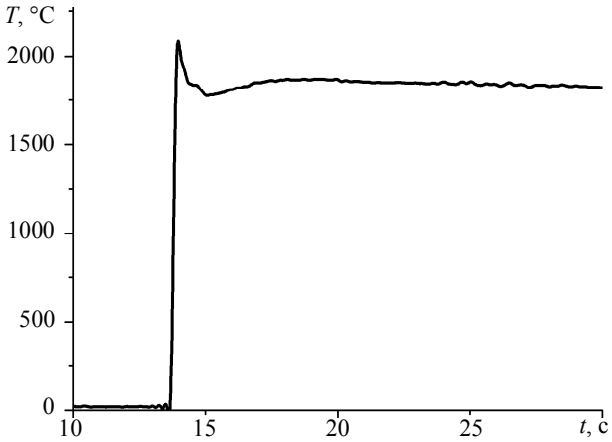

Рис. 5.1. Термограмма процесса горения системы Ti–Si–C

Таблица 5.1

Фазовый состав композитного материала в зависимости от режима обработки

№ п/п	Режим обработки	Фазовый состав, об.%		
		Ti_3SiC_2	TiC	$TiSi_2$
1	СВС (пористый продукт)	82–88	18–12	Следы
2	СВС + спекание пористого продукта при 1423К, 4 ч	92–93	7	Следы
3	СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1473К, 4 ч	93	7	Следы
4	СВС + дробление и помол пористого продукта + спекание порошка при 1673К, 4 ч	100	Следы	-

На рис. 5.2 приведены микроструктуры изломов СВС-композиционного материала Ti_3SiC_2 + 15 об.% TiC после механических испытаний на сжатие. Видно, что материал под нагрузкой претерпел интер- и транскристаллитное расслоение.

Материалы на основе Ti_3SiC_2 и $Ti_5Si_3C_x$ были использованы в качестве наполнителей резистивных суспензий для пленочных нагревателей как альтернатива карбиду титана. Пленочные нагреватели в сравнении с классическими тэнами являются более экономичными и эффективными источниками тепла. Однако используемые в настоящее время пленочные нагреватели являются низкотемпературными, что ограничивает область их использования в основном бытовыми ИК- излучателями.

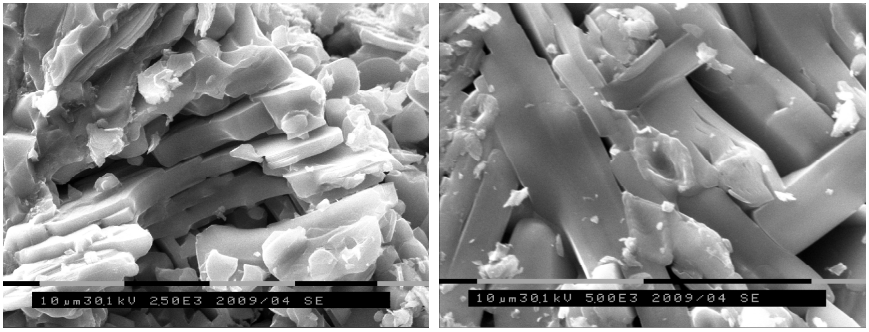

Рис. 5.2. Структура излома СВС-образца Ti_3SiC_2 + 15 об.% TiC после механических испытаний

Ранее на примере электропроводящих покрытий, наполнителем которых служили медь [6] и никель [7] было показано, что увеличение электросопротивления покрытий при температуре выше 350 °С связано с окислительной деструкцией полимерной матрицы и образованием на поверхности частиц наполнителя барьерного слоя из окислов меди и никеля, препятствующего прохождению электрического тока между частицами. Стабильность электрических характеристик напрямую зависит от стойкости материала наполнителя к окислению.

На рис. 5.3 приведена зависимость электросопротивления от температуры для различных фаз. Электрическое сопротивление покрытий, содержащих титанокремнистый карбид Ti_3SiC_2, практически не изменяется вплоть до температуры 350 °С. В то время как электрическое сопротивление покрытий, содержащих карбид титана и $Ti_5Si_3C_x$, при температуре выше 300 °С резко возрастает. По литературным данным [8] соединение Ti_3SiC_2 имеет наибольшую стойкость к окислению (температура начала окисления для TiC – 850 °С, Ti_3SiC_2 – 1370 °С). Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что наиболее предпочтительным материалом для пленочных нагревателей является керамика Ti_3SiC_2 с наноламинатной структурой.

В системе Nb–Al–C обнаружены два соединения со слоистой структурой – Nb_2AlC и Nb_4AlC_3 [9, 10]. В этих работах Nb_2AlC получали методом горячего изостатического прессования, а Nb_4AlC_3 был получен отжигом Nb_2AlC при температуре 1700 °С.

Горение смеси стехиометрического состава 2Nb+Al+C протекает в спиновом режиме. Согласно данным рентгенофазового анализа, основ-

ной фазой в синтезированном продукте является Nb_2AlC, присутствуют NbC и интерметаллид ниобия. На рис. 5.4 приведена структура поверхности излома. Видны характерные для MAX-фаз зёрна в виде пластин. Поскольку образец не был предварительно деформирован, то слоистая структура его зёрен не выявляется.

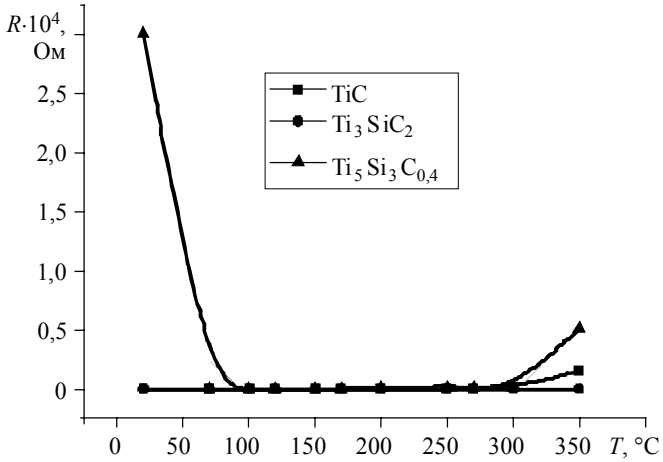

Рис. 5.3. Зависимость электрического сопротивления различных фаз от температуры

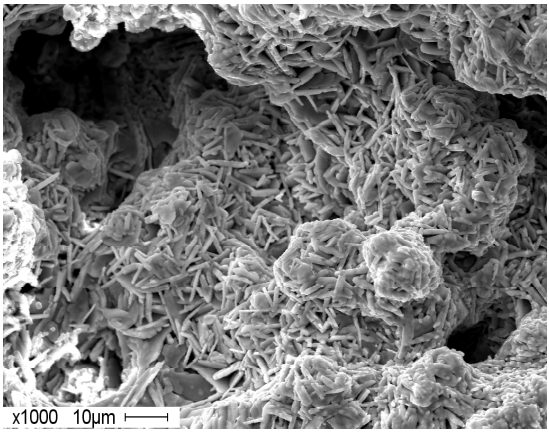

Рис. 5.4. Структура излома СВС-образца Nb_2AlC

Поскольку смесь состава 2Nb+Al+C низкоэкзотермична, то получить качественный продукт на основе Nb_2AlC методом СВС без дополнительных технологических приёмов не удаётся.

На первом этапе исследований стояла задача получить в режиме горения материал с наноламинатной структурой в четырёхкомпонентной системе Nb–Al–C–N (аналог соединению $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$). Были синтезированы и проанализированы продукты состава 2Nb+Al+0,5C, полученные в режиме горения при давлениях азота – 60, 30, 15 и 4 атм. Согласно данным рентгенофазового анализа, при давлениях азота 60, 30, 15 атм образуются многофазные продукты, состоящие из Al_2Nb_3C, $Nb_4N_{3,9}$, NbC (рис. 5.5). И только при давлении азота 4 атм на дифрактограмме синтезированного продукта присутствуют отражения, принадлежащие Nb_2AlC. Материал с MAX-фазой Nb_2AlC был получен СВС-методом при использовании химической печки (рис. 5.5, *г*).

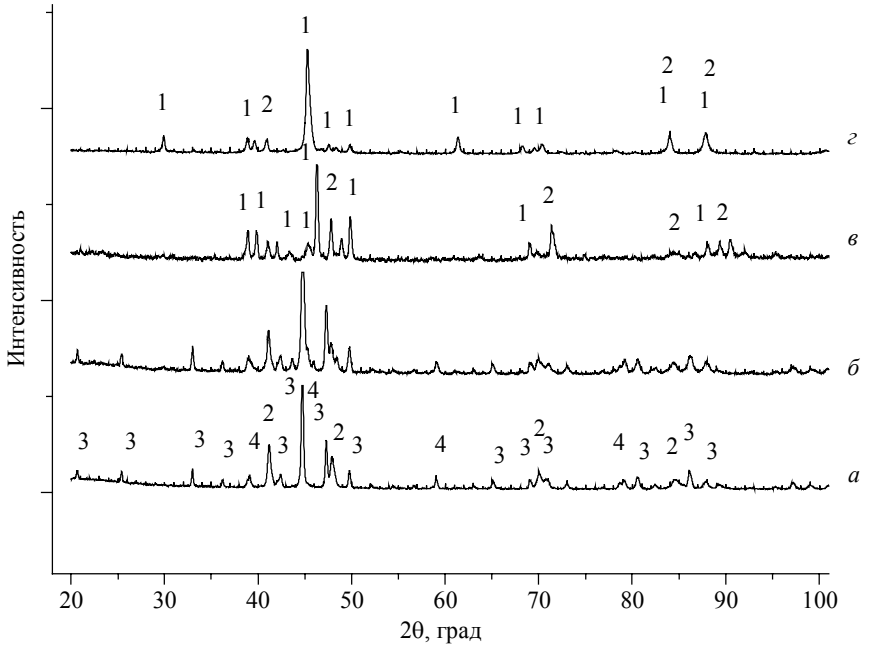

Рис. 5.5. Дифрактограммы СВС-продуктов системы Nb–Al–C, синтезированных в атмосфере азота (*а* – 60, *б* – 15, *в* – 4 атм) и в химической печке (*г*): 1 – Nb_2AlC; 2 – NbC; 3 – Al_2Nb_3; 4 – $NbC_{0,5}$

На рис. 5.6 приведены микроструктуры СВС-продуктов системы Nb–Al–C, полученные при давлениях азота 60 и 4 атм. На микрофотографии рис. 5.6, *а* пластинчатые кристаллы принадлежат тройному соединению Al_2Nb_3C, фазы округлой формы – $Nb_4N_{3,9}$ и NbC. На рис. 5.6, *б* приведена микроструктура образца, синтезированного при давлении 4 атм. Хорошо видны кристаллы пластинчатой формы, характерные для образцов с наноламинатной структурой. Согласно данным рентгенофазового анализа, это Nb_2AlC.

На рис. 5.7 приведена микроструктура образца состава 2Nb+Al+0,5C, синтезированного СВС-методом с помощью химической печки.

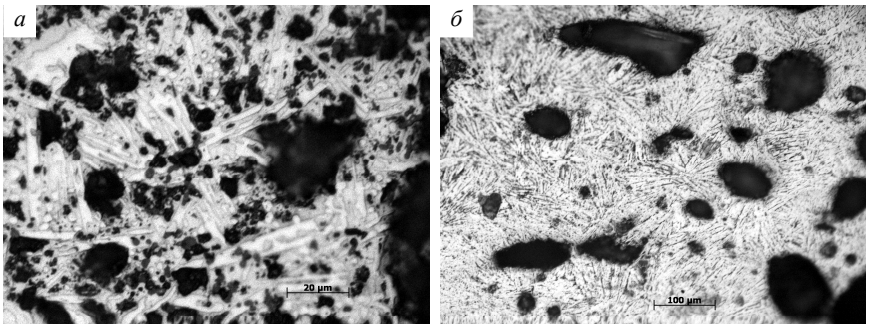

Рис. 5.6. Микроструктуры продуктов системы Nb–A–C, синтезированных в атмосфере азота: *а* – 60 атм, *б* – 4 атм

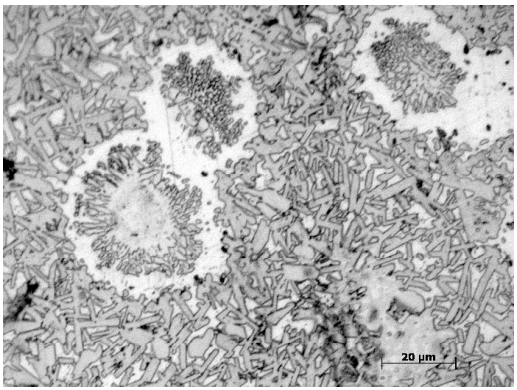

Рис. 5.7. Микроструктура образца состава 2Nb+Al+0,5C, синтезированного с помощью химической печки

Большую часть объёма занимают кристаллы пластинчатой формы, которые согласно данным рентгенофазового анализа являются фазой Nb_2AlC. Имеются округлые области, появление которых может быть связано с недостатком углерода в исходной шихте. В микроструктуре образцов состава 2Nb+Al+C таких областей нет.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные материалы на основе MAX-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC. Установлены режимы СВ-синтеза, обеспечивающие в материале максимальное содержание фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC.

5.1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе систем Ti–Si–B, Ti–Al–B

В настоящее время MAX-фазы, содержащие в качестве элемента X бор, не получены. В работе [11] предполагается, что в MAX-фазах Ti_3AlC_2, Ti_3SiC_2 углерод можно заменить бором, что должно привести к повышению жаростойкости материала. В настоящее время нет достоверных данных о существовании MAX-фаз Ti_3SiB_2, Ti_3AlB_2.

В работе проведено исследование возможности получения MAX-фаз Ti_3SiB_2 и Ti_3AlB_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Этот метод позволяет в широких пределах изменять химический и гранулометрический состав исходных продуктов, температуру и скорость горения, что существенно сокращает время поиска оптимальных режимов синтеза тройных фаз.

В проведённых нами исследованиях продуктов СВ-синтеза системы Ti–Si–B, полученных с использованием в качестве исходных компонентов элементных порошков Ti, Si, B, основной фазой являлся диборид титана. Были проведены исследования фазового состава и микроструктуры продуктов СВ-синтеза для двух составов: 1 – 3Ti+1,5Si+2B (состав с избытком кремния), 2 – 3Ti+Si+2B (стехиометрический состав.

Исследования показали, что увеличение в исходной смеси содержания кремния привело к значительным изменениям в микроструктуре и фазовом составе синтезированных материалов. На рис. 5.8 приведены дифрактограммы СВС-продуктов системы Ti–Si–B для двух составов.

Из анализа дифрактограмм следует, что основной фазой в СВС-продуктах составов 1 и 2 является TiB_2. В смеси 1 идентифицируются также Ti_5Si_3 и TiSi, а в смеси 2 – Ti_5Si_3 и TiB. Никаких дополнительных отражений, свидетельствующих о наличии в продуктах синтеза тройных соединений, не обнаружено.

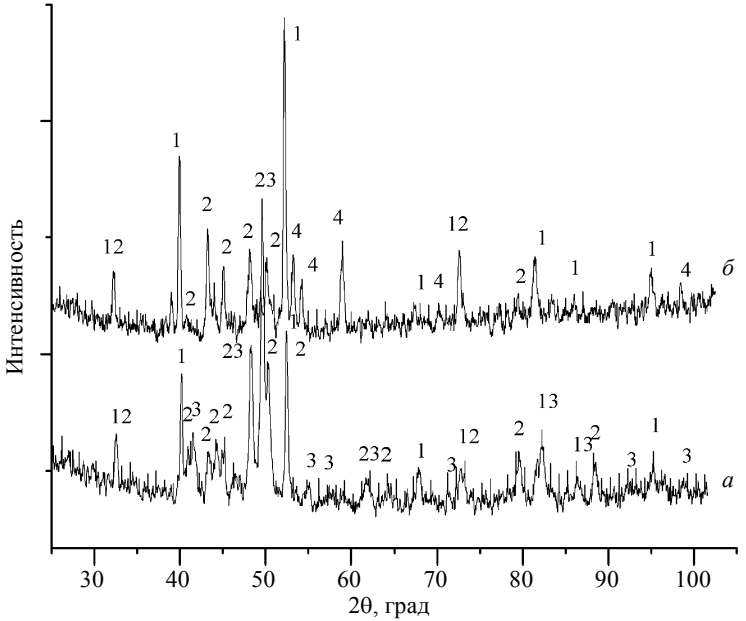

Рис. 5.8. Дифрактограммы продуктов синтеза системы Ti–Si–B:
а – 3Ti+Si+2B; *б* – 3Ti+1,5Si+2B (1 – Ti_5Si_3; 2 – TiB_2; 3 – TiB; 4 – TiSi)

На рис. 5.9 приведены микроструктуры синтезированных СВС-продуктов системы Ti–Si–B для двух составов.

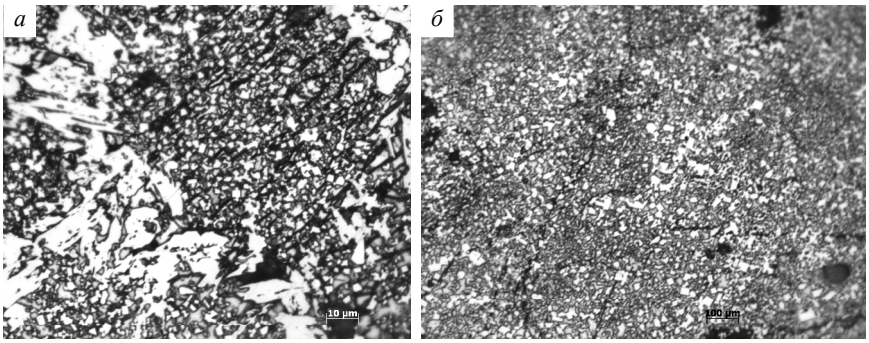

Рис. 5.9. Микроструктуры СВС-продуктов системы Ti–Si–B:
а – смесь состава 3Ti+Si+2B; *б* – смесь состава 3Ti+1,5Si+2B

На рис. 5.9, *а* мелкие кристаллы TiB_2 расположены в матрице из Ti_5Si_3,окружённые крупными кристаллами TiB. Микроструктура СВС-продукта состава с избытком кремния состоит из очень мелких кристаллов TiB_2, расположенных в эвтектической матрице из Ti_5Si_3 и TiSi. Материал с такой мелкодисперсной структурой может быть использован при разработке жаропрочных композитов, упрочнённых диборидом титана.

Для того чтобы исключить образование диборида титана в процессе неизотермического синтеза, элементный бор заменили моноборидом титана Для СВ-синтеза готовили смеси составов: Ti+TiB+Al, Ti+2TiB+Al, Ti+2TiB+Si. СВ-синтез осуществляли с помощью химической печки из карбида титана. Микроструктура СВС-моноборида титана приведена на рис. 5.10. Согласно данным рентгенофазового анализа, синтезированный продукт состоит из моноборида титана (орторомбическая структура) и титана (рис. 5.11, *а*).

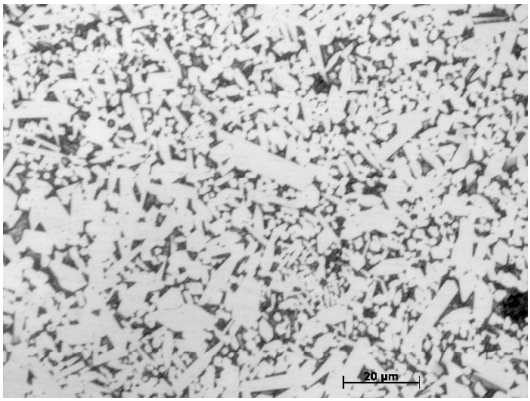

Рис. 5.10. Микроструктура СВС-продукта TiB

Предполагалось, что при использовании моноборида титана в качестве борсодержащего компонента не будет прямого контакта титана с бором и, в конечном счёте, условий для образования диборида титана в продуктах синтеза.

На рис. 5.11 приведены дифрактограммы продуктов синтеза системы Ti–Al–B для двух составов: Ti+2TiB+Al (*б*) и Ti+TiB+Al (*в*). На рис. 5.12 приведена микроструктура СВС-продукта состава Ti+2TiB+Al.

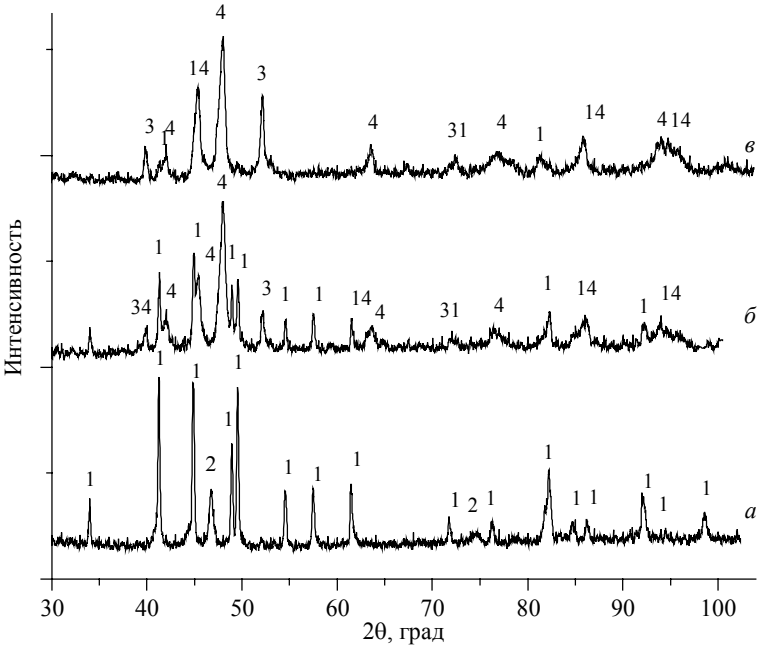

Рис. 5.11. Дифрактограммы СВС-продуктов составов:
а – Ti +0,8B, *б* – (Ti+2TiB+Al), *в* – (Ti+TiB+Al):
1 – TiB, 2 – Ti, 3 – TiB_2, 4 – $AlTi_3$

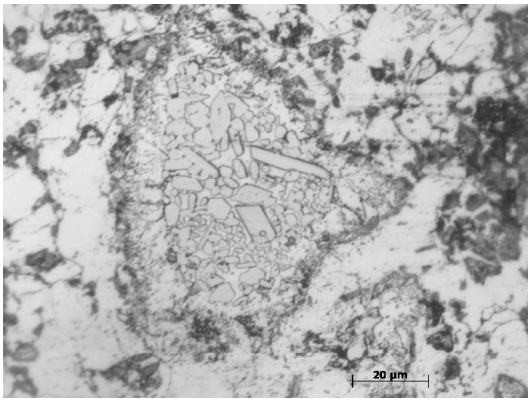

Рис. 5.12. Микроструктура СВС-продукта Ti+2TiB+Al

Как следует из анализа дифрактограмм, в продуктах синтеза исследованных составов идентифицируются диборид титана, моноборид титана и алюминид $AlTi_3$. Моноборид титана, присутствующий в конечных продуктах – это исходный моноборид, частицы которого хорошо различимы в микроструктуре синтезированного продукта (рис. 5.12). Исходная частица моноборида титана окружена слоем продукта, как результат взаимодействия её с Ti–Al-расплавом. В слое продукта видны кристаллы в виде пластин. Поскольку объёмное содержание их мало, на дифрактограммах никаких дополнительных линий не обнаружено.

На рис. 5.13 приведены дифрактограммы исходного порошка TiB (*а*) и синтезированного продукта состава (Ti+2TiB+Si) (*б*). В синтезированном продукте присутствуют TiB_2, TiB и Ti_5Si_3.

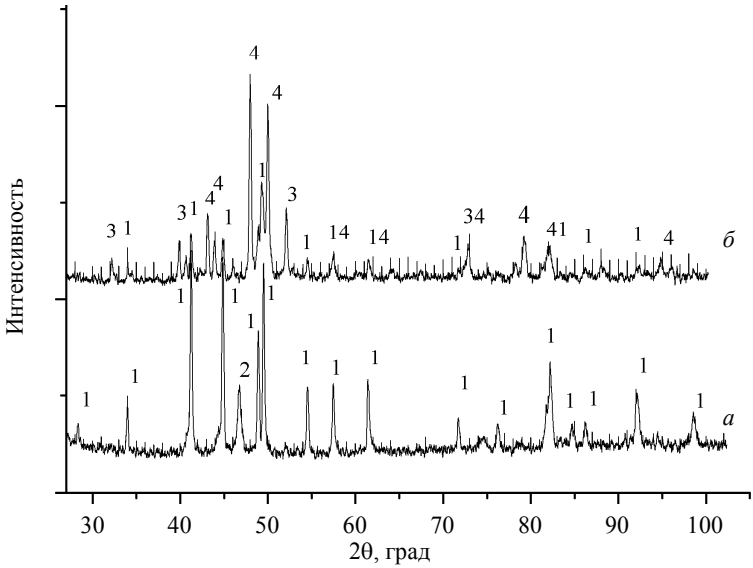

Рис. 5.13. Дифрактограммы СВС-продуктов:
а – (Ti+0,8B), *б* – (Ti+2TiB+Si): 1 – TiB, 2 – Ti, 3 – TiB_2, 4 – Ti_5Si_3

На рис. 5.14 приведена микроструктура синтезированного продукта состава Ti+2TiB+Si. В отличие от системы Ti–Al–B, в микроструктуре не наблюдаются частицы исходного порошка моноборида титана. Линии моноборида титана, присутствующие на дифрактограмме синтези-

рованного продукта (рис. 5.13, *б*), – это вторичный моноборид титана, образовавшийся в процессе синтеза.

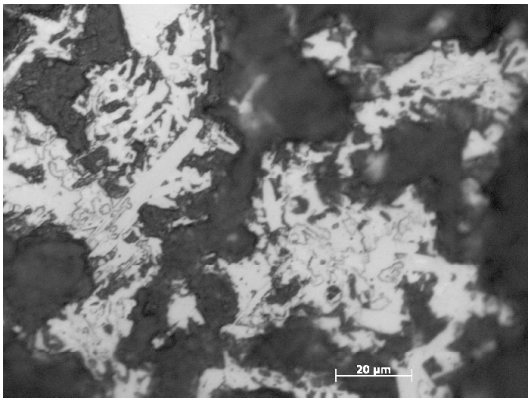

Рис. 5.14. Микроструктура СВС-продукта состава (Ti+2TiB+Si)

Полученные СВС-порошки MAX-фаз были использованы для нанесения жаростойких и износостойких покрытий методом электронно-лучевой наплавки в вакууме на изделия из титановых сплавов. Несмотря на то, что в покрытии MAX-фазы не были обнаружены, жаростойкость и износостойкость покрытий на основе систем Ti+Si+B и Ti+Al+B оказалась выше, чем у широко применяемых покрытий для деталей газотурбинных двигателей на основе сплава системы Ni–Cr–Al–Y.

В табл. 5.2 приведены коэффициенты относительной износостойкости исследованных покрытий и эталона. В качестве эталона служила Ст.45. Там же приведен коэффициент относительной износостойкости исследованного покрытия системы Ni–Cr–Al–Y.

Таблица 5.2

Относительная износостойкость покрытий

№ п/п	Материал покрытия	$K_и$
1	Эталон СТ.45	1.0
2	Ni–Cr–Al–Y	3.8
3	Ti–Si–B	9.6
4	Ti–Al–B	8.5

Коэффициент относительной износостойкости $K_и$ рассчитывали по формуле [13]:

$$K_и = (\Delta m_э\, \rho_и)/(\Delta m_и\, \rho_э),$$

где $\Delta m_э$, $\Delta m_и$ – потеря массы эталонного и испытуемого образцов соответственно, $\rho_{и,}$ $\rho_э$ – плотность эталона и испытуемого образца.

Наибольший относительный коэффициент износостойкости имеет покрытие системы Ti–Si–B. Несколько уступает ему по износостойкости покрытие Ti–Al–B. Относительный коэффициент износостойкости покрытия системы Ni–Cr–Al–Y более чем вдвое ниже.

Жаростойкость покрытий оценивали по удельному привесу образцов за время термоэкспозиции 144 ч на воздухе при 1173 К. Результаты испытаний представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Привес образцов с покрытиями за время экспозиции 144 ч при 1073 К

№ п/п	Материал покрытия	Привес, мг/мм^2
2	Ni–Cr–Al–Y	25,0
3	Ti–Si–B	6,5
4	Ti–Al–B	12,0

Использование для электронно-лучевой наплавки СВС-порошков систем Ti–Al–B, Ti–Si–B обеспечивает формирование на стальных и титановых подложках беспористых композиционных покрытий с многофазной градиентной структурой, обладающей высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. ЭЛН-покрытия на основе СВС-порошка системы Ti–Si–B дают основания рекомендовать его для практического применения – поверхностного упрочнения методом электронно-лучевой наплавки в вакууме изделий из титановых сплавов.

5.1.3. Получение максенов методом экстракции алюминия из MAX -фаз системы Ti–Al–C

Успешный синтез, уникальные свойства и перспективы использования графена явились стимулом к поиску новых графеноподобных 2D-материалов, в частности 2D-нанокарбидов и нанонитридов *d*-металлов [14].

Целью работы являлся синтез максенов из полученных СВС-методом MAX-фаз системы Ti–Al–C.

В системе Ti–Al–C имеются два соединения (Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC), которые выбраны для синтеза графеноподобных карбидов Ti_3C_2 и Ti_2C.

С этой целью были проведены исследования по синтезу СВС-методом материалов на основе Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC. Были оптимизированы составы и условия проведения СВ – синтеза с целью получения материалов с максимальным содержанием фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC.

Метод получения графеноподобных карбидов заключался в удалении химическим путём слабосвязанных слоёв атомов алюминия из кристаллических решёток MAX-фаз Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC [15]. На первом этапе исследований была проведена обработка порошков СВ-синтезированных материалов на основе Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC концентрированной плавиковой кислотой и растворами плавиковой кислоты $HF:H_2O$ = 1:1, 1:2 в течение 1, 2 ч.

Реакция взаимодействия материалов на основе Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC с концентрированной плавиковой кислотой протекает очень интенсивно. Рентгенофазовый анализ химически обработанных продуктов показал, что после 2-часовой обработки концентрированной плавиковой кислотой (HF) продукт состоял, в основном, из карбида титана (рис. 5.15).

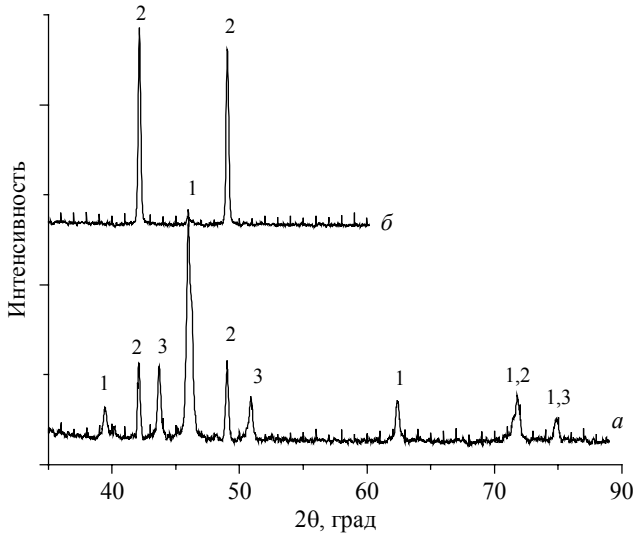

Рис. 5.15. Дифрактограммы исходного СВС-продукта состава 3Ti+Al+1,5C (*а*) и после обработки концентрированной плавиковой кислотой (HF) в течение 1 ч (*б*): 1 – Ti_3AlC_2, 2 – TiC, 3 – Ti_3AlC

Таким образом, обработка плавиковой кислотой привела к удалению алюминия из структуры MAX-фазы Ti_3AlC_2.

На рис. 5.16 приведены микрофотографии исходного образца на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 до и после обработки плавиковой кислотой. Видно, что морфологическим элементом структуры карбида титана являются пластины.

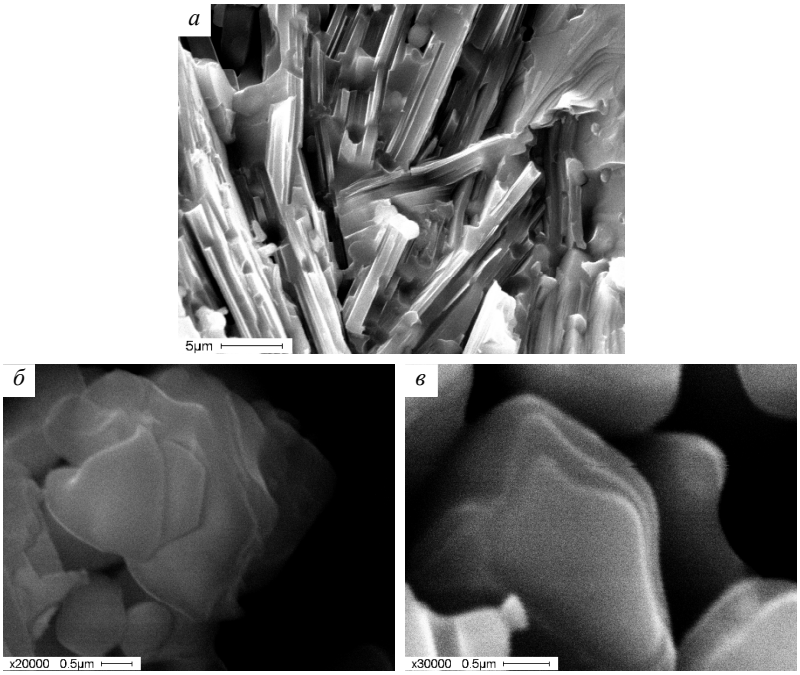

Рис. 5.16. Микрофотографии исходного образца на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 до (*а*) и после обработки плавиковой кислотой (*б*, *в*)

Проведённые исследования показали, что обработка СВС-материалов на основе MAX-фаз системы Ti–Al–C плавиковой кислотой позволяет селективно удалять слои алюминия из MAX-фаз, в результате чего образуется пластинчатый карбид титана.

5.2. Металлотермический синтез магнитных сплавов на основе РЗМ

Постоянные магниты на основе РЗМ обладают рекордно высокой магнитной энергией. Металлотермический синтез магнитных сплавов для высокоэнергетических постоянных магнитов на основе системы Fe–Nd–B из фторидов был разработан в рамках программы конверсии Сибирского химического комбината (г. Северск) [16]. Дальнейшие исследования показали [17], что существует достаточно много вопросов, требующих своего решения, и потенциал для развития фторидной технологии далеко не исчерпан. С целью совершенствования этой технологии было проведено комплексное исследование исходных фторидов и процессов кальциетермического синтеза сплавов Fe–Nd–B, включая анализ влияния различных факторов на выход сплавов в слиток.

5.2.1. Исследование исходных фторидов

Исходные фториды технической чистоты получают фторированием оксидов Fe_2O_3 и Nd_2O_3 анодным газом, состоящим в основном из фтора с примесью ≈ 4–7 об.% HF. Химический анализ технического фторида железа показал, что экспериментальные точки, нанесённые на плоскость в координатах «концентрация железа – концентрация фтора», не ложатся на теоретическую прямую $Fe_2O_3 – FeF_3$, причём сумма элементов (Fe, O, F), как правило, составляет менее 100 %. (рис. 5.17).

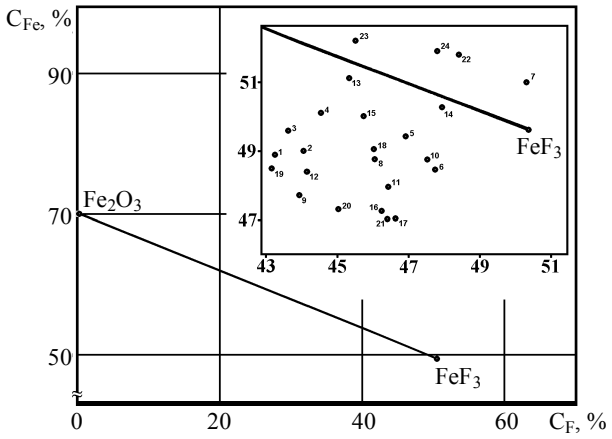

Рис. 5.17. Содержание железа и фтора в разных партиях FeF_3

Этот факт свидетельствует о наличии примесей или посторонних включений в продукте. Таким образом, требовалось определить то вещество, присутствие которого дополняло бы сумму элементов до 100 %. С целью определения фаз во фториде железа, включая возможные примесные фазы, был проведён рентгенофазовый анализ. Исследования трифторида железа показали, что в техническом FeF_3 основными побочными фазами являются Fe_2O_3 и $FeF_3{\cdot}3H_2O$ (рис. 5.18). Установлено, что в результате взаимодействия FeF_3 с влагой воздуха происходит образование кристаллогидрата $FeF_3{\cdot}3H_2O$. Это объяснило разброс

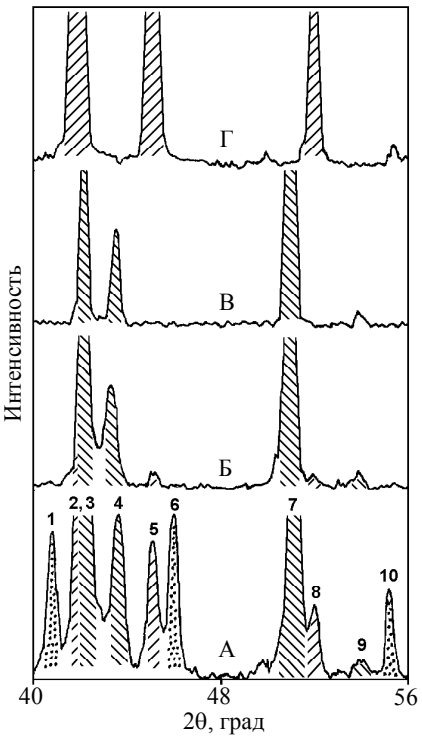

Рис. 5.18. Фрагменты рентгенограмм технических партий FeF_3 (пробы А и Б), эталонных FeF_3 (В) и Fe_2O_3 (Г); дифрактометр ДРОН-2, излучение FeK_α. Рефлексы: 2, 5, 8 – Fe_2O_3, 3, 4, 7, 9 – FeF_3, 1, 6, 10 – β-$FeF_3{\cdot}3H_2O$

результатов химического анализа фторидов, имеющих одинаковую степень фторирования, и причину нестабильности выхода сплава в слиток в металлотермическом процессе.

Исследование ИК-спектров поглощения фторидов железа проведено на приборе «Спекорд М80» (рис. 5.19).

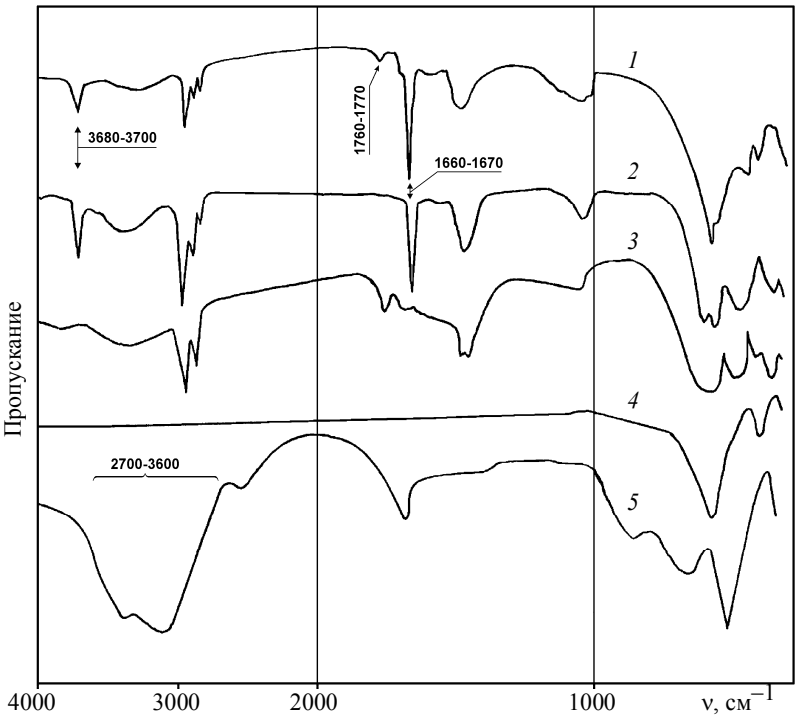

Рис. 5.19. ИК-спектры поглощения фторидов железа: кр. *1* – зеленоватый FeF_3 (α = 0,99); кр. *2* – технический FeF_3 (α = 0,885); кр. *3* – технический FeF_3 после выдержки в течение 24 ч в эксикаторе с поглотителем влаги (P_2O_5); кр. *4* – технический FeF_3 после сушки в вакуумном сушильном шкафу при 200 °С в течение 2 ч; кр. *5* – препарат β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$, полученный нами по методике [18]

Из рис. 5.19 видно, что в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения как адсорбированной воды (валентные колебания в интервале частот 3680–3700 $см^{-1}$ и деформационные – в интервале 1660–

1670 $см^{-1}$), так и кристаллогидратной (широкая полоса валентных колебаний 2700–3600 $см^{-1}$). Кроме того, в спектрах проб технических трифторидов железа (кривые *1–3*) наблюдаются полосы плоских деформационных колебаний H-O-H в кристаллогидратной воде (~1450 $см^{-1}$) и деформационных колебаний Fe-O-H (вблизи 1100 $см^{-1}$). Последние указывают на присутствие примеси гидроксида железа. Сушка при атмосферном давлении с поглотителем влаги в течение суток устраняет адсорбированную воду, но колебания, характерные для кристаллогидратных OH-групп, сохраняются. После сушки в вакуумном шкафу при 200 °C в течение двух часов кристаллогидратной влаги в препаратах не обнаружено.

Следует отметить, что в ряде проб имеется полоса 1760–1770 $см^{-1}$, характерная для иона гидроксония H_3O^+. Известно [19], что ионы H_3O^+ легко образуются в кислых средах и также легко разрушаются, как только кислотность среды падает. Поэтому обнаружение гидроксония во фторидах железа свидетельствует о повышенной кислотности среды и может указывать на протекание реакции взаимодействия между трифторидом железа и водой с образованием HF по схеме $2FeF_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HF$, которая и является причиной повышенной кислотности среды.

Указанная брутто-схема является лишь схематическим упрощением. В действительности имеется ряд промежуточных стадий этого процесса. В частности, взаимодействие должно начинаться с образования кристаллогидрата $FeF_3 \cdot 3H_2O$, поскольку в противном случае его было бы невозможно обнаружить рентгенофазовым анализом, а образование HF и оксида железа является уже результатом взаимодействия кристаллогидратной воды с фтором во фториде.

Исследование термической устойчивости фторидов проведено на дериватографе Q-1500 системы Паулик – Паулик – Эрдей. Фторид FeF_3 со степенью фторирования $\alpha = 0{,}99$ был залит дистиллированной водой и высушен до получения кристаллогидрата $FeF_3 \cdot 3H_2O$, после чего было проведено исследование в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °C в минуту (рис. 5.20).

Убыль массы препарата начинается при температуре около 360 °C и наиболее интенсивно происходит в температурном интервале от 500 °C ($\Delta m = -5$ %) до 650 °C ($\Delta m = -47$ %). Максимальная скорость убыли массы наблюдается при температуре около 600 °C ($\Delta m = -33$ %), а заканчивается процесс при 680 °C ($\Delta m = -49$ %). Далее до 900 °C масса

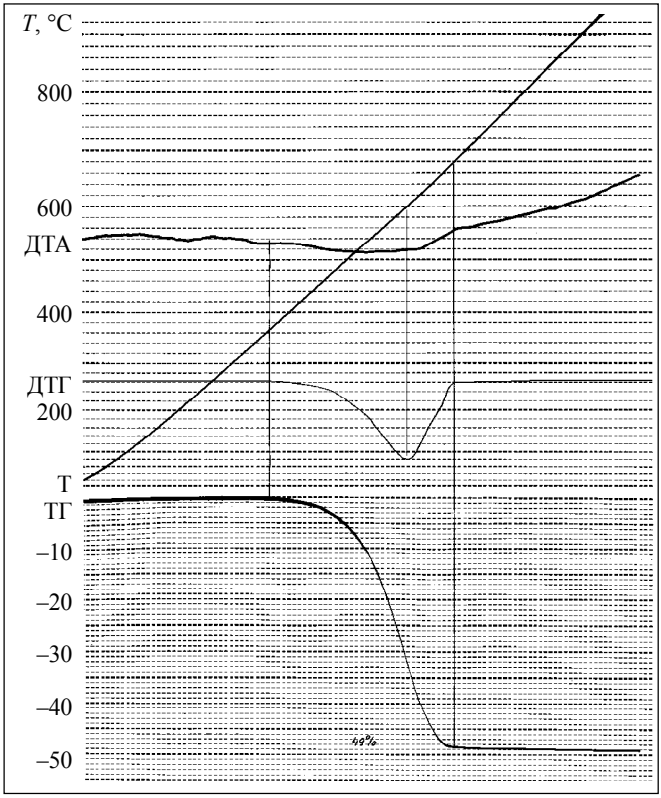

Рис. 5.20. Дериватограмма препарата, полученного упариванием FeF_3 в воде

навески остается практически неизменной. Убыль массы 49 % почти строго соответствует протеканию реакции $2(FeF_3 \cdot 3H_2O) = Fe_2O_3 + 6HF\uparrow$. Следует отметить, что наблюдаемая термическая дегидратация препарата проходит при температурах гораздо более высоких, чем у аналогичного по составу препарата, но полученного из водного раствора [18], где начало разложения наблюдалось при 120 °C. Причины высокой устойчивости полученного нами $FeF_3 \cdot 3H_2O$, по-видимому, связаны с вхождением молекул воды во внутреннюю координационную сферу иона железа. В пользу такого предположения говорят данные по соединению $CrCl_3 \cdot 3H_2O$, которое можно рассматривать как аналог $FeF_3 \cdot 3H_2O$.

В частности, разную термическую устойчивость различных модификаций $CrCl_3 \cdot 3H_2O$ объясняют разным положением молекул воды по отношению к центральному атому [20].

Форма частиц оксида трифторида железа изучена на растровом электронном микроскопе РЭМ-200 (рис. 5.21).

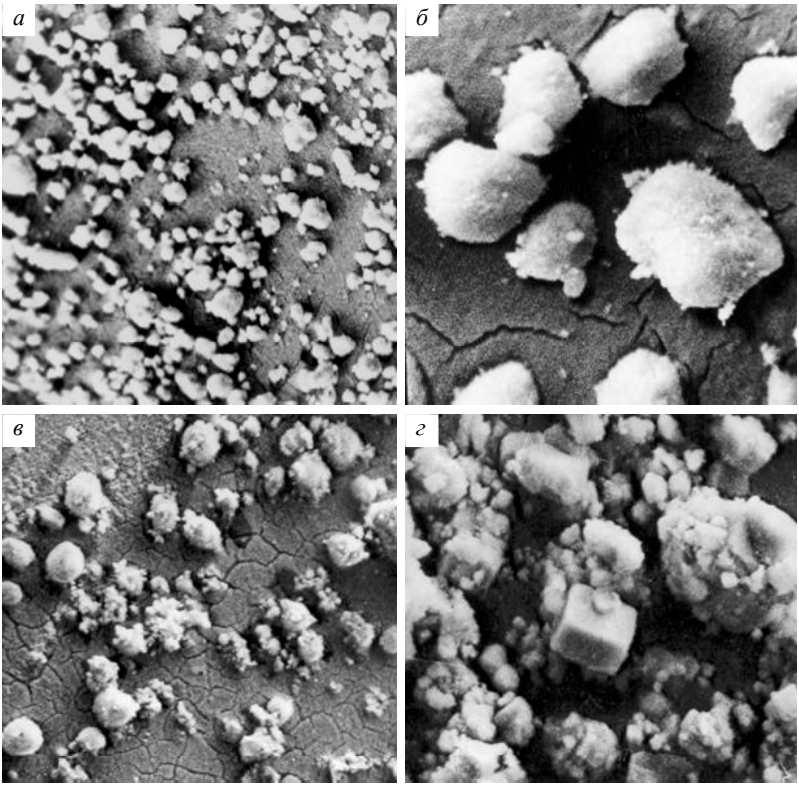

Рис. 5.21. Частицы оксида и фторида железа, растровый электронный микроскоп: *а* – Fe_2O_3, ×220; *б* – Fe_2O_3, ×1500; *в* – частицы технического FeF_3, ×220; *г* – частицы FeF_3 с тетрагональным микрокристаллом, предположительно β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$, ×1500

Частицы оксида железа округлые и по форме напоминают снежный ком (рис. 5.21, *а*, *б*). Частицы технического трифторида железа, как правило, имеют более развитую поверхность, они меньше частиц Fe_2O_3.

Но в их скоплениях также можно наблюдать частицы округлой формы, которые, по-видимому, являются непрореагировавшей частью исходного оксида Fe_2O_3 (рис. 5.21, *в*). В центре рис. 5.21, *г* виден тетрагональный кристалл, выделяющийся среди других частиц четкостью граней и ребер. Столь совершенная форма кристалла, предположительно, является результатом взаимодействия FeF_3 с атмосферной влагой с образованием кристаллогидрата β-$FeF_3 \cdot 3H_2O$. Кристаллогидрат трифторида железа имеет тетрагональную кристаллическую решетку, что свидетельствует в пользу такого предположения.

Проведённое исследование различных партий трифторида железа физическими методами анализа выявило ряд особенностей этого соединения, главная из которых – способность вступать во взаимодействие с H_2O при комнатной и повышенных температурах с образованием термически прочного кристаллогидрата. Поэтому на всех стадиях технологического процесса следует соблюдать условия, минимизирующие контакт FeF_3 с атмосферным воздухом.

Аналогичные исследования мы провели для различных партий технического трифторида неодима. Фторид NdF_3, в отличие от FeF_3, не образует кристаллогидрата [21]. Атмосферная влага может лишь сорбироваться на поверхности частиц этого фторида. Поэтому при нагреве на воздухе адсорбированная H_2O легко удаляется с поверхности частиц NdF_3, не приводя к гидролизу фторида, что и было подтверждено термическим анализом.

5.2.2. Факторный анализ опытных плавок сплавов Fe–Nd–B

Исходными компонентами для металлотермического синтеза сплавов Fe–Nd–B служили фториды FeF_3, NdF_3, стружка металлического кальция, порошки ферробора и железа. Компоненты смесей для опытных плавок взвешивали в необходимых пропорциях и загружали в барабанный смеситель. После смешивания в течение 30 мин смесь выгружали в реакционный тигель и в аппарате восстановления в аргоне проводили восстановительную плавку. Регламент включал: установление вольфрамовой, молибденовой или нихромовой спирали электроподжига, герметизацию аппарата восстановления, его вакуумирование, заполнение аргоном до давления 0,2–0,3 ати, поджиг смеси и выдержку до остывания продуктов реакции. После остывания и выгрузки продуктов из аппарата металлический слиток легко отделялся от застывшего сверху шлака, состоящего, в основном, из фтористого кальция. Поверхность

слитка дополнительно очищалась от возможных шлаковых включений в пескоструйном аппарате. Слиток взвешивали. Величина выхода сплава в слиток «*y*» определялась как отношение массы слитка к общей массе железа, неодима и бора, содержащихся в исходной смеси.

Анализ результатов опытных плавок сплавов Fe–Nd–B с вычислением влияния каждого фактора на величину выхода сплава в слиток (y) проведен методами математической статистики [22]. В расчетах использована программа пошагового регрессионного анализа с поочередным исключением наименее значимых факторов, разработанная В.Н. Кумоком в НИИПММ при ТГУ, которая работает следующим образом.

Вид зависимости функции отклика (y) от управляющих факторов (x_i) аппроксимируют полиномиальным уравнением (моделью)

$$\hat{y} = B_0 + \sum(B_i x_i + B_{ii} x_i^2 + \ldots) + \sum\sum B_{ij} x_i x_j + \ldots ,$$

где $\hat{y}$ – оценка значения функции y; x_i – управляющие факторы; i, j – номер фактора, $i, j = 1,2,...,n$; n – число факторов,

В качестве аппроксимационной модели использовались полиномы 1-й и 2-й степени. Критерием качества аппроксимации является величина стандартного отклонения

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{u=1}^{N} (y_u - \hat{y}_u)^2}{N - N_\text{р}}} ,$$

где y_u – экспериментальные значения величины y; $\hat{y}_u$ – оценка функции y, рассчитанная по модели; N – число опытов; $N_\text{р}$ – число коэффициентов B_i в уравнении регрессии.

Оценка значимости коэффициентов регрессии проводится с помощью критерия Стьюдента (t-критерий) путем вычисления отношения абсолютного значения коэффициента B_i к его среднеквадратичному отклонению S_{B_i}

$$\text{t}_\text{эксп} = |B_i| / S_{B_i} .$$

Вычисленное экспериментальное значение t-критерия ($\text{t}_\text{эксп}$) сравнивается с его табличной величиной, определяемой по уровню значимости β и числу степеней свободы $\nu = N - N_\text{р} - 1$. Если $\text{t}_\text{эксп}$ больше табличного t, то со степенью вероятности $(1-\beta)$ можно утверждать, что данный коэффициент значим.

Программа предусматривала расчет коэффициентов полного уравнения регрессии с последующим уменьшением числа его членов путем отбрасывания коэффициентов B_i и перерасчета численных значений оставшихся в модельном уравнении коэффициентов. Отбрасывание B_i производилось по критерию Стьюдента: поочередно отбрасывались те из них, для которых $t_{эксп}$ минимально. Каждый раз в качестве результатов расчета на печать выдавались значения коэффициентов B_i, их среднеквадратичные отклонения S_{B_i} и величина стандартного отклонения S. Таким образом, имелась возможность самостоятельно выбрать модель с тем или иным количеством членов, руководствуясь при этом ее удобством и качеством аппроксимации. Наиболее близкой к экспериментальным точкам является модель с минимальным значением S.

В качестве управляющих факторов нами выделены:

x_1 – отношение фактического содержания кальция в исходной смеси к его стехиометрическому количеству (Ca/Ca_o);

x_2 – отношение массы неодима к суммарной массе неодима, железа и бора, содержащихся в компонентах исходной смеси ($m_R/\Sigma m_i$);

x_3 – отношение массы железа, вводимого в исходную смесь в виде металлического порошка, к общему содержанию железа в исходной смеси;

x_4 – степень фторирования NdF_3 (α_R);

x_5 – массовая доля неодима (с примесью Pr) в техническом фториде неодима (q_R);

x_6 – степень фторирования FeF_3 (α_{Fe});

x_7 – массовая доля железа в FeF_3 (q_{Fe}).

Первые три фактора характеризуют соотношение компонентов в исходной смеси. Так как кальций всегда вводится в шихту с некоторым избытком, то $x_1 > 1$ во всех опытах. Фактор x_2 является показателем содержания неодима в исходной шихте, а значит, он коррелирует с содержанием неодима в металлическом слитке. Составы смесей были выбраны таким образом, чтобы обеспечить получение слитков с ≈ 40 % и ≈ 30 % Nd в конечном продукте. Фактор x_3 является показателем термичности реакционной смеси. Чем больше доля железа, введённого не через FeF_3, а в виде металлического порошка, тем ниже будет температура горения шихты. В опытных плавках этот фактор находился вблизи двух значений: 0,6 и 0,65.

Последние четыре фактора характеризуют качество исходных фторидов. Степень фторирования α показывает долю исходного оксида, пе-

решедшего во фторид в результате его фторирования. Массовая доля неодима в NdF_3 (x_5) и массовая доля железа в FeF_3 (x_7) являются косвенными показателями содержания влаги во фторидах. Чем больше влаги содержит фторид, тем меньше массовая доля железа или РЗМ в соответствующем фториде при одной и той же степени фторирования. Поэтому, содержание металла во фториде также есть показатель его качества.

Составы исходных смесей и средние (из нескольких параллельных опытов) значения массы слитков приведены в табл. 5.4 и 5.5. Значения факторов x_i для этих опытных плавок и выход сплавов Fe–Nd–B в слиток, выраженный в процентах, представлены в табл. 5.6 и 5.7. Результаты расчета коэффициентов уравнений регрессии, стандартных отклонений и значений $t_{эксп}$ для линейной модели сведены в табл. 5.8, для квадратичной модели – в табл. 5.9.

Задача анализа заключается в том, чтобы из всего массива «переработанных» данных выделить главные управляющие факторы. К таким факторам относятся те, что остались после пошагового отбрасывания менее значимых коэффициентов.

Из табл. 5.8 и 5.9 видно, что к главным управляющим факторам относятся x_2, x_3 и x_7. Отрицательные значения коэффициентов B_2 и B_3 указывают на то, что уменьшение содержания РЗМ и уменьшение степени разбавления железом приводит к увеличению выхода. Эти результаты свидетельствуют о том, что реакционная смесь является недостаточно «горячей». Последующая корректировка тепловых условий восстановительных плавок была проведена путём уменьшения темпа теплоотдачи из реакционной зоны, а именно, путём создания теплозащитной прослойки между стенками тигля и исходной смесью. Такой приём имеет преимущество перед простым увеличением термичности шихты, поскольку он уменьшает взаимодействие металлического расплава со стенками тигля. Время же нахождения продуктов в расплавленном состоянии увеличивается, что способствует более полному прохождению процессов разделения металлической и шлаковой фаз.

Уменьшение выхода при уменьшении содержания железа во фториде железа (x_7) указывает на негативное влияние примесной влаги в FeF_3 на процесс кальциетермического восстановления в целом. Приёмы, позволяющие избежать взаимодействие исходных фторидов с парами воды, хорошо известны. Их практическое осуществление в реальном технологическом процессе не вызывает затруднений.

Таблица 5.4

Опытные плавки сплавов с 30 % Nd.
Составы исходных смесей и выход в слиток

№ серии	Исходные компоненты, г					Средний выход в слиток m, г
	Fe–B	Fe	FeF_3	NdF_3	Ca	
1	200	1640	1810	2105	1940	3687
2	200	1640	1810	2180	1970	3850
3	200	1640	1810	2125	1950	3655
4	200	1510	2085	2180	2140	3875
5	200	1640	1810	2105	1940	3745
6	200	1510	2085	2180	2140	3770
7	200	1640	1810	2180	2000	3895
8	200	1640	1810	2180	1970	3824
9	160	1665	1845	2140	1775	3725
10	160	1340	1845	2180	2180	3673
11	160	1710	1900	2080	1985	3799
12	160	1665	1845	2145	1980	3824
13	180	1680	1850	2150	2100	3928
14	180	1705	1885	2150	2050	3944
15	180	1700	1880	2150	2070	3916
16	180	1700	1880	2030	2020	3806
17	180	1705	1870	2120	2030	4010
18	180	1700	1870	2165	2045	4035

Таблица 5.5

Опытные плавки сплавов с 40 % Nd.
Составы исходных смесей и выход в слиток

№ серии	Исходные компоненты, г					Средний выход в слиток m, г
	Fe–B	Fe	FeF_3	NdF_3	Ca	
1	200	1430	1590	2630	2010	3758
2	200	1430	1590	2720	2045	3828
3	200	1430	1590	2655	2020	3385
4	200	1320	1840	2725	2185	3865
5	200	1430	1590	2630	2010	3813
6	200	1320	1815	2725	2185	3945
7	200	1320	1815	2755	2210	3990
8	200	1320	1805	2675	2165	3918
9	200	1320	1810	2680	2170	3835
10	180	1330	1830	2700	2190	3824

Окончание табл. 5.5

№ серии	Исходные компоненты, г					Средний выход в слиток m, г
	Fe–B	Fe	FeF_3	NdF_3	Ca	
11	160	1350	1840	2660	2175	3797
12	160	1345	1845	2575	2145	3857
13	180	1330	1830	2740	2240	3892
14	180	1330	1820	2700	2230	3978
15	180	1330	1820	2630	2140	3789
16	180	1440	1600	2650	2080	3805
17	180	1330	1820	2640	2220	3959
18	180	1330	1820	2680	2220	3984
19	180	1330	1820	2740	2240	3924
20	180	1440	1590	2655	2080	3812

Таблица 5.6

Опытные плавки сплавов с 30 % Nd.
Исходные данные для регрессионного анализа

№ серии	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	y
1	1,178	0,3561	0,651	0,935	0,714	0,885	0,485	87,3
2	1,184	0,3552	0,651	0,980	0,687	0,885	0,485	91,3
3	1,180	0,3560	0,651	0,940	0,707	0,885	0,485	86,6
4	1,177	0,3568	0,599	0,970	0,6925	0,885	0,485	91,6
5	1,178	0,3538	0,651	0,940	0,707	0,885	0,485	89,0
6	1,177	0,3568	0,599	0,970	0,6925	0,885	0,485	89,1
7	1,203	0,3602	0,651	0,991	0,702	0,885	0,485	91,7
8	1,182	0,3600	0,651	0,991	0,702	0,875	0,486	90,0
9	1,056	0,3589	0,650	0,935	0,712	0,875	0,486	87,7
10	1,287	0,3954	0,599	0,932	0,719	0,875	0,486	92,7
11	1,175	0,3404	0,649	0,975	0,693	0,875	0,486	89,7
12	1,177	0,3575	0,650	0,939	0,706	0,875	0,486	90,3
13	1,245	0,3562	0,651	0,941	0,710	0,875	0,486	91,7
14	1,205	0,3534	0,650	0,972	0,712	0,875	0,486	91,0
15	1,208	0,3529	0,649	0,941	0,710	0,850	0,489	90,5
16	1,203	0,3427	0,649	0,929	0,719	0,850	0,489	89,4
17	1,208	0,3527	0,650	0,935	0,720	0,896	0,490	92,7
18	1,196	0,3524	0,650	0,939	0,703	0,858	0,490	93,4

Таблица 5.7

Опытные плавки сплавов с 40 % Nd.
Исходные данные для регрессионного анализа

№ серии	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	y
1	1,195	0,4388	0,650	0,939	0,714	0,885	0,485	87,8
2	1,201	0,4376	0,650	0,980	0,687	0,885	0,485	89,7
3	1,195	0,4388	0,650	0,940	0,707	0,885	0,485	79,1
4	1,184	0,4389	0,597	0,970	0,6925	0,885	0,485	89,9
5	1,195	0,4364	0,650	0,940	0,707	0,885	0,485	89,5
6	1,193	0,4401	0,600	0,970	0,6925	0,885	0,485	92,0
7	1,201	0,4428	0,600	0,970	0,6925	0,885	0,485	92,6
8	1,195	0,4363	0,601	0,964	0,693	0,885	0,485	92,2
9	1,192	0,4412	0,600	0,966	0,707	0,875	0,486	89,3
10	1,191	0,4406	0,559	0,954	0,700	0,875	0,486	89,2
11	1,185	0,4403	0,602	0,939	0,711	0,875	0,486	88,4
12	1,187	0,4315	0,600	0,970	0,708	0,875	0,486	91,3
13	1,211	0,4400	0,599	0,967	0,688	0,875	0,486	90,8
14	1,210	0,4434	0,599	0,954	0,708	0,850	0,489	92,3
15	1,174	0,4299	0,599	0,952	0,688	0,850	0,489	90,0
16	1,217	0,4427	0,6487	0,921	0,720	0,850	0,489	88,3
17	1,225	0,4420	0,599	0,921	0,720	0,896	0,490	92,0
18	1,218	0,4410	0,599	0,930	0,707	0,896	0,490	92,7
19	1,217	0,4436	0,599	0,930	0,699	0,896	0,490	90,9
20	1,222	0,4428	0,649	0,923	0,718	0,858	0,490	88,6

Таблица 5.8

Результаты расчета коэффициентов B_i, стандартных отклонений S и $t_{эксп}$ для линейной модели

№ шага	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_4 S_{B_4} $t_{эксп}$	B_5 S_{B_5} $t_{эксп}$	B_6 S_{B_6} $t_{эксп}$	B_7 S_{B_7} $t_{эксп}$	S – $t_{эксп\|min}$
1	–273,6 149,0 1,836	22,19 11,65 1,904	–24,49 10,70 2,289	–41,98 18,65 2,251	47,68 27,33 1,744	–15,39 49,16 0,313	21,51 27,54 0,781	657,4 237,6 2,767	2,040 – 0,31
2	–288,7 138,8 2,080	21,32 11,13 1,916	–24,08 10,46 2,302	–43,21 17,95 2,407	52,92 21,27 2,488	–	22,19 27,02 0,821	658,1 233,9 2,814	2,008 – 0,82
3	–231,0 119,0 1,941	21,88 11,05 1,980	–24,07 10,40 2,314	–45,36 17,66 2,569	51,09 21,04 2,428	–	–	584,4 214,8 2,721	1,997 – 1,94

Окончание табл. 5.8

№ шага	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_4 S_{B_4} $t_{эксп}$	B_5 S_{B_5} $t_{эксп}$	B_6 S_{B_6} $t_{эксп}$	B_7 S_{B_7} $t_{эксп}$	S – $t_{эксп\|min}$
4	–	23,16 11,51 2,012	–28,41 10,60 2,680	–56,19 17,49 3,213	22,58 15,72 1,436	–	–	179,9 54,18 3,320	2,084 – 1,44
5	–	21,49 11,64 1,846	–29,83 10,73 2,780	–57,83 17,74 3,260	–	–	–	231,4 41,28 5,606	2,119 – 1,85
6	–	–	–27,42 11,03 2,486	–60,38 18,32 3,296	–	–	–	285,5 30,12 9,479	2,195 – 2,48

Таблица 5.9

Результаты расчета коэффициентов B_i и B_{ij}, стандартных отклонений S и $t_{эксп}$ для квадратичной модели

№ шага	B_0 S_{B_0} $t_{эксп}$	B_3 S_{B_3} $t_{эксп}$	B_5 S_{B_5} $t_{эксп}$	B_7 S_{B_7} $t_{эксп}$	B_{13} $S_{B_{13}}$ $t_{эксп}$	B_{14} $S_{B_{14}}$ $t_{эксп}$	B_{15} $S_{B_{15}}$ $t_{эксп}$	B_{22} $S_{B_{22}}$ $t_{эксп}$	B_{23} $S_{B_{23}}$ $t_{эксп}$	B_{25} $S_{B_{25}}$ $t_{эксп}$	B_{34} $S_{B_{34}}$ $t_{эксп}$	B_{45} $S_{B_{45}}$ $t_{эксп}$	S – $t_{эксп\|min}$
1	–3023 1001 3,020	2445 1440 1,698	5531 2825 1,958	729,4 234,9 3,105	–848,1 569,7 1,489	2599 910,0 2,856	–2622 1272 2,061	–825,4 654,8 1,261	–780,3 517,7 1,507	1588 920,3 1,726	–1217 900,2 1,352	–3247 1572 2,066	1,842 – 1,26
2	–2424 891,2 2,720	2279 1451 1,571	4086 2612 1,564	648,1 228,5 2,836	–965,6 568,6 1,698	1979 774,5 2,555	–1700 1054 1,613	–	–693,5 519,1 1,336	586,2 470,1 1,247	–927,4 880,6 1,053	–245 –1456 1,683	1,864 – 1,05
3	–2278 882,1 2,582	875,5 575,7 1,521	5058 2448 2,066	571,5 217,0 2,634	–594,4 447,0 1,330	1882 770,5 2,443	–1911 1036 1,844	–	–526,3 495,2 1,063	432,6 447,7 0,966	–	–3130 1307 2,394	1,867 – 0,97
4	–2324 879,7 2,442	679,0 537,9 1,262	5273 2435 2,166	637,0 205,9 3,094	–596,9 446,4 1,337	1896 769,4 2,464	–1930 1035 1,864	–	–48,07 16,92 2,841	–	–	–3145 1305 2,410	1,865 – 1,26
5	–2155 878,6 2,453	–	549,2 245,4 2,238	579,0 202,8 2,855	–33,52 12,71 2,637	1770 771,0 2,296	–2267 1010 2,244	–	–53,04 16,63 3,189	–	–	–2942 1309 2,248	1,885 – 2,24
8	–205,6 84,41 2,436	–	–	570,1 170,4 3,345	–25,67 10,48 2,449	41,53 9,893 4,198	–	–	–38,91 14,98 2,597	–	–	–	1,951 – 2,44
9	–	–	–	159,4 26,73 5,963	–23,52 11,22 2,096	34,70 10,19 3,405	–	–	37,19 16,08 2,313	–	–	–	2,096 – 2,09
10	–	–	–	134,4 25,11 5,352	–	28,66 10,27 2,791	–	–	–31,72 16,66 1,904	–	–	–	2,201 – 1,90

Заключение

Проведён факторный анализ опытно-промышленных плавок сплавов Fe–Nd–B с вычленением влияния каждого фактора на выход в слиток. Снижение содержания примесной H_2O во фторидах и приближение тепловых условий процесса восстановления к адиабатическим приводит к повышению выхода сплавов в слиток и к более стабильному содержанию РЗМ в них. Корректировка тепловых условий плавок, оптимизация составов и улучшение качества фторидов позволили выйти на уровень 95–97 % выхода сплава в слиток.

5.3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов на основе алюмошпинелей элементов триады железа

Разработка новых энергоэффективных технологий является важной задачей неорганического материаловедения. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез относится к одному из альтернативных направлений получения тугоплавких веществ и основан на использовании тепла химических реакций, обеспечивающих скоростное протекание процессов. [23, 24]. Однако СВС – это не только метод получения тугоплавких соединений, он позволяет решать и более сложные задачи по получению продуктов горения в виде конечных материалов с определенной структурой. С помощью этого метода можно синтезировать пигменты со структурой шпинели, которые способны выдерживать воздействие высоких температур, что очень важно при производстве керамических изделий и глазурей.

В настоящее время высокотемпературные пигменты нашли широкое применение в керамической промышленности при изготовлении изделий бытовой и художественной керамики. В особую группу выделяются пигменты шпинельного типа, относящиеся к ряду лучших керамических пигментов и характеризующиеся при воздействии различных факторов стабильностью свойств:

1) устойчивостью к высоким температурам (1300 °С и выше);
2) погодо- и влагостойкостью;
3) устойчивостью к свету;
4) химической стойкостью;
5) экологической безопасностью.

Пигменты на основе шпинелей не подвержены воздействиям кислот и щелочей, по токсичности эти материалы не вызывают никаких опасений и используются при окраске пищевой посуды, игрушек, могут применяться в косметике, в качестве наполнителей полимерных материалов. Кроме того, эти пигменты окрашивают эмали, входят в состав защитно-декоративных покрытий на основе алюмофосфатных связок и т.д.

В основе таких пигментов лежит структура шпинели. Название это происходит от минерала шпинель, представляющего собой сложный оксид состава $MgO{\cdot}Al_2O_3$ или $MgAl_2O_4$ [25]. К группе шпинелей относятся соединения с общей формулой $A^{2+}B^{3+}O_4$, имеющие в своем составе два катиона, у одного из которых степень окисления 2+, у другого 3+ (A и B – условные обозначения этих катионов, A – Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и др., а B – Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+},Cr^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Ti^{4+} и т.д.) [26]. Введение различных катионов переходных металлов в структуру шпинели позволяет получать разнообразные окраски и оттенки синтезируемых пигментов. В качестве оксида двухвалентного металла в состав шпинелей могут входить MgO, FeO, ZnO, CoO, NiO, в качестве трехвалентных металлов – Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и другие. В зависимости от содержания преобладающего катиона B различают следующие группы шпинелей: алюмошпинели, хромошпинели, ферришпинели и др.

Некоторые шпинели распространены в природе (например, магнетит, хромит, галаксит), но большинство из них получают искусственным способом в результате нагревания смесей соответствующих оксидов при высоких температурах. Практически все шпинели кристаллизуются в кубической системе, хотя встречаются тетрагональные или ромбические решетки. Шпинели отличаются высокой температурой плавления и высокой твердостью (табл. 5.10) [27–29].

В химической технологии шпинельсодержащих пигментов, за исключением метода СВС, можно выделить еще несколько способов их получения: керамический или печной метод, золь-гель-метод, плазмохимический [30–32].

Однако все перечисленные способы являются энергозатратными, связаны с большими временами синтеза, использованием трудоемких «мокрых» операций, наличием промывных вод, загрязняющих окружающую среду (золь-гель-технология), необходимостью измельчения спёков до мелкодисперсного состояния после прокалки. Следует отметить, что процесс измельчения шпинелей, вследствие их высокой твердости, представляет собой трудную технологическую задачу [33].

Таблица 5.10

Физические свойства некоторых шпинелей

Шпинель	$MgAl_2O_4$	$ZnAl_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$CoAl_2O_4$	$NiAl_2O_4$	$ZnCr_2O_4$	$CoFe_2O_4$
$T_{пл}$, °C	2135	1930	1780	1960	2020	900–1000 с разл.	1216 с разл.
Твердость по Моосу	8	7,5–8	7,5–8	>7	>7	>7	-
Цвет	белый	белый	зеленовато-черный	синий	серовато-зеленый	светло-зеленый	черный

Технология СВС не требует дорогостоящего оборудования, вследствие больших скоростей синтеза и использования тепла химических реакций позволяет радикально удешевить получение тугоплавких пигментов шпинельного типа, что открывает принципиально новую возможность создания современной безотходной энергоэффективной технологии [23, 24].

Процессы синтеза шпинелей относятся к системам термитного типа. Используя порошковые смеси оксидов и солей переходных металлов с металлом-восстановителем, в частности алюминием, можно получить СВС-методом практически однофазный продукт реакции, например алюмошпинели:

$$4MeO+4Al+2Al_2O_3+3O_2 = 4MeAl_2O_4, \text{ где Me – метал.} \qquad (1)$$

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов шпинельного типа проводили при атмосферном давлении на воздухе в установке постоянного давления с подогревом. Смеси исходных реагентов засыпали в стаканчики из нержавеющей металлической сетки, которые помещали в печь сопротивления, расположенную внутри установки. Схема её представлена на рис. 5.22. Зажигание образцов осуществляли от поджигающей таблетки Ni+Al (50 ат.% Al), инициируемое электрозапалом (молибденовая спираль возле верхнего торца образца). На спираль подавали ток 15–20 мА. Для обеспечения стационарного послойного горения шихту, в зависимости от состава, подогревали до 500–800 °C. Максимальная температура взаимодействия измерялась вольфрам-рениевой термопарой, помещенной в центр образца.

Новым технологическим решением является то, что использовали свободнонасыпные порошкообразные исходные материалы, что, наряду с тщательно подобранным составом, позволяет проводить синтез в режиме послойного горения. В этом режиме химическое превращение

происходит не во всем объеме реагентов, а сосредоточено в высокотемпературной зоне, возникающей в результате саморазогрева и перемещающейся в пространстве со значительной линейной скоростью, благодаря теплопередаче от горячих слоев к холодным.

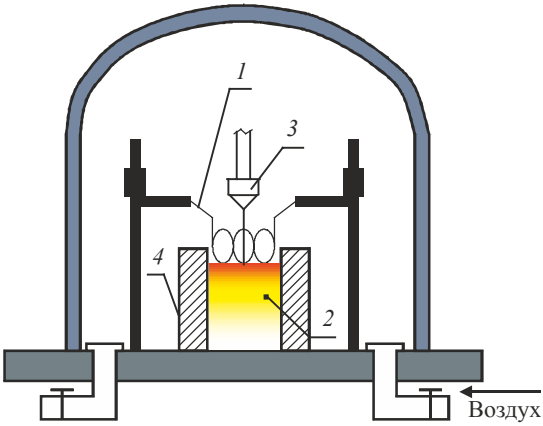

Рис. 5.22. Схематическое представление установки постоянного давления: *1* – молибденовая спираль, инициирующая горение, *2* – образец, *3* – термопара, *4* – печь сопротивления

Технологическая схема производства пигментов на основе шпинелей включает следующие операции: дозировку, перемешивание, сжигание (СВ-синтез), дезагрегацию и упаковку. При СВ-синтезе алюмошпинелей наблюдается несколько стадий химического взаимодействия. Ведущей реакцией процесса является экзотермическое окисление алюминия, реализующееся через алюмотермическую реакцию и прямое окисление алюминия:

$$4Al+3O_2 = 2Al_2O_3 + 3350 \text{ кДж} – \text{прямое окисление.} \quad (2)$$

Тепловые эффекты некоторых алюмотермических реакций и их адиабатические температуры горения представлены в табл. 5.11 [24, 34].

На примере синтеза зеленого пигмента системы $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$ показана стадийность протекания СВС-процесса. На рис. 5.23 представлена термограмма СВС-смеси Al_2O_3, Ni_2O_3, Al, ZnO, Cr_2O_3 никельсодержащего пигмента.

Таблица 5.11

Тепловые эффекты и температуры горения алюмотермических реакций

№	Реакция	Q, кДж	$T_{ад}$, °С
1	$3FeO+2Al = Al_2O_3+3Fe$	1145,0	2127
2	$Fe_2O_3+2Al = Al_2O_3+2Fe$	848,9	2927
3	$3Fe_3O_4+8Al = 4Al_2O_3+9Fe$	3335,2	2727
4	$3Co_3O_4+8Al = 4Al_2O_3+9Co$	3983,2	2901
5	$3NiO+2Al = Al_2O_3+3Ni$	1195,6	2327
6	$Cr_2O_3+2Al = Al_2O_3+2Cr$	544,6	1827

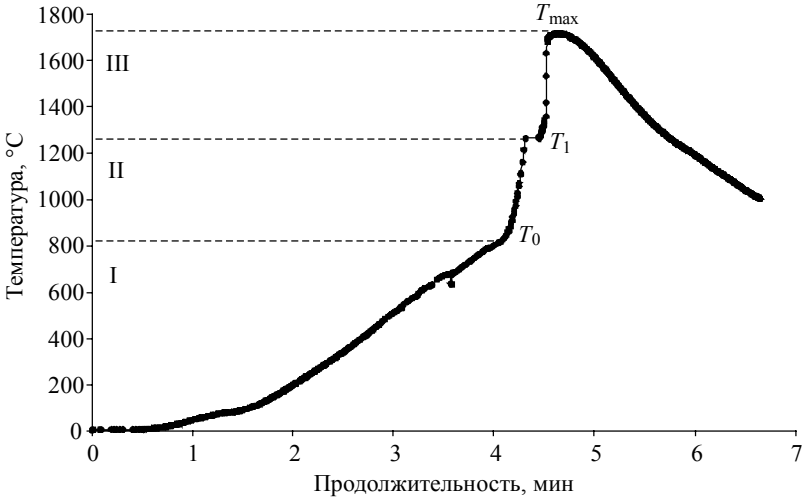

Рис. 5.23. Термограмма СВС-процесса смеси Al_2O_3, Ni_2O_3, Al, ZnO, Cr_2O_3 никельсодержащего пигмента

Как видно, процесс синтеза протекает в течение нескольких минут с учетом подогрева и достигает максимальной температуры 1720 °С. Первая стадия связана с прогревом шихты, вторая – с окислением алюминия и третья включает в себя уже синтез шпинелей:

$$MeO+Al_2O_3 = MeAl_2O_4, \quad (3)$$

где Me – Co, Ni, Fe, Cr, Zn, Mg и др.

Последняя стадия СВ-синтеза (постпроцессы) – объемное догорание, связанное с окислением металла, выделившегося в результате термитных реакций, его взаимодействием с оксидом алюминия и т.д.

Термический анализ исходной шихты пигмента системы ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3 (рис. 5.24), проведенный на термоанализаторе SDT Q600, показал, что плавление алюминия наблюдается при 655,5°C, экзоэффекты с максимумами при 923,7 и 964,9 °C связаны с увеличением массы образца и обусловлены окислением алюминия через термитную реакцию и прямое окисление алюминия. Синтез шпинелей начинается с синтеза хромшпинели цинка при 1038,0 °C. С увеличением температуры >1200 °C наблюдается потеря массы, связанная с возгонкой ZnO [29].

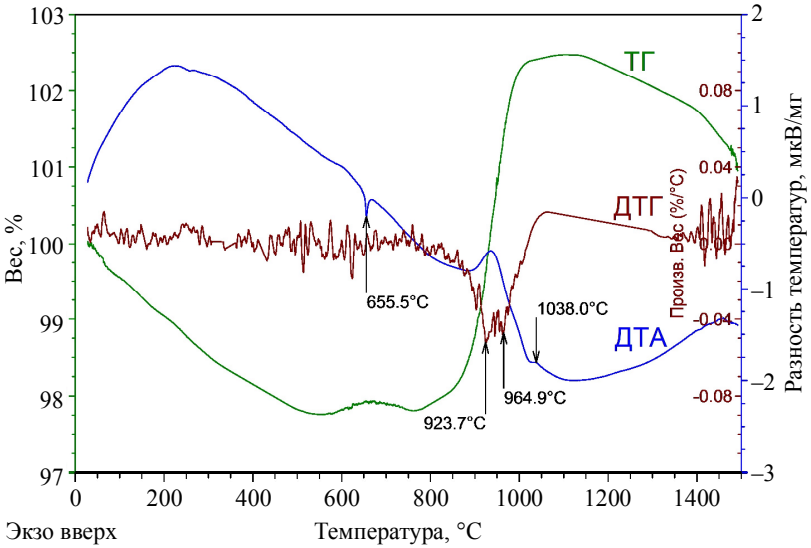

Рис. 5.24. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА термического анализ смеси Al_2O_3, Ni_2O_3, Al, ZnO, Cr_2O_3 никельсодержащего пигмента системы ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3, скорость нагрева 20 град/мин (максимумы увеличения массы на кривой ДТГ направлены вниз), термоанализатор SDT Q600

В шпинелях, синтезируемых на основе алюмомагнезиальной шпинели с применением порошка алюминия, металлические включения в продуктах не обнаруживаются, в отличие от систем, содержащих оксиды кобальта и никеля, где в процессе СВ-синтеза наблюдается выделения частиц Co, Ni (рис. 5.25) [35].

Это объясняется как химической активностью металла, так и термической устойчивостью оксидов, участвующих в процессе СВ-синтеза. В металлотермических процессах металлы, расположенные левее в

электрохимическом ряду напряжений, являются более сильными восстановителями, вследствие чего они вытесняют металлы из оксидов, расположенных в этом ряду правее. Например, алюминий по отношению к магнию менее активный металл, поэтому при СВ-синтезе алюмомагнезиальной шпинели с незначительной добавкой соли кобальта выделение магния не происходит, ведущей реакцией является прямое окисление алюминия. Включения металлического кобальта не наблюдаются, цвет пигмента голубой (рис. 5.25, *а*).

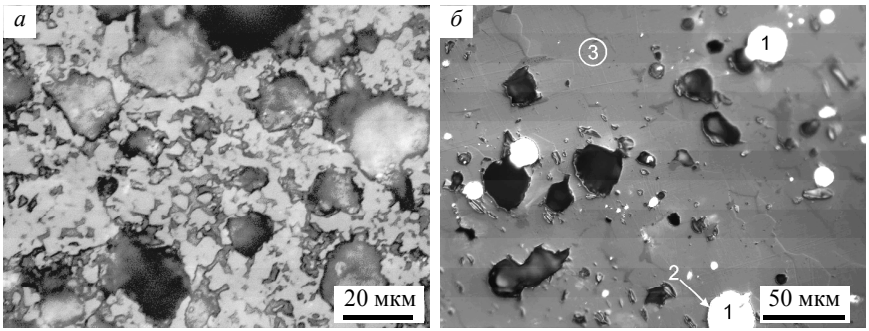

Рис. 5.25. Микроструктуры шлифов алюмошпинелей: *а* – алюмомагнезиальная шпинель системы $MgO–CoO–Al_2O_3–Al$, *б* – алюмокобальтовая шпинель системы $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3–Al$, где 1 – Co, 2 – CoO, 3 – $CoAl_2O_4$ (Axiovert 200M)

Термический анализ смесей исходных компонентов железосодержащих шпинелей, в исходную шихту которых входят оксиды железа и кобальта, показал, что окисление алюминия в пигментах протекает в три стадии: термитная реакция с оксидом железа, термитная реакция с оксидом кобальта и прямое окисление алюминия. Однако в продуктах синтеза обнаруживается только металлический кобальт, что подтверждается рентгенофазовым и локальным микрорентгеноспектральным анализами, выполненными на дифрактометре ДРОН-УМ-1 (фильтрованное CoK_α-излучение) и анализаторе Camebax-Microbeam соответственно. Это связано с тем, что на поверхности выделившегося кобальта образуется довольно прочное оксидное покрытие из CoO (рис. 5.26, *а*). Коэффициент Пилинга – Бэдворса (β), который определяет поведение металлов при высоких температурах, для CoO равен 1,678. Известно [36], что наиболее прочное оксидное покрытие имеют металлы со значениями этого коэффициента $1{,}0 < \beta < 1{,}5$. При величинах $\beta > 1{,}7$ (для

Fe_2O_3 $\beta = 2{,}144$) создаются значительные внутренние напряжении, приводящие к растрескиванию оксидной оболочки и потере защитных свойств, в результате чего железо легко окисляется и участвует в реакциях образования шпинелей.

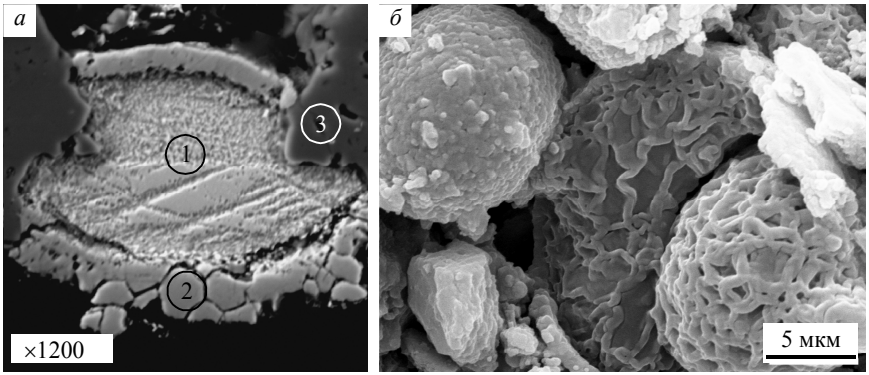

Рис. 5.26. Продукты СВ-синтеза пигментов на основе алюмокобальтовой шпинели, система $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$: *а* – растровое изображение частицы кобальта, выделившейся в результате термитной реакции, где 1 – Co, 2 – CoO, 3 – $CoAl_2O_4$ (Camebax, ×1200); *б* – морфология поверхности продуктов, полученных при СВ-синтезе пигментов с максимальной температурой ~ 2000 °С (Philips SEM 515)

Большое влияние на цветность и дисперсность синтезируемых пигментов оказывает исходный состав шихты. В качестве хромофоров были взяты оксиды металлов элементов триады железа, а в качестве горючего – порошок алюминия марки АСД-4.

В результате реакций окисления алюминия (термитные реакции, прямое окисление) при синтезе пигментов наблюдается резкое повышение температур горения, значения которых превышают температуры плавления образующихся шпинелей (табл. 5.10 и 5.11). С целью предотвращения синтеза алюмошпинелей в расплавленном состоянии, сохранения их цвета и обеспечения спокойного стационарного горения при СВ-синтезе добавляют инертные вещества. Так, в качестве «инерта» используется оксид Al_2O_3, играющий двойную роль. При малых температурах синтеза он является инертом, при высоких – исходный компонент синтезируемых шпинелей.

Количественное соотношение компонентов шихты определяется условиями быстрого протекания синтеза, в результате которого получает-

ся пигмент необходимой окраски. Установлено, что для обеспечения спокойного стационарного горения необходимо соблюдение следующего соотношения – количество оксидов алюминия и хрома (если присутствует) к количеству алюминия, при постоянном содержании других компонентов, не должно превышать ~5,8–7.

$$A = \frac{m_{Al_2O_3} + m_{Cr_3O_3}}{m_{Al}} \approx 5,8 - 7\,, \qquad (4)$$

где m – масса компонента в шихте в % (массовая доля, %).

Например, для кобальтсодержащих пигментов при соотношении A = 6, реакция образования шпинелей протекает при ~1400 °С. Увеличение отношения до 7 и выше, за счет уменьшения содержания алюминия или увеличения оксида алюминия в смеси, приводит к тому, что реакция СВС не инициируется. Уменьшение данного соотношения до 5 и ниже приводит к оплавлению смеси за счет увеличения температуры синтеза свыше 2000 °С. При этом пигмент из мелкодисперсного состояния переходит в плотный спёк или в монолит, причем наблюдается полное или частичное разрушение пигмента за счет образования корунда, обращенной шпинели и метастабильных фаз. Все это приводит к резкому падению качественных характеристик пигментов.

При температурах синтеза, приближающихся к 2000 °С, в продуктах на их поверхности наблюдается эпитаксиальный рост слоев шпинелей (рис. 5.26, *б*). Наряду с твердофазным синтезом, протекает синтез шпинелей через газовую фазу, что связано с образованием в больших количествах летучих газообразных субоксидов алюминия, например [36, 37]

$$4Al + Al_2O_3 \rightarrow 3Al_2O\uparrow \qquad (5)$$

Как видно на рис. 5.27, на поверхности продуктов синтеза образуются реберные формы скелетовидных кристаллов шпинели. Очень часто такие кристаллы возникают в условиях ускоренного роста, когда газовая фаза не успевает поступать в достаточном количестве в зону реакции, а быстрота протекания СВС-процессов обеспечивает такие условия. Этот механизм роста можно отнести к ПК-механизму (пар – кристалл) [38].

Большую роль при получении однофазного продукта играет степень гомогенизации дисперсных шихтовых материалов. Хорошее перемешивание способствует лучшему контакту частичек в исходных компонентах, что обеспечивает полноту протекания реакций, позволяет получить

конечный продукт заданного состава в мелкодисперсном состоянии, формируемом в волне горения.

По данным рентгенофазового анализа в продуктах синтеза кобальтсодержащих пигментов без использования механоактивации шихты, наряду с алюмокобальтовой шпинелью (две модификации), присутствует оксид алюминия α-Al_2O_3, встречаются включения кобальта, покрытые тонкой оксидной оболочкой, не фиксированной РФА и подтвержденной микрорентгеноспектральным анализом. На рис. 5.27, *а* видно, что в продуктах СВ-синтеза (без МА-шихты) шпинель кристаллизуется в виде плоских треугольных пластинок с раздвоенными углами (двойниками срастания по плоскости {111} грани октаэдра) [39]. Встречаются полые тонкостенные сферы, состоящие из мелкозернистой массы α-Al_2O_3, размеры которых в несколько раз превосходят исходные частицы алюминия. Известно, что образование полых сфер происходит в любой окислительной газообразной среде при высокой температуре [36].

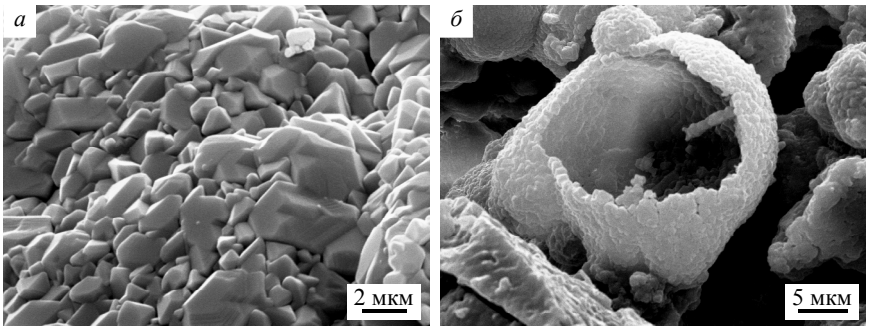

Рис. 5.27. Микрофотографии пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al_2O_3 с неактивированной шихтой: *а* – продукты твердофазного синтеза; *б* – продуктов окисления алюминия (реакция прямого окисления), температура синтеза ~1400 °С, растровое изображение (Fhilips SEM 515)

Механоактивацию шихт пигментов проводили на воздухе в шаровой планетарной мельнице М3 (ускорение 45g). По данным рентгенофазового анализа в продуктах синтеза основной фазой является $CoAl_2O_4$ кубической сингонии, практически отсутствует металлический кобальт, уменьшается содержание α-Al_2O_3.

На рис. 5.28 представлены микрофотографии пигмента системы ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3, исходная смесь которой состояла из Co_3O_4,

ZnO, Al_2O_3, $Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Al и измельчалась в планетарной мельнице в течение 60 с. В продуктах синтеза наблюдалось значительное уменьшение размера зерен шпинелей (рис. 5.28, *а*). Отсутствие полых сфер и скелетообразных кристаллов связано с преобладанием термитных реакций над прямым окислением алюминия СВС-процесса, возникновением зародышей новых фаз, приводящих к снижению максимальных температур синтеза шпинелей и уменьшением образования газообразных субоксидов алюминия. Кроме того, практически исчезают включения металлического кобальта (рис. 5.28, *б*). Механоактивация шихт пигментов шпинельного типа на основе элементов триады железа способствует получению более однородных по составу СВС-продуктов.

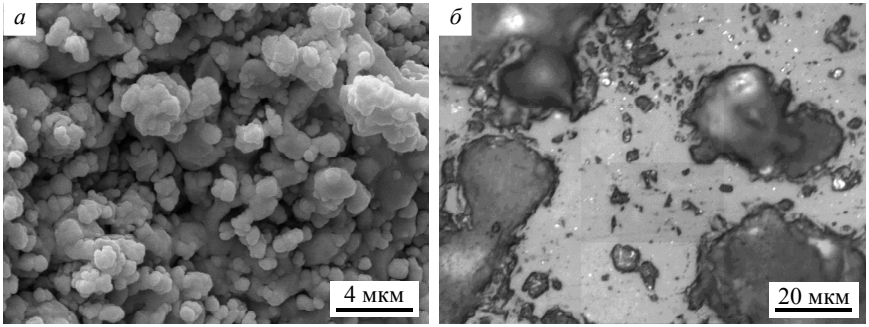

Рис. 5.28. Микрофотография готового пигмента системы $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$ с измельчением шихты в планетарной мельнице М3 в течение 60 с: *а* – растровое изображение (Philips SEM 515), *б* – оптическое изображение (Axiovert 200M)

В табл. 5.12 приведена окраска пигментов, полученных СВС-методом, в зависимости от образующейся цветонесущей фазы, состоящей из окрашенных шпинелей и твердых растворов на их основе.

Шпинели на основе различных оксидов легко образуют между собой твердые растворы замещения, что позволяет получить широкую цветовую гамму пигментов шпинельной структуры.

ИК-спектроскопический анализ железо-, кобальт- и никельсодержащих пигментов шпинельного типа систем $FeO–CoO–Al_2O_3$, $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$, $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$ показал, что кобальт- и никельсодержащие пигменты имеют преимущественно структуру нормальной шпинели, а железосодержащие – смешанную (рис. 5.29).

Таблица 5.12

Состав цветонесущих фаз СВС-пигментов шпинельной структуры

№	Система	Цвет	Основные цветонесущие фазы
Пигменты на основе алюмомагнезиальной шпинели			
1	$MgO–Al_2O_3$	белый	$MgAl_2O_4$
2	$MgO–CoO–Al_2O_3$	голубой	$MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$
3	$MgO–Cr_2O_3–Al_2O_3$	розовый	$Al_{1.772}Cr_{0.02}Mg_{1.208}O_4$, $MgAl_2O_4$
Пигменты на основе цветных шпинелей			
6	$CoO–Al_2O_3$	синий	$CoAl_2O_4$, $AlCo_2O_4$
7	$ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$	ультрамарин	$Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$
8	$ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$	зеленый	$Zn_xNi_{1-x}Al_2O_4$, $Zn_xNi_{1-x}Cr_2O_4$
9	$ZnO–MgO–CoO–Cr_2O_3–Al_2O_3$	бирюзовый	$Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_{2-z}Cr_zO_4$
10	$FeO–CoO–Al_2O_3$	черный	$Fe_xCo_{1-x}Al_2O_4$ (x = 0,4–0,5), Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$
11	$ZnO–CoO–Fe_2O_3–Cr_2O_3–Al_2O_3$	коричневый	$Zn_xFe_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$, $Zn_xFe_yCo_{1-x-y}Cr_2O_4$, Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$

Синий цвет пигментам систем $CoO–Al_2O_3$ и $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$ обеспечивает хромофор-катион Co^{2+} в тетраэдрической координации [40]. На ИК-спектре (рис. 5.29, кривая *2*) он проявляется колебанием связи $[CoO_4]$ при 690,7 $см^{-1}$. Октаэдрически координированный алюминий в структуре шпинели $[AlO_6]$ имеет полосу поглощения при 551,3 $см^{-1}$. Высокотемпературная модификация оксида алюминия α-Al_2O_3 проявляется колебанием связи (плечо) при 460, 1 $см^{-1}$.

Добавки ZnO и MgO улучшают цветовые характеристики синего пигмента за счет появления в его составе двух белых шпинелей: алюмоцинковой и алюмомагнезиальной. Цвет при этом меняется с темно-синего на ультрамарин за счет образования твердого раствора между $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$.

Соединения хрома широко используют в качестве хромофоров при синтезе керамических пигментов. Оксид хрома Cr_2O_3 с оксидами двухвалентных металлов образует шпинели $Me^{2+}O{\cdot}Cr_2O_3$, в которой ионы Cr^{3+} занимают октаэдрические пустоты [41]. Хромшпинель $CoCr_2O_4$ имеет сине-зеленую окраску, $ZnCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ – светло-зеленую. В рубине и алюмомагнезиальной шпинели примесь ионов Cr^{3+} замещает меньшие по размерам ионы Al^{3+}, что вызывает тригональное искажение октаэдров и приводит к появлению, как правило, розовой окраски [42].

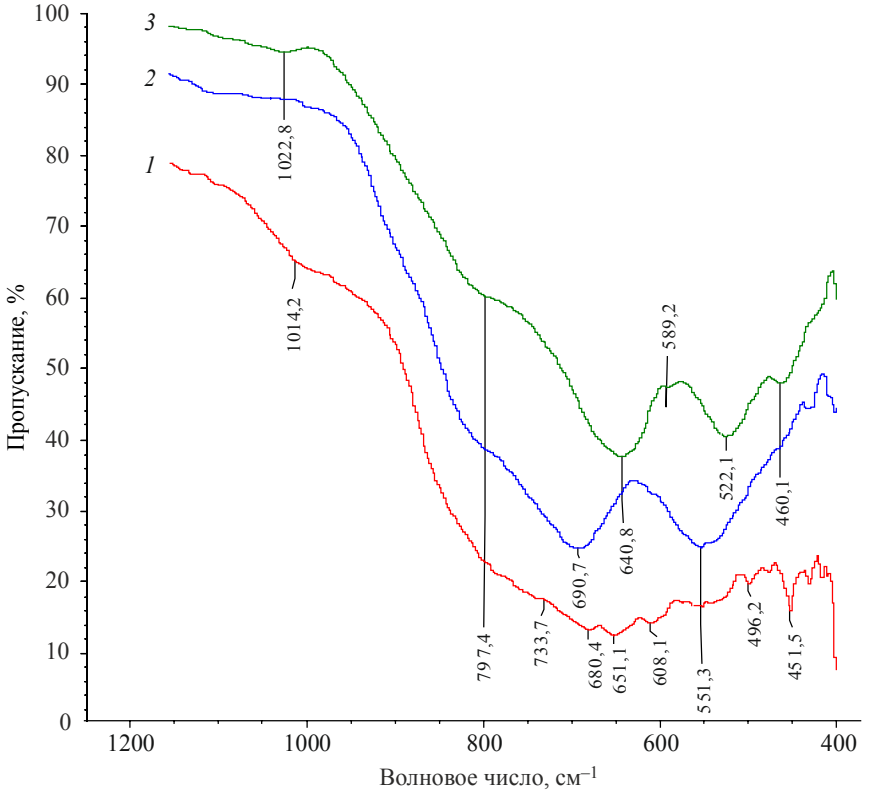

Рис. 5.29. ИК-спектры пигментов на основе шпинелей элементов триады железа: кр. *1* – пигмент системы $FeO–CoO–Al_2O_3$, кр. *2* – пигмент системы $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$, кр. *3* – пигмент системы $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$

В никельсодержащих пигментах на основе $NiAl_2O_4$ тетраэдрически координированный комплекс $[NiO_4]$, по сравнению с $[CoO_4]$ в $CoAl_2O_4$, менее устойчив, что связано с электронным строением катиона Ni^{2+}.

Известно, что практически все тетраэдрические комплексы Ni^{2+} имеют довольно интенсивную голубую окраску, вызванную поглощением в красной области. Если он оказывается окрашенным в зеленый, то это объясняют поглощением, связанным с переносом заряда, которое имеет «хвост», заходящий из ультрафиолетовой области в видимую [40]. Для шпинелей $NiAl_2O_4$ характерна серовато-зеленая окраска, вы-

званная частичным обращением алюмоникелевой шпинели, в которой никель и алюминий имеют как четверную, так и шестерную координацию. На ИК-спектре зеленого пигмента системы $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$ (рис. 5.29, кривая *3*) преобладают полосы поглощения тетраэдрически координированного $[NiO_4]$ при 640,8 $см^{-1}$ и октаэдрически координированного $[AlO_6]$ при 522,1 $см^{-1}$ алюмоникелевой шпинели, имеющей преимущественно нормальное строение. Однако при 797,4 $см^{-1}$ наблюдается сильно выраженное плечо, характерное для тетраэдрически координированного алюминия, что указывает на присутствие смешанной шпинели. Незначительная полоса поглощения при 589,2 $см^{-1}$ связана с колебанием связи ν(Cr-O). Пик с максимумом при 460,1 $см^{-1}$ свидетельствует о присутствии α-Al_2O_3. Сдвиг полос поглощения, характерных для шпинелей, в низкочастотную область связан с образованием твердого раствора между алюмо- и хромошпинелями $Zn_xNi_{1–x}Cr_yAl_{2–y}$ [42–44]. Введение оксида хрома (III) позволяет снизить температуру синтеза зеленого пигмента, ускорить процесс образования твердых растворов шпинелей за счет образующихся вначале хромошпинелей. Оксиды ZnO и MgO улучшают цветовой тон пигментов (осветляют).

Железо является важнейшим хромофором, который используется в производстве минеральных красок и керамических пигментов. Палитра этих красок варьируется от жёлтой до черной. Для получения шпинельсодержащего пигмента черного цвета используют смесь оксидов Al_2O_3, Co_2O_3, Fe_2O_3 и алюминия марки АСД-4 (соотношение CoO:FeO = 1:1). Цвет пигмента определяют фазы феррошпинелей $CoFe_2O_4$ и Fe_3O_4, входящие в состав продукта СВ-синтеза.

Характер ИК-спектра черного пигмента системы $FeO–CoO–Al_2O_3$ (рис. 5.29, кривая *1*), полученного в окислительной среде, указывает на образование смешанной структуры шпинели. На фоне широкой диффузной полосы можно выделить небольшие максимумы поглощения при частотах, соответствующих различному типу колебаний связей Me–O в тетраэдрах $[MeO_4]$ и октаэдрах $[MeO_6]$, являющихся структурными единицами шпинельной фазы и отражающих неоднородность координационного окружения алюминия и железа в пигменте. Рентгенофазовый анализ показал, что основными фазами пигмента является $CoAl_2O_4$ и Fe_3O_4. На ИК-спектре это проявляется полосами поглощения при 680,4 $см^{-1}$ – $[CoO_4]$ и 551,3 $см^{-1}$ – $[AlO_6]$ для алюмокобальтовой шпинели и уширением полосы поглощения октаэдрически координированного алюминия, вызванное наложением колебания связи ν(Fe-O) в

Fe_3O_4. Полоса поглощения при 608,1 $см^{-1}$ относится к ферриту кобальта $CoFe_2O_4$. При 651,1 $см^{-1}$ проявляется колебание связи $[FeO_4]$, а при 496,2 $см^{-1}$ – ν(Fe-O-Al) герцинита $FeAl_2O_4$, колебание корунда α-Al_2O_3 наблюдается при 451,5 $см^{-1}$, обращенная шпинель присутствует полосами поглощения при 1014,2 $см^{-1}$, 797,4 $см^{-1}$ – $[AlO_4]$ [42–44]. Оксид Fe_3O_4 имеет структуру обращенной шпинели, в нем все ионы Fe^{2+} занимают октаэдрические пустоты, а ионы Fe^{3+} распределены поровну между тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами кубической плотной упаковки, образованной ионами кислорода [40]. Обращенную структуру имеет и феррит кобальта.

Существенным преимуществом метода СВС является то, что конечный продукт получается в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения. Порошок алюминия, использующийся в составе шихт для получения пигментов, при соблюдении соотношения А (4), в результате сжигания разрыхляет образец за счет своего окисления, сопровождающегося увеличением объема при переходе $Al \rightarrow Al_2O_3$, что приводит к изменению его пористости. При разложении оксидов кобальта Co_2O_3, Co_3O_4, нитратов солей, используемых для поддержания окислительной среды, выделяется кислород также разрыхляющий образующиеся шпинелиды, что может приводить к затруднению процессов теплопередачи, изменять фильтрацию воздушной среды и сопровождаться уменьшением скорости фронта распространения волны, усложняя механизм горения.

Шпинели на основе железа обладают меньшей твердостью. Например, твердость Fe_3O_4 (по шкале Мооса), входящего в состав готового пигмента, равна 5,5–6 [29].

На рис. 5.30 представлен внешний вид образцов синего и зеленого пигмента систем $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$ и $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$ соответственно, синтезированного в режиме послойного горения.

Данные пигменты легко измельчаются вручную в фарфоровой ступке, проходят через сито № 060. Рассев на ситах пигментов, синтезированных без использования механоактивации шихты, показал, что основной является фракция с размером частиц шпинели <50 мкм. Измельчение готового кобальтсодержащего пигмента в течение 30 мин в шаровой мельнице обеспечивает получение продукта с дисперсностью частиц размером 4–9 мкм, что подтверждается измерениями гранулометрического состава методом динамического светорассеяния на приборе «Mastersizer-2000» (рис. 5.31).

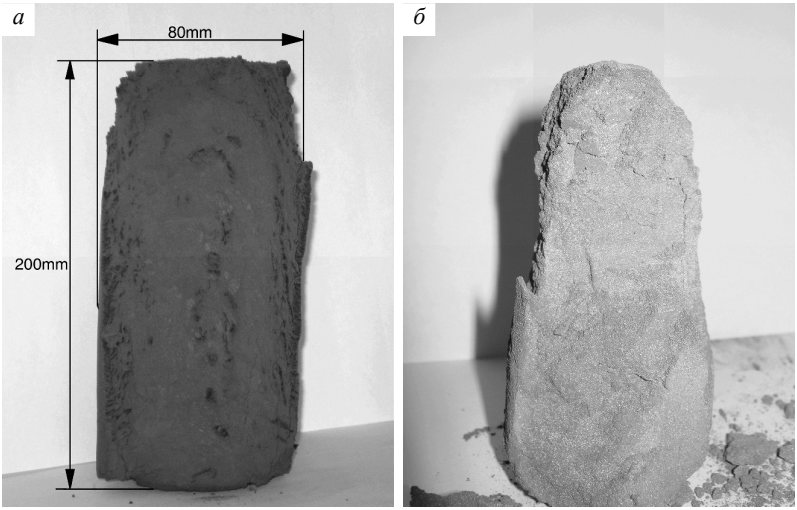

Рис. 5.30. Пигменты на основе никель- и кобальтсодержащих шпинелей, системы $ZnO–MgO–CoO–Al_2O_3$ и $ZnO–NiO–Cr_2O_3–Al_2O_3$

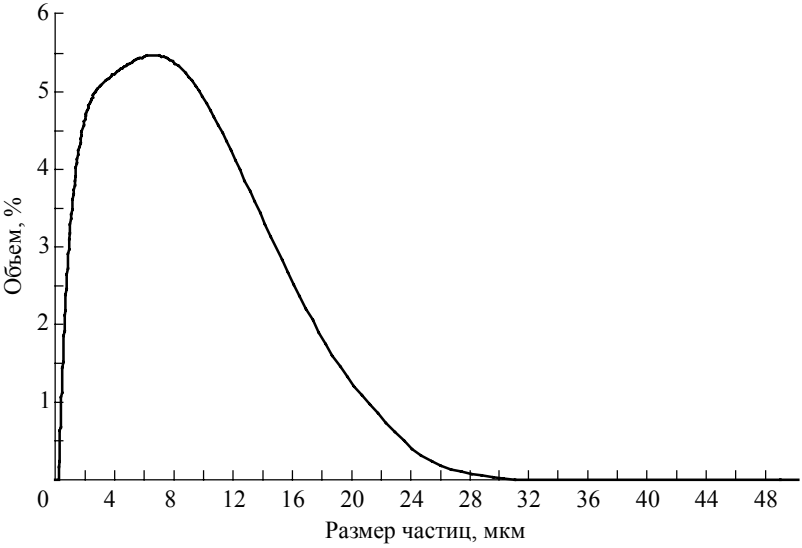

Рис. 5.31. Гранулометрический анализ кобальтсодержащего пигмента шпинельного типа

Аналогичные результаты получены для пигментов на основе алюмоникелевой шпинели. Дисперсность железосодержащих пигментов выше, основная фракция имеет размер частиц ≤1 мкм.

Синтезированные пигменты представляют собой мелкодисперсные порошки сине-зеленой и коричнево-черной гамм, которые можно применять в составе как надглазурных, так и подглазурных красок, а также для получения окрашенных эмалей. Пигменты устойчивы к растворяющему действию расплавов глазурей и флюсов, на керамических изделиях, декорированных данными пигментами, отсутствует дефект «металлизации» кобальта, что является неотъемлемыми достоинствами полученных пигментов. Составы для надглазурных и подглазурных красок подбирались экспериментально. Краски на основе алюмошпинелей обладают большой кроющей способностью, имеют хороший блеск. Для окраски глазурей рекомендуется добавлять не более 5–10 % пигмента от массы глазурного материала.

Список литературы

1. *Barsoum M.W., El-raghy T.* Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 // J. Am. Ceram. Soc. – 1966. – V. 79. – P. 1953–1956.
2. *Goto T., Hirai T.* Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 // Mater. Res. Bull. – 1987. – V. 22. – P. 1195–1201.
3. *Sun Z., ZhangY., Zhou Y.* Synthesis of Ti3SiC2 powder by a solid-liquid reaction process // Scr. Mater. – 1999. – V. 41. – No. 1. – P. 61–66.
4. *Sun Z., Zhou Y.* Fluctuation synthesis and characterrization of Ti_3SiC_2 powders // J. Mater. Res. Innovat. – 1999. – V. 2. – P. 227–231.
5. *Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И.* Восстановительный твёрдофазный синтез карбосилицида титана Ti_3SiC_2 // Неорган. материалы. – 1997. – Т. 33. – № 6. – С. 691–693.
6. *Шульпеков А.М., Лямина Г.В., Рыбаков А.Н. и др.* Структура и свойства компаунда на основе медного порошка и полисилоксана // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – Вып. 4. – С. 595–598.
7. *Шульпеков А.М., Лямина Г.В., Радишевская Н.И., Кальянова Т.В., Максимов Ю.М.* Структура и свойства никельсодержащих компаундов на основе кремнийорганических полимеров // ЖПХ. – 2007. – Т. 80. – Вып. 10. – С. 1703–1707.
8. *Рябков Ю.И.* Карботермические процессы с участием оксидов алюминия титана и кремния: закономерности и моделирование: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Челябинск, 2008.
9. *Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W.* Synthesis and mechanical properties of Nb_2AlC and $(Ti,Nb)_2AlC$ // J. Alloys and Compounds. – 2002. – V. 347. – P. 271–278.

10. *Chunfeng Hu, Fangzhi Li, Jie Zhang.* Nb4AlC3: A new compound belonging to the MAX phases // Scripta Materials. – 2007. – V. 57. – P. 893–896.
11. *Шулов В.А., Быценко О.А., Теряев Д.А.* Получение нанокристаллических эрозионно-коррозионно-стойких покрытий, содержащих MAX-фазу на поверхности деталей из титановых сплавов // Нанотехнологии. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 168–177.
12. *Добровольский А.Г., Кошеленко П.И.* Абразивная износостойкость материалов. – Киев: Тэхника, 1989. – 120 с.
13. *Ивановский А.Л., Еняшин А.Н.* Графеноподобные нанокарбиды и нанонитриды переходных металлов // Успехи химии. – 2013. – V. 82 (8). – С. 735–746.
14. *Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., et al.* Two dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 // Advanced Materials. – 2011. – № 23. – P. 4248–4253.
15. *Радишевский В.Л., Лепакова О.К., Афанасьев Н.И.* Синтез, структура и свойства MAX-фазTi_3SiC_2 и Nb_2AlC // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – № 1. – С. 33–37.
16. *Буйновский А.С., Софронов В.Л., Чижиков В.С. и др.* Фторидная технология получения высокоэнергетических магнитных сплавов и лигатур на основе редкоземельных металлов // ЖПХ. – 1995. – Т. 68. – № 5. – С. 755–761.
17. *Софронов В.Л., Буйновский А.С., Жиганов А.Н. и др.* Фторидная технология получения сплавов на основе редкоземельных металлов для производства высокоэнергетических постоянных магнитов // Цветные металлы. – 2012. – № 1. – С. 23–27.
18. *Тананаев И.В., Дейчман З.Н.* Физико-химический анализ систем, имеющих аналитическое значение. О растворимости (25°С) в системе FeF_3-HF-H_2O // ЖПХ. – 1946. – Т. 19. – Вып. 9. – С. 1018–1028.
19. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973. – 208 с.
20. *Фурман А.А.* Неорганические хлориды (химия и технология). – М.: Химия, 1980. – 416 с.
21. *Бацанова Л.Р.* Фториды редкоземельных элементов // Успехи химии. – 1971. – Т. XL. – Вып. 6. – С. 945–979.
22. *Химмельблау Д.* Анализ процессов статистическими методами: пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 960 с.
23. *Мержанов А.Г., Мукасьян А.С.* Твердопламенное горение. – М.: ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
24. *Рогачев А.С., Мукасьян А.С.* Горение для синтеза материалов. – М.: Физматлит, 2013. – 400 с.
25. *Пищ И.В., Масленникова Г.Н.* Керамические пигменты. – Минск: Высш. шк., 1987. – 132 с.
26. *Масленникова Г.Н.* Пигменты шпинельного типа // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 23–27.
27. *Миклашевский А.И.* Технология художественной керамики. – Л.: Изд-во литературы по строительству, 1971. – 302 с.
28. *Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., Бурыкина Ф.Л., Знатокова Т.Н. и др.* Физико-химические свойства окислов. Справочник. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.

29. *Будников П.П, Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. – М.: Изд-во по строительству, 1971. – 488 с.
30. *Candeia R.A., Bernardi M.I.B., Longo E., et al.* Synthesis and characterization of spinel pigment $CaFe_2O_4$ obtained by the holymeric precursor method // Materials Letters. – 2004. – № 58. – P. 569–572.
31. *Wu Y., Bandyopadhyay A., Bose S.* // Materials Science and Engineering A 380. – 2004. – P. 349–355.
32. *Naskar M.K., Chatterjee M.* Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel powders from water-based sols // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – No. 1. – P. 38–44.
33. *Туманов С.Г., Пырков В.П., Быстриков А.С.* Получение керамических пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. – 1969. – № 3. – С. 30–31.
34. *Мержанов А.Г.* Процессы горения в химической технологии и металлургии. – Черноголовка: Изд-во ОИХФ АН СССР, 1975. – 289 с.
35. *Радишевская Н.И., Верещагин В.И.* Зависимость фазового состава шпинельсодержащих СВС-пигментов от катиона оксида металла, входящего в структуру шпинелей // Изв. вузов. Физика. – 2015. – Т. 58. – № 6/2. – С. 236–242.
36. *Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В., Логачев В.С., Коротков А.И.* Горение порошкообразных металлов в активных средах. – М.: Наука, 1972. – 294 с.
37. *Куликов И.С.* Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
38. *Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др.* Введение в физику поверхности / под ред. В.И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.
39. *Смольянинов Н.А.* Практическое руководство по минералогии. – М.: Государственное научно-техническое изд-во литературы по геологии и охране недр, 1955. – 432 с.
40. *Коттон Ф., Уилкинсон Д.* Современная неорганическая химия: пер. с англ. под ред. М.Е. Дяткиной. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
41. *Хорошавин Л.Б.* Шпинелидные наноогнеупоры. – Екатеринбург: УрО РАН, 2009. – 600 с.
42. *Барабанов В.Ф.* Современные физические методы в геохимии. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. – 391 с.
43. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
44. *Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. – М.: Недра, 1976. – 199 с.

Глава 6

Научные и прикладные аспекты формирования и использования в очистке воды наночастиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2, нанесенных на поверхность полипропиленового волокнистого носителя

И.А. Лысак, Г.В. Лысак, Т.Д. Малиновская

В настоящее время материалы, содержащие дисперсные оксиды редких и рассеянных элементов (РРЭ), широко используются в различных отраслях науки и техники для создания каталитических, фоточувствительных, тепло и звукоизоляционных элементов [1]. Одним из перспективных направлений является использование наночастиц оксидов РРЭ в процессах водоочистки [2]. Возможности использования наночастиц в каталитических и биологических процессах достаточно широко обсуждаются в современной научно-технической литературе [3–6], однако в большинстве случаев говорить о практическом применении этих частиц ещё рано. Однако в области катализа проведенные к настоящему времени исследования подтверждают возможность практического использования полупроводниковых наночастиц. Важным для осуществления каталитических процессов на поверхности полупроводников является то обстоятельство, что наночастицы обладают большой удельной поверхностью. А малый размер может обеспечить высокую эффективность выхода генерированных светом электронов и дырок на поверхность наночастиц, повышая тем самым вероятность фотокаталитического процесса на поверхности полупроводника. Кроме того, уменьшение размеров полупроводниковых наночастиц приводит, как отмечалось в [7], к сдвигу зоны проводимости в сторону отрицательных, а валентной зоны – в сторону положительных потенциалов. Генерированные светом дырочные центры могут быть использованы для окисления различных субстратов на поверхности наночастиц до их полной деструкции. В на-

стоящее время получены хорошие результаты по детоксикации органических загрязнителей в воде с использованием наноразмерных оксидов РРЭ. Однако использование частиц нанокристаллических оксидов РРЭ в процессах очистки воды затруднено из-за необходимости отделять частицы от раствора после окончания процесса фотоминерализации, а также из-за склонности их к агломерированию. Закрепление наноразмерных частиц диоксида олова на каком-либо носителе, например синтетических волокнах, могло бы стать комплексным решением этих проблем. Из широкого спектра волокнистых полимерных материалов, пригодных для использования в качестве носителей, наилучшим комплексом свойств обладают материалы, получаемые методом пневматического распыления. Они состоят из достаточно тонких волокон, имеют высокую пористость, низкое гидродинамическое сопротивление и обладают развитой удельной поверхностью, которая равнодоступна для молекул озона и обрабатываемой среды [8, 9]. Однако основной проблемой при поверхностном модифицировании синтетических волокон активными компонентами, как уже упоминалось, является их закрепление на носителе. Для получения и закрепления наноразмерных металлсодержащих частиц на поверхности перспективно использовать микроволновую обработку, так как она имеет ряд преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных сред, к числу которых относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объёму, возможность избирательного нагрева компонентов и высокий коэффициент полезного действия. Традиционным способом получения частиц оксидов РРЭ является прокаливание порошков осажденных гидроксидов при температурах от 300 до 900 °С в течение длительного (до 16 ч) времени. Однако в последние десятилетия для термического воздействия на конденсированные среды широко используется сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение. Это связано с тем, что микроволновый нагрев обеспечивает равномерное и высокоскоростное бесконтактное нагревание вещества во всем объеме с высоким коэффициентом полезного действия. Данные преимущества дают возможность значительно интенсифицировать термическую обработку веществ и получать качественно новые материалы и эффекты.

Полипропиленовый волокнистый материал (ПВМ) как носитель для наночастиц формировался из расплава полипропилена (ПП) марки

PP H080 GP общего назначения согласно ТУ 2211-103-70353562-2013, изм. 3 (Россия) методом пневматического распыления [10, 11].

Для осуществления аналитического контроля процесса осаждения и закрепления наночастиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2 на носитель был использован метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP 6300 Duo Thermo.

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α-излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF-4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5. Степень кристалличности рассчитывали как отношение площадей под дифракционными пиками на кривой рассеяния к общей площади под кривой в области 2θ равной 10–25°, за вычетом фонового рассеяния подложки и воздуха. Сглаживание экспериментальных дифрактограмм произведено по пяти точкам на основе быстрого алгоритма дискретного преобразования Фурье (5p FFT Filter). Калориметрические и термогравиметрические измерения образцов были проведены в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009) [12] с помощью синхронного термоанализатора фирмы NETZSCH STA 449 C Jupiter в интервале температур 25–250 °C со скоростью 10 °C /мин. Съемка термограмм проводилась в защитной контролируемой атмосфере аргона технической чистоты после дополнительной адсорбционной очистки. Обработка экспериментальных данных по ДСК проведена с использованием программного обеспечения NETZSCH Peak Separation.

Микроструктура поверхности волокон модифицированного носителя исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием JEOL JEM_100CXII.

Данные о химической структуре (группы, связи) на поверхности и в приповерхностном слое, строении макромолекулярных звеньев, находящихся в различных конформационных состояниях, исходных образов полимерного носителя и носителя, поверхностно модифицированного металлосодержащими частицами, получали методом ИК-спектроскопии с помощью Bruker Tensor 27 FT-IR. Спектры были получены в диапазоне длин волн 4200–400 $см^{-1}$, данный диапазон выбран в соответствии с рекомендациями [13]. Образцы для спектральных исследований были осушены посредством 21-дневной выдержки в бюксе с P_2O_5.

Для изучения надмолекулярной структуры и воздействия на нее СВЧ-излучения методами термического и рентгенофазового анализа

(РФА) была исследована серия образцов исходного материала до и после кратковременного воздействия на него СВЧ-излучения фиксированной мощности. Нагрев образцов проводили в лабораторной микроволновой установке с выходной мощностью 1 кВт, частотой 2,45 ГГц и с рабочей камерой – прямоугольным резонатором со стоячей волной и вращающимся держателем образцов, непрерывно поворачивающимся на 360° в течение 3 мин.

Расчет кажущейся выходной мощности в ваттах производили согласно эмпирической зависимости [14] путем контроля изменения температуры 1 л воды, нагреваемой в течение 2 мин при полной мощности магнетрона

$$P = 35\frac{\Delta T\, m}{t},$$

где $\Delta T = T_к - T_н$ разность конечной и начальной температур, °С; m – масса образца, г; t – время, с.

Исследование каталитической активности наноразмерных металлоксидных катализаторов, закрепленных на носителе, проводилось путем озонирования раствора целевого загрязнителя в их присутствии с использованием созданной лабораторной установки. Ключевым элементом установки является реактор оригинальной конструкции (рис. 6.1). Реактор состоит из химически инертных материалов (стекло, фторопласт), а его конструкция обеспечивает контроль толщины слоя и плотности набивки ПВМ путем выбора высоты упорного кольца (*5*), а также обеспечивает равномерное взаимодействие поверхности волокон с озонируемым раствором, благодаря распределительным решеткам (*4* и *6*), взаимное расположение отверстий которых образует лабиринт. Решетки и упорное кольцо выполнены из фторопласта, который имеет незначительный коэффициент разложения озона. Корпус реактора образован его верхней (*1*) и нижней (*7*) частями, изготовленными из кварцевого стекла. Части корпуса соединены между собой при помощи фланцев (*2* и *8*) и зафиксированы резьбовыми деталями (*3* и *9*).

В качестве целевого загрязнителя была выбрана щавелевая кислота, являющаяся конечным продуктом окисления озоном различных сложных органических веществ, в частности фенолов.

Газ с содержанием озона 0,01–0,03 г/л через отверстие для подвода озоно-воздушной смеси с устройством для ее диспергирования подавали в специальную емкость, содержащую 100 мл $1\cdot10^{-3}$ М раствора щавелевой кислоты. Полученный раствор пропускали через реактор,

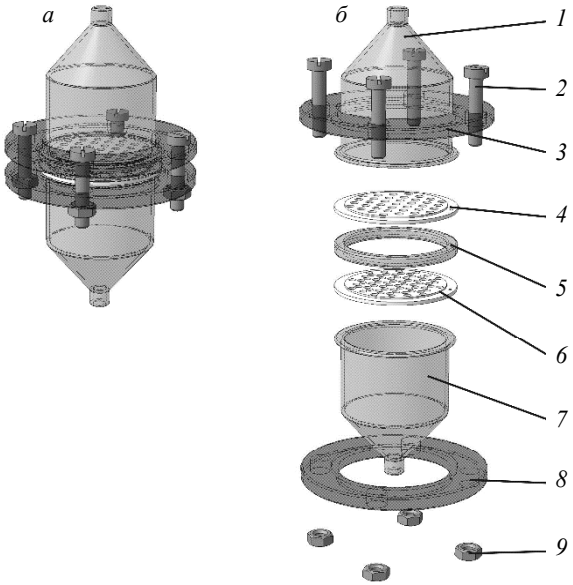

Рис. 6.1. Лабораторная установка для озонирования водных растворов в присутствии катализаторов (реактор): *а* – в сборе; *б* – разнесенный вид; *1* – корпус верхний; *2*, *8* – фланцы; *3* – болты; *4* – распределительная решетка верхняя; *5* – упорное кольцо; *6* – распределительная решетка нижняя; *7* – корпус нижний; *9* – гайки

между распределительными решетками которого был предварительно размещен образец исследуемого материала массой 1 г. Затем с помощью перистальтического насоса раствор возвращали обратно в специальную емкость с постоянной скоростью 36 мл/мин. Время циклической обработки составляло 20 минут. Озонирование проводилось при естественном pH раствора, при комнатной температуре.

Концентрация щавелевой кислоты определялась как разность содержания общего и неорганического углерода в растворе с помощью анализатора общего углерода TOC-VCPN фирмы Shimadzu и рассчитывался процент ее удаления.

Оценку антибактериальной активности системы «наночастицы диоксида титана – полипропиленовый волокнистый носитель» проводили

согласно МУК 4.2.1018-01 «Методы санитарно-микробиологического анализа питьевой воды». Бактериологическая загрязненность пресных вод оценивалась по значениям общего микробного числа, определяемого количеством мезофильных, мезотрофных аэробов и факультативных анаэробов (КМАФАнМ), по наличию бактерий группы кишечной палочки (БГКП) и аммонифицирующих групп бактерий (аммонификаторы). Известно, что присутствие колиформных организмов в воде свидетельствует о ее недостаточной очистке, вторичном загрязнении или о наличии в воде избыточного количества питательных веществ [15]. Из бактерицидного материала формировали образцы площадью 80 мм^2, толщиной 5 мм и массой 1 г и помещали в емкость, содержащую 100 мл загрязнённой торфяной воды. Торфяная вода была использована, так как является самой грязной из природных вод по бактериологическим показателям. Она грязнее вод колодцев, рек и озер. Определялось общее число образующих колонии бактерий в 1 мл воды до и после взаимодействия с полученными образцами. Исследования проводили в стационарном режиме. За результат принималось среднее арифметическое трех анализов. В качестве источника ультрафиолетового излучения была использована прямая ртутно-кварцевая лампа ПРК-4.

Для оценки фотокаталитической активности созданных композитов в работе использовался гербицид МСРА (4-хлор-2-метилфеноксиуксусная кислота), химическая чистота 95 % (фирмы «ALDRICH», Code: 261866-56 01429AO). Водные растворы исследуемого соединения были приготовлены путем растворения сухой навески МСРА в дистиллированной воде при 40 °С в течение 15 мин. Для полного растворения навески использовали ультразвуковую мешалку «Сапфир». Рабочая концентрация гербицидов составляла 10^{-4} моль·л$^{-1}$, что соответствует, согласно литературным данным [16], их концентрации в природных водоемах. Фототрансформацию рабочего раствора гербицида проводили в присутствии приготовленных систем. В качестве образца сравнения использовали водный 10^{-4} М раствор МСРА в воде. Подготовленный водный раствор МСРА (5 мл) облучали в стеклянной емкости ∅35 мм высотой 50 мм при комнатной температуре при постоянном перемешивании с помощью механической мешалки. Затем в аналогичных условиях проводили облучение в присутствии навесок (0,025 г) образцов TiO_2, SnO_2, SnO_2/TiO_2, закрепленных на поверхности полипропиленовых волокон. Время воздействия УФ-излучения составляло от 1 до 60 мин. Расстояние от источника до облучаемого раствора составляло 5 см. За

время облучения поглощенная исследуемым раствором энергия составляла $E = 0{,}5–3$ Дж/см^3.

В качестве источника УФ-излучения для фотохимических исследований использовалась уникальная импульсная эксилампа KrCl ($\lambda_{изл} \sim 222$ нм) с параметрами: $\Delta\lambda = 5–10$ нм, $W_{пик} = 18$ мВт/см^2, $f = 200$ кГц, длительность импульса 1 мкс [17]. Выбор источника облучения был связан с тем, что УФ-излучение с длиной волны $\lambda_{изл}$~222 нм поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями молекул МСРА. Из этих состояний возможен переход на фотодиссоциативные состояния, которые участвуют в реакции фоторазрыва связей O-H, C-C и C-Cl. Следствием этого является увеличение эффективности фотопревращений молекул [18]. Изучение продуктов фототрансформации молекул МСРА проведено методом флуоресцентного анализа. Спектрально-люминесцентные характеристики растворов МСРА до и после УФ-облучения зарегистрированы по стандартной методике на спектрофлуориметре СМ2203 от 200 до 500 нм.

6.1. Формирование наноразмерных частиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2 на поверхности полипропиленового носителя

Исходными материалом для синтеза нанокристаллитов диоксида олова являлся гель оловянной кислоты, полученный в результате гидролиза 0,01М водного раствора хлорида олова (II) ЧДА, который доводили до значений pH 6–7 25 %-м водным раствором аммиака. В качестве прекурсоров для формирования наночастиц TiO_2 использовались $TiCl_4$ и 15 %-й водный раствор $TiCl_3$; pH растворов доводили до значений, лежащих в области 6–12 водным 25 %-м раствором аммиака, а также в присутствии HCl.

Полипропиленовый волокнистый материал помещали в емкость с подготовленным гелем продуктов гидролиза, выдерживали 15 мин при комнатной температуре. Для закрепления наночастиц на поверхности носителя заготовку подвергали воздействию микроволнового излучения в лабораторной микроволновой установке с выходной мощностью 1 кВт и рабочей частотой 2,45 ГГц в течение 3 мин.

Схема формирования и закрепления наночастиц диоксида олова на поверхности носителя приведена на рис. 6.2.

Рентгенофазовый анализ показал образование на поверхности носителя нанокристаллитов диоксида олова с термодинамической стабильной

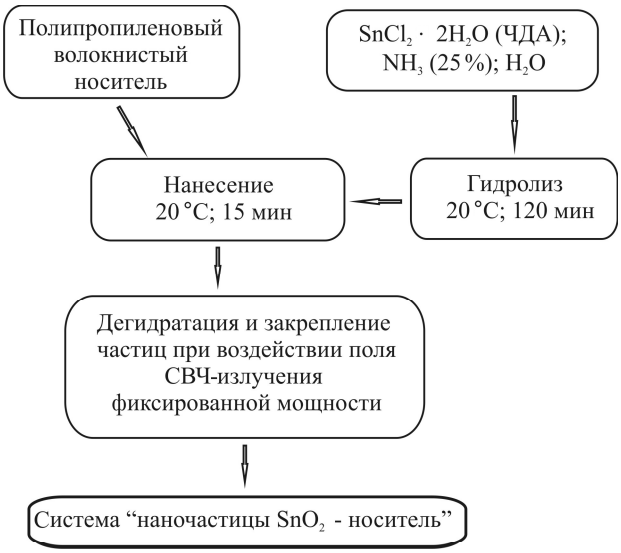

Рис. 6.2. Схема формирования и закрепления наночастиц SnO_2 на полипропиленовом носителе

тетрагональной структурой. Средний размер кристаллитов диоксида олова по данным физического уширения дифракционных линий около (16±0,5) нм; это свидетельствует о том, что стабилизация на носителе препятствует агломерации наночастиц и тем самым существенно увеличивает их дисперсность. Данные РФА хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии. На рис. 6.3 представлена микрофотография нанокристаллитов диоксида олова, закрепленных на поверхности носителя.

Полученная система содержит 3,4 мг/г наночастиц диоксида олова на полипропиленовом носителе. Прочное закрепление нанокристаллитов диоксида олова подтверждено результатами атомной плазменной спектроскопии. Данным методом показано, что содержание олова на полимерном волокне не изменяется после интенсивной его промывки проточной водой.

Этот же подход применен для создания системы «наночастицы TiO_2 – носитель». На рис. 6.4 схематично представлена последовательность формирования и закрепления частиц диоксида титана на поверхности полипропиленового носителя.

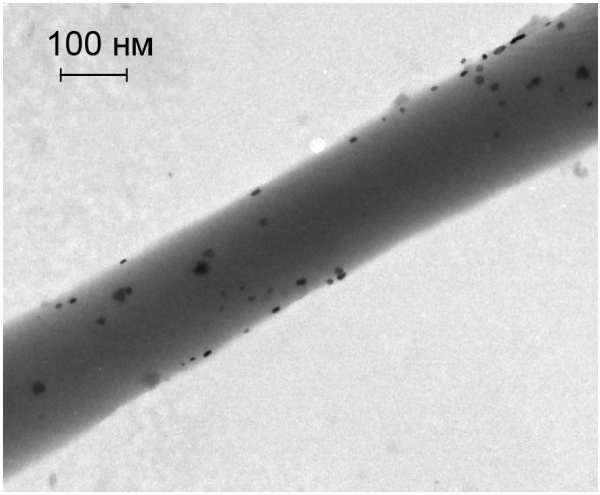

Рис. 6.3. Микрофотография нанокристаллитов диоксида олова, закрепленных на поверхности носителя

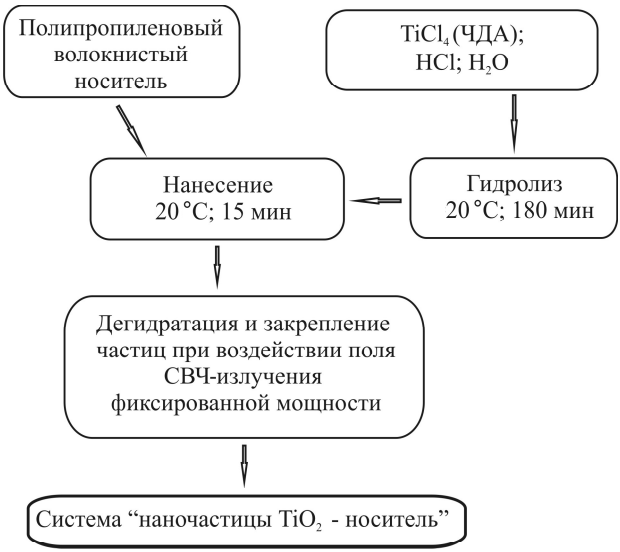

Рис. 6.4. Схема формирования и закрепления наночастиц TiO_2 на полипропиленовом носителе

Рентгенофазовый анализ показал, что частицы, полученные в результате гидролиза титансодержащего прекурсора $TiCl_4$ и закрепленные на поверхности носителя при помощи воздействия поля СВЧ-излучения фиксированной мощности, являются нанокристаллитами диоксида титана. Их структура представлена устойчивой анатазной модификацией.

На рис. 6.5 схематично представлена последовательность формирования и закрепления гетерогенных частиц SnO_2/TiO_2 на поверхности полипропиленовых волокон.

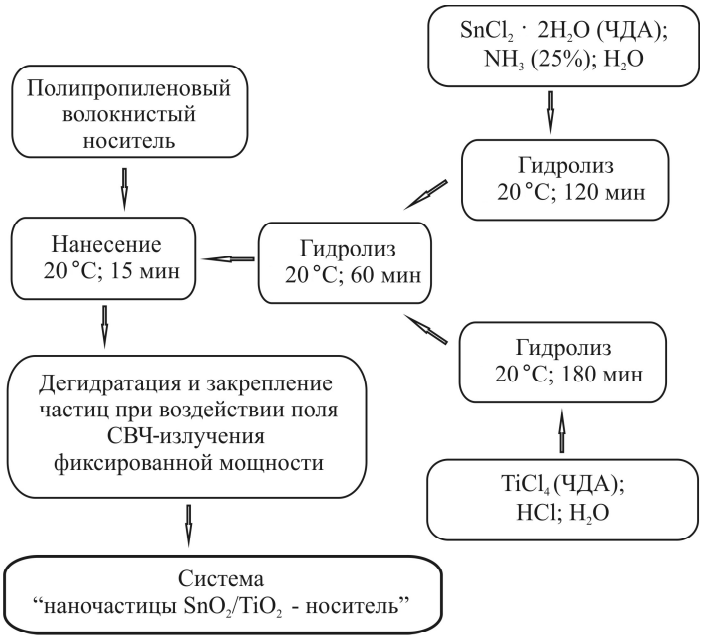

Рис. 6.5. Схема формирования и закрепления гетерогенных частиц SnO_2/TiO_2 на полипропиленовом носителе

Рентгенофазовый анализ показал, что частицы, полученные в результате соосаждения продуктов гидролиза тетрахлорида титана и хлорида олова (II) и закрепленные на поверхности носителя при помощи воздействия поля СВЧ-излучения фиксированной мощности, являются гетерогенными наночастицами SnO_2/TiO_2. Структура диоксида олова представлена термодинамической стабильной тетрагональной структу-

рой. Средний размер кристаллитов диоксида олова по данным физического уширения дифракционных линий – около (17±0,5) нм. В составе нанокристаллитов диоксида титана присутствуют две основные фазы – анатаз и рутил.

Микрофотографии гетерогенных частиц (TiO_2/SnO_2), закрепленных на полипропиленовом носителе, представлены на рис. 6.6.

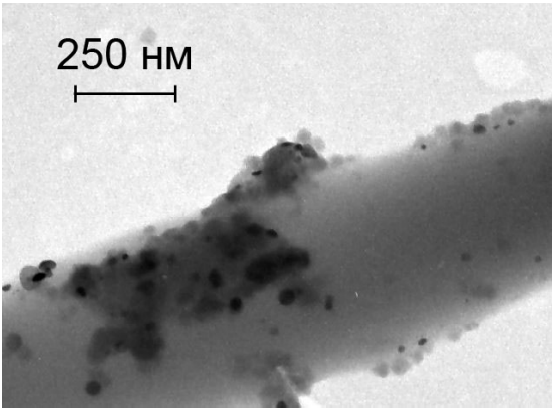

Рис. 6.6. Микрофотографии гетерогенных частиц (80 % TiO_2/20 % SnO_2), закрепленных на полипропиленовом носителе

Более подробно техника создания систем, содержащих наночастицы TiO_2, SnO_2, SnO_2/TiO_2 на поверхности полипропиленового волокнистого носителя описана в работах [19, 20].

6.2. Свойства носителя до и после модифицирования наночастицами

В последнее время успешно продвигаются работы по созданию фильтровальных материалов, поверхностно-модифицированных активными металлосодержащими наночастицами. К таким материалам относятся, в частности, системы «наночастицы (TiO_2, SnO_2, TiO_2/SnO_2) – полипропиленовый волокнистый носитель». Строение и свойства модифицированных материалов, а следовательно, функциональные возможности и области их применения во многом зависят от технологии их приготовления [21]. И хотя известно, что внешние физические воздействия, такие, как СВЧ-излучение, могут оказывать влияние на структу-

ру полимеров [22], специфика влияния сверхвысокочастотных электромагнитных колебаний на полипропиленовые материалы остается практически не изученной. В настоящей главе представлены результаты исследования фазовых и структурных превращений в объёме полипропиленового волокнистого материала при кратковременном действии СВЧ-излучения.

Исходя из предположения, что характерные спектроскопические свойства носителя не меняются при модифицировании, следует начать рассмотрение с краткой характеристики колебательных спектров базового продукта, а затем приступить к анализу изменений, наблюдаемых в спектрах после модифицирования поверхности ПВМ. В спектре образцов немодифицированного материала носителя в области 1200–800 $см^{-1}$ наблюдается несколько сильных и средних полос поглощения характеристических групповых частот валентных колебаний CH-группы, симметричного деформационного колебания CH_2-группы ($\nu = 1435$ $см^{-1}$), антисимметричного деформационного колебания CH_3-группы ($\nu = 1454$ и 1460 $см^{-1}$), симметричного деформационного колебания CH_3-группы ($\nu = 1380$ $см^{-1}$). В ИК-спектрах носителя также присутствуют ярко выраженные полосы поглощения 1366, 1328, 1302, 1258, 1224, 1103, 1045, 998, 975, 899, 842 и 810 $см^{-1}$, которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя (рис. 6.7).

Появление полосы 975 $см^{-1}$ вызвано взаимодействием маятникового колебания метильной группы с валентным колебанием группы –CH–CH_2– с колебанием группы CH_2 и соседних по цепи групп –CH–CH_2–, они мало связаны и не зависят от конформации макромолекулы. Полоса поглощения 998 $см^{-1}$ вызвана взаимодействием маятникового колебания метиленовой группы и валентного колебания –CH–CH_3-группы. Сила этого взаимодействия зависит от внутренней конформации и, следовательно, от степени микротактичности, которая характеризуется соотношением интенсивностей полос 998 $см^{-1}$ и 975 $см^{-1}$ на ИК-спектрах. Отношение интенсивностей данных полос составило 0,86.

Согласно [23], полоса 840 $см^{-1}$, характерная для спектра ПВМ, определяет количество цепей, состоящих из чередующихся транс-гош-конформеров (T–G)n, n>10. Полоса 975 $см^{-1}$ характеризует содержание конформеров (T–G)n, n>4, в аморфных областях высокомолекулярного кристаллизующегося полимера. Наличие сегментов в спиральной конформации подтверждает полоса поглощения 998 $см^{-1}$. Свернутая конформация, которая идентифицируется по полосе 1155 $см^{-1}$, отсутствует.

Отнесение интенсивности полосы 975 $см^{-1}$ к интенсивности полосы 840 $см^{-1}$ показало, что в микроструктуре носителя преобладают длинные сегменты (n>10) в спиральной транс-гош конформации, которые приводят к возникновению протяженных ламеллярных структур, образующих в объеме полимера протяженные агрегаты в виде сетки [24]. Таким образом, можно сделать заключение, что исходный материал волокнистого носителя является изотактическим полипропиленом с высокой степень микротактичности.

При анализе ИК-спектров (рис. 6.7) на поверхности носителя обнаружены полосы поглощения в области 1720 $см^{-1}$, принадлежащие валентным колебаниям группы C = O, свидетельствующие об образовании кислородосодержащих центров, а также полосы поглощения в области 2500–3700 $см^{-1}$ с максимумом при 3400–3460 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям OH-групп (табл. 6.1), что не противоречит данным, опубликованным в работах [25, 26].

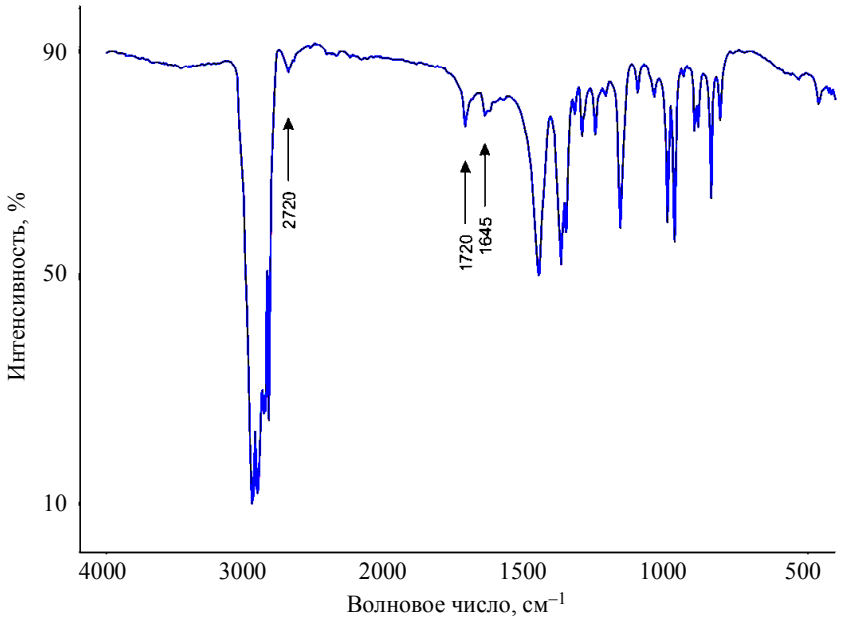

Рис. 6.7. ИК-спектр немодифицированного полипропиленового волокнистого материала

Таблица 6.1

Полосы поглощения немодифицированного полипропиленового волокнистого материала

Волновые числа [см$^{-1}$]	Интенсивность	Функциональные группы и типы колебаний
809	слабое	γ_r (CH_2)
842	сильное	γ_r (CH_3)
975	среднее	γ_r (CH_3);ν (C–C)–
998	среднее	γ_r (CH_3) ; ν (C–CH_3)
1155	среднее	ν (C– CH_3)
1168	среднее	γ_r(CH_3); ν (C–C)
1380	сильное	δ_s (CH_3)
1435	среднее	δ_s (CH_2)
1460	среднее	δ_a (CH_3)
1645	слабое	ν (C = O)
1720	слабое	ν (C = O)
2720	слабое, узкий пик	ν (OH)
2838	среднее	ν_s (CH_2)
2879	среднее	ν_a (CH_2)
2921	очень сильное	ν (CH)
2950	очень сильное	ν_a (CH_3) симметричные в H–C–CH_3 плоскости
2959	очень сильное	ν_a (CH_3), антисимметричные в H–C–CH_3 плоскости
3400	слабое, широкий пик	ν (OH)

Эти полосы не являются типичными для полипропилена. Появление этих полос можно объяснить тем, что при распылении расплава полипропилена происходит образование свободных радикалов вследствие наличия в макромолекулах полипропилена метиленовых групп, содержащих водород при третичном атоме углерода и обладающих пониженной энергией связи. Термодеструкция в присутствии кислорода воздуха протекает по радикально-цепному механизму с образованием пероксидных радикалов и перекисей. Ее следствием является образование в материале структурных дефектов, в том числе не характерных для исходного полимера непредельных и кислородсодержащих функциональных групп, таких, как гидроперекисные, карбонильные, эфирные и др. [27].

Наличие на поверхности полипропиленового волокнистого материала кислородосодержащих групп позволяют осуществлять модификацию способом, при котором сначала на волокнистый полимерный материал

наносят активный компонент, полученный при гидролизе солей олова. Далее активный компонент стабилизируется на поверхности носителя за счет связывания в комплексы карбоксильной группой катионов металлов в нейтральных и щелочных средах, а также водородных связей между водородом гидроксила карбоксильной группы и кислородом, находящимся на поверхности наночастиц при низких значениях pH. При воздействии микроволнового нагрева происходит формирование и закрепление наночастиц диоксида олова на поверхности носителя [28].

В спектре образцов носителя после проведения процесса модифицирования наблюдаются полосы поглощения в области волновых чисел меньше 750 $см^{-1}$ (рис. 6.8). Для материала носителя полосы поглощения, лежащие в этой области, относятся к деформационным колебанием скелета и к внутренним вращениям цепи и не являются выраженными. Авторы [29, 30] в этой области наблюдали полосы поглощения наночастиц SnO_2. Следовательно, полосы поглощения с несколькими максимумами: 427 $см^{-1}$, 530 $см^{-1}$, 679 $см^{-1}$ могут быть определены как полосы поглощения, принадлежащие к валентным колебаниям металл – кислород

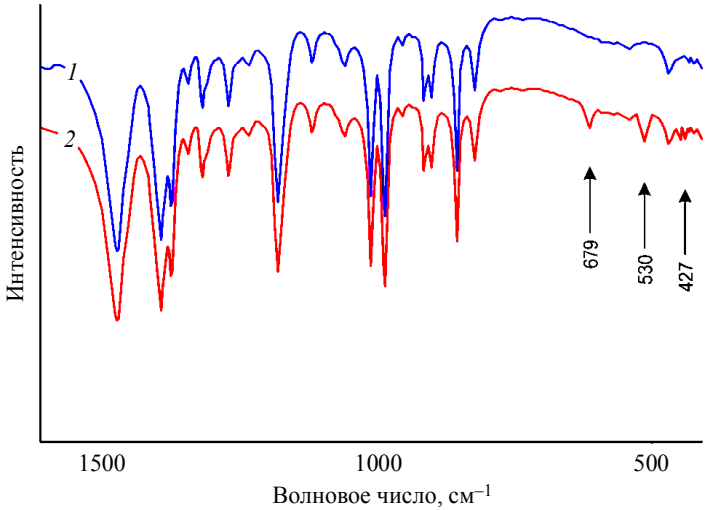

Рис. 6.8. ИК-спектры полипропиленового волокнистого материала: *1* – до модифицирования; *2* – после модифицирования поверхности частицами SnO_2

(νO–Sn–O), которые можно рассматривать как колебания связей Sn–O с разной координационной насыщаемостью олова.

В области отпечатков спектр поверхностно модифицированного носителя содержит ярко выраженные полосы поглощения 1366, 1328, 1302, 1258, 1224, 1103, 1045, 998, 975, 899, 842 и 810 $см^{-1}$, которые свидетельствуют об изотактической структуре материала носителя. Отношение интенсивности полосы 973 $см^{-1}$ к интенсивности полосы 840 $см^{-1}$ в исходном и модифицированном образце осталось без изменения. Следовательно, в микроструктуре носителя после закрепления наноразмерного диоксида олова остались преобладать длинные сегменты (n>10) в спиральной транс-гош конформации. Это свидетельствует о сохранении стерической конфигурации. Следовательно, процесс модифицирования не приводит к разрыву химических связей. Отношение интенсивностей полос поглощения 975 и 998 $см^{-1}$ составило 0,86, такое же как и в немодифицированном материале. Таким образом, процессы поверхностного модифицирования полипропиленового волокнистого материала наночастицами диоксида олова практически не влияют на молекулярную и надмолекулярную структуры.

По данным РФА надмолекулярная структура образцов ПВМ, не подвергавшихся микроволновому нагреву, представлена смектической мезоморфной и аморфными фазами. Дифрактограмма образцов ПВМ до воздействия на него СВЧ-излучения представлена на рис. 6.9, *а*.

Смектическая мезоморфная фаза идентифицируется по наличию двух широких пиков с максимумами, расположенными при $2\theta =$ = 14,8°(5,99) и 21,4°(4,19). Такая структура сохраняет некоторые черты кристаллического состояния: сегменты молекул в спиральной конформации, состоящей из транс- и гош- изомеров, вытянутых параллельно друг другу и находящихся на расстоянии около 6,5 Å [31] (рис. 6.9, *б*).

Данная фаза является термодинамически нестабильной, при нагревании выше 70 °C она переходит в моноклинную структуру. Заметное диффузионное рассеивание свидетельствует о высоком содержании аморфной фазы. Анализ рентгенограмм показывает, что доля аморфной фазы составляет около 67 %.

После кратковременного воздействия СВЧ-излучения на исследуемые образцы дифракционная картина изменяется. На дифрактограмме можно видеть рефлексы достаточной интенсивности (рис. 6.10, *а*), идентификация которых позволяет отнести их к α-кристаллической моноклинной структуре.

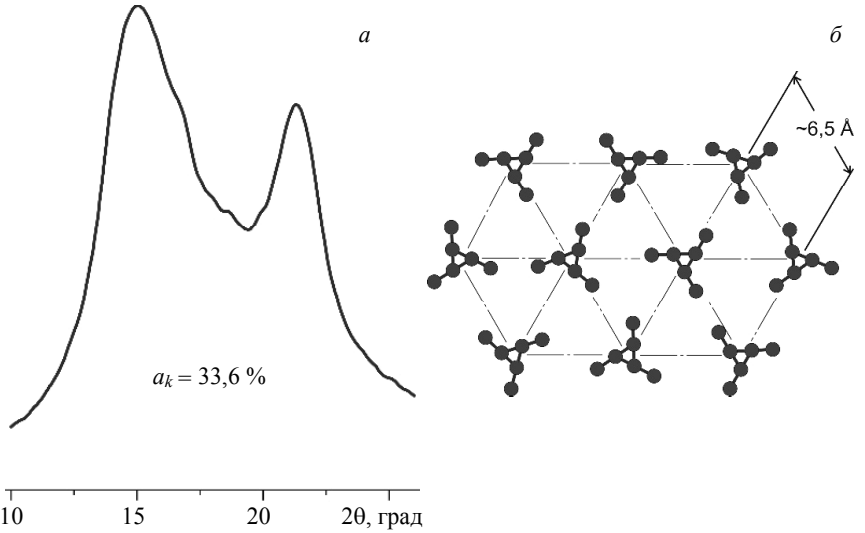

Рис. 6.9. Рентгенофазовый анализ образцов ПВМ до воздействия на них СВЧ-излучения фиксированной мощности: *а* – дифрактограмма; *б* – структура изотактического полипропилена смектической фазы – проекция ячейки на плоскость (001)

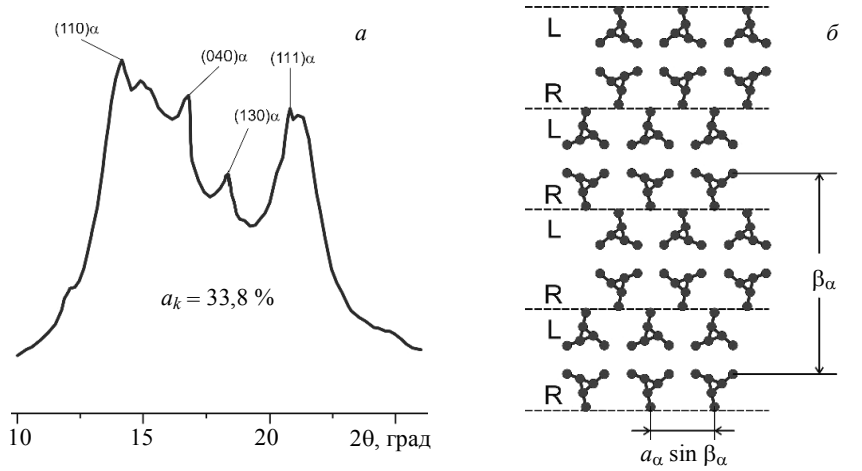

Рис. 6.10. Рентгенофазовый анализ образцов ПВМ после воздействия на них СВЧ-излучения фиксированной мощности: *а* – дифрактограмма; *б* – кристаллическая структура изотактического полипропилена

Для α-структуры изотактического полимера характерна моноклинная элементарная кристаллическая ячейка ($a = 6{,}65$ Å, $b = 20{,}96$ Å, $c = 6{,}50$ Å, $\beta = 99{,}3°$), ось которой совпадает с осью полимерной цепи, а элементарная ячейка составлена из спиральных цепей 3/1 в конформациях (TGTG) (G и T – гош- и транс-изомеры). Положительные (TG+T) и отрицательные (TG–T) спирали сбалансированы в элементарной ячейке (рис. 6.10, *б*). Наиболее сильные широкоугловые рентгеновские рефлексы (110), (040), (130) и (111) отвечают параметрам решетки 6,26, 5,19, 4,77 и 4,9 Å соответственно [31]. В то же время степень кристалличности образцов ПВМ до и после кратковременного воздействия на них СВЧ-излучения остается неизменной. Это свидетельствует о том, что микроволновый нагрев не оказывает влияния на аморфную фазу полипропилена. Следовательно, под влиянием кратковременного воздействия СВЧ-излучения в образцах инициируются процессы структурно-фазовых превращений. Неустойчивая смектическая мезоморфная фаза трансформируется в наиболее термодинамически стабильную α-кристаллическую моноклинную структуру. Таким образом, при микроволновом нагреве ПВМ происходит фазовый переход первого рода, который осуществляется путем упаковки макромолекул в моноклинную элементарную кристаллическую ячейку без изменения их спиральной конформации. Однако известно, что полипропилен является неполярным полимером, его диэлектрическая проницаемость очень слабо зависит от температуры и почти не зависит от частоты электромагнитного поля. Так как значение тангенса угла диэлектрических потерь составляет 0,0003–0,0005 и диэлектрическая проницаемость равна 2, полипропиленовые материалы практически прозрачны для волн микроволнового диапазона [32]. Для выяснения причин фазовой трансформации был проведен термический анализ образцов ПВМ.

На рис. 6.11 представлена термограмма образцов исходного ПВМ. Экспериментальная кривая ДСК имеет сложную форму, обусловленную надмолекулярной структурой и поверхностными свойствами образцов. При нагревании на кривой ДСК наблюдается малоинтенсивный эндотермический эффект в области 40–50 °С. Анализ ТГ-кривой показывает уменьшение массы от исходной массы образца около 2 % в интервале температур 40–190 °С.

Это свидетельствует о том, что нагревание сопровождается удалением неструктурированных молекул воды, адсорбированных на поверхности ПВМ. Адсорбция молекул воды на поверхности обусловлена наличием

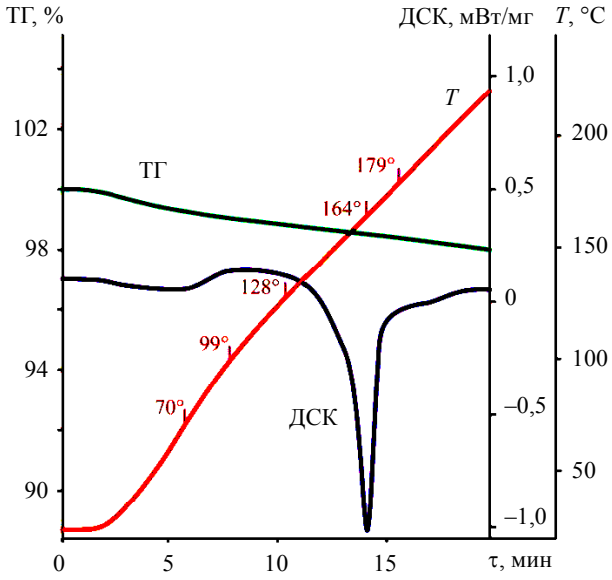

Рис. 6.11. Дериватограмма образцов ПВМ до воздействия на них СВЧ-излучения фиксированной мощности

поверхностных кислотных центров, которые представлены карбоксильными группами и являются результатом окисления при термодеструкции полипропилена в процессе распыления расплава [33]. При дальнейшем повышении температуры происходит фазовый переход первого рода: кристаллизация мезоморфной смектической в α-кристаллическую моноклинную структуру. Процесс сопровождается слабым размытым экзотермическим эффектом в области 100 °С, что согласуется с данными, приведенными в работе [34]. При плавлении кристаллитов полимера, образовавшихся в результате полиморфного перехода неустойчивой модификации в устойчивую, на кривой ДСК наблюдается интенсивный эндотермический тепловой эффект. Эндотермический пик плавления имеет широкую неправильную форму с плечом в области низких температур, что объясняется несовершенством образовавшейся кристаллической структуры и неоднородностью размеров кристаллитов. Плавление образовавшейся фазы происходит в интервале температур от 136 до 174 °С с максимумом при 164 °С. Ширина пика плавления, измеренная на полувысоте, составляет 18 °С.

После кратковременного воздействия на образцы исходного материала СВЧ-излучения на экспериментальных кривых ДСК (рис. 6.12) имеется только один интенсивный эндотермический эффект, который вызван плавлением α-кристаллической моноклинной структуры, и отсутствует малоинтенсивный эндотермический эффект в области 40–50 °С.

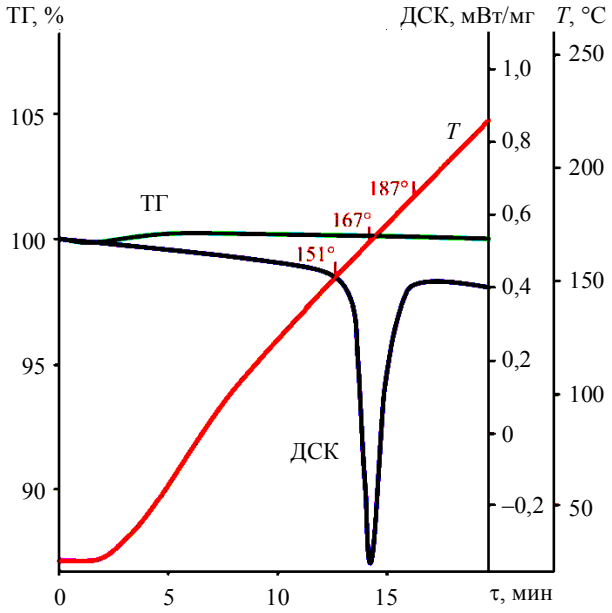

Рис. 6.12. Дериватограмма образцов ПВМ после воздействия на них СВЧ-излучения фиксированной мощности

Эндотермический пик, в отличие от соответствующего пика на термограммах образцов ПВМ, не подвергавшихся воздействию СВЧ-излучения, имеет узкую острую форму. Ширина пика плавления, измеренная на полувысоте, составляет 12 °С. Плавление происходит в интервале температур от 160 до 180 °С с максимумом при 167 °С. Значительное уменьшение данной величины свидетельствует о равномерном распределении кристаллитов по размерам. Кроме того, на экспериментальной ТГ-кривой в интервале температур 40–190 °С не наблюдается потери массы образца, что свидетельствует о том, что на поверхности

образцов после микроволнового нагрева отсутствуют адсорбированные молекулы воды. Отсутствие экзотермических эффектов косвенно подтверждают результаты РФА о том, что смектическая мезоморфная фаза полностью переходит в кристаллическую структуру.

Данные РФА и термического анализа позволили выявить специфику влияния кратковременного микроволнового нагрева на полипропиленовый волокнистый материал. Адсорбированные на поверхностных кислотных центрах ПВМ молекулы воды образуют диполи. СВЧ-электромагнитное излучение ими эффективно поглощается так как его частота (2,45 ГГц) близка к частоте, с которой молекулярные диполи воды могут менять свою ориентацию. Поскольку их движение не свободно, а ограничено соседними молекулами, в результате внутреннего трения диполей происходит преобразование энергии их вращательного движения в тепло. Следовательно, вода, присутствующая на поверхности волокон, нагреваясь, обеспечивает за счет теплоотдачи разогрев самого материала до температуры фазового перехода мезоморфного состояния в α-кристаллическую моноклинную структуру. Поскольку ПВМ имеют большую удельную поверхность, то под воздействием нагрева происходит кристаллизация во всем объёме материала, увеличивается его теплостойкость и температура плавления. Кроме того, после микроволнового нагрева улучшаются физико-механические свойства ПВМ, так как стабильная однородная кристаллическая структура, как известно [35], способствует увеличению прочности при растяжении и твердости при незначительном снижении ударной вязкости. Вследствие того, что в настоящее время микроволновый нагрев широко используется для синтеза твердотельных нанесённых катализаторов с заданными свойствами, особенно перспективно формирование и закрепление под воздействием СВЧ-излучения активных полупроводниковых наночастиц на поверхности полипропиленового волокнистого материала [36]. Это делает возможным использование ПВМ в таких процессах, как фотоминерализация, каталитическое озонирование, бактерицидная обработка жидких сред, которые затруднительно осуществлять с использованием катализаторов на порошкообразных и гранулированных носителях [37].

6.3. Свойства волокнистых материалов, содержащих наночастицы SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2

6.3.1. Изучение возможности использования волокнистых материалов с наночастицами TiO_2 и SnO_2 для очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования

Озон, благодаря его высокой окислительной и дезинфицирующей способности, в последнее время все чаще используется в процессах очистки питьевых и сточных вод от органических и неорганических загрязнителей. Однако во многих случаях, например в ходе прямого озонирования, не достигается полного окисления органических соединений, таких как: насыщенные карбоновые кислоты, ароматические углеводороды, фенолы, гуминовые вещества, гербициды, красители и т.п. [38]. Этот факт ограничивает область применения озонирования в технологиях обработки воды. Одним из перспективных путей удаления из воды органических веществ, трудно разлагаемых химическим окислением, является активация озона гетерогенными катализаторами. Применение мелкодисперсных оксидных катализаторов затруднено из-за необходимости отделять частицы катализаторов от раствора по завершении процесса озонирования. Этого недостатка лишены катализаторы, представляющие собой наночастицы оксидов металлов, закрепленные на поверхности полипропиленовых волокон. Согласно методике, изложенной выше, определена эффективность удаления щавелевой кислоты из воды в процессе озонирования с использованием наночастиц диоксида титана, осажденного из раствора хлорида титана (IV) и закрепленного из коллоидной дисперсии, а также диоксида олова. Результаты эксперимента приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Характеристики образцов исследуемых материалов

Состав катализатора	Исходные вещества для синтеза катализатора	Эффективность удаления щавелевой кислоты из воды, %
Нет	нет	5
Диоксид олова	хлорид олова (II)	8
Диоксид титана	хлорид титана (IV)	34
Диоксид титана	коллоидная дисперсия диоксида титана	16

На основании полученных данных можно судить о каталитической активности материалов. Наиболее эффективными в отношении разложения целевого загрязнителя являются образцы, содержащие наноразмерный диоксид титана, синтезированный из хлорида титана (IV). Это связанно с тем, что поверхностно-активные вещества, которые содержатся в коллоидной дисперсии диоксида титана, по-видимому, оказывают подавляющее действие на катализатор. Образцы, содержащие диоксид олова, не проявили значительной каталитической активности при озонировании. Сами полимерные волокна незначительно катализируют процесс озонирования, что согласуется с данными, приведенными в работе [39].

6.3.2. Антибактериальная активность композитов «наночастицы TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель»

Для современных технологий дезинфекции воды наиболее важной задачей является поиск метода, объединяющего лучшие качества известных дезинфектантов и устраняющего их отрицательные качества. К таким методам относится технология фотокаталитической дезинфекции воды, позволяющая эффективно уничтожать токсичные органические примеси и патогенные микроорганизмы, основанная на полном окислении молекул биозагрязнителя кислородом на поверхности нанокристаллического катализатора под действием ультрафиолетового излучения. Одним из наиболее перспективных фотокатализаторов является наноструктурированный диоксид титана со смешанной кристаллической структурой вследствие его относительной дешевизны, развитой поверхности и высокой эффективности при окислении органических веществ и микроорганизмов [40]. Таким образом, исследование взаимосвязи между составом, структурой и бактерицидными свойствами диоксида титана, закрепленного на поверхности носителя, является актуальной задачей.

Рентгенофазовый анализ показал, что частицы, полученные в результате гидролиза титансодержащего прекурсора – $TiCl_4$ и $TiCl_3$ и закрепленные на поверхности носителя при помощи воздействия поля СВЧ-излучения фиксированной мощности, являются нанокристаллитами диоксида титана. Следовательно, возможно предположить, что в условиях формирования активного компонента на носителе поэтапно происходят следующие процессы. Удаление неструктурированной воды из $TiO(OH)_2 \cdot nH_2O$ с образованием $TiO(OH)$. На второй стадии проис-

ходит удаление межслоевой и структурированной воды (в виде ОН-групп), сопровождаемое дегидратацией гидроксида титана и кристаллизацией диоксида титана, имеющего тетрагональную структуру анатазной модификации, частично или полностью переходящую в устойчивую рутильную. Состав и свойства образцов диоксида титана, полученных из различных исходных веществ, представлены в табл. 6.3.

Таблица 6.3

Состав и свойства образцов диоксида титана

№	Исходные вещества для синтеза	Структура	Содержание	Параметры решетки, *E*	Размер кристаллитов, нм	$\Delta d/d \times 10^3$
1	$TiCl_3$, NH_4OH	TiO_2 Рутил	25,8 ± 0,1	$a = 4{,}6152$ $c = 2{,}9111$	8,5	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$
		TiO_2 Анатаз	74,2 ± 0,2	$a = 3{,}7845$ $c = 6{,}7830$	8,7	$7{,}4 \cdot 10^{-3}$
2	$TiCl_4$, NH_4OH	TiO_2 Рутил	20,5 ± 0,5	$a = 4{,}5427$ $c = 2{,}9931$	8,4	
		TiO_2 Анатаз	79,5 ± 2,1	$a = 3{,}7592$ $c = 9{,}57726$	8,9	
3	$TiCl_3$, HCl	TiO_2 Рутил	98,2 ± 2,1	$a = 4{,}6113$ $c = 2{,}9531$	-	

Средний размер кристаллитов диоксида титана по данным физического уширения дифракционных линий около (8,5±0,5) нм. Это свидетельствует о том, что стабилизация на носителе препятствует агломерации наночастиц и тем самым существенно увеличивает их дисперсность. Прочное закрепление нанокристаллитов диоксида титана подтверждено результатами атомной плазменной спектроскопии. Данным методом показано, что содержание олова на полимерном волокне не изменяется после интенсивной его промывки проточной водой.

Содержание TiO_2 на носителе, установленное методом дуговой атомной плазменной спектроскопии, (5,7±1,3) мг/г. Данным методом показано, что такое содержание диоксида титана получено после высаживания наночастиц на полимерное волокно и промывки его в ультразвуковой ванне. Все не закрепившиеся на волокне частицы были смыты, их количество составляет примерно 2 мг/г для всех образцов. Оставшееся количество наночастиц практически не изменялось при пропускании через волокно воды, что свидетельствует о закреплении наночастиц на волокнах.

Для определения бактерицидной активности системы «наночастицы TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель» были выбраны образцы, полученные окислительным гидролизом $TiCl_3$, аммиаком, так как наибольшую активность в фотостимулированных каталитических и фотоэлектрических реакциях проявляет диоксид титана, в котором присутствуют одновременно анатазная и рутильная фаза, по сравнению с состоящим из одной кристаллографической фазы. Объяснение этому эффекту дается на основании увеличения величины потенциала пространственного заряда, который создается при контакте двух фаз [41].

Разработанным методом нанесения наночастиц диоксида титана на полипропиленовые носители [19] было подготовлено 2 группы образцов с содержанием активного компонента (2,1±1,3) мг/г и (4,3±1,3) мг/г. Результаты испытаний бактерицидной активности системы «наночастицы TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель» в торфяной воде в условиях УФ-излучения приведены в табл. 6.4. Норматив количества мезофильных аэробных и факультативных анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ) КОЕ/мл не более 50, БГКП (колиформы) норматив: не допускается в 100 мл.

Таблица 6.4

Результаты санитарно-микробиологического анализа грязевого раствора торфяной воды

№ образца	Содержание TiO_2, мг/г	Время фотокатализа, мин	КМАФАнМ КОЕ/мл	E. coli (колиформы): CFU/1ml	Аммонификаторы
1	2,1±1,3	15	38	присутствуют	10^2
2		30	30	отсутствуют	10^2
3		60	14	отсутствуют	отсутствуют
4		15	20	присутствуют	10^2
5	4,3±1,3	30	16	отсутствуют	10^2
6		60	10	отсутствуют	отсутствуют
7		60	2545 сплошной рост	присутствуют	10^2

Полученные данные свидетельствуют о резком повышении патофизиологического действия УФ-излучения в присутствии фотокатализатора TiO_2. Модифицированное наночастицами диоксида титана полипро-

пиленовое волокно позволяет эффективно производить антибактериальную очистку воды от бактерий группы E. coli и снижает количество мезофильных, мезотрофных аэробов, факультативных анаэробов и аммонификаторов в стационарных условиях. Полная инактивация E. coli достигается в течение 30 мин, аммонификаторов – 60 мин, а для достижения нормативных значений КМАФАнМ достаточно 15 мин, при этом концентрация наночастиц TiO_2 на носителе не имеет значения. Увеличение содержания частиц TiO_2 с 2,1 до 4,3 мг/г в фотокаталитической системе приводит к более резкому уменьшению значений КМАФАнМ с увеличением времени фотокатализа. Полимерный носитель, не содержащий на поверхности активные наночастицы, под действием УФ-излучения не обладает антибактериальными свойствами. Следовательно, процесс фотокаталитической дезактивации протекает существенно более активно по сравнению с прямой фотохимической дезинфекцией. Высокая степень очистки обеспечивается нанометровым размером частиц диоксида титана, а также тем, что весь активный компонент нанесен только на поверхность носителя, так как полипропиленовые волокна не обладают пористостью.

6.3.3. Фоторазложение гербицида (4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты) в присутствии композитов «наночастицы SnO_2, TiO_2, SnO_2/TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель»

В последние десятилетия в мире производство и применение пестицидов, в том числе и гербицидов, с каждым годом увеличивается. Использование гербицидов сопровождается возникновением целого ряда экологических проблем, связанных с их поступлением из почв в подземные и поверхностные воды за счет ливневых и дренажных стоков и их миграцией по трофической цепи. Известно, что сильные по действию гербициды очень плохо и долго разлагаются, вымываются дождем из почвы и попадают в естественные водоемы [42, 43]. Среди многочисленных гербицидов, использующихся сегодня в мире, одно из лидирующих мест по масштабам производства и применения занимает 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МСРА), которая является умеренно токсичным веществом, относящимся к III классу опасности [44]. МСРА широко применяется для обработки зерновых культур, некоторых кормовых, а также для уничтожения ядовитых растений и кустарниковой растительности на сенокосных угодьях и пастбищах.

Очистка воды традиционными методами (коагуляция – отстаивание – фильтрация – обеззараживание) не обеспечивает удаления хлорфеноксиуксусных гербицидов, эффективными являются только методы окисления. Именно поэтому в настоящее время технологии окислительной обработки воды интенсивно исследуются и рассматриваются альтернативой традиционным способам утилизации хлорсодержащих ароматических соединений [45]. Фотохимическая трансформация с использованием коротковолнового УФ-излучения является одним из возможных способов разрушения хлорароматических соединений, для которых биодеградация обычно затруднена [46]. Фотолиз МСРА хорошо изучен автьорами [47, 48]. Однако во многих случаях, например в ходе прямого фотолиза, не достигается полного окисления. Одним из перспективных путей детоксикации гербицидов является активация фотолиза гетерогенными катализаторами – оксидами металлов: TiO_2, SnO_2 или солей Fe^{2+}, Mn^{2+} и др. [49]. Значительный интерес для практического применения в процессах водоочистки представляет фотокаталитическая деградация хлорфеноксиуксусных гербицидов в присутствии полупроводниковых наноразмерных катализаторов, закрепленных на полипропиленовом волокнистом носителе [50].

Таким образом, исследование фотокаталитической способности систем «наночастицы (TiO_2, SnO_2, SnO_2/TiO_2) – полипропиленовый волокнистый носитель» в процессе трансформации МСРА в водном растворе методом лазерного фотолиза, а также возможность применения данных систем в фотохимических процессах очистки воды являются актуальными задачами.

На рис. 6.13 приведены спектры поглощения рабочего раствора МСРА в воде до и после облучения. На основании полученных данных установлено, что необлученный раствор МСРА имеет две полосы поглощения в области 200–300 нм. Причем, более коротковолновая полоса поглощения МСРА имеет большую интенсивность. После УФ-облучения происходит изменение формы и положения полос поглощения. При сравнительном анализе спектров поглощения МСРА, облученных эксилампой в течение 30 мин, наблюдается уменьшение оптической плотности в области 230 нм и ее увеличение в области 240–260 и 286 нм, что говорит об образовании продуктов фототрансформации МСРА. Характерно, что исследуемый раствор МСРА поглощает только 30 % энергии облучения. После облучения в течение 60 мин также наблюдается пик в области 260 нм, но происходит значительное снижение

интенсивности с увеличением времени облучения, что может быть связано с увеличением доли поглощенной энергии возбуждения и с протеканием вторичных фотопревращений.

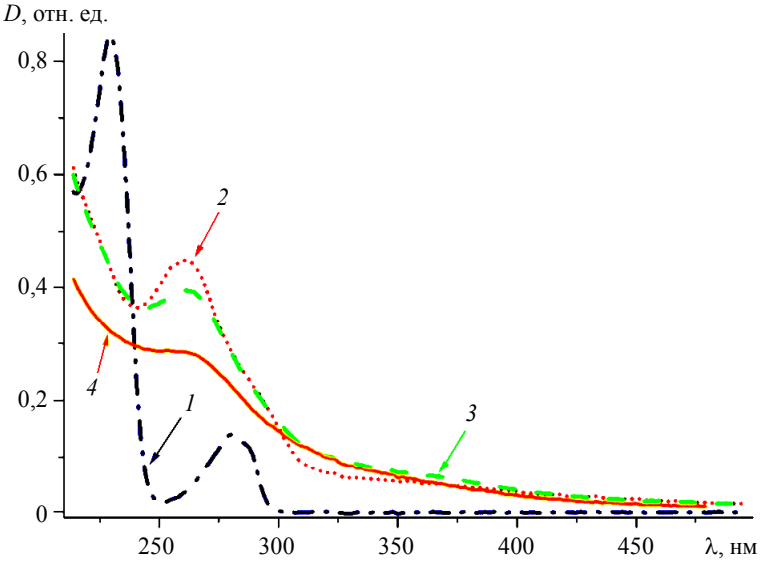

Рис. 6.13. Спектры поглощения МСРА 10^{-4}М в воде: *1* – до облучения: *2* – 15 мин (1 Дж/см^3); *3* – 30 мин (2 Дж/см^3); *4* – 60 мин (4 Дж/см^3) (раствор поглощает 85 % излучения)

Согласно литературным данным [51], после облучения KrCl ($\lambda_{изл}$ ~ 222 нм, E = 1,92 Дж/см^3) эксилампой первым этапом фототрансформации МСРА является образование 2-метил-4-хлорфенола. При увеличении времени облучения происходит его дальнейшая трансформация в 2-метилфенол, 2-метилгидрохинон и 2-метил-4,6-дихлорфенол, что подтверждает предположение о дегалогенировании гербицида в процессе фотолиза.

Кроме того, при облучении растворов МСРА было отмечено, что фотопревращения сопровождаются разрывом С–ОН-связи в карбоксильной группе, отрывом протона водорода в метильной группе с образованием 6-хлор-3-хроманона. Трансформация 2-метил-4-хлорфенола в процессе фотолиза вероятно происходит через разрыв связи С–Cl и гидроксилирование кольца в пара-положении.

Спектральные характеристики поглощения 10^{-4} М раствора МСРА в воде после выдержки в нём образцов при комнатой температуре и воздействия ультрафиолетовой лампой (222 нм) в течение 30 мин приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Спектры поглощения раствора МСРА 10^{-4}М в воде после выдержки в нём образцов

№	Состав активного компонента катализатора	Содержание активного компонента катализатора, мг/г	Длина волны, нм	D/D_0
1	нет	нет	228	1,0
			250	1,0
2	SnO_2	23	228	1,0
			250	1,0
3	TiO_2	22	228	3,6
			250	8,4
4	TiO_2/SnO_2	25/6	228	50,3
			250	23,7

D – исходный раствор; D_0 – раствор с образцом.

Анализ данных проведенного спектрального анализа показал, что исходный полипропиленовый носитель и система «наночастицы SnO_2 – носитель» с концентрацией активного компонента 23 мг/г фотокаталитическими свойствами не обладают. В спектрах поглощения после облучения в присутствии систем «наночастицы TiO_2 – носитель» и «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель» с концентрацией активного компонента 22 и 25/6 мг/г соответственно происходит уменьшение интенсивности в области 228 и 240–260 нм (рис. 6.14).

Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после выдержки в нём образцов после облучения (222 нм) 30 мин при $\lambda_{возб} = 250$ нм приведены на рис. 6.15 и табл. 6.6.

Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после выдержки в нём образцов после облучения (222 нм) 30 мин при $\lambda_{возб} = 290$ нм приведены на рис. 6.16, табл. 6.7.

По результатам флуоресцентного анализа было выявлено, что разрушение МСРА наиболее эффективно происходит при использовании системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель», вследствие снижения, по сравнению с наночастицами SnO_2 и TiO_2, эффективности ре-

комбинации генерированных УФ-излучением электронов и дырок, так как при фотовозбуждении гетеронаночастиц происходит переход электрона к SnO_2, в то время как дырка остается в TiO_2.

Наличие различных продуктов подтверждают и спектры флуоресценции, из которых видно, что фотолиз МСРА реализуется по многоканальному механизму с участием реакции разрыва как С–Cl-, так и О–С-связей.

Спектральные исследования 10^{-4} М водного раствора МСРА после выдержки в нём образцов при комнатной температуре в течение 19 ч позволило установить, что материал носителя и системы с нанесенными оксидными полупроводниковыми наночастицами не обладает сорбционными свойствами по отношению к молекулам МСРА. Следовательно, изменение спектральных характеристик водного раствора МСРА после выдержки и облучения связано только с фотопревращениями неадсорбированных молекул МСРА и образованием продуктов их фотодеградации.

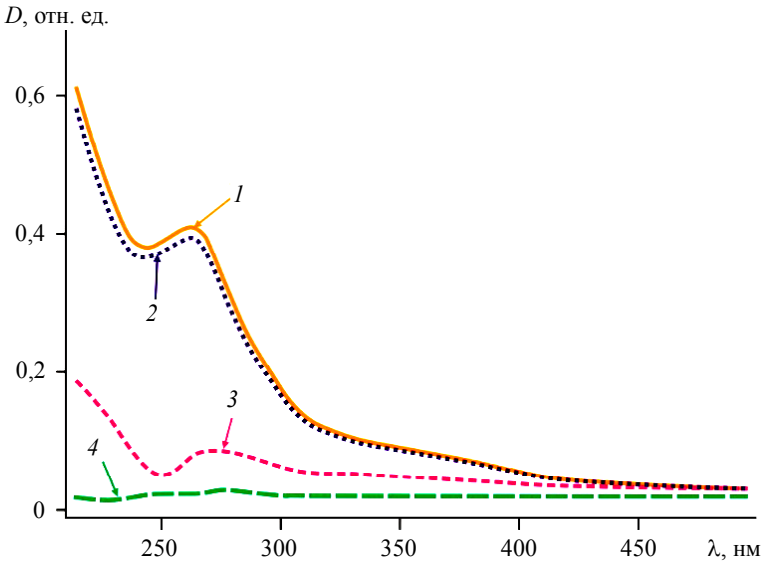

Рис. 6.14. Спектры поглощения раствора МСРА 10 М в воде после выдержки в нём образцов: *1* – полипропиленовый носитель; *2* – система «наночастицы SnO_2 – носитель»; *3* – система «наночастицы TiO_2 – носитель»; *4* – система «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель»

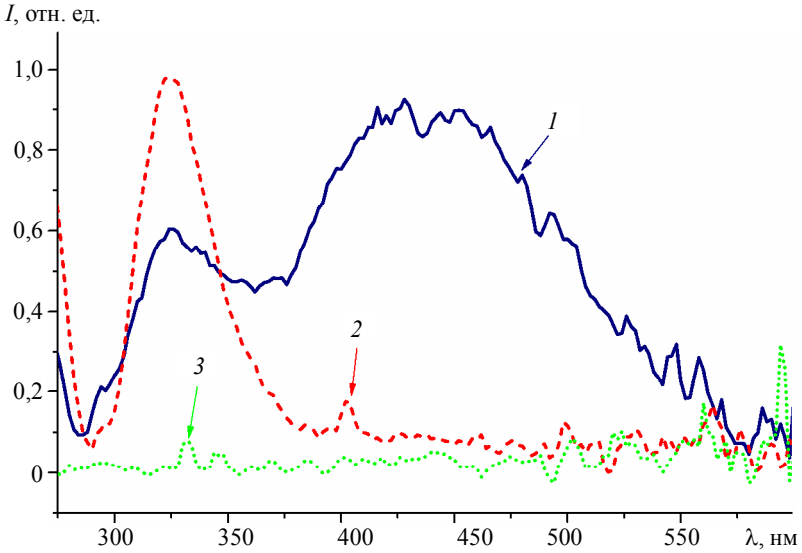

Рис. 6.15. Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после облучения в присутствии при $\lambda_{возб} = 250$ нм: *1* – системы «наночастицы SnO_2 – носитель»; *2* – системы «наночастицы TiO_2 – носитель»; *3* – системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель»

Таблица 6.6

Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после облучения в присутствии катализаторов $\lambda_{возб} = 250$ нм

Состав активного компонента катализатора	Длина волны, нм	I/I_0
SnO_2	324	1,0
	410	1,0
	550	1,0
TiO_2	324	0,6
	410	8,4
	550	2,8
TiO_2/SnO_2	324	50,3
	410	23,7
	550	3,0

I – исходный раствор; I_0 – раствор с образцом.

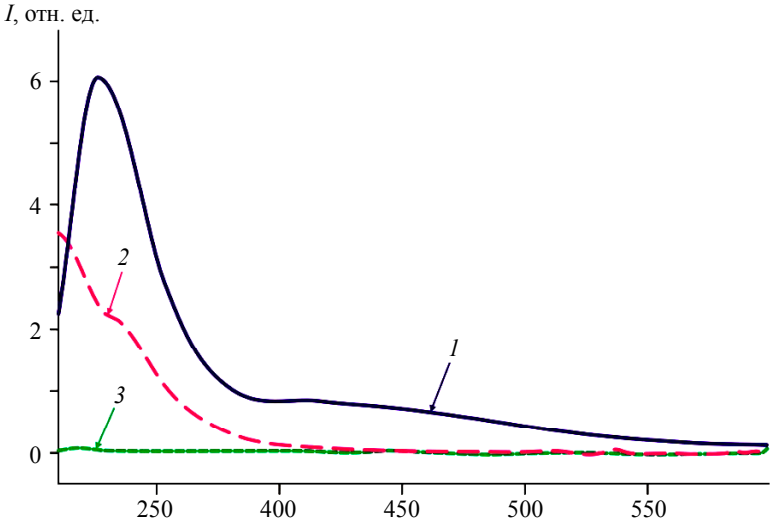

Рис. 6.16. Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после облучения в присутствии при $\lambda_{возб} = 290$ нм: *1* – системы «наночастицы SnO_2 – носитель»; *2* – системы «наночастицы TiO_2 – носитель»; *3* – системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель»

Таблица 6.7

Спектры флуоресценции раствора МСРА 10^{-4} М в воде после облучения в присутствии катализаторов при $\lambda_{возб} = 290$ нм

Состав активного компонента катализатора	Длина волны, нм	I/I_0
SnO_2	410	1,0
	550	1,0
TiO_2	410	2,5
	550	8,1
TiO_2/SnO_2	410	89,3
	550	33,5

I – исходный раствор; I_0 – раствор с образцом.

При облучении системы «наночастицы – носитель» происходит поглощение кванта света с энергией $h\nu$, превышающей ширину запрещенной зоны активного компонента, что согласно литературным данным [52], приводит к образованию устойчивой пары «электрон – дырка».

Окисление и восстановление неадсорбированных молекул субстрата возможно в случае преобразования первичных электронов и дырок на поверхности наночастиц в стабильные интермедиаты. Если свободные заряды не рекомбинируют, то они могут мигрировать по поверхности, где электроны (e^-) захватываются атомами металла, а дырки (h^+) – поверхностными OH^--группами. Захваченные дырки, взаимодействуя с поверхностными OH^--группами, дают OH-радикалы, а захваченные электроны взаимодействуют с молекулами O_2 и H_2O, образуя радикалы HO_2. Эти свободные радикалы, по-видимому, вызывают окисление молекул МСРА. Вероятно, фотолиз МСРА протекает по многоканальному механизму.

В основе фотодеградации лежат реакции окислительной деструкции, инициированные гидроксильными радикалами. Для того чтобы выявить взаимосвязь между составом активного компонента катализатора и его фотокаталитической способностью, целесообразно рассматривать два протекающих последовательно процесса – «фотолитический» и «каталитический». «Фотолитический» вклад определяется взаимодействием света с катализатором, т.е. поглощение фотонов, образование экситонов, а также их динамику и захват поверхностью. На протекание «фотолитических» процессов, предположительно, основное влияние оказывает состав активного компонента катализатора. Вероятно, высокая фотокаталитическая способность системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель», с концентрацией 25/6 мг/г, обусловлена наиболее эффективным разделением зарядов на полупроводниковых нанокристаллических структурах, состоящих из полупроводников с различным строением электронных уровней TiO_2 и SnO_2.

«Каталитический» вклад связан с поверхностными процессами – такими, как формирование радикалов на поверхности, их реакционной способностью, т.е. взаимодействием с H_2O, O_2, с молекулами МСРА и продуктами их фотодеградации.

Наличие различных продуктов подтверждают и спектры флуоресценции, из которых видно, что фотолиз МСРА реализуется по многоканальному механизму с участием реакции разрыва как C–Cl, так и O–C связей.

Заключение

В данной работе рассмотрены научные и прикладные аспекты процессов формирования, фазового состава, структуры, каталитических свойств наночастиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2, нанесенных на поверхность полипропиленового волокнистого носителя. Предложена методика формирования систем «наночастицы (TiO_2, SnO_2, SnO_2/TiO_2) – полипропиленовый волокнистый носитель» с использованием воздействия СВЧ-излучения фиксированной мощности, обеспечивающая нанесение активного компонента на поверхность носителя. Показана возможность использования наночастиц TiO_2 и TiO_2/SnO_2, нанесенных на полипропиленовый волокнистый носитель, в фотохимических процессах очистки воды от хлорфеноксиуксусных гербицидов. По результатам флуоресцентного анализа выявлено, что разрушение МСРА наиболее эффективно происходит при использовании системы «гетеронаночастицы TiO_2/SnO_2 – носитель» вследствие снижения, по сравнению с наночастицами SnO_2 и TiO_2, эффективности рекомбинации генерированных УФ-излучением электронов и дырок, так как при фотовозбуждении гетеронаночастиц происходит переход электрона к SnO_2, в то время как дырка остается в TiO_2. Анализ данных проведенного спектрального анализа показал, что материал носителя и системы с нанесенными оксидными полупроводниковыми наночастицами не обладает сорбционными свойствами по отношению к молекулам МСРА. Следовательно, изменение спектральных характеристик водного раствора МСРА после выдержки и облучения связано только с фотопревращениями неадсорбированных молекул МСРА и образованием продуктов их фотодеградации. Установлено, что полипропиленовый носитель, содержащий на поверхности не менее (2,1±1,3) мг/г наночастиц диоксида титана, в которых присутствуют одновременно фазы диоксида титана: анатазная и рутильная, позволяет производить антибактериальную очистку воды с высокой эффективностью. Предложенный способ формирования не требует дорогостоящего и энергозатратного оборудования для получения значительных количеств фотокатализаторов на основе TiO_2. Это позволит снизить производственные затраты и широко использовать диоксид титана для фотокаталитической очистки воды от микробиологических загрязнений. Показано, что, кратковременное воздействие поля СВЧ-излучения на материал полипропиленовых волокон приводит к фазовому превращению в его объеме, которое вызвано диэлектриче-

ским нагревом молекул воды, адсорбированных на поверхности волокон. В результате микроволновой обработки возрастает теплостойкость, увеличивается температура плавления, образуется однородная структура кристаллической фазы полипропиленового волокнистого носителя.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о возможности создания на основе полипропиленовых волокон, модифицированных наночастицами оксидов РРЭ, нового класса высокоэффективных, безопасных фильтровальных материалов для очистки природных и сточных вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по госконтракту RFMEFI57814X0026.

Список литературы

1. *Rare* Earth Materials: Properties and Applications A.R. Jha. June 17, 2014. – 371 p.
2. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – V. 9. – No. 1. – 2008. – P. 1–12.
3. *Koehorst R.B.M., Boschloo G.K., Savenije T.J., et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – P. 2371–2377.
4. *Чубуков П.А., Денисов Н.Н., Горенберг А.А. и др.* // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 9. – С. 1765–1769.
5. *Hanaor D.A.H. and Sorrell C.C.* // J. Materials Science. – 2011. – V.46(4). – P. 855–874.
6. *Kutal C. and Serpone N.* Photosensitive metal organic systems // Mechanistic Principles and Applications. American Chemical Society. – Washington D.C., 1993. – 435 p.
7. *Alivisatos P.* // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100. – P. 13226.
8. *Mohapatra H.S., Chatterjee A., and Kumar P.* // Int. J. Adv. and Nano Technol. – 2013. – V. 1. – No. 1. – P. 2347–6389.
9. *Pinchuk L.S., Goldade V.A., Makarevich A.V., and Kestelman V.N.* Melt Blowing: Equipment, Technology, and Polymer Fibrous Materials. – Berlin: Springer Science & Business Media, 2002. – 216 p.
10. *Лысак И.А., Малиновская Т.Д., Лысак Г.В. и др.* // Изв. вузов. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 10. – С. 56–63.
11. *Лысак И.А., Лысак Г.В. и Малиновская Т.Д.* // Ползуновский альманах. Т. 1. – 2014. – С. 30–33.
12. ГОСТ Р 55134-2012 (ИСО 11357-1:2009) Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы. – М.: Стандартинформ, 2014. – 27 с.
13. *Advanced* Aspects of Spectroscopy / ed. by Muhammad Akhyar Farrukh. – INTECH Open Access Publisher, 2012.
14. *Ванецев А.С. Третьяков Ю.Д.* // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 1–19.

15. *Кульский Л.А.* Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1980. – 564 с.
16. *Bollag J.-M., Helling C.S., Alecxander M.* // American Society for Microbiology. – 1967. – V. 15. – No. 6. – P. 1393–1398.
17. *Sosnin E.A., Oppenländer T., and Tarasenko V.F.* // J. Photochemistry and Photobiology C: Reviews. – 2006. – V. 7. – P. 145–163.
18. *Tchaikovskaya O., Karetnikova E., Sokolova I., Mayer G., and Shvornev D.* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2012. – V. 228. – No. 1. – P. 8–14.
19. *Лысак Г.В., Лысак И.А., Малиновская Т.Д. и др.* Фильтрующий материал и способ его получения // Патент на изобретение № 2401153 10.10.2010.
20. *Zhukovsky M.S., Lysak I.A., Lysak G.V., et al.* // Russian Physics Journal. – 2011. – V. 54. – No. 7. – P. 739–748
21. *Handbook* of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded / ed. by Harutun G. Karian. – CRC Press, 2003.
22. *Zong L., Zhou S., Sgriccia N., et al.* // J. Microw Power Electromagn Energy. – V. 38. – No. 1. – 2003. – P. 49–74.
23. *Stuart B.H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. – John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
24. *Spectroscopy* of Polymers. 2nd edition / ed. by J.L. Koenig. – New York: Elsevier Science Inc., 1999.
25. *Новоселова Л.Ю., Бордунов В.В.* // Пластические массы. – 2002. – Т. 6. – С. 46–48.
26. *Гороховатский Ю.А., Темнов Д.Э., Чистякова О.В. и др.* // Известия Российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. – 2005. – Т. 5. – № 13. – С. 91–104.
27. *Фридман М.Л.* Технология переработки кристаллических полиолефинов. – М.: Химия, 1977. – 400 с.
28. *Lysak G.V., Lysak I.A., Malinovskaya T.D., and Volokitin G.G.* // Inorg. Mater. – 2010. – V. 46. – No. 2. – P. 183–186.
29. *Khan A.F., Mehmood M., Aslam M., and Ashraf M.* // Appl. Surf. Sci. – 2010. – V. 256. – P. 2252–2258.
30. *Chacko S., Philip N.S., Gopchandran K.G., Koshy P., and Vaidyan V.K.* // Appl. Surf. Sci. – 2008. – V. 7. – No. 254. – P. 2179–2186.
31. *Уайт Дж.Л., Чой Д.Д.* Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины СПб.: Профессия, 2006. – 252 с.
32. *Polypropylene* Handbook / ed. by Dr. Nello Pasquini. 2nd ed. – Munich: Hanser Publishers, 2005. – 584 p.
33. *Лысак И.А., Лысак Г.В., Малиновская Т.Д.* и др. // Письма о материалах. – 2013. – Т. 3. – С. 300–303.
34. *Asakawa H., Nishida K., Matsuba G., et al.* // J. Phys. – 2011. – V. 272. – P. 11–14.
35. *Катаяма Т., Ивасаки Й., Нисияма М.* Полипропиленовые волокна, способы их получения // Патент на изобретение RU № 2457290.
36. *Lysak I.A., Lysak G.V., Malinovskaya T.D., Ruhov A.S.* // Advanced Materials Research. – 2014. – V. 1040. – P. 183–187.

37. *Lysak I.A., Malinovskaya T.D., Tchaikovskaya O.N., et al.* // Advanced Materials Research. – 2015. – V. 1085. – P. 107–112.
38. *Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г.* Озонирование в процессах очистки воды. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 400 с.
39. *Климчук А.И., Обвинцева Л.А., Шепелев А.Д. и др.* // ЖПХ. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 593.
40. *Benabbou A.K., Derriche Z., Felix C., Lejeune P., Guillard C.* // Appl. Catal. B: Environ. – 2007. – V. 76. – P. 257–263.
41. *Sclafani A., Herrmann J.M.* // J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 13655–13661.
42. *Brebbia C.A., Antunes do Carmo J.S.* Water Pollution VIII: Modelling, Monitoring and Management WIT Press / Computational Mechanics, 2006.
43. *Akçay G., Yurdakoç K.* // Acta Hydrochim. Hydrobiol. – 2003. – V. 28. – P. 300–304.
44. *Crespin M.A., Gallego M., Valcarcel M., Gonzalez J.L.* // Environmental Science and Technology. – 2001. – V. 35. – No. 21. – P. 4265–4270.
45. *Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E.* // Water Res. – V. 34. – 2000. – P. 366–377.
46. *Boule P., Meunier L., Bonnemoy F., et al.* // International Journal of Photoenergy. – 2002. – V. 4. – No. 2. – P. 69–78.
47. *Benitez F.J., Acero J.L., Real F.J., Roman S.* Oxidation of MCPA and 2,4-D by UV radiation, ozone, and the combinations UV/H_2O_2 and O_3/H_2O_2 // J. Environ. Sci. Health. – 2004. – V. 39. – No. 3. – P. 393–409
48. *Chaikovskaya O.N., Karetnikova E.A., Sokolova I.V., Mayer G.V.* // Russ. Phys. J. – 2013. – V. 56. – No. 8. – P. 853–859.
49. *Соболева Н.М. Носонович А.А., Гончарук В.В.* // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29. – № 2. – С. 125–153.
50. *Lysak G.V., Lysak I.A., Shabalina A.V., et al.* // Russ. J. Applied Chemistry. – 2010. – V. 12. – No. 83. – P. 2193–2195.
51. *Sul'timova N.B., Levin P.P., Chaikovskaya O.N.* // High Energy Chemistry. – V. 44. – No. 5. – 2010. – P. 393–398.
52. *Anpo M., Takeuchi M.* // J. Catalysis. – 2003. – V. 216. – P. 505–516.

РАЗДЕЛ 3

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АГРОБИОТЕХНОЛОГИЯХ

Глава 7

Физико-химические свойства редкоземельных элементов и применение их в агробиотехнологиях

Е.Б. Дайбова, С.А. Сосновский, В.И. Сачков, А.А. Луканин, О.С. Андриенко, М.С. Романова, А.Б. Сайнакова, Н.И. Каракчиева, Е.М. Князева

Редкоземельные элементы (РЗЭ) входят в состав растительных и животных организмов в величинах, равных примерно 10^{-6}, в связи с чем их относят к ультрамикроэлементам. Одной из главных особенностей РЗЭ является их совместное нахождение в земной коре. РЗЭ редко образуют рудные тела и концентрируются в основном в различных акцессорных минералах. Известно около 60 – 65 собственных минералов РЗЭ, в которых они содержатся в количестве более 5 – 8 %, такие, как монацит, лопарит, ксенотим, бастнезит, эвксенит, рабдофанит и др. Также редкие земли входят в значительных концентрациях в различные комплексные руды, содержащие торий, титан, ниобий и другие элементы, и извлекаются из них, они встречаются в каменных углях, глинистых сланцах, фосфорных рудах, известковых отложениях, морской воде. Богатые ме-

сторождения РЗЭ имеются в России. Моценит и другие минералы содержат лантаноиды в состоянии окисления III. Процессы минералообразования обычно редко приводят к образованию крупных и богатых месторождений, содержащих до 3 – 7 % Ln_2O. Основным источником поступления лантаноидов в почву являются материнские породы, хотя в процессе длительного почвообразования происходит их перераспределение. По распространению в земной коре редкоземельные элементы сравнимы с Co и Cu, содержание которых составляет примерно 0,01 %.

В настоящее время активное развитие получает применение в сельском хозяйстве экологически чистых органических и органоминеральных удобрений. Основными направлениями улучшения агрохимических, механических характеристик почвы и увеличения плодородия почвы на современном этапе является поиск путей увеличения выхода гуматов с допированием микро- и макроэлементов, улучшения эксплуатационных характеристик (применение в сельском хозяйстве и в агробиотехнологиях). Повышение качественных характеристик в сельском хозяйстве также является одним из требований обеспечения его конкурентоспособности. В соответствии с современными методами производства органо-минеральных удобрений на основе торфа идет использование высоковольтной импульсной электроразрядной диспергации технологии. Каждое из этих направлений характеризуется заметной трудоемкостью и аппаратурными сложностями (создание среды при разных температурах, продолжительность и многократность процессов и др.).

Федеральным законом от 05 апреля 2016 г. № 104-ФЗ «О государственном регулировании обеспечения плодородия земель сельскохозяйственного назначения» поставлена задача обеспечения производителей сельскохозяйственной продукции торфом и продуктами его переработки. Как известно, по запасам торфа Россия занимает лидирующую позицию в мире, имея торфяные месторождения на площади 162,7 млн га и ресурсы торфа в 128,7 млрд т. Это примерно 50 % всех мировых запасов. Однако производство высококачественных гуминовых удобрений сдерживается по ряду причин. Одной из нерешенных проблем является отсутствие в стране промышленного выпуска специализированного оборудования для их производства на основе инновационных технологий. Поэтому проведение научных исследований по разработке и внедрению специализированного оборудования для производства гуминовых удобрений из торфа и на их основе комплексных удобрений является современной актуальной научной проблемой, требующей решения.

В настоящее время в РФ ведутся работы в рамках пилотной программы научно-технологического обеспечения агропромышленного комплекса по приоритетному направлению «Картофелеводство». Ее цель – создать отечественный фонд семян, который позволит вывести российскую картофельную промышленность на качественно новый технологический уровень. Такую задачу перед научными организациями в декабре прошлого года поставил Президент России В.В. Путин. По экспертным оценкам, чтобы уйти от импортозависимости, в России в год должно производиться от 50 000 до 150 000 тонн семян элиты. Институт сельского хозяйства и торфа – активный участник данной программы. В частности, одно из направлений работы – применение торфа и его производных для улучшения качества почвы, используемой для выращивания картофеля. Исследования подтверждают положительный эффект от применения торфа на физические свойства почвы, особенно легкого гранулометрического состава. Кроме того, использование компостов, регуляторов роста, органо-минеральных смесей на основе торфа повышает плодородие почв, урожайность и качество культурных растений. При этом значительная часть ученых акцентирует внимание на биохимической инертности торфа и необходимости модифицирования его элекроразрядным методом. Особый аспект имеется на модифицирование электроактивированного торфа ионами РЗЭ, которые способствуют пролонгированию их действия.

Месторождения РЗЭ формировались на поздних этапах дифференциации эндогенных образований и связаны преимущественно с щелочными и гранитоидными породами. РЗЭ концентрируются в различных типах магматических, осадочных и метаморфических месторождений. В породах и пегиматитах находятся в большей мере минералы силикатов и сложных оксидов, в гидротермалитах и корах выветривания – карбонаты, фосфаты, фториды. Обычно в редкоземельных минералах наблюдается преобладание элементов одной подгруппы (цериевой или иттриевой), хотя в небольших количествах присутствуют и остальные РЗЭ. Образование селективных минералов связано с различными свойствами РЗЭ, что обусловлено уменьшением ионного радиуса от лантана к лютецию. Благодаря этому в указанном ряду меняется прочность комплексных соединений и в природных условиях происходит перераспределение лантаноидов и избирательная концентрация их в минералах. Влияние размера ионных радиусов сказывается и на избирательности изоморфного замещения ионов РЗЭ ионами других элементов. Так, в

минералах с крупными катионами (Ca, Sr, Ba) последние замещаются элементами преимущественно цериевой подгруппы, в минералах с небольшими катионами (Mn, Fe, Zr) происходит замещение элементами иттриевой подгруппы. Известно, что распространение РЗЭ четных номеров больше, чем нечетных (правило Гаркинса). Кроме того, в земной коре преобладают минералы с элементами цериевой подгруппы, гораздо меньше обнаруживается селективных иттриевых минералов. Легкие РЗЭ могут входить в состав многих силикатных минералов, тяжёлыми обогащен циркон.

Геохимия редких земель в почвах изучена менее детально, чем в геологических структурах, магматических и осадочных процессах. Естественное содержание в почвах неодима составляет 0,003 %. Разные типы почв содержат неодинаковое количество неодима, например среднее содержание в подзолах в верхнем слое почвы колеблется от 7 до 24; в черноземах – 24,3; лесных почвах – 20,2 мг/кг сухой массы.

Почва обладает высокой способностью адсорбировать и выделять лантан. Степень насыщенности основаниями и ЕКО почвы зависели от дозы лантана. Количество оснований (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}), обменивающихся на La^{3+}, повышается с увеличением количества экзогенного La^{3+}. Исследованиями российских ученых установлено повышение концентрации РЗЭ с ростом количества глинистых частиц: в лесостепных почвах Приволжской возвышенности, в серых лесных почвах в горизонтах В и ВС. Обогащение редкоземельными элементами глинистой фракции почв и миграция их соединений по профилю в составе глинистых коллоидов отмечается также и зарубежными исследователями. Гуминовые и фульвокислоты формируют с лантаноидами прочные комплексные соединения, но при образовании комплексов с растворимым органическим веществом почвы увеличивается подвижность РЗЭ. На формирование уровней концентраций РЗЭ в пределах одного типа почв, но функционирующих на различных почвообразующих породах оказывает влияние почвообразовательный процесс. Так, покровные суглинки содержат лантана в 30 раз выше, чем пески, тогда как органогенные горизонты, развивающиеся на этих породах, дают разницу всего в 2,4 раза. Повышенное содержание лантана в гумусовых горизонтах тяжелых по гранулометрическому составу почвах (черноземы) предполагает участие РЗЭ в процессах сорбции органическими и минеральными коллоидами и гумусонакопления.

В физиологическом отношении по параметрам острой токсичности РЗЭ относятся к веществам 3 – 4 классов опасности. Среди РЗЭ более токсичны металлы подгруппы иттрия. Летальная доза для солей группы церия составляет 1450 – 2370 мг/кг, $ПДК_{РЗЭ} = 6$ мг/м^3. Воздействие на человека обычно происходит при ингаляции аэрозолей индивидуальных редкоземельных металлов и их соединений. Из желудочно-кишечного тракта лантаноиды практически не всасываются в кровь.

Лантаноиды вовлекаются в биохимические процессы в незначительной степени и поэтому сравнительно слабо изучены в смысле их непосредственного функционирования в биохимических реакциях в клетке. Биологическая роль РЗЭ в основном сводится к способности заменять ионы Mg и Ca во многих макромолекулярных системах благодаря сходству химических свойств, что может существенным образом оказать влияние на регуляторную роль кальция в клеточных мембранах, а магния – в реакциях с нуклеотидами. Ионы РЗЭ не способны моделировать функции другого иона, а наоборот блокируют их. Об этом свидетельствует подавление лантанидами транспорта Ca в мембранных системах, причем зависимость ингибирования от элемента различна для пассивного и активного транспорта. В первом случае влияние РЗЭ убывает в ряду La – Lu, а на активный транспорт сильнее влияют Sm и Nd, чем La. Для РЗЭ, прежде всего, характерно взаимодействие с белками, связывающими кальций, такими, как альбумины, а-амилаза, трипсиноген, термолизин, стафилококковая нуклеаза. Также редкие земли образуют комплексы со многими органическими лигандами (углеводородами, аминокислотами, оксикислотами, нуклиотидами, фосфотидами, витаминами), в том числе некоторые из них (La, Nd, Pr, Sm, Y) и с ДНК.

Влияние РЗЭ на живые организмы было обнаружено еще в начале прошлого столетия, однако, биохимическая и физиологическая роль РЗЭ в питании растений, миграция по биологическим цепям изучены недостаточно. В биологическом кругообороте РЗЭ принимают слабое участие. Растения являются барьером для перехода РЗЭ из почвы в организм животных и человека. Некоторые катионы лантаноидов замещают эндогенный Ca в пероксидазе растений хрена, сохраняя структуру фермента и его активность. Неодим, имеющий ионный радиус, близкий к радиусу Ca^{2+}, вероятно, способен в некоторой степени замещать его в клеточных мембранах растений рапса в условиях дефицита элемента. Церий может проникать в хлоропласты, связываться с хлорофиллом, а впоследствии замещать магний и формировать Се- хлорофилл.

Почвы содержат примерно в 10^4 раз больше лантаноидов, чем растения, хотя они встречаются во всех растительных организмах в количестве 3 – 1500 мкг/кг сухой массы. Применение комплексных сбалансированных органоминеральных удобрений на основе торфа обеспечивает повышенное содержание белка, аминокислот, а также оптимизирует соотношение восстановленных и окисленных соединений азота и других биогенных элементов в растениеводческой продукции.

Вследствие слабой нитрификации и низкой ферментативной активности в холодных и сухих почвах [1] необходимо активировать эти процессы. Эффективными регуляторами биокаталитических процессов в почве являются микроэлементы. Наряду с традиционными микроэлементами Cu, Zn, Mn, Co, Mo высокую биологическую активность проявляют РЗЭ, особенно первые представители этого ряда La, Ce, Nd, Sm. Сульфат лантана катализирует фиксацию атмосферного азота в присутствии азотобактера, участвует в процессе гумусонакопления.

Среди растений имеются концентраторы редкоземельных элементов, например листья орешника – в золе до 2,5 %, лишайники и мхи, среднее содержание этого элемента в них колеблется от 8 до 3000 мкг/кг сухой массы. Содержание РЗЭ в растениях зависит от типа почвы, количества подвижных форм данных элементов в почве, от возраста, вида и сорта растений. Так, концентрация РЗЭ в зрелой листве в 2 – 3 раза выше, чем в молодой, в почвах с наибольшим содержанием подвижных форм редких земель произрастают растения с максимальной их концентрацией в листве. Кроме того, в среднем на цериевую подгруппу в листве приходится 52 и 53 % подвижных РЗЭ в почве. Культурные растения поразному реагируют на повышенное содержание редких земель в питательной среде, что, скорее всего, зависит от видовой вариабельности по отношению к РЗЭ. Так, при внесении лантана и неодима в почву поступление их в корни кукурузы и гороха в несколько раз превышает поступления в надземные органы, то есть барьер концентрации РЗЭ в растениях находится на уровне корень – надземная масса.

Нитраты лантана, церия, неодима, самария являются эффективными микроудобрениями, повышая всхожесть семян пшеницы, гороха, кукурузы, сахарной свеклы, а также урожайность на 20 – 40 % и прирост сухого вещества на 11 – 13 %. Отмечено также сокращение сроков созревания бобовых, овощных культур на 4 – 8 дней и улучшение качества пшеницы, гороха за счет более высокого содержания протеина, лизина и увеличения сахаристости фруктов, сахарного тростника и свеклы [2].

Влияние РЗЭ благотворно отражается на плодородии почв, в частности стимулирует действие микробиологических процессов в почве, повышает нитрификационную способность, целлюлозолитическую и протеазную активности, катализирует фиксацию атмосферного азота в присутствии азотобактера. По биологической активности РЗЭ превосходят такие элементы, как Zn, Си, Mo, B, Co, Mn. Кроме того, почвенная микрофлора служит важным индикатором оценки загрязнения почвы редкоземельными элементами. Лантан оказывает ингибирующий эффект на С и N микробной биомассы почвы, эффект возрастает с увеличением концентрации лантана. Критическая концентрация лантана 100 мг/кг почвы.

Применение редких земель стимулирует рост и развитие растений. Внесение РЗЭ способствует повышению всхожести семян пшеницы, кукурузы, гороха, сахарной свеклы; сокращение сроков созревания бобовых культур на 4 – 6 дней, в частности у фасоли на 2 – 2,5 недели. Под действием РЗЭ увеличивается выход вегетативной массы фасоли на 16 – 63 %; урожайность зерновых, бобовых культур и корнеплодов – на 22 – 40 %, плодовых культур – на 5 – 10 %, а технических – на 10–20 %. Аналогичные результаты получены при внесении РЗЭ под горох, кукурузу и овощные культуры. Обработка семян лантаном повышает устойчивость растений к болезням.

От внесения РЗЭ повышаются показатели качества продукции: высокое содержание протеина и лизина у пшеницы; сахаристости у фруктов, сахарной свеклы и тростника, прирост сухого вещества на 11 – 13 % у зерновых и бобовых культур, витамина С у овощных культур. РЗЭ благоприятно влияют на кормовую ценность растений: увеличивается содержание сырого протеина, клетчатки и жира в зеленой массе гороха, овса и кукурузы. Кроме того, РЗЭ положительно действуют на такие физиологические процессы в растениях, как синтез абцизной кислоты, ускорение созревания плодов и активации азотного обмена у бобовых культур.

Таким образом, редкоземельные элементы являются элементами остаточного накопления в процессах почвообразования и принимают, в некоторых случаях, участие в формировании горизонтов выноса и аккумуляции. Относительно почв, в ходе агрохимических опытов, известно валовое содержание лантана в пахотном слое каштановой почвы, которое находится на уровне 0,001–0,003 %. Положительное действие РЗЭ в системе почва – растение определяет несомненный научный интерес

для разработки микроудобрений, изучения их влияния в разных климатических условиях, на биологическую активность почв и на урожайность и качественный состав культурных растений.

Торф в чистом виде как удобрение малоэффективен, так как содержит слабо доступный для растений азот и мало усваиваемые фосфор и калий [3]. Активированный торф получали по сорбционной технологии путем насыщения низинного торфа из раствора мочевины (1,6 %) и сульфата неодима (2–7 мг/кг торфа). Известно, что редкоземельные лантан, церий, неодим, самарий участвуют в процессах азотного обмена и гумусонакопления. Как следует из данных лабораторных опытов, содержание в почве аммонийного азота увеличивается под влиянием активированного неодимом торфа по сравнению с контролем с 10 до 14 мг/кг (содержание Nd – 7 мг/кг), при дозе Nd – 2 мг/кг количество аммонийного азота близко к контрольному опыту и при всех сроках инкубации содержание $N–NO_4$ ниже $N–NO_3$, что свидетельствует об идентификации процессов нитрификации и вовлечения аммонийного азота в этот процесс, повышая уровень плодородия в почве. Таким образом, полученные результаты показывают, что активированный микроэлементом Nd торф активизирует аммонификационную и нитрификационную способность почвы, что свидетельствует об активном участии Nd в микробиологическом процессе, способствующем вовлечению резервных азотосодержащих органических веществ самой почвы, обеспечивая пролонгирующее действие и стабильность уровня нитратонакопления в течение 13 – 63 сроках инкубирования. В опыте применялся низинный торф в чистом виде и торф, активированный мочевиной и сульфатом неодима, которые вносились под овощные культуры: редис, листовой салат и укроп. Торф содержит N – 2,4–3,0 %; P – 0,07–0,18 %; K – 0,08–0,23 %; pH – 4,8–5,5; зольность – 7,5–12,8 %. В течение вегетационного периода изучали динамику $N–NO_3$, подвижного фосфора и обменного калия под овощными культурами. Содержание $N–NO_3$ в почве во время вегетационного сезона соответствовало уровню низкой обеспеченности и не превышало 3,7–5,0 мг/кг. Под влиянием активированного торфа содержание $N–NO_3$ увеличилось до 6,9–7,6 мг/кг; при внесении торфа в чистом виде составило 5,2–5,9 мг/кг. Содержание подвижного фосфора на неудобренной почве в течение вегетационного сезона изменялось в пределах 2,15–2,48 мг на 100 г почвы. При внесении активированного торфа уровень динамического равновесия в фосфатной системе почвы возрастал от 2,69 до 3,00 мг на 100 г почвы, что ха-

рактеризует активизацию биопродуктивного процесса и соответствует уровню средней обеспеченности. Анализ динамики обменного калия указывает на увеличение его содержания во всех вариантах опыта: на неудобренном варианте в течение сезона обменный калий составляет 12–28 мг/кг. Под влиянием торфа в чистом виде и активированного торфа содержание обменного калия было выше и соответственно равняется 30–35 и 35–46 мг/кг. По влиянию на урожайность овощных культур торфа в чистом виде уступал активированному торфу. При внесении активированного торфа в опыте с редисом прибавка к урожаю составила – 10–28 %, салата – 30–50 %, укропа – 20–30 %. На неудобренной почве урожайность овощных культур была на 6–10 % ниже по сравнению с прибавкой в вариантах с внесением торфа в чистом виде.

Следует отметить широкий интерес исследователей к проблеме активизации торфа электрическими разрядами, созданию новых технологических линий по производству удобрений с РЗЭ на торфяной основе с применением передовых научных направлений и с учетом накопленных знаний о свойствах данного природного сырья. Исследования подтверждают положительный эффект от применения торфа на физические свойства почвы, особенно легкого гранулометрического состава. Кроме того, использование компостов, регуляторов роста, органно-минеральных смесей на основе торфа повышает плодородие почв, урожайность и качество культурных растений. При этом значительная часть ученых акцентирует внимание на биохимическую инертность торфа и необходимость модифицирования его элекроразрядным методом. В свою очередь использование РЗЭ в сельском хозяйстве мало изучено, но имеющиеся данные свидетельствует о каталитических свойствах элементов на ряд биологических процессов, позволяющих повысить плодородие почвы и продуктивность культур. Особый аспект имеется на модифицирование электроактивированного торфа ионами РЗЭ, которые способствуют пролонгированию их действия.

Для создания электрических разрядов в суспензии торфа была создана схема, показанная на рис. 7.1, включающая источник питания с конденсатором в качестве накопителя электрической энергии.

Напряжение на конденсаторе повышается до значения, при котором происходит самопроизвольный пробой воздушного формирующего промежутка, и вся энергия, запасенная в конденсаторе, мгновенно поступает на рабочий промежуток в жидкости, где и выделяется в виде короткого электрического импульса большой мощности. Далее процесс

при заданных ёмкости и напряжении повторяется с частотой, зависящей от мощности питающего трансформатора. Для применения вышеуказанных методов используют электроразрядные дробилки, входящие в технологическую линию.

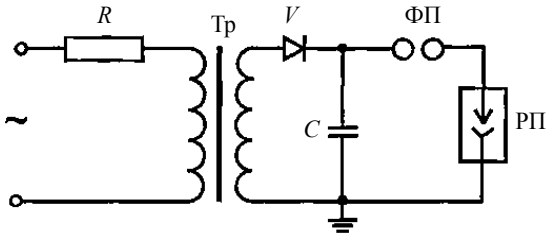

Рис. 7.1. Электрическая схема для воспроизведения электроразрядного эффекта: *R* – зарядное сопротивление; Тр – трансформатор; *V* – выпрямитель; ФП – формирующий искровой промежуток; РП – рабочий и искровой промежуток в жидкости; *C* – рабочая ёмкость – конденсатор

Электроразрядно обработанный торф может быть использован в сельском хозяйстве в качестве органического удобрения, например для замены части минеральных удобрений, используемых при применении беспахотной технологии, так как полученное удобрение может применяться в жидкой форме и не требует вспашки почвы в отличие от природного торфа. Также электроразрядно обработанный торф может быть использован в микробиологической, бродильной и комбикормовой промышленности. Исследования, проведенные на пяти видах торфа, показали, что в процессе электроразрядной обработки торфа происходит его интенсивное диспергирование: содержание в нем частиц размером менее 200 мкм доходит до 85–95 %. Проведенные эксперименты позволили установить, что массовое содержание питательных веществ и микроэлементов в электрогидравлически обработанном торфе резко изменяется в сравнении с исходным в сторону повышения. Так, массовое содержание аммиачного азота возрастает в зависимости от вида торфа в 1,5–4,8 раза, а водорастворимого органического вещества в 1,7–5,5 раз. Физико-химическими анализами определено, что при электроразрядной обработке происходит гидролитическое дезаминирование свободных кислот. Экспериментально установлено, что свободное хранение электроразрядно обработанного торфа при положительных температу-

рах приводит на 9–17-й день хранения к резкому (в 6–11 раз) увеличению массового содержания в нем растворимых соединений азота за счет бактериального взрыва. Это свидетельствует о том, что процессы, инициированные электрогидравлическим эффектом, продолжаются еще определенное время и после его прекращения, после чего состояние стабилизируется. Это подтверждается тем, что последующее длительное (2–6 мес.) хранение электроразрядно обработанного торфа как при отрицательных, так и при положительных температурах не ухудшает приобретенных им свойств. Данная технология легла в основу промышленной установки для электроразрядной обработки торфа с целью получения из него качественного органического удобрения, массы для дражирования семян различных сельскохозяйственных культур и высокодисперсной торфомассы, обработанной РЗЭ.

Таким образом, использование электроразрядно обработанного торфа с добавлением РЗЭ позволяет значительно снизить потребность в минеральных удобрениях, улучшить за счет дезодорирующего эффекта санитарно-гигиенические свойства почв и восстанавливаемость гумусного слоя почв, удешевить производство сельхозпродукции. Электроразрядно обработанная пульпа (смесь воды с торфом) обладает бактерицидными свойствами, что очень важно при выращивании овощей в закрытых грунтах.

Выводы

С учетом вышеизложенного изучение совместного использования электроактивированного торфа и РЗЭ в земледелии заслуживает внимания, что позволяет разработать основы получения комплексных удобрений на основе перечисленных компонентов, метода электрической активации торфа и провести агрохимическую оценку их совместного влияния на почву и растения. Высокое качество и эффективность комплексных органоминеральных удобрений на основе электроактивированного торфа и РЗЭ позволяет существенно, примерно в 1,5–2 раза, снизить дозу их внесения, по сравнению со стандартными, что в итоге обусловливает сокращение расхода торфа с 31–52 т/га в базовом варианте до 10–20 т/га. Исключается также необходимость дополнительного внесения минеральных удобрений под первую культуру, так как почва получает при внесении комплексного органоминеральных удобрений на основе электроактивированного торфа и РЗЭ необходимые элементы питания для полноценного урожая.

Список литературы

1. *Нимаева С.Ш.* Микробиология криоаридных почв. – Новосибирск: Наука, 1992. – 175 с.
2. *Абашеева Н.Е., Кожевникова Н.М., Меркушева М.Г. и др.* Влияние лантаносодержащих микроудобрений на нитрификационную способность почвы, урожай и качество растений // Агрохимия. – 2001. – № 10. – С. 44–48.
3. *Инишева Л.И., Архипов В.С., Маслов С.Г., Михантьева Л.С.* Торфяные ресурсы Томской области и их исследование. – Новосибирск, 1995. – 180 с.

Глава 8

Влияние глауконита на ростовые процессы овса голозерного (Avena nuda L.)

О.Н. Змеева, Е.Б. Дайбова, Н.И. Каракчиева, Л.В. Петрова

Широкий спектр применения глауконита в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве обусловлен специфическими физико-химическими его свойствами. Интенсивное применение глауконитовых пород началось в начале 20 века в Японии, США, Великобритании и Канаде. Использование глауконита в России началось с применения в водоочистке, теплоэнергетике и изготовления защитных красок с повышенной прочностью.

Одним из наиболее перспективных направлений глауконитовых пород, является его применение в с сельскохозяйственном секторе.

Положительный эффект при этом обеспечивается за счет не только своеобразного химического состава глауконитов, в которых содержится от 5 до 9,5 % оксида калия, но и значительного присутствия в минерале других добавок—микроэлементов (марганец, медь, кобальт, никель, бор, ванадий и др.) [1], а также высоких адсорбционных и катионно-обменных свойств.

Глауконiты, как и цеолиты, являются *многофакторными удобрениями* [2, 4], механизм воздействия которых на плодородие почвы еще до конца не раскрыт. Положительное воздействие глауконитов можно упрощенно свести к обогащению почвы калием, улучшению ее структуры, в частности проницаемости, стимулировании накопления и сохранения влаги и обменным процессам [3]. Известны факты положительного влияния глауконитов на концентрацию полезной микрофлоры, их активной роли в борьбе с различного рода заболеваниями растений и загрязнений почв, пестицидами и другими вредными соединениями.

Многие исследовательские работы [5, 6, 10–13] подтверждают положительный эффект глауконитовых пород на растения, однако работы по исследованию влияния глауконита Бакчарского месторождения на сельскохозяйственные культуры ранее не проводились, поэтому исследования в этой области являются перспективными и актуальными. Целью исследования было изучение влияния разных обработок глауконита Бакчарского месторождения на ростовые процессы овса и агрохимические свойства темно-серой оподзоленной почвы Томской области.

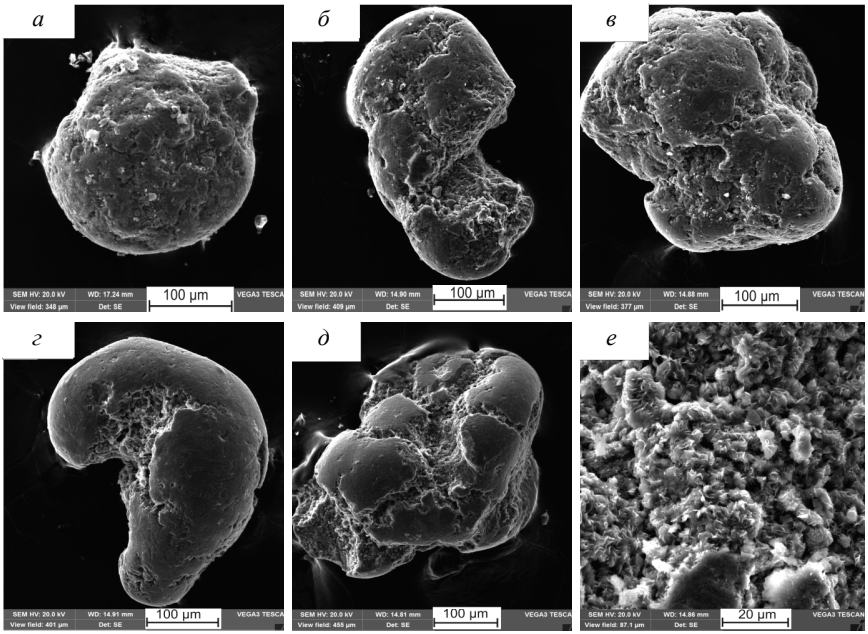

Рис. 8.1. Морфология и внутреннее строение зёрен глауконита из Бакчарского месторождения [8]: *а* – изометричная округлая форма; *б* – вытянутая глобулярная; *в* – гроздевидная; *г* – биоморфная; *д* – неправильная агрегатная; *е* – внутреннее строение зёрен

Исследования проводили в лабораторных условиях (вегетационные опыты) на базе СибНИИСХиТ – филиал СФНЦ РАН. Моделирование и закладка вегетационных опытов проводились в лабораторных условиях, в 3 повторениях по методике Д.Н. Прянишникова.

В качестве объектов для изучения влияния глауконита в разных обработках были взяты овес голозерный (Avena nuda L.), сорт Тюменский, и почва темно-серая оподзоленная Томского района Томской области.

При проведении исследований использовали различные обработки, применяемые в агротехнологии возделывания зерновых культур, в частности внесение в почву, обработка семенного материала, полив.

В данном исследовании изучалось влияние глауконита Бакчарского месторождения. Химический состав глауконитов охарактеризован по данным рентгеноспектральных анализов. Кристаллохимическая формула, рассчитанная по кислородному методу, имеет усредненный вид: K0,51(Fe1,83Mg0,24Ca0,05)2,12[Si3,27Al0,69O10](OH)2*n*H2O. Содержание основных оксидов в глауконитах варьирует в следующих пределах: K_2O – 2,5–7,7 %, Fe_2O_3(total) – 20,2–69,4 %, MgO – 1,7–2,8 %, CaO – 0,5–0,9 %, Al_2O_3 – 5,5–11,5 %, SiO_2 – 32,5–52,5 %, H_2O – 8,3–12,3 % (по разности) [7]. Содержание минеральных микровключений в глауконитах Бакчарского месторождения представлены в виде минеральных вкраплений золота, некоторых минералов цветных и редких металлов, в частности: самородное золото, барит, борнит, карролит, тетрадимит, бисмит, треворит, нормандит, баритоцелестин, минеральные фазы стронция, цинка, олова. Размер включений варьирует от 0,1 до 10 мкм. Золото размером от 0,4 до 2,0 мкм с содержанием серебра до 13 % [8].

При моделировании [9] вегетационных опытов в нашем исследовании по изучению влияния глауконита на всхожесть зерновых культур использовался глауконитовый концентрат, состоящий из глауконита разной размерности 0,1 и 0,2 мм.

Сорбционную способность глауконита оценивали по параметрам пористой структуры и удельной поверхности материалов с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex производства Micromeritics (США). Использовался объемный вариант сорбционного метода. Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Измерение удельной поверхности – методом БЭТ.

Обработку семенного материала производили путем смачивания семян в растворах разной концентрации 0,001; 0,005; 0,01; 0,05; 0,1 % (1 $дм^3$/100 кг – мокрое протравливание) глауконита. Семенной материал оставлялся на подсушивание (1 ч при температуре (23±1) °С). Посев проводился через 1,5 ч после обработки. Внесение глауконита в почву производили в дозах 3, 6 и 9 г/$м^2$ (сухое внесение). Почва тщательно пе-

ремешивалась, затем опрыскивалась дистиллированной водой. Посев проводился через 24 часа после внесения. Полив почвы осуществлялся растворами глауконита в разной концентрации 3, 6 и 9 %, посев проводили через 30 мин. Контрольные варианты опытов не подвергались обработке.

Анализ агрохимических свойств почвы проводили в сертифицированном (№ 0081/203) Лабораторно-аналитическом центре СибНИИСХиТ филиала СФНЦ РАН. Данные в таблице представлены в виде среднего арифметического из 3 повторений.

Полученные данные обработаны с помощью пакета статистических программ «Statistica for Windows 6,0». Достоверность результатов оценивали по непараметрическим критериям Mann-Whitney.

Процессы роста и развития растения тесно взаимосвязаны друг с другом [14], обуславливают и зависят друг от друга. Рост и развитие интегрируют все физиологические функции [15] и взаимодействие растительного организма с внешней средой.

Естественный отклик любого растения на биотические и абиотические факторы характеризуется, прежде всего, изменением ростовых процессов, его биометрических и морфометрических параметров, физиологических процессов в органах растения, периодов индивидуального развития растения и т.д.

Известно, что ювенильный этап является одним из важнейших этапов индивидуального онтогенеза растений[16]. Он начинается с прорастания семян или органов вегетативного размножения, характеризуется быстрым накоплением вегетативной массы и делится на два подэтапа: 1) прорастание семени и возникновение проростка; 2) формирование и рост вегетативных органов (корень, стебель, лист).

Активность ростовых процессов оценивается по скорости увеличения массы, объема, размеров растения [17, 18]. Анализ представленных данных в табл. 8.1 ростовых процессов в нашем исследовании при внесении в почву разных доз глауконита: 3, 6 и 9 г/м^2 – показал, что внесение высоких доз глауконита повышает всхожесть и энергию прорастания овса на фоне снижения высоты растения и нарастания зеленой массы относительно контроля.

Установлено, что наиболее эффективное влияние глауконита при внесении в почву разных доз на рост и развитие растения наблюдалось в варианте с внесением в почву 6 г/м^2 (повышение: энергии прорастания на 7,4 %; всхожести – 7 %; *h* растения – 5 %; сырой массы расте-

ния – 7 %; сухой массы растения – 12 %, относительно контрольного варианта.

Предпосевная обработка семян овса растворами разной концентрации глауконтита положительно повлияла на повышение энергии прорастания по всем опытным вариантам (табл. 8.2) относительно контроля. Повышение всхожести семян отмечено при обработке растворами глауконита в концентрациях 0,001; 0,005; 0,01 %, повышение всхожести составило от 1,4 до 4 % по отношению к контролю.

Положительной влияние на рост растения отмечено при обработке раствором глауконита в концентрации 0,005 % (опытный вариант – 12,89, контроль 12,39 см), а увеличение сырой и сухой массы растения наблюдалось при концентрации 0,001 %, прибавка сырой массы составила 9,2, сухой 3 % относительно контроля (табл. 8.2).

Таблица 8.1

Влияние внесения глауконита в почву на ростовые процессы овса голозерного (Avena nuda L.), сорт Тюменский

Вариант опыта	Энергия прорастания, **26.03.2016 г.**		Всходы, **29.03.2016 г.**		**04.04.2016 г.**		Масса сухих растений, г
	Количество растений	%	Количество растений	%	Высота растений, *h*, см	Масса сырых растений, г	
1 – 1	44		44		11,95	3,088	0,421
1 – 2	44		45		12,00	3,830	0,490
1 – 3	39		43		12,05	3,368	0,443
средние	**42,3**	**84,6**	**44,0**	**88,0**	**12,00**	**3,43**	**0,451**
2 – 1	44		45		12,65	3,522	0,483
2 – 2	49		49		12,60	4,084	0,532
2 – 3	39		42		11,60	3,474	0,450
средние	**44,0**	**88,0**	**45,3**	**90,6**	**12,28**	**3,69**	**0,488**
3 – 1	47		48		12,60	3,686	0,522
3 – 2	45		47		13,35	4,105	0,538
3 – 3	46		47		11,85	3,225	0,453
средние	**46,0**	**92,0**	**47,3**	**94,6**	**12,60**	**3,67**	**0,504**
4 – 1	45		48		9,95	2,919	0,455
4 – 2	47		47		11,95	3,238	0,425
4 – 3	50		50		10,45	3,422	0,491
средние	**47,3**	**94,6**	**48,3**	**96,6**	**10,78**	**3,19**	**0,457**

Примечание: 1 – контроль (без обработки); внесение (доза) глауконита в почву, вариант: 2 – 3 г/м^2; 3 – 6 г/м^2 ; 4 – 9 г/м^2.

Таблица 8.2

Влияние предпосевной обработки растворами глауконита в разной концентрации на ростовые процессы овса голозерного (Avena nuda L.), сорт Тюменский

Вариант опыта	Энергия прорастания, **26.03.2016 г.**		Всходы, **29.03.2016 г.**		**04.04.2016 г.**		Масса сухих растений, г
	Количество растений	%	Количество растений	%	Высота растений, *h*, см	Масса сырых растений, г	
1 – 1	44		45		12,75	4,086	0,486
1 – 2	45		46		12,85	4,160	0,520
1 – 3	44		47		11,56	3,842	0,489
средние	**44,3**	**88,6**	**46,3**	**92,6**	**12,39**	**4,03**	**0,498**
2 – 1	48		49		11,97	4,468	0,521
2 – 2	50		49		12,70	4,313	0,509
2 -3	45		47		11,92	4,415	0,513
средние	**47,7**	**95,4**	**48,3**	**96,6**	**12,20**	**4,40**	**0,514**
3 – 1	47		47		13,28	4,150	0,488
3 – 2	45		46		13,44	4,424	0,501
3 – 3	46		48		11,96	4,150	0,502
средние	**46,0**	**92,0**	**47,0**	**94,0**	**12,89**	**4,24**	**0,497**
4 – 1	45		46		12,15	3,580	0,457
4 – 2	47		47		12,31	4,325	0,520
4 – 3	44		50		11,89	4,181	0,534
средние	**45,3**	**90,6**	**47,7**	**95,4**	**12,12**	**4,03**	**0,504**
5 – 1	43		47		12,22	3,875	0,466
5 – 2	44		48		12,08	4,013	0,522
5 – 3	47		41		11,87	3,333	0,438
средние	**44,7**	**89,4**	**45,3**	**90,6**	**12,06**	**3,74**	**0,475**
6 – 1	47		45		13,20	3,942	0,496
6 – 2	46		47		12,57	4,230	0,531
6 – 3	46		46		11,57	3,687	0,476
средние	**46,3**	**92,6**	**46,0**	**92,0**	**12,45**	**3,95**	**0,501**

Примечание: 1 – контроль (без обработки); предпосевная обработка раствором глауконита в концентрации, вариант: 2 – 0,001; 3 – 0,005; 4 – 0,01; 5 – 0,05; 6 – 0,1 %.

Установлено, что наиболее выраженное и положительное влияние на рост и развитие овса голозерного оказывают невысокие концентрации раствора глауконита 0,001; 0,005; 0,01 %. Обработка семян растения в этих концентрациях наиболее гармонично влияет на ростовые процессы растения.

При моделировании вегетационных опытов с разными способами внесения глауконита в почву: сухим способом (дозами) и поливом растворами этой же концентрации, что и дозы внесения, целью исследователей было выявление наиболее перспективного способа.

В результате анализа данных, представленных в табл. 8.3, установлено, что во всех вариантах опыта с применением полива почвы растворами глауконита в разных концентрациях – 3; 6; 9 %, происходит ингибирование ростовых процессов овса. Вероятно, полив почвы растворами глауконита в концентрациях – 3; 6; 9 % повлиял на активацию гидролитических процессов [19] семян овса.

Таблица 8.3

Влияние полива почвы растворами глауконита в разной концентрации на ростовые процессы овса голозерного (Avena nuda L.), сорт Тюменский

Вариант опыта	Энергия прорастания, **26.03.2016 г.**		Всходы, **29.03.2016 г.**		**04.04.2016 г.**		Масса сухих растений, г
	Количество растений	%	Количество растений	%	Высота растений, *h*, см	Масса сырых растений, г	
1 – 1	42		47		17,80	5,181	0,650
1 – 2	43		45		17,65	4,966	0,601
1 – 3	49		48		15,55	5,100	0,660
средние	**44,7**	**89,4**	**46,7**	**93,4**	**17,00**	**5,08**	**0,637**
2 – 1	41		41		17,65	5,172	0,612
2 – 2	43		43		16,50	5,142	0,614
2 -3	47		46		14,25	4,766	0,583
средние	**43,7**	**87,4**	**43,3**	**86,6**	**16,13**	**5,03**	**0,603**
3 – 1	45		42		17,40	4,713	0,564
3 – 2	41		44		16,25	4,650	0,549
3 – 3	44		44		16,00	4,822	0,582
средние	**43,3**	**86,6**	**43,3**	**86,6**	**16,55**	**4,73**	**0,565**
4 – 1	47		44		16,55	4,583	0,571
4 – 2	42		43		15,20	4,681	0,567
4 – 3	47		46		15,55	5,190	0,651
средние	**45,3**	**90,6**	**44,3**	**88,6**	**15,77**	**4,82**	**0,596**

Примечание: 1 – контроль (без обработки); полив почвы растворами глауконита в концентрации, вариант: 2 – 3 %; 3 – 6 %; 4 – 9 %.

Наиболее яркая картина затухания ростовых процессов наблюдалась при поливе раствором глауконита в концентрации 6 % (снижение: энер-

гии прорастания на 3,2 %; всхожести – 7,3 %; *h* растения – 3 %; сырой массы растения – 7 %; сухой массы растения – 11,3 %) относительно контроля.

Рост растения – это результат сложной цепи физиолого-биохимических процессов [20–23], происходящих в клетках при непрерывной затрате энергии. Нормальный рост и развитие растений обеспечивается при сбалансированном сочетании макро- и микроэлементов в среде (уравновешенные растворы) [24].

Овес, по сравнению с другими злаковыми культурами, менее требователен к плодородию почвы и хорошо отзывается на внесение минеральных удобрений.

В данном исследовании выявлено неоднозначное влияние глауконита на агрохимические свойства темно-серых оподзоленных почв (табл. 8.4). Вероятней всего, это объясняется лимитирующими факторами [25] – ограниченным объемом почвы в сосудах и ограниченным временным периодом (длительностью вегетационного опыта).

Таблица 8.4

Влияние глауконита на агрохимические свойства темно-серых оподзоленных почв, средние значения

Вариант опыта	pH сол., (ед. pH)	HNO_3, $млн^{-1}$	Обменный $N\text{-}NH_4$, $млн^{-1}$	Обменный Ca, ммоль/100г	Обменный Mg, ммоль/100г.	Общее содержание Fe, мг/100 г.	Орг-е вещество, %	Подвижные соединения P_2O_5, $млн^{-1}$	Подвижные соединения K_2O, $млн^{-1}$
1	5,0	11,0	6,54	15,5	2,75	10,4	5,5	464,5	140,0
2	5,0	11,7	12,4	16,0	2,75	9,5	5,4	453,5	145,0
3	5,0	10,1	7,4	15,5	2,75	13,3	5,6	463,8	141,0
4	5,0	8,2	31,1	15,5	3,0	7,15	5,5	448,8	146,0

Примечание: 1 – контроль (без обработки); внесение (доза) глауконита в почву, вариант: 2 – 3 г/м^2; 3 – 6 г/м^2 ; 4 – 9 г/м^2.

Из анализа приведенных данных в табл. 8.4, выявлено, что наибольшее изменение в агрохимических свойствах темно-серых оподзоленных почв произошло по содержанию минеральных азотных соединений и железу при внесении в почву глауконита в дозах 6 и 9 г/м^2. Прослеживается четкая тенденция по всем вариантам опыта, что повышение ам-

монийного азота происходит на фоне снижения нитратного азота относительно к контролю.

Наиболее выраженное влияние глауконита на агрохимические свойства почвы отмечено в варианте с дозой внесения 9 г/м^2, снижение нитратного азота произошло на 25,5 % на фоне повышения аммонийного азота в 4,8 раза, повышения Mg на 9 %, снижения содержания Fe на 31,3 % относительно контроля.

Значительное снижение содержания Fe в почве на фоне отсутствия изменений кислотности среды вероятно связано с высокими сорбционными свойствами глауконита. Исследование удельной поверхности глауконита проводили методом БЭТ: $S_{уд\ (BET)}$, (относит. погрешность (Δ±10) % – 74 м^2 /г; интервал спрямления BET (p/p°) – 0,05–025; суммарный объем пор – 0,12 см^3 /г; средний размер пор – 6,3 нм. Также возможное изменение агрохимических свойств почвы связано с широким спектром разнородных микровключений в глауконитовый концентрат.

Нормальный рост каждого растения, приводящий к образованию его окончательной формы, является результатом сложного взаимодействия внешних и внутренних факторов, связи роста с другими физиологическими функциями растения. Проведенные нами исследования доказывают, что предпосевная обработка семян овса голозерного (Avena nuda L.), сорт Тюменский раствором глауконита в разной концентрации и внесение глауконита в почву в разных дозах оказывает стимулирующее влияние на ростовые процессы растения. Внесение глауконита в почву в высоких дозах оказало существенное влияние на агрохимические свойства темно-серых оподзоленных почв Томской области нитратного, аммонийного азота, железа.

Установлено, что овес характеризуется выраженной чувствительностью к исследованной предпосевной обработке раствором глауконита в разных концентрациях и к внесению глауконита в почву в разных дозах, что определяет специфику изменений ростовых процессов, в том числе повышение энергии прорастания, всхожести, роста растения, зеленой и сухой массы.

Результаты работы демонстрируют, что глауконит Бакчарского месторождения является перспективным препаратом стимулирующего свойства для дальнейшего исследования с целью применения его в сельскохозяйственном секторе.

Выражаем глубокую благодарность за помощь при исследовании и подготовке материалов статьи Проскуриной Л.Д., Макарову Б.И., Рудмину М.А.

Список литературы

1. *Гришин П.Н., Кравченко В.В. Кравченко И.П.* Агрономические руды и нетрадиционное минеральное сырье (интерактивный курс): учеб. пособие. – Саратов: Изд-во ФГБОУ ВПО «Саратовский ГАУ», 2012. – С. 201.
2. *Foster M.D.* Studies of Celadonite and glauconite. USGS PP 614-F (1969) 17 p.
3. *Мелентьев Г.Б. Делицын Л.М., Зубков А.А.* Природные минеральные сорбенты и компоненты удобрений как высоколиквидное местное и экспортное сырье для развития инновационного ресурсно-экологического предпринимательства // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: Материалы Второй Междунар. науч. конф. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2005. – С. 125–129.
4. *Аксенов Е.М., Ведерников Н.Н., Чуприна Н.С., Рябикин В.В.* Агрономическое и горнорудное сырье на рубеже XXI века // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2000. – № 6. – С. 7–15.
5. *Дистанов У.Г., Михайлов А.С. и др.* Нетрадиционные виды минерального сырья для сельского хозяйства // Обзор ВНИИ эконом, минер, сырья и геол.-развед. работ (ВИЭМС). – М., 2005. – С. 19.
6. *Sakharov B.A., Besson G., Drits V.A., et al.* X-ray study of the nature of stacking faults in the structure of glauconites // Clay Minerals. – 1990. – V. 25. – P. 419–435.
7. *Рудмин М.А., Мазуров А.К., Рева И.В.* Минеральные микровключения в глауконитах Бакчарского месторождения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 5. – С. 54–64
8. *Rudmin M., Mazurov A., Bolsunovskaya L.* Mineral and elemental composition features of «Loose» oolitic ores in Bakchar iron ore cluster (Tomsk Oblast) // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2014. – V. 21 (1). – Art. numb. 012003.
9. *Егоров Н.П., Шафронов О.Д., Егоров Д.Н., Сулейманов Е.В.* Разработка и проведение экспериментальной оценки эффективности применения в растениеводстве новых видов удобрений, полученных с использованием нанотехнологий // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 6. – С. 94–99.
10. *Самсонова Н.Е.* Кремний в почве и растениях // Агрохимия. – 2005. – № 6. – С. 76–86.
11. *Матыченков В.В.* Аморфный диоксид кремния в дерново-подзолистой почве и его влияние на растения: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М.: МГУ, 1990. – 29 с.
12. *Алешин Н.Е.* Кремниевое питание риса // С.-х. за рубежом. Растениеводство. – 1982. – № 6. – С. 9–14.
13. *Роль* минерально-сырьевой базы Сибири в устойчивом функционировании плодородия почв. Материалы Всероссийской научно-практической конференции. 11–13 июля 2001 г. Красноярск, Россия / под ред. Л.Р. Мукиной, В.В. Чупровой, С.С. Сердюка. – Красноярск, 2001. – 280 с.

14. *Бутенко Р.Г.* Биология клеток высших растений in vitro и биотехнологии на их основе: учеб. пособие. – М.: ФБК–ПРЕСС, 1999.
15. *Валиханова Г.Ж.* Биотехнология растений. – Алматы: Конжык, 1996.
16. *Войнов Н.А., Волова Т.Г., Зобова Н.В. и др.* Современные проблемы и методы биотехнологии: электрон. учеб. пособие / под науч. ред. Т.Г. Воловой. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
17. *Егорова Т.А., Клунова С.М., Живухина Е.А.* Основы биотехнологии: учеб. пособие. – М.: Изд. Центр «Академия», 2003. – 208 с.
18. *Картель Н.А., Кильчевский А.В.* Биотехнология в растениеводстве: учебник. – Минск: Технология, 2005.
19. *Кузнецов В.В., Дмитриева Г.А.* Физиология растений. – М.: Высш. шк., 2006.
20. *Медведев С.С.* Физиология растений. – М.: Высш. шк., 2004.
21. *Полевой В.В.*, *Саламатова Т.С.* Физиология роста и развития растений. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1991.
22. *Шевелуха В.С., Калашникова Е.А., Воронин Е.С. и др.* Сельскохозяйственная биотехнология: учебник. – М.: Высш. шк., 2003.
23. *Алехина Н.Д. и др.* Физиология растений: учеб. для студентов вузов. – М.: Изд. центр «Академия», 2005.
24. *Юрин В.М., Дитченко Т.И.* Физиология роста и развития растений. – Минск: БГУ, 2009.
25. *Прянишников Д.Н.* Агрохимия. Т. 1. – М.: Колос, 1965. – С. 652–753.

Глава 9

Региональные особенности микроэлементного состава торфов Алтайской горной области

Г.В. Ларина, Е.Б. Дайбова, Н.И. Каракчиева, М.И. Кайзер, А.А. Кайгородов

В настоящее время четко определены следующие направления эффективного биосферносовместимого использования торфяных ресурсов: сельскохозяйственное, химико-технологическое, медицинское, природоохранное.

Специалисты торфяной отрасли определяют торф как полуколлоидно-высокомолекулярную полифракционную гидрофильную систему с признаками полиэлектролитов и микромозаичной гетерогенности [1]. Соответственно этому состав и свойства торфов изменяются в широких пределах, что определяется многообразием растений-торфообразователей, уровнем распада органических веществ (ОВ), условиями торфонакопления, геоморфологическими условиями залегания. В связи с указанным для оценки качества торфа применяют комплекс общетехнических, химических и физико-химических показателей. С целью использования торфяных ресурсов в качестве сырьевого источника необходимо выявить уровни содержания биофильных микроэлементов (для создания препаратов профилактического и оздоровительного назначения, для ветеринарных препаратов), а также токсичных металлов.

Заболачивание долин рек особенно характерно для Северо-Восточного Алтая и связано с большим количеством выпадающих осадков. В Северо-Восточном Алтае в почвенном покрове лесного пояса отмечается участие болотного типа почвообразования. Образование болот на вершинах хребтов в большинстве случаев связано с постепенным зарастанием и заторфовыванием остаточных послеледниковых водоемов. Развитию болотообразовательных процессов в высокогорных степных

долинах благоприятствует наличие горизонта вечномерзлого грунта, располагающегося на сравнительно небольшом расстоянии от поверхности [2].

Региональные особенности горного болотообразования проявляются в низкой общей заторфованности Алтая, болота являются мелкоконтурными и характеризуются различным генезисом торфяных отложений. Ограниченность болотных образований обусловлена сложностью и многообразием физико-географических условий горной территории.

Целью наших исследований являлось выявление закономерностей содержания и распределения химических элементов в торфах Центрального Алтая, Восточного Алтая и Юго-Восточного Алтая.

Определение валовых содержаний Cu, Zn, Pb, Mn, Mo, Co, Cd выполнялось атомно-эмиссионным методом (АЭМ) в ЛКИ Томского гос. университета по аттестованной методике (атомно-эмиссионный спектрометр микроволновой плазмы Agilent 410, «Agilent technologies» США). Пределы обнаружения составляют для Zn – 0,5 мг/кг; для Co, Cd – 0,05 мг/кг, для Mo и Pb – 0,01 мг/кг. Результаты анализа для определяемых элементов рассчитаны с определением в каждой выборке экстремумов и среднего статистического значения. Погрешность представленных средних значений содержания определяемых элементов в торфах не превышает 20–25 %.

Изучение содержания и перераспределения микроэлементов Cu, Zn, Co, Mo, Mn, Cd, Pb в горных торфах Центрального, Восточного и Юго-Восточного Алтая проведено впервые. Пространственное расположение и региональная специфика болотных экосистем Алтая связаны с орографией, высотой местности, природой подстилающих пород, в совокупности оказывающих влияние на гидротермический режим горных торфяно-болотных экосистем (ТБЭС). Указанное предполагает формирование региональных торфяных залежей со своеобразным элементным составом торфов.

Обменная кислотность горных торфов (кислотность солевой вытяжки) изменяется в пределах 2,6–7,7. Для верховых и переходных торфов pH составляет 2,6–6,3; для низинных – pH 5,2–7,7. Для торфов европейской части России [3] интервал кислотности солевой вытяжки составляет для низинных торфов – 3,2–7,4; для переходных и верховых 2,6–5,9. Таким образом, нижняя граница pH солевой вытяжки низинных региональных торфов смещена в менее кислую область относительно европейских: pH 5,2 и 3,2 соответственно; а для верховых и переходных ре-

гиональных торфов верхняя граница обменной кислотности смещена в слабокислую область: pH 6,3 относительно pH 5,9.

Характерными признаками микроэлементного состава исследуемых торфов (табл. 9.1) является незначительное содержание в них Co, Mo и Cd (ниже предела обнаружения атомно-эмиссионным методом) при различных уровнях содержания этих микроэлементов в почвах и породах Горного Алтая. Содержание Mo в почвообразующих породах и почвах Горного Алтая в 4 раза выше кларка в земной коре; содержание Co в региональных породах и почвах находится на уровне кларка, а содержание Cd в почвах в 5–50 раз меньше мирового кларка. Такая крупная геологическая структура, как Алтай, характеризуется повышенными значениями региональных кларков Pb [4] в почвообразующих породах и почвах. Средние величины концентрации Pb в верховых и низинных торфах составляют 12,2 мг/кг и 22,3 мг/кг соответственно.

Таблица 9.1

Содержание биогенных элементов и токсичных металлов в торфах Горного Алтая, мг/кг

Объекты окружающей среды	Zn	Cu	Co	Mo	Mn	Cd	Pb
Алтайская горная область							
Переходный и верховой торф	15,0	17,8	< 0,05	< 0,01	79,8	< 0,05	12,2
Низинный торф	30,8	27,3	< 0,05	< 0,01	813,2	< 0,05	22,3
Торф (n = 29)	24,5	23,5	< 0,05	< 0,01	519,8	< 0,05	18,2
Алтайская горная область [5]							
Почвообразующие породы	55,7	45,1	18,7	4,3	664,9	0,01–2,2	19,9
Почвы	58,3	40,6	16,9	4,2	707,5	0,01–0,11	19,1
Кларк в земной коре [6, с. 285]							
Земная кора	83,0	47,0	18,0	1,0	1500	13,0	16,0
Кларк в почвах мира [6]							
Почвы	50	20	10	2	850	0,5	10

В почвах Горного Алтая проявляется накопление Mn относительно почвообразующих пород – 707,5 мг/кг и 664,9 мг/кг [5]. В горных торфах имеет место крайне неравномерное распределение этого элемента – от 79,8 мг/кг в переходных и верховых торфах до 813,2 мг/кг в низинных торфах. Региональные почвы характеризуются увеличенным в 2

раза уровнем содержания меди относительно кларка для почв мира. Перераспределение меди также имеет место в низинных и переходных торфах, но не превышает величину содержания ее в почве – 40,6 мг/кг, в отличие от Pb.

Региональные кларки цинка одного порядка с аналогичными показателями по Виноградову – табл. 9.1. Содержание Zn в низинных торфах – 30,8 мг/кг – в 2 раза превышает количество этого элемента в верховых торфах – 15 мг/кг.

Более детальная картина выявляет крайне неравномерное содержание исследованных микроэлементов как в торфах различных физико-географических провинций Горного Алтая, так и в отдельных исследуемых торфяных залежах (табл. 9.2).

Таблица 9.2

Диапазоны варьирования и средние содержания микроэлементов в торфах Алтайской горной области, мг/кг

Zn	Cu	Co	Mo	Mn	Cd	Pb
Центральный Алтай						
28,0 < 0,5–53,8	21,8 7,6–32,8	< 0,05	< 0,01	619,8 51,8–1650,5	< 0,05	19,2 < 0,01–54,0
Восточный Алтай						
15,7 < 0,5–59,7	27,3 19,1–38,5	< 0,05	< 0,01	649,0 45,8–2836,0	< 0,05	15,3 < 0,01–62,4
Юго-Восточный Алтай						
24,5 < 0,5–66,7	23,8 11,1–38,9	< 0,05	< 0,01	267,1 14,4–1155,7	< 0,05	18,6 < 0,01–48,8
Алтайская горная область (n = 30)						
24,5	23,5	< 0,05	< 0,01	519,8	< 0,05	18,2

Содержание в ТБЭС Горного Алтая исследуемых биогенных элементов и тяжелых металлов отличается большой вариабельностью, разброс значений достигает для некоторых металлов двух-трех математических порядков. Указанное свидетельствует о резких различиях в условиях их поступления в торфяные профили, накопления металлов растениями-торфообразователями и поглощения на торфяном биогеохимическом барьере.

Рассмотрим особенности распределения и содержания исследуемых микроэлементов в торфах Центрального, Восточного и Юго-Восточного

Алтая. При среднем содержании цинка 24,5 мг/кг проявляется значительная изменчивость его количества в поверхностном 30-сантиметровом слое – от 0,5 до 50–60 мг/кг. В горах соседнего региона – Кузнецкого Алатау – количество Zn в торфах составляет более узкий интервал 4,8–33,6 мг/кг [7].

Среднее количество Zn в горах Восточного Алтая в 1,8 раза меньше аналогичной величины для торфов Центрального Алтая при фактически одинаковых диапазонах варьирования для указанных физико-географических провинций. Для цинка не проявляется приуроченности максимальных содержаний к верхним или к нижним слоям торфяных профилей, указанное определяется местной биогеохимической обстановкой исследуемых горных ТБЭС. Среднее содержание Zn в переходных и верховых торфах Алтая – 15 мг/кг – меньше, чем в аналогичных торфах европейской части России (ЕЧР) и Западной Сибири (ЗС) – 23,1 и 17,8 мг/кг соответственно. В низинных горных торфах Zn преобладает – 30,8 мг/кг; 19,0 и 15,5 мг/кг – рис. 9.1.

Для исследуемых торфяных профилей Восточного Алтая характерным является вымывание цинка кислыми болотными водами. Так, для древесно-осокового торфа (Айгулакская ТБЭС) его концентрация изменяется от 59,6 до менее 0,5 мг/кг. Эта же закономерность имеет место для торфяного слоя глубины 0–20 см в долине р. Онулу (Восточный Алтай): в верхнем 10-сантиметровом см слое – 23 мг/кг; в придонном 10–20-сантиметровом слое – менее 0,5 мг/кг. В низинных торфах торфяно-болотной экосистемы Сас (Юго-Восточный Алтай) миграция цинка из торфяной залежи ограничена его сорбционным концентрированием с торфяными ГК в условиях слабощелочной среды pH 7,2–7,7.

Для количественной характеристики геохимических особенностей микроэлементного состава исследуемых горных торфов нами использованы кларки концентрации микроэлементов, которые находили как отношение среднего содержания данного элемента в образце торфа к региональному кларку этого элемента в почвообразующих породах [4]. Региональные кларки по сравнению с российскими или общемировыми более объективно отражают среднее содержание химических элементов в почвообразующих породах с учетом специфики микроэлементного состава горного региона [5]. В целом для исследуемой горной территории кларк концентрации КК(Zn) равен 0,45; в низиных торфах КК(Zn) составляет 0,6; в переходных и верховых торфах – в 2 раза меньше (рис. 9.2).

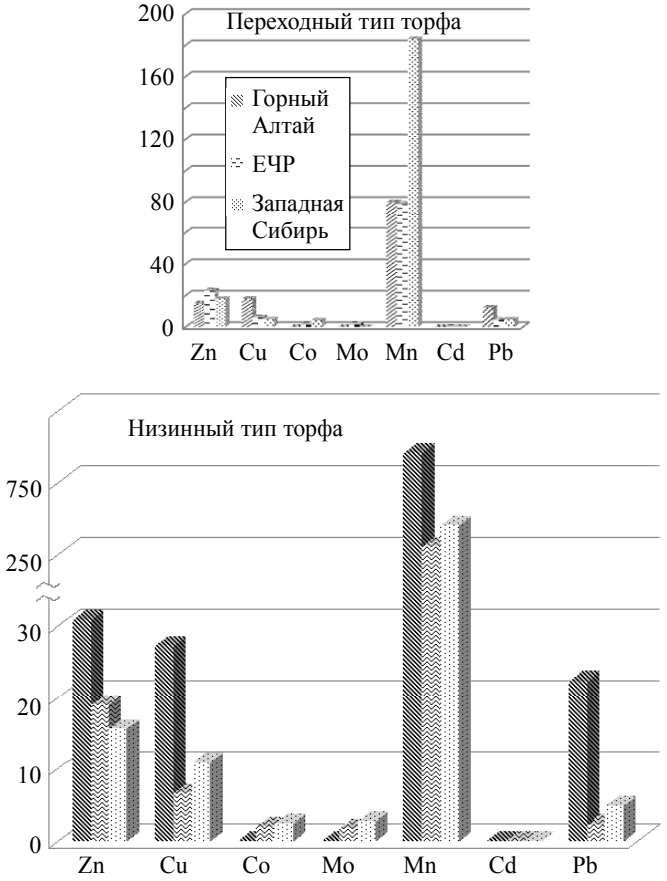

Рис. 9.1. Содержание микроэлементов в торфах Горного Алтая, европейской части России и Западной Сибири, мг/кг

Среднее количество меди в торфах исследуемых физико-географических провинций Горного Алтая близки к общему среднему содержанию Cu – 23,5 мг/кг в торфах горного региона. Отличительной особенностью переходных горных торфов является повышенное содержание Cu – 17,8 мг/кг относительно аналогичных типов торфов ЕЧР и ЗС: 6,1 и 4,9 мг/кг соответственно; аналогичная зависимость характерна также для низинных торфов указанных регионов: 27,3, 6,6 и 10,8 мг/кг – рис. 9.1.

Региональные торфы отличаются значительной дифференциацией Mn в переходных и низинных типах: 79,8 в переходных и 813,2 мг/кг в низинных торфах (табл. 9.1). Среднее количество Mn в исследуемых объектах Центрального и Восточного Алтая фактически одинаковое – 619,8 и 649,0 мг/кг и в 2,4 раза меньше в торфе Юго-Восточного Алтая – 267,1 мг/кг – табл. 9.2. В общем Mn в горных торфах содержится больше, чем в ЕЧР и ЗС – рис. 9.1. В переходных горных торфах и торфах ЕЧР содержание Mn сопоставимо и меньше, чем в верховом западносибирском торфе.

Накопление Mn в низинных торфах связано с его повышенным содержанием в подстилающих породах или в почвах. М.А. Мальгиным [8] выявлено накопление Mn в делювиальных, аллювиальных и песчано-глинистых отложениях, приуроченных к долинам рек и котловинам. В кислой среде Mn (II) обладает большой подвижностью, в связи с чем увеличивается его миграционная способность за пределы торфяного профиля, в щелочной среде Mn (IV) малоподвижен [5, 8]. Поэтому в кислой и слабокислой обстановке верховых и переходных торфов кларк концентрации марганца КК (Mn) составляет всего 0,1; в отличие от низинных торфов с pH 7,1–7,4, для которых КК(Mn) равен 1,2, то есть имеет место концентрирование его в низинных торфах относительно почвообразующих пород и почвы – рис. 9.2.

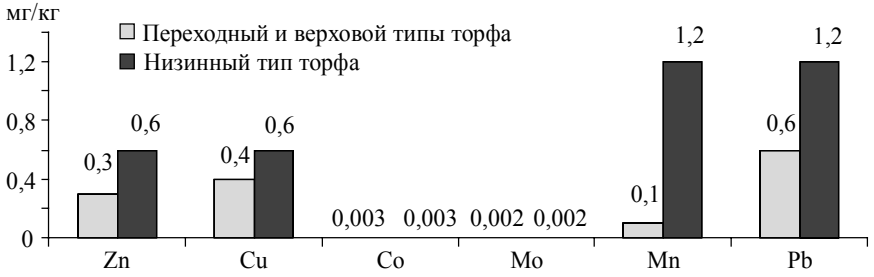

Рис. 9.2. Кларки концентрации микроэлементов в торфах Горного Алтая, КК

Максимальные концентрации этого элемента зафиксированы в верхних горизонтах низинных торфяных профилей: Айгулакского – 2836 мг/кг, Соузара – 1471 мг/кг, Сас – 1156 мг/кг, что связано с биогенным накоплением Mn. Распределение Mn по профилю торфяных залежей осуществляется различным образом и зависит от геохимической обстановки

конкретной ТБЭС. Так, в низинном торфе ТБЭС Сас, Юго-Восточного Алтая в условиях щелочной среды pH 7,2–7,4 подвижность Mn ограничена, в связи с чем характерны большие абсолютные величины содержания Mn в торфяной залежи, в отличие от переходных и верховых торфов. При этом в верхнем слое наблюдается значительная аккумуляция Mn за счет биогенного накопления и резко уменьшающееся количество в нижележащих слоях: 1155 → 523 мг/кг (глубина слоя 22 см); 721 → 409 мг/кг (глубина слоя 18 см).

В торфяном профиле Абайской ТБЭС, Центральный Алтай (глубина 35 см), имеет место увеличение количества Mn с глубиной 126 → 933 мг/кг. Указанное связано с подстилающими лессовидными карбонатными суглинками, в которых, согласно [8], содержание Mn достигает 1000 мг/кг. В условиях слабощелочной среды pH 7,1–7,5 рассматриваемого профиля Mn малоподвижен и накапливается в его нижней части за счет поступления из подстилающих пород.

В верховых и переходных торфах в условиях кислой обстановки ТБЭС содержание Mn незначительное при его повышенных количествах в верхних слоях за счет биогенного накопления. Так, в переходных торфах Ю-Чуйской ТБЭС (т. 7 и т. 6) содержание Mn в т. 7 изменяется: 124 → 56 мг/кг при pH 5,6–5,5 и глубине залежи 35 см; в т. 6 – 23 → 14 →154 мг/кг при pH 4,5–4,3 и глубине залежи 180 см. Накопление марганца в верхнем торфяном слое с параллельной миграцией и вымыванием из глубинных слоев характерно также для древесно-осокового торфа Айгулакской ТБЭС, Восточный Алтай с изменением количества Mn с глубиной 0 – 300 см от 2836 мг/кг → 704 мг/кг до 136 мг/кг. Зафиксированное максимальное содержание Mn – 2836 мг/кг связано, очевидно, с расположением залежи в горной депрессии и обогащенностью марганцем окружающих горно-лесных бурых почв [8].

Отличительной особенностью горного торфа является наличие в нем следовых количеств Co и Mo (ниже предела обнаружения АЭМ). Содержание Co в почвообразующих породах Горного Алтая сопоставимо с его содержанием в земной коре, в почве – в 1,7 раза больше относительно мирового кларка. Mo содержится в горных почвообразующих породах в 4-кратном размере относительно кларка в земной коре; в почве – в 2-кратном размере – табл. 9.1. В низинных торфах ЕЧР и ЗС содержание Co составляет 2 и 2,4 мг/кг; Mo – 1,7 и 2,7 мг/кг соответственно; в переходном торфе ЕЧР содержание Co и Mo 1,5 и 1,6 мг/кг соответственно; в верховом торфе ЗС – в 4 раза больше.

Согласно [9, с. 66], биогенное накопление кобальта в почвах горных территорий нивелируется интенсивно протекающими эрозионными процессами, а также выносом лабильных соединений кобальта в составе вертикального и латерального стока транзитных геохимических ландшафтов. Кобальт относится к элементам слабого биологического накопления и к подвижным мигрантам [10]. Выявленное для горных торфов низкое содержание кобальта (менее 0,05 мг/кг) объясняется вероятно тем, что в кислой среде в условиях восстановительной обстановки образуются подвижные комплексы с фульвокислотами (ФК) болотных вод, которые вымываются из торфяного профиля. Возможно, происходит рассеивание кобальта с фульвокислотами различных фракций, для которого установлена дифференциация, положительно линейно обусловленная суммой фульвокислот, в низинной торфяной залежи Западной Сибири [11].

При низком содержании Mo в породах и почвах Горного Алтая, относительно других указанных в табл. 9.1 элементов – 4,2–4,3 мг/кг, отмечается его аккумуляция в гумусовых горизонтах почв Горного Алтая. Mo характеризуется равномерным распределением по профилю почв горно-лесного пояса [12, с. 91]. В связи с указанным можно предположить достаточно прочную фиксацию Mo в почвах и соответственно его следовые количества в горных торфах. Содержание молибдена независимо от типа торфа и глубины ТБЭС составляет менее 0,01 мг/кг.

Региональный кларк Pb в почвообразующих породах Алтая повышен и составляет – 19,9 мг/кг, в почвах Алтая – 19,1 мг/кг [5] относительно кларка земной коры – 16 мг/кг [6]. В торфах Алтая и Кузнецкого Алатау среднее количество Pb сопоставимо между собой: 18,2 мг/кг – Горный Алтай (табл. 9.1) и 17,8 мг/кг – в горных болотах Кузнецкого Алатау [7].

Разброс содержания свинца в торфе значителен: от 0,01 до 62,4 мг/кг. Выявлены значительные количества Pb в поверхностных слоях глубины 0–30 см ряда торфяных профилей. Для них средняя концентрация Pb значительна и составляет 40,88 мг/кг. Это в 8,5–13,6 раза выше фоновых значений торфов ЕЧР и ЗС [13, с. 45; 14, с. 63; 15, с. 53] и в 4 раза выше фона поверхностного 50-сантиметрового слоя торфа Русской равнины – 9,9 мг/кг [16, с. 53]. Вместе с тем основная толща исследуемых торфяных залежей характеризуется содержанием Pb менее 0,01 мг/кг, что значительно меньше фоновых величин для торфа ЕЧР (4 мг/кг) и ЗС (3,1–4,8 мг/кг) [13–15].

Pb среди ТМ наименее подвижен и ассоциируется в торфах с органическим веществом. В рядах миграционной и биологической подвижности элементов свинец занимает одно из последних мест [17, с. 181]. Миграционная способность свинца в болотных ландшафтах контролируется конкурентным комплексообразованием Pb с ГК и фульвокислотами (ФК) [18]. Взаимодействие свинца с ФК определенных фракций [17] ведет к накоплению свинца в приповерхностном слое. Поэтому возможно взаимодействие поступающего техногенного Pb с определенными фракциями ФК горного торфа, которое ведет к его накоплению в поверхностных слоях.

Особенностью горных торфов Алтая является следовое содержание кадмия: для всех образцов оно составляет менее 0,05 мг/кг. Содержание Cd в почвообразующих породах Горного Алтая находится в диапазоне 0,01–2,2 мг/кг [5], что значительно меньше кларка кадмия в земной коре – 13 мг/кг [4]. Региональные почвы содержат Cd в количестве 0,01–0,11 мг/кг [5]. В низинных торфяных почвах Западной Сибири содержание Cd составляет 0,06 – 0,75 мг/кг [13]. В торфах Кузнецкого Алатау Cd с концентрацией больше 0,01 мг/кг встречается у 1/5 части всех исследованных образцов торфа [7].

Литературные данные по Западной Сибири для Cd в торфах имеют частный характер или отсутствуют. Данных о зависимости кадмия с физико-химическими характеристиками горных почв в литературе мало и они противоречивы. Возможной причиной отсутствия накопления Cd в торфяных профилях является его способность образовывать хелатные комплексы с гумусовыми кислотами в узком интервале pH в щелочной среде pH = 8 [19], а также наличие большого количества подвижных форм кадмия, очевидно, связанных в почвах с фульвокислотами. Так, канадскими учеными было обнаружено [20] увеличение содержания подвижных форм Cd в гумусовом горизонте до 55 % от валового количества.

Таким образом, в исследуемых горных торфах Центрального Алтая, Восточного Алтая и Юго-Восточного Алтая выявлено достаточно большое содержание микроэлементов Mn, Zn и Cu; менее 0,05 мг/кг содержится Co и Cd и менее 0,01 мг/кг составляет содержание Mo. Исследуемые торфы Горного Алтая являются чистыми относительно Cd, независимо от их расположения и генезиса. В исследуемых торфах на фоне низкого количества свинца в торфяных залежах зафиксированы ло-

кальные загрязнения поверхностных слоев торфа (0–30 см) до уровней 36,1–62,4 мг/кг.

Кларки концентрации исследуемых микроэлементов в низинных торфах Алтайской горной области составляют:

$$КК(Mn) = 1{,}2 \approx КК(Pb) = 1{,}2 > КК(Zn) = 0{,}6 \approx КК(Cu) = 0{,}6 > КК(Co) = 0{,}003 > КК(Mo) = 0{,}002;$$

В переходных и верховых торфах распределение химических элементов несколько иное:

$$КК(Pb) = 0{,}6 > КК(Cu) = 0{,}4 > КК(Zn) = 0{,}3 > КК(Mn) = 0{,}1 > КК(Co) = 0{,}003 > КК(Mo) = 0{,}002$$

Выявленная значительная вариабельность микроэлементного состава исследуемых торфов Алтайской горной области определяется локальной биогеохимической обстановкой горных ТБЭС. На перераспределение микроэлементов по профилю торфяной залежи также оказывает влияние направленность торфяных процессов относительно поглощения металлов и их миграции. Определенное воздействие проявляют окислительно-восстановительные показатели торфяного профиля и качество гумусовых сорбционных барьеров.

Выводы

1. Определен микроэлементный химический состав исследуемых торфов Центрального, Восточного и Юго-Восточного Алтая. Выявлена значительная изменчивость содержания и распределения Zn, Cu, Co, Mo, Mn, Cd, Pb в переходных и низинных торфах.

2. Горные низинные торфы отличаются от торфов Западной Сибири и европейской части России повышенным содержанием Mn, Zn, Cu и Pb и низким содержанием Co, Mo и Cd. Независимо от типовой принадлежности исследуемых торфов они содержат Co и Cd – менее 0,05 мг/кг; Mo – менее 0,01 мг/кг.

3. Установлены ряды кларков концентрации исследуемых микроэлементов в переходных и низинных горных торфах. Выявленные особенности содержания и перераспределения микроэлементов и токсичных металлов в исследуемых торфах Горного Алтая заключаются в различных биогеохимических условиях образования и функционирования торфяно-болотных экосистем физико-географических провинций Алтайской горной области.

4. На уровне низких содержаний свинца в торфяных профилях – менее 0,01 мг/кг выявлены значительные количества этого элемента в поверхностных горизонтах торфяно-болотных экосистем Горного Алтая.

Указанное следует учитывать при использовании торфа в качестве сырьевого источника для последующей переработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Минобрнауки РФ № 01201458966, ГАГУ; РФФИ, Конкурс научных проектов, выполняемый молодыми учеными под руководством кандидатов и докторов наук в научных организациях Российской Федерации, № 14-34-50664 (научный руководитель д. с.-х. н., проф. Инишева Л.И.).

Список литературы

1. *Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И.* Физика и химия торфа. – М., 1982.
2. *Куминова А.В.* Растительный покров Алтая. – Новосибирск, 1960.
3. *Тюремнов С.Н.* Торфяные месторождения. – 3-е изд., перераб. и доп. – М., 1976.
4. *Алексеенко В.А.* Экологическая геохимия: учебник. – М., 2000.
5. *Ельчининова О.А.* Биогеохимические аспекты экологической оценки наземных экосистем Алтая. – Барнаул, 2009.
6. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М., 1957.
7. *Волкова И.И., Байков К.С., Сысо А.И.* Болота Кузнецкого Алатау как естественные фильтры природных вод // Сибирский экологический журнал. – 2010. – № 3.
8. *Мальгин М.А.* Биогеохимия микроэлементов в Горном Алтае. – Н., 1978.
9. *Пузанов А.В.* Кобальт в почвах и почвообразующих породах преобладающих ландшафтов Тувинской горной области // География и природные ресурсы. – 2000. – № 2. – С. 66–73.
10. *Перельман А.И.* Геохимия ландшафта. – М.: Высшая школа, 1975. – 342 с.
11. *Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Куценогий К.П. и др.* Биогеохимия Fe, Mn, Cr, Ni, Co, Ti, V, Mo, Ta, W, U в низинном торфянике на междуречье Оби и Томи // Почвоведение. – 2003. – № 5. – С. 557–567.
12. *Балыкин С.Н., Пузанов А.В.* Поведение микроэлементов и радионуклидов в основных типах почв горно-лесного пояса Горного Алтая // Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде: сб. докладов Междунар. научно-практической конф. – Семипалатинск, 2006. – С. 91–99.
13. *Инишева Л.И., Цыбукова Т.Н.* Эколого-геохимическая оценка торфов юго-востока Западно-Сибирской равнины // География и природные ресурсы. – 1999. – № 1. – С.45–51.
14. *Московченко Д.В.* Биогеохимические особенности верховых болот Западной Сибири // География и природные ресурсы. – 2006. – № 1. – С. 63–70.
15. *Добродеев О.П.* // Труды биогеохимической лаборатории. – М.: Наука, 1990. – Т. 21. – С. 53–61.

16. *Баденкова С.В., Добродеев О.В., Сухова Т.Г.* // Вестник МГУ. Сер. 5. География. – 1982. – № 3. – С. 53–58.
17. *Веретенникова Е.Э., Головацкая Е.А.* Распределение свинца и ртути в торфяных залежах Западной Сибири (болота Васюганья) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – № 20. – С. 181–187.
18. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Высшая школа, 1995. – 582 с.
19. *Уткин А.А.* Тяжелые металлы (Zn, Pb, Cd) в системе: торфяная низинная почва – растение: дис. ... канд. с.-х. наук. – СПб.; Пушкин, 2004. – 16 с.
20. *Whiby L.M., Gaynor J., MacLean A.J.* Metals in soils of some agricultural watersheds in Ontario // Can J. Soll. Sci. – 1978. – V. 58. – No. 3. – P. 325–330.

РАЗДЕЛ 4

РАСЧЕТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Глава 10

Моделирование материалов на основе РЗЭ

А.В. Обходский, А.С. Попов

При проведении исследований в области создания новых функциональных материалов часто применяются универсальные и специализированные программные пакеты имитационного моделирования. Для моделирования свойств атомных структур твердых материалов требуются значительные вычислительные ресурсы. С развитием математического аппарата и увеличением точности модельных описаний требования к объему вычислительных ресурсов увеличиваются в разы. Рост производительности вычислительной техники дает все большие возможности для расчетов, которые раньше произвести было невозможно. Одновременно с этим ростом идет расширение теоретической базы, задачи которой направлены как в сторону оптимизации существующих, так и создания новых методов расчетной оценки свойств атомных структур. Практически всегда существует спрос на новые материалы с выдающимися свойствами, применяемые в самых разных областях.

Преимущества внедрения компьютерного моделирования новых материалов перед экспериментом очевидны. Получение теоретических значений свойств того или иного материала освобождает исследователей от ручных расчетов. С другой стороны, можно использовать компьютерное моделирование при исследовании свойств уже существую-

щих материалов. В любом случае моделирование является выгодным как экономически, так и по временным затратам. К тому же, если использовать распределенные вычисления, то время моделирования существенно сокращается.

В настоящее время в связи с увеличением мощности вычислительных машин все более актуальным становится вопрос о расчетах физических свойств кристаллов. Интерес вызван перспективным сокращением числа экспериментов, поскольку с помощью расчетов можно дать предварительную характеристику исследуемому образцу и определиться с необходимостью экспериментального подтверждения этих характеристик.

10.1. Анализ программных комплексов моделирования материалов

Характеристики и свойства атомных структур исследуют в программных пакетах GIMM_FPEIP, MATLAB, а также в программных комплексах GAMESS, Firefly, Gaussian, HyperChem, MOPAC, ORCA, ADF, PRIRODA, SPARTAN и других. Все они обладают индивидуальными особенностями. В ряде случаев расширенный функционал или наоборот узкая специфика этих программных пакетов не позволяют применять их для моделирования характеристик сплавов с добавками редкоземельных металлов при изменении внешних воздействий в широких диапазонах.

При моделировании свойств атомных структур особое внимание уделяется автоматизации процесса исследования. В ходе моделирования формируются большие наборы данных, которые необходимо сохранять в полном объеме. Для выполнения квантово-химических расчетов применяются в том числе специализированные суперкомпьютеры и кластеры, позволяющие проводить вычисления в обозримые сроки. В связи с этим, для успешного решения задач поиска новых материалов процесс обработки, сохранения, агрегации и анализа данных должен быть максимально автоматизирован [1–4].

У существующих программных комплексов распределение вычислений либо отсутствует, либо достигается с помощью установки дополнительного программного обеспечения, которое работает только на определенных вычислительных машинах [5]. Тем не менее предоставляются широкие возможности для расчетов в пределах одного кластера. Одним из самых мощных программных продуктов, который поддержи-

вает огромное количество методов вычислений, является программный пакет Gaussian, первый выпуск которого произошел в 1972 году. Он обладает большой точностью результатов вычислений, является кроссплатформенным, а также входные и выходные данные являются унифицированными и поддерживаются большим количеством вспомогательных программ. Однако Gaussian является очень дорогим продуктом, к тому же производит вычисления крайне медленно. Более рациональным является использование отечественного программного пакета PRIRODA, разработанного в МГУ и бесплатного. По данным, представленным в [4], он в несколько раз выигрывает у Gaussian по скорости, при этом практически не теряя, а иногда даже выигрывая в точности вычислений, но необходимо помнить, что в некоторых задачах Gaussian является незаменимым.

Компьютерное моделирование структуры материалов в настоящее время обладает высокой предсказательной способностью и большим потенциалом для дальнейшей разработки новых материалов с заданными свойствами и характеристиками. В основе такого моделирования лежат адекватные многоуровневые физические модели структуры и свойств материала и многомасштабный вычислительный подход с использованием методов квантовой химии и классических методов молекулярного моделирования.

На сегодняшний день существует относительно небольшое количество программных пакетов и математических моделей для описания структуры материалов из первых принципов, если под материалом понимается кристалл. Расчет физических параметров кристаллов не так интересен для квантовой химии, как расчет реакционных свойств молекул и электронных свойств кристаллов. В связи с этим, существует узкий круг математических моделей, подходящих под поставленные задачи.

Визуализация структур на атомном уровне при анализе результатов, полученных при моделировании материала, является необходимым инструментом, позволяющим сравнивать полученные результаты этих исследований с известными экспериментальными свойствами материалов. Кроме того, графическое отображение атомно-молекулярной структуры материала позволяет визуализировать области наиболее значительных изменений структуры в ходе протекания тех или иных физических или химических процессов.

Результаты квантово-химических расчетов представляют собой файл с обширной численной информацией. Для удобства работы с большим

массивом данных, содержащемся в выходном файле расчета, используют специальные программы – интерпретаторы результатов квантовохимического расчета. Эти программы в удобной и наглядной форме с использованием трехмерной графики обеспечивают доступ к результатам расчета, позволяют проводить первичную обработку результатов.

На данный момент существует множество подобных программ, например, Diamond, Topos, Molden, CRYSTALMAKER, Mercury и другие. Все они обладают индивидуальными особенностями, но в ряде случаев расширенный функционал или наоборот узкая специфика этих программных пакетов не позволяют применять их для трехмерной визуализации кристаллических структур и пространственного распределения различных физических величин.

В связи с этим, была поставлена цель: в составе комплекса по моделированию характеристик кристаллов разработать программу, позволяющую визуализировать процессы объемного теплопереноса, а также кристаллическую структуру рассчитанного материала. Помимо этого программа должна являться связующим звеном между всеми компонентами программного комплекса и позволять пользователю формировать предварительные настройки моделирования.

10.2. Сравнительный анализ математических моделей

Наиболее популярными методами на сегодняшний день являются метод Хартри – Фока и теория функционала плотности (Ab Initio), метод молекулярной динамики (ММД) и гибридные методы [6]. Эти методы имеют разную математическую основу и направлены на разные направления исследований, однако стоит выделить, что Ab Initio обладает высокой точностью вычислений, а ММД высокой скоростью.

Наиболее известными из неэмпирических методов являются метод Хартри – Фока (ХФ) и теория функционала плотности (ТФП). Метод ХФ предшествовал созданию метода ТФП и был вполне самодостаточным в части состава определяемых свойств и точности. Однако это выполнялось только для элементарных соединений и элементов. Уже при расчетах средних систем сложность математического аппарата росла экспоненциально, следовательно, росла и ресурсоемкость. Вдобавок ко всему, значительно снижалась точность вычислений. Потеря точности в методе ХФ обусловлена тем, что он не учитывает корреляции электронов (влияние электронов друг друга). Существуют модифицированные методы ХФ, где эта корреляция учтена, однако, в сравнении с методом ТФП, они

проигрывают в скорости вычислений. Причиной является то, что метод ХФ описывает систему многоэлектронной волновой функцией, в то время как метод ТФП описывает ее электронной плотностью. Следует отметить, что метод ТФП не является полностью аналитически достоверным, об этом свидетельствует работа [7], посвященная утверждениям, озвученными В. Коном (где кратко описаны основы ТФП) на нобелевской лекции, которым нет аналитического подтверждения. Несмотря на недостатки метода Хартри – Фока, на сегодняшний день существуют методы его оптимизации, которые описаны в соответствующем разделе.

Схема последовательности расчетов свойств материалов с упором на демонстрацию разницы вышеописанных методов может быть обобщена как показано на рис. 10.1.

Первым шагом является выбор компонентов. На втором шаге определяется начальное состояние системы. К примеру, температура (которая впоследствии может снижаться до 0). Как правило, колебательные процессы вносят меньший вклад по сравнению с кулоновскими взаимодействиями при формировании кристаллической решетки, но для повышения точности вычислений необходимо учитывать этот фактор.

От следующего шага – выбора базисного набора, сильно зависит время вычислений, поскольку неправильно выбранные данные могут рассчитываться крайне долго. На данном этапе осуществляется выбор, как производить предварительную оценку кристаллической решетки и атомных орбиталей. Выбор базисного набора подробнее описан далее.

После расчетов необходимо проверить результаты. Сначала производится проверка геометрических составляющих: на сколько данные предыдущей итерации отличаются от тех, что получились для момента оптимизации атомной системы. Если отличия слишком большие, то имеет смысл повторить расчеты с новыми полученными данными о кристаллической решетке.

Следующим этапом будет проверка остальных результатов. Здесь необходимо руководствоваться различием полученной величины от экспериментальных значений.

Если оба предыдущих этапа прошли успешно, то результаты можно использовать по-разному. Например, в принципе, ТФП-метод используется для вычислений геометрических параметров кристаллической решетки [8], а также энергии связи между ее узлами [9–12]. По результатам вычислений атомной структуры можно вычислить прочность [13, 14]; электронную структуру [11, 15–17]; зонную структуру и магнитные

Рис. 10.1. Общая схема алгоритма расчета свойств материалов

свойства [8]; границы формирования зерен и их свойства [18]; оптические свойства [19]; поверхностную энергию [20]. Более наглядная сравнительная характеристика представлена в табл. 10.1.

Принципиальное различие этих методов состоит в том, что в методе Хартри каждый электрон рассматривается как изолированный и на него действует некое поле, которое состоит из совокупности полей, создаваемых ядрами.

Таблица 10.1

Сравнительная характеристика методов ХФ и ТФП

Метод Хартри – Фока	Теория функционала плотности
Использует волновую функцию	Использует электронную плотность
Пренебрегает корреляциями	Учитывает корреляции
Время расчета ~ N^4	Время расчета ~ N^3
Применим для малых систем, для периодических систем с малой элементарной ячейкой	Применим для больших систем, для периодических систем с большой элементарной ячейкой
Сильно чувствителен к выбору базисного набора	Сильно чувствителен к выбору функционала
Отлично описывает геометрию систем	Хорошо описывает геометрию систем
Плохие результаты в расчетах систем с большой плотностью электронов (напр., металлы)	Универсален практически для любых систем. Описывает гораздо больше свойств материалов
Расчет систем 10–100 атомов типа углерода (~ 10–100 часов на CPU)	Время расчета и макс. размер системы сильно зависит от функционала

Методом, требующим меньшее количество вычислительных ресурсов, является ТФП. В нем совокупность электронов рассматривается как некий функционал, вид которого зависит от поставленной задачи. Несмотря на выигрыш во времени вычислений, в некоторых расчетах метод ТФП проигрывает по точности методам Хартри. В последнее время точность метода ТФП соизмерима с точностью по методу Хартри, поскольку именно для метода ТФП теоретическая база, позволяющая оптимизировать вычисления и учесть большее количество квантовых эффектов, разрабатывается более успешно. Про различия этих методов на практике написано в [21].

10.3. Метод Хартри – Фока в приближении МО и КО ЛКАО

Одним из лучших приближений для метода Хартри – Фока является приближение МО ЛКАО (молекулярные орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей). По МО ЛКАО каждая молекулярная орбиталь записывается как линейная комбинация атомных орбиталей атомов, образующих молекулу, именно поэтому МО ЛКАО является простейшим методом определения молекулярных орбиталей:

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^{N} c_{iv}\chi_v \ .$$

Уравнения Рутаана в данном случае будут выглядеть следующим образом:

$$\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu}^{\alpha}(F_{\mu\nu}^{\alpha} - \varepsilon_i^{\alpha} S_{\mu\nu}) = 0;$$

$$\sum_{\nu=1}^{N} c_{i\nu}^{\beta}(F_{\mu\nu}^{\beta} - \varepsilon_i^{\beta} S_{\mu\nu}) = 0.$$

Матричные элементы $F_{\mu\nu}^{\alpha}$ и $F_{\mu\nu}^{\beta}$ запишутся как

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}[P_{\lambda\sigma}(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\alpha}(\mu\sigma\,|\,\lambda\nu)];$$

$$F_{\mu\nu}^{\beta} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}[P_{\lambda\sigma}(\mu\nu\,|\,\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{\beta}(\mu\sigma\,|\,\lambda\nu)],$$

где $$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i}^{m+n} c_{i\lambda}^{\alpha} c_{i\sigma}^{\alpha}\ ;\ P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i}^{m+n} c_{i\lambda}^{\beta} c_{i\sigma}^{\beta}\ .$$

Расчеты по методу Хартри – Фока в приближении МО ЛКАО производятся в следующей последовательности:

На первом этапе рассчитывается кинетическая энергия электронов

$$T_{i,j} = -\frac{1}{2}\int \chi_{i,\lambda}(x)\nabla^2\chi_{j,\lambda}(x)dx,$$

далее рассчитываются значения внешнего потенциала

$$V_{i,j} = \int \chi_{i,\lambda}(x)v(r)\chi_{j,\lambda}(x)dx.$$

Затем вычисляются одноэлектронные интегралы перекрывания

$$S_{i,j} = \int \chi_{i,\lambda}(x)\chi_{j,\lambda}(x)dx$$

и интегралы электрон-электронного отталкивания:

$$(ij\,|\,kl) = \int\int \frac{\chi_i(r)\chi_j(r)\chi_k(r')\chi_l(r')}{|\,r - r'\,|}d^3r d^3r'.$$

Следующим шагом задается гамильтониан:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$$

С использованием вариационного принципа определяются значения C^{σ} из уравнения

$$\sum_{j} F_{i,j}^{\sigma} C_{j,\lambda}^{\sigma} = \sum_{j} \sum_{\mu}^{N_{\sigma}} \delta_{\mu,\lambda} S_{i,j} C_{j,\mu}^{\sigma} E_{\mu,\lambda}^{\sigma} .$$

В работе использовался неограниченный метод Хартри – Фока, процедура самосогласования для которого включает:

1. Определение занятости орбиталей.
2. Построение матрицы плотности

$$P_{i,j}^{\sigma} = \sum_{i,j}^{N_{\sigma}} n_{\mu}^{\sigma} C_{i,\mu}^{\sigma} C_{j,\mu}^{\sigma} .$$

3. Построение матрицы Фока

$$F_{i,j} = T_{i,j} + V_{i,j} + J_{i,j} + K_{i,j},$$

где $J_{i,j}$ – кулоновский интеграл

$$J_{i,j} = \sum_{\mu}^{N} \sum_{k,l} n C_{k,\mu} C_{l,\lambda} \int\int \frac{\chi_{i,\lambda}(x)\chi_{j,\lambda}(x)\chi_{k,\mu}(x')\chi_{l,\mu}(x')}{|r - r'|} d^3x d^3x';$$

$K_{i,j}$ – обменный интеграл

$$K_{i,j} = -\sum_{\mu}^{N} \sum_{k,l} n C_{k,\mu} C_{l,\lambda} \int\int \frac{\chi_{i,\lambda}(x)\chi_{l,\lambda}(x)\chi_{k,\mu}(x')\chi_{j,\mu}(x')}{|r - r'|} d^3x d^3x'.$$

4. Выполнение итераций по вычислений полной энергии:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [(P_{i,j}^{\alpha} + P_{i,j}^{\beta})H + P_{i,j}^{\alpha} F_{i,j}^{\alpha} + P_{i,j}^{\beta} F_{i,j}^{\beta}] .$$

5. Проверка $E - E_{\text{old}} < \text{const}$, где const – постоянная величина, являющаяся критерием сходимости процесса самосогласования, на каждой итерации расчета полной энергии.

Приближение КО ЛКАО отлиячается от классического МО ЛКАО тем, что в системах с трансляционной симметрией кристаллические орбитали $\psi_i^{\sigma}(k,r)$ представляются в виде блоховских сумм атомных функций $\Phi_j(k,r)$:

$$\Psi_i^{\sigma}(k,r) = \sum_{\mu} C_{i\mu}^{\sigma}(k)\Phi_{\mu}(k,r),$$

$$\Phi_{\mu}(k,r) = \sum_{n} \exp(ikR_n)\varphi_{\mu}(r - R_A - R_n).$$

В КО ЛКАО одноэлектронные функции для кристалла строятся как линейные комбинации блоковских сумм атомных орбиталей:

$$\varphi_{nk}(r) = \sum_{p} C_{np}(k) b_{pk}(r).$$

Коэффициенты $C_{np}(k)$ находятся с помощью вариационного принципа из уравнений Хартри – Фока – Рутаана:

$$\sum_{p} F_{pq}(k) C_{np}(k) = E_n(k) \sum_{p} S_{pq}(k) C_{np}(k),$$

причем вместо одной такой системы для молекулы получается N систем для кристаллов.

Матрица $F_{pq}(k)$ находится как сумма матриц $H_{pq}(k)$ и $G_{pq}(k)$, элементы которых определяются следующим образом:

$$H_{pq}(k) = \int b_{pk}^{*}(r)\left[-\frac{1}{2}\Delta - \sum_{A}\frac{Z_A}{|r - R_A|}\right] b_{qk}(r),$$

$$G_{pq}(k) = \sum_{s,t}\sum_{k'} P_{st}(k')\left[(b_{kp}b_{kq} \mid b_{k's}b_{k't}) - \frac{1}{2}(b_{kp}b_{k's} \mid b_{k't}b_{kq})\right].$$

Матрица плотности для кристаллов рассчитывается по формуле

$$P_{st}(k') = 2\sum_{m} C_{ms}(k') C_{mt}^{*}(k')$$

Решеточные суммы матричных элементов, рассчитанные на функциях из нулевой (центральной) ячейки:

$$F_{pq}(k) = \sum_{n} F_{p0,qn} \exp(ika_n),$$

$$S_{pq}(k) = \sum_{n} S_{p0,qn} \exp(ika_n).$$

При решении уравнений Хартри – Фока – Рутана для кристаллов для фиксированного значения k необходимо знать $C_{np}(k)$ всей приведенной зоны Бриллюэна, поскольку конкретный вид матричных элементов $F_{pq}(k)$ следующий:

$$F_{p0,qn} = H_{p0,qn} + G_{p0,qn},$$

где $H_{pq}(k)$ – элементы гамильтониана для кристалла, который содержит энергию взаимодействия электрона с остовами V(r), а также его кинетическую энергию. Двухэлектронная составляющая $G_{pq}(k)$ содержит суммирование по занятым состояниям:

$$G_{p0,qn} = \frac{1}{N}\sum_{rs}\sum_{k'} P_{rs}(k') \sum_{n'n''} \exp\{ik(a_{n'} - a_{n''})\} \times$$
$$\times[(p0, qn \mid rn', sn'') - \frac{1}{2}(p0, rn \mid qn', sn'')].$$

В итоге получается, что для самосогласованного расчета электронной структуры кристалла необходимо суммировать на каждом шаге итерационного процесса по большому числу занятых электронных состояний.

На рис. 10.2 представлен упрощенный алгоритм расчета для неограниченного метода Хартри – Фока. Алгоритм представляет собой усложненный вариант ветки из рис. 10.1 для метода Хартри – Фока. Под гамильтонианом в алгоритме понимается матрица с суммой кинетической и потенциальный энергии для каждого элемента. Расчет общей энергии до перехода в основной цикл производится с целью получения начального значения, с которым уже будет сравниваться следующее, полученное на первой же итерации.

После расчетов по выбранному методу проверяется критерий точности. Тут возможно два варианта: проверка по среднему изменению матрицы плотности или по изменению полной энергии. При исключении первого варианта уменьшится количество времени для исполнения одной итерации, но итераций, скорее всего, будет больше. Именно поэтому проводят комплексную проверку результата для получения максимально возможной для метода точности.

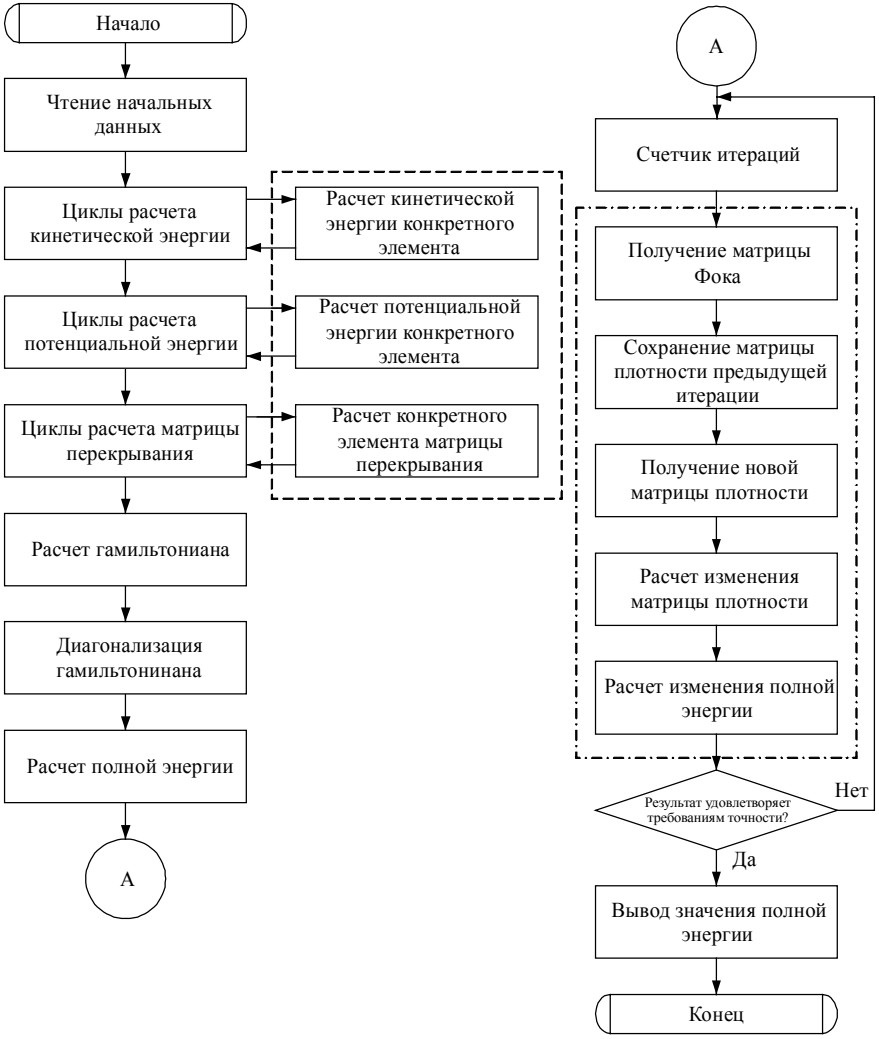

Рис. 10.2. Алгоритм расчета для неограниченного метода Хартри – Фока в приближении КО ЛКАО

10.4. Применение базисных наборов при расчете свойств материалов

Прежде чем описывать алгоритм вычислений по методу ТФП, следует упомянуть о базисных наборах. Базисный набор – это набор функций, с помощью которого описываются атомные орбитали. Как известно, атомные орбитали представляют собой одноэлектронную волновую функцию, которая определена из решения уравнения Шредингера. Другими словами, места, где наиболее вероятно обнаружение электрона и есть атомная орбиталь. Следовательно, любая атомная орбиталь характеризует «пространственную» электронную плотность. Значит, базисный набор (или просто базис) характеризует молекулярные орбитали, а значит, и электронную плотность в заданном пространстве.

Сам метод является итерационным – на каждом шаге вычисляется электронная плотность, значение которой приближается к истинной. Прежде, чем начать такие расчеты, задается «затравочная» плотность (initial guess) в виде базисов.

В настоящий момент существует огромное количество базисов, ниже будут рассмотрены наиболее простые, но не потерявшие популярность ввиду хороших результатов вычислений.

Простейшим базисным набором является STO-*n*G. Фундаментально он представляет из себя атомную орбиталь слейтеровского типа, которая аппроксимируется *n* функциями гауссова типа. Другими словами, любая атомная орбиталь состоит из суммы *n* гауссовых функций, при этом сами коэффициенты функций Гаусса выбраны так, чтобы приближенно описывать поведение слейтеровских орбиталей при помощи их линейных комбинаций.

Наиболее популярен из этих базисных наборов STO-3G, так как при тестовых расчетах показано, что, когда *n* больше трех, результаты практически совпадают, а при *n* равном двум не достигается необходимая точность.

В любом минимальном базисном наборе невозможно изменить размер орбитали в зависимости от размера молекулы и это является недостатком таких наборов, который приводит, к примеру, к ошибке сравнительных расчетов ионов и нейтральных молекул. Эти недостатки устраняются увеличением гибкости атомных орбиталей при использовании биэкспоненциальных (double zeta) или валентно-расщепленных базисных наборов. В биэкспоненциальных базисах атомные орбитали состоят

из двух частей: внешней (более диффузной) и внутренней (более компактной). В валентно-расщепленных, как видно из названия, разделены только валентные орбитали. Среди последних наиболее распространенным является базис 6-31G (орбиталь остова состоит из шести гауссовых функций, валентные разделены на компактную, которая состоит из трех гауссовых функций, и диффузную, состоящую из одной гауссовой функции.

Часто используются сразу два базиса – с помощью одного оптимизируется геометрия, с помощью другого выполняется расчет для одной геометрической конфигурации. К примеру, в базисе 6-31G//STO-3G базис STO-3G выполняет первую функцию, 6-31G – вторую. Вызвано такое разделение необходимостью в повышении точности вычислений.

Существуют модификации вышеупомянутых базисов, а также сотни других. Отметим, что выбор базиса определяется необходимой точностью вычислений, а также вычислительными ресурсами ЭВМ. Необходимо помнить, что затраты машинного времени пропорциональны числу базисных функций, возведенному в четвертую степень. Оптимизация геометрии, как правило, проводится на простых базисах, затем, с помощью более сложных, осуществляется расчет поправок, которые связаны с учетом корреляции электронов. Время расчетов при таком подходе значительно сократится, а точность в большинстве случаев сопоставима с расчетами в более широком базисе, при полной оптимизации.

Достаточно хорошие результаты при оптимизации геометрии элементов третьего периода получаются при использовании относительно простого базиса 3-21G*. Для оптимизации более больших молекул при отсутствии возможности воспользоваться более сложным базисом (к примеру, при нежелании ждать большое время), советуется предварительно оптимизировать геометрию методами молекулярной динамики.

10.5. Оптимизация вычислительных процедур при расчете свойств материалов методом Хартри – Фока

Несмотря на некоторые попытки ускорить расчеты по методу Хартри – Фока [23–25], остается ряд причин, по которым расчет реальных кристаллов невозможен. Как известно, даже кристалл, объемом один кубический миллиметр содержит в себе колоссальное количество атомов, что делает расчеты реальных объектов практически невозможными ввиду отсутствия достаточных вычислительных ресурсов для осуществления расчетов в небольшой промежуток времени [26].

Существуют несколько подходов к решению поставленной задачи. Например, элементарная ячейка на своих границах замыкается псевдоатомами и происходит расчет полученной системы. Это наиболее оптимальный способ, если основным критерием служит достижение наименьшего времени расчета, однако точность такого подхода оставляет желать лучшего.

Другой подход основан на «зацикливании» элементарной ячейки или кластера (набора атомов больше элементарной ячейки). Трудность расчета кристаллов заключается в формально бесконечном количестве электронов в системе, в то время, как построение матрицы плотности возможно только при конечном числе электронов. Эта проблема решается наложением циклических граничных условий [27]. Такой подход использовался при создании данной работы.

В обобщенной задаче на собственные значения (the generalized eigenvalue problem) матрицы F и S вычисляются в конечном числе точек зоны Бриллюэна (специальных точках), а интегрирование по зоне Бриллюэна при вычислении матрицы Фока заменяется на суммирование по специальным точкам.

В современной квантовой химии проведение высокоточных расчетов за наиболее короткий промежуток времени является одной из важных проблем. Для выполнения расчетов методом Хартри – Фока с использованием уравнений Рутана (как в приближении МО ЛКАО, так и в КО ЛКАО) затрачивается времени на расчеты относительно больше, чем, к примеру, при использовании метода теории функционала плотности (пропорционально N^4, где N – количество базисных функций, используемых при расчете), поэтому классический метод Хартри – Фока и уравнение Рутана применяются реже, чем метод теории функционала плотности. Частично с проблемой справляются методы повышения скорости расчетов для метода Хартри – Фока за счет прямой инверсии в итерационном подпространстве (direct inversionin the iterative subspace) и использования неравенства Шварца. При этом объем вычислений уменьшается с N^4 до N^2 и точность вычислений не снижается.

Неравенство Шварца

$$|(\mu\nu|\lambda\sigma)| \leq \sqrt{(\mu\nu|\mu\nu)(\lambda\sigma|\lambda\sigma)}$$

позволяет вычислить верхние границы (порогов) значений всех двухэлектронных четырех центровых интегралов. В процессе расчетов порог может быть проигнорирован.

В настоящей работе DIIS (direct inversionin the iterative subspace) использовался для ускорения сходимости процесса самосогласования поля Хартри – Фока. Особенность метода заключается в построении на текущей итерации линейной комбинации аппроксимированных векторов ошибок от предыдущих итераций ($\mathbf{W}^{\sigma\prime}$):

$$\mathbf{W}^{\sigma} = \mathbf{F}^{\sigma}\cdot\mathbf{P}^{\sigma}\cdot\mathbf{S} - \mathbf{S}\cdot\mathbf{P}^{\sigma}\cdot\mathbf{F}^{\sigma}$$

$$\mathbf{W}^{\sigma\prime} = \mathrm{X}^{\mathrm{T}}\cdot\mathbf{W}^{\sigma}\cdot\mathbf{X},$$

где $\mathrm{X} = \mathbf{U}\cdot\mathrm{s}^{-1/2}$, при $\mathbf{S} = \mathbf{U}\cdot\mathrm{s}\cdot\mathbf{U}^{\mathbf{T}}$.

Определенные на текущей итерации коэффициенты используются для экстраполяции переменной функции для следующей итерации.

Также в расчетах применялись математические выкладки из работ [27, 28], где изложена методология расчета идеального кристалла с применением модели циклического кластера.

10.6. Программный комплекс моделирования материалов

Оптимизированный метод Хартри – Фока в приближении КО ЛКАО был реализован в формирователе расчетной модели программного комплекса моделирования материалов, структура клиентского приложения которого представлена на рис. 10.3.

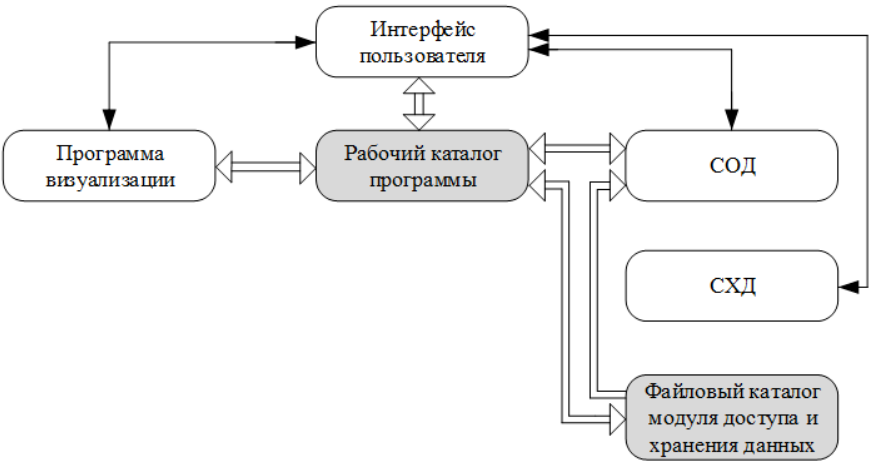

Рис. 10.3. Структура клиентского приложения программного комплекса

На рисунке приведены блоки программного комплекса: система обработки данных (СОД), система хранения данных (СХД) и другие блоки.

Система обработки данных выполняет расчет двухэлектронных интегралов и производит процедуру самосогласования, возвращая результаты к расчетному блоку, входящему в состав интерфейса пользователя (рис. 10.4).

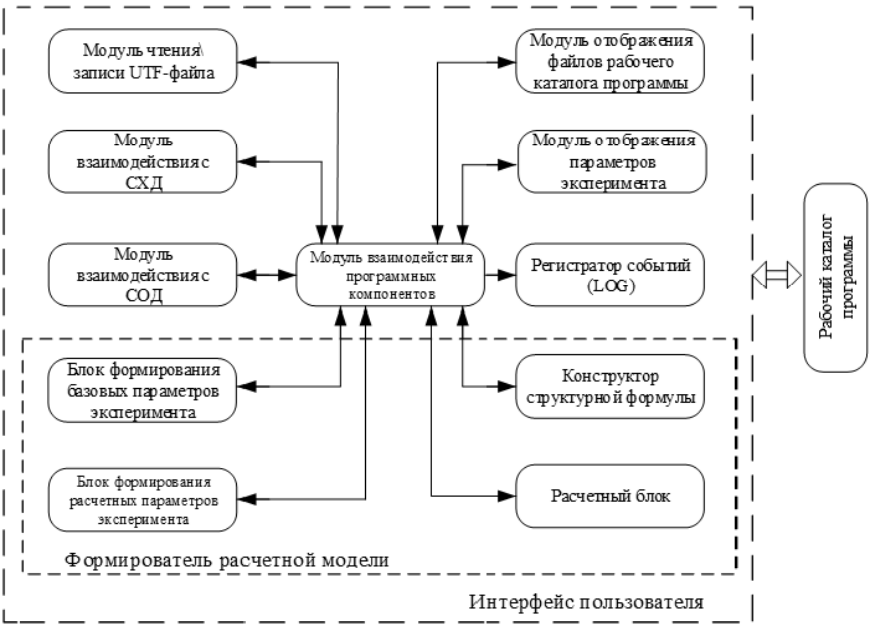

Рис. 10.4. Структурная схема интерфейса клиентского приложения

СОД также позволяет выполнять масштабирование вычислительных ресурсов и в совокупности с другими блоками производить удаленные расчеты.

СХД необходима для структурирования как входных, так и выходных данных для расчета. При помощи данного модуля происходит создание базы данных с результатами расчетов, которая позволяет избавиться от повторных расчетов с одинаковыми входными данными.

Программа визуализации REM_Viewer разработана на алгоритмическом языке программирования C++ и интегрирована в клиентское при-

ложение программного комплекса компьютерного моделирования материалов на основе РЗМ, функционирующего на базе ГРИД-сети распределенных вычислений. Также имеется возможность автономной работы программы.

В составе программного комплекса REM_Viewer обеспечивает трехмерную визуализацию структуры материала, построение конфигурируемых графиков с настройкой областей визуализации. Взаимодействуя с рабочим каталогом проекта, REM_Viewer формирует исходные данные для эксперимента, формирует и считывает данные транспортного UTF-файла, считывает и обрабатывает массивы, содержащие сведения о структуре и свойствах материала. В составе комплекса модуль взаимодействует с другими компонентами.

Для подтверждения работоспособности программного комплекса и входящих в его состав компонентов было проведено два эксперимента по расчету зонной структуры диоксида церия (CeO_2) и рутила (TiO_2). Визуальные выходные данные интерпретированы с помощью модуля REM_Viever, являющимся интегрированным в программный комплекс визуализатором.

10.7. Экспериментальные исследования

В первом эксперименте производился расчет электронной структуры диоксида церия (CeO_2). После квантово-химических расчетов, с применением зонной теории для твердых тел, рассчитывались энергетические зоны: максимумы и минимумы зоны проводимости, валентной и запрещенной зон. Эти свойства определяются с помощью зонной диаграммы (рис. 10.5).

Результаты квантово-химических расчетов представлены на рис. 10.5 и в табл. 10.2. В таблицу также внесены результаты из похожих работ, а также экспериментальные данные. Метод расчета, использовавшийся в настоящей работе, обозначен как «КО ЛКАО ЦК» (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей с использованием модели циклического кластера).

Расчеты производились с координатами, полученными с помощью метода молекулярной динамики, что вносит погрешность в проводимые расчеты, однако результаты согласуются с экспериментальными данными и, за исключением максимума валентной зоны, находятся в пределах диапазона экспериментальных данных.

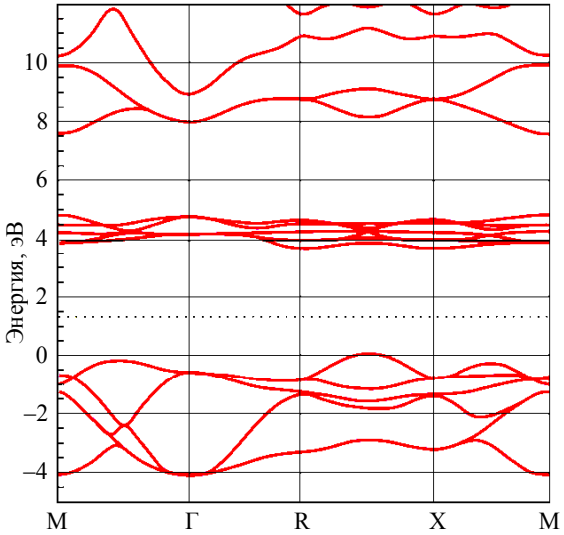

Рис. 10.5. Зонная диаграмма диоксида церия

Таблица 10.2

Результаты расчета зонной структуры диоксида церия

Метод расчета	Ширина запрещенной зоны p-f (минимум), эВ	Ширина запрещенной зоны p-d (минимум), эВ	Максимум валентной зоны, эВ
КО ЛКАО ЦК	3,5	7,3	4,3
PBE [29]	1,5	6,2	3,7
HSE03	3,1 [30]; 3,5 [31]	6,9 [30]; 7 [31]	4.3 [29]
sX-LDA [29]	4,2	6,5	4,4
B3LYP [32]	3,3	7,65	-
PBE0 [32]	3,94	8,08	-
Эксперимент	3–3,5 [33, 34]	5,5–8 [33, 34, 35]	4,5–5 [33, 34]

Максимум валентной зоны отклоняется от диапазона на величину 0,2 эВ, что можно интерпретировать как хороший результат, поскольку координаты для расчета не являлись истинными. Следует отметить, что результаты экспериментов не являются конкретными, а представляют собой некий диапазон. Это обусловлено сложностью экспериментального исследования, поскольку исследуемый материал представляет собой мелкодисперсный порошок.

В данной работе производился расчет идеального кристалла диоксида церия, который отличается от кристалла, над которым проводился эксперимент, присутствием естественных дефектов кристаллической решетки. Несмотря на это, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. На сегодняшний день существуют модели, позволяющие рассчитывать неидеальные кристаллы [36], которые планируется реализовать в программном комплексе в дальнейшем.

Во втором (расчетном) эксперименте на основе экспериментально полученных геометрических координат ($a = b = 4.602$ Å, $c = 2.956$ Å [37]) элементарной ячейки идеального кристалла рутила (пространственная группа $P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$) производился расчет зонной структуры методом Хартри – Фока в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) с использованием модели циклического кластера.

Результаты расчетов представлены на рис. 10.6 и в табл. 10.3. В качестве численно представленного значения была выбрана ширина запрещенной зоны, которую можно сравнить с результатами других работ, включенных в таблицу.

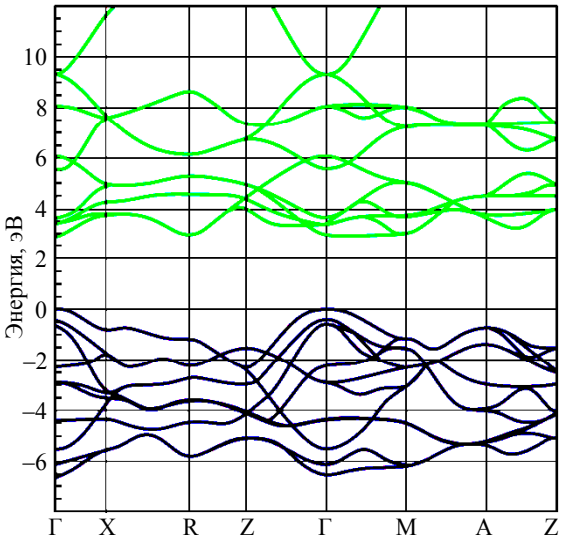

Рис. 10.6. Зонная диаграмма рутила

Таблица 10.3

Результат расчета зонной структуры рутила

Метод	Ширина запрещенной зоны (минимум), эВ
КО ЛКАО ЦК	2,9
DFT-PBE	1,86 [38]
DFT-PBE	1,88 [39]
DFT-PBE	1,97 [40]
DFT-HSE-06	3,39 [39]
PBE-G_0W_0	3,46 [39]
HSE06-G_0W_0	3,73 [39]
Эксперимент	3,3±0,5 [41]

Метод, описываемый в настоящей работе, обозначен в таблице как «КО ЛКАО ЦК» (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей с применением модели циклического кластера).

Результат, получившийся по представленному методу, лежит в диапазоне экспериментальных данных. Следует отметить, что расчеты производились при идеальной кристаллической решетке, которой в действительности она не является. Экспериментальные данные, представленные в таблице, получены при анализе реального кристалла, которому свойственны дефекты. Методы расчета неидеальных кристаллов планируется реализовать в дальнейшем.

Заключение

На основе анализа методов моделирования свойств материалов, был выбран наиболее подходящий метод и реализован в программном комплексе моделирования материалов. Структура комплекса была построена исходя их критериев максимальной функциональности и удобства использования.

С целью подтверждения работоспособности комлекса было проведено два расчетных эксперимента по определению зонной структуры диоксидов церия и титана. В эксперименте принимали участие все компоненты программного комплекса. На основе результатов расчетов, которые в первом эксперименте сопровождались малой погрешностью, а во втором полностью располагались в диапазоне экспериментальных данных, можно сделать вывод о работоспособности комплекса и всех его составляющих блоков и модулей.

Перспективы использования программного комплекса заключаются в облегчении процедур исследований в области материаловедения и кристаллографии, поскольку средствами комплекса можно дать предварительную расчетную оценку исследуемых характеристик материала.

В будущем планируется реализовать в комплексе другие методы моделирования, в том числе и ТФП, которые позволят производить более точные вычисления в более короткий срок. Также новые методы позволят расширить область применения программного комплекса для расчета большего количества свойств материала и процессов, происходящих в материале.

Конечной задачей проекта является полная автоматизация научного исследования в области материаловедения. Автоматическое задание входных данных по определенным критериям, автоматический расчет и сортировка выходных данных позволят произвести расчеты колоссального количества материалов. А постоянно обновляющаяся база данных расчетных свойств материалов позволит установить направление исследования и определить необходимость проведения реальных экспериментов.

Список литературы

1. *Александров Е.И., Амирханов И.В., Земляная Е.В. и др.* Принципы построения программного комплекса для моделирования физических процессов на гибридных вычислительных системах (на примере комплекса GIMM_FPEIP) // Вестник РУДН. Серия: Математика, Информатика, Физика. – 2014. – № 2. – С. 197–205.
2. *Бондаренко А.А., Кононов Э.М., Косолапов О.А. и др.* Программный комплекс GIMM_NANO // Научный сервис в сети интернет: Все грани параллелизма, Новороссийск, 23–28 сентября 2013 г. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – С. 333–337.
3. *Артыщенко С.В., Бутырский А.М., Кучин Е.Л., Чернов Р.А.* Возможности программы Gaussian для расчета различных свойств молекул, определяющих их взаимодействие с лазерным полем. Некоторые аспекты вычисления тензора рассеяния молекул // Вестник ВГТУ. – 2014. – Т.10. – № 4. – С. 81–85.
4. *Гришаева Т.Н., Маслий А.Н.* Сравнение производительности квантовохимических программных пакетов GAUSSIAN 09, ORCA 2.8 и PRIRODA 11 на примере расчета структур комплексов Никеля(II) и Меди(II) // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 12. – С. 7–11.
5. *Popov A., Obkhodsky A., Mamaev K.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 112. – No. 1.
6. *Глухова О.Е., Кириллова И.В., Салий И.Н. и др.* Теоретические методы исследования наноструктур // Вестник Самарского государственного университета. – 2012. – № 9. – С. 106–117.
7. *Сарры А.М., Сарры М.Ф.* К теории функционала плотности // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 1237–1243.

8. *Бабкин В.А., Андреев Д.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф.* Квантово-химический расчет некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AB INITIO // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – № 8. – С. 103–114.
9. *Илясов В.В., Фам Д.К.* Ab initio моделирование и наноструктурирование поверхности карбида титана лазерным излучением // Вестник ДГТУ. – 2014. – Т. 14. – № 4. – С. 72–85.
10. *Неласов И.В., Липнинский А.Г., Во Зуй Дат.* Расчет методом функционала электронной плотности энергии связи атомов примеси ниобия в матрице меди // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. – 2011. – № 11. – Вып. 23. – С. 17–23.
11. *Кравцова А.Н., Гуда А.А., Мазалова В.Л. и др.* Электронная структура нанокластеров титана: анализ методом теории функционала плотности // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2011. – Т. 4. – № 1. – С. 15–22.
12. *Казакова Е.М.* Квантовохимические расчеты свойств малых кластеров железа Fen (n = 1–4) // Успехи в химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 3. – С. 11–15.
13. *Искандаров А.М., Умено Ё.* Теоретическая прочность кремния при сдвиге в широком интервале температур // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 1 – С. 89–93.
14. *Заводинский В.Г.* Квантово-механическое исследование наночастиц карбида вольфрама // Ученые записки. – 2010. – № 1. – С. 86–91.
15. *Стародубцева М.В., Басалаев Ю.М.* Первопринципные расчеты электронной структуры кристаллов LiBAs (B = Mg,Ca,Zn) // Фундаментальные проблемы современного материалловедения. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 349–352.
16. *Харченко В.И., Чередниченко А.И., Алексейко Л.Н.* Квантово-химические расчеты колебательных спектров и электронной структуры хелатных комплексов иттрия // Химические науки. – 2013. – № 6. – С. 1391–1396.
17. *Ракитин М.С., Мирзоев А.А., Мирзаев Д.А.* Изменение электронной структуры α-железа, содержащего внедренные атомы водорода // Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия. – 2010. – № 13. – С. 67–71.
18. *Верховых А.В., Мирзоев А.А.* Ab Initio моделирование энергии формирования границы зерна в ОЦК-железе // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 77–81.
19. *Гажулина А.П., Марычев М.О.* Первопринципные расчеты линейных оптических свойств кристаллов тартратов олова, цинка, бария, кобальта, железа, свинца в программном комплексе Wien2k // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. – Т. 1. – № 1. – С. 37–44.
20. *Мамонов М.В., Мирко А.В., Бартышева М.А.* Первопринципные расчеты поверхностной энергии ряда металлов с учетом межслоевой релаксации // Вестник Омского университета. – 2011. – № 4. – С. 70–74.
21. *Клековкина В.В., Аминова Р.М.* Ab Initio расчеты структурных и электронных свойств кристаллических твердых тел в приближении функционала плотности и псевдопотенциала в импульсном пространстве: детали и примеры // Ученые записка Казанского государственного университета. – 2009. – Т. 151. – Кн. 3. – С. 5–30.

22. *Кореньков В.В.* Грид-технологии: статус и перспективы // Вестник Международной академии наук. – 2010. – № 1. – С. 41–44.
23. *Обжерин И.А., Ясинский Ф.Н., Соцкий В.В.* Применение методов Монте-Карло в распараллеленных вычислениях молекулярных структур методом Хартри – Фока // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. – № 4. – С. 91.
24. *Malykhanov Yu.B., Pravosudov R.N., and Meshkov V.V.* // J. Structural Chemistry. – 2000. – V. 2. – P. 175.
25. *Свитенков А.И., Спельников Д.М., Маслов В.Г., Бухановский А.В.* Параллельное решение задачи Хартри – Фока для молекулы графена: масштабируемость и гиперэффективность // Изв. вузов. Приборостроение. – 2013. – № 12. – С. 25–33.
26. *Куксин А.Ю., Ланкин А.В., Морозов И.В. и др.* Зачем и какие нужны суперкомпьютеры эксафлопсного класса? Предсказательное моделирование свойств и многомасштабных процессов в материаловедении // Программные системы: теория и приложения. – 2014. – № 1. – С. 191–244.
27. *Еварестов Р.А., Тупицын И.И.* Методы Хартри – Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера // Физика твердого тела. – 2002. – № 9. – С. 1582–1595.
28. *Верязов В.А., Леко А.В., Еварестов Р.А.* Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри – Фока // Физика твердого тела. – 1999. – № 8. – С. 1407.
29. *Gillen R., Clark S.J., Robertson J.* // Materials Science. – 2013. – V. 87. – P. 125116.
30. *Hay P., Martin R.L., Uddin J., Scuseria G.* // J. Chem. Phys. – V. 125. – P. 034712. – 2006.
31. *Silva J.D., Ganduglia-Pirovano M.V., Sauer J., et al.* // Phys. Rev. – 2007. – V. 75. – P. 045121.
32. *Kullgren J., Castleton C.W.M., Müller C., et al.* // J. Chem. Phys. – V. 132. – P. 054110. – 2010.
33. *Wuilloud E., Delley B., Schneider W.-D., Baer Y.* // Phys. Rev. –1984. – V. 53. – P. 202.
34. *Mullins D., Overbury S., Huntley D.* // Surface Science. – 1998. – V. 409. – P. 307.
35. *Pfau K. Schierbaum* // Surface Science. – 1994. – V. 321. – P. 71.
36. *Кислов А.Н., Ларин А.В., Никифоров А.Е., Попов С.Э.* Ab initio расчет структуры и динамики идеальных и дефектных кристаллов типа MeF (Me = Rb, K, Na) // Физика твердого тела. – 2008. – № 8. – С. 1378–1384.
37. *Sabine T.M. and Howard C.J.* // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1982. – V. 38. – P. 701.
38. *Zhang J., Zhou P., Liu J., and Yu J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 20382.
39. *Landmann M., Rauls E., and Schmidt W.G.* // J. Phys.: Condens. Matter. – 2012. – V. 24. – P. 195503.
40. *Mahmood T., Cao C., Khan W.S., et al.* // Phys. B. – 2012. – V. 407. – P. 958.
41. *Tezuka Y., Shin Y., Ishii T., et al.* // J. Phys. Soc. Japan. – 1994. – V. 63. – P. 347.

Глава 11

Разработка и применение форсайтно-диверсификационных проектных матриц для построения долгосрочных стратегий развития многопрофильных индустриальных корпораций

Калилалло Байтасов,
Бауржан Дуйсебаев,
Маркис Байтасов

Современный глобальный кризис во многом обусловлен переходными процессами зарождения и становления нового технологического уклада (так называемая промышленность – 4.0). Сокращение доходов за счет факторов внешней среды обуславливает необходимость реальной, а не косметической перестройки промышленности в развивающихся странах с учетом современных инструментов менеджмента и смены модели сырьевой экономики на экономику знаний.

Международные эксперты отмечают, что периоды эволюции технологических укладов отличаются высоким динамизмом развития экономики и ускорением научно-технического прогресса, однако, в современных реалиях переход от постиндустриализма к инновационно-информационной экономике компаний, отраслей, а иногда и целых государств является основным критерием их выживаемости. Общемировой рынок, транснациональное разделение производств, взрывное развитие инноваций и технологий – вот основные факторы 21 века, которые стали вызовами для экономик всех постсоветских государств. Понятно, что если данные экономики не смогут влиться в мировые тренды, то многие крупные добывающие компании в данных странах не смогут выжить в новых динамичных условиях, придерживаясь стратегии развития от достигнутого или используя только рисковые инвестиции.

Эксперты выделяют следующие возможные направления, способные генерировать инновационные процессы:

1. Технологический форсайт.

2. Стратегии развития, основанные на диверсификации деятельности компании.

3. Интеллектуальные системы мониторинга и контроля, дающие возможность ТОП-менеджменту оперативно управлять бизнесом в динамичных условиях рынка.

Рассмотрим эти элементы подробнее.

11.1. Технологический форсайт

По определению, содержащемуся в фундаментальном двухтомнике UNIDO: «Форсайт – систематическая попытка заглянуть в долгосрочное будущее науки, технологии, экономики и общества с целью идентификации зон стратегического исследования и появления родовых технологий, подающих надежды, приносить самые крупные экономические и социальные выгоды».

«Форсайт» означает попытки предвидения, определяет возможности и угрозы, которые могут возникнуть в среднесрочной и долгосрочной версиях будущего. Как способ мышления форсайт также поощряет инновации, стратегическую оценку и проактивное формирование будущего. Если традиционное планирование было направлено на предотвращение неудачи, стратегический форсайт уделяет приоритетное внимание устойчивости к внешним воздействиям, а именно, раннему обнаружению угроз и быстрому восстановлению желательной траектории. Дальновидные адаптивные и устойчивые стратегии позволяют компаниям/странам формировать будущие события наилучшим образом для своего развития.

Эффективная система форсайта представляет собой процесс формирования и управления информацией, который в целом состоит из трех этапов: 1) сбор информации; 2) интерпретация данных и изложений различных версий будущего; 3) разработка стратегических вариантов для действия [1]. Для традиционных организаций, переходящих к использованию форсайта, это требует не только изменения парадигмы о том, как думать о будущем, но и изменения своей культуры путем создания так называемой обучающейся организации.

Форсайт, в сочетании с подходом по комплексным адаптивным системам, способствует развитию способности к предвидению и оператив-

ным действиям. Он призван помогать компаниям решать задачи долгосрочного планирования перед лицом неопределенности и стремительно развивающихся изменений.

11.2. Матричные методы при разработке стратегии компании

В современных условиях задачи реформирования заключаются в создании системы, позволяющей преодолевать хаос и неразбериху, устранять конфликты менеджмента и собственника, повышать эффективность и «прозрачность» действий ТОП-менеджмента компаний. Регламентирование данных работ необходимо проводить на базе современных методик и технологий. Постепенное наведение порядка, регламентирование управленческих процессов, ликвидация неграмотности менеджеров является необходимым условием для формирования новой управленческой культуры. Это необходимо осуществлять как на основе лучших мировых практик, так и анализа отечественного опыта.

Сегодня главным источником выживания и развития компаний становится эффективное использование потенциала и всех ресурсов предприятия: сырья и материалов, технологий, персонала, производственных мощностей. Эффективным инструментом для наглядной презентации консолидированной стратегии предприятия может быть матричное ее представление. Оно позволяет измерить, проанализировать, экономически оценить использование ресурсов и найти резервы повышения производительности, оценить ресурсную и технологическую готовность новых проектов, комплексно оценить всю стратегию предприятия [2].

На практике это позволяет варьировать пропорции материальных и других затрат, обосновывать технико-экономические характеристики продукта и его качества, доказательно запускать новый продукт или другую технологию. Матричный метод поможет также настроить систему планирования и управления на эффективное достижение поставленных целей и разработать стратегию предприятия

Понятие матрицы и основанный на нем раздел математики – матричная алгебра – имеют чрезвычайно важное значение для экономистов. Объясняется это тем, что значительная часть математических моделей экономических объектов и процессов записывается в достаточно простой, а главное – компактной матричной форме, что имеет большое значения для оперативного управления разветвленной экономической

структурой типа холдинга, транснациональной компании или консорциума предприятий.

В стратегическом планировании и маркетинге применяется достаточно много матриц той или иной направленности. Существует необходимость систематизации этих матриц, а также поэтапного внедрения матричного подхода на всех этапах стратегического планирования.

В стратегическом планировании можно выделить уровень корпорации, бизнес-уровень, функциональный уровень (рис. 11.1).

Матрицы стратегического планирования на уровне корпорации анализируют входящие в корпорацию бизнесы, т.е. помогают осуществлять портфельный анализ, а также анализ ситуации в корпорации в целом.

Бизнес-уровень включает матрицы, которые имеют отношение к данной бизнес-единице и относятся чаще всего к одному товару, анализируют свойства этого товара, ситуацию на рынке данного товара и т.д.

Матрицы функционального уровня исследуют факторы, влияющие на функциональные сферы предприятия, из которых наиболее важными являются маркетинг и управление персоналом.

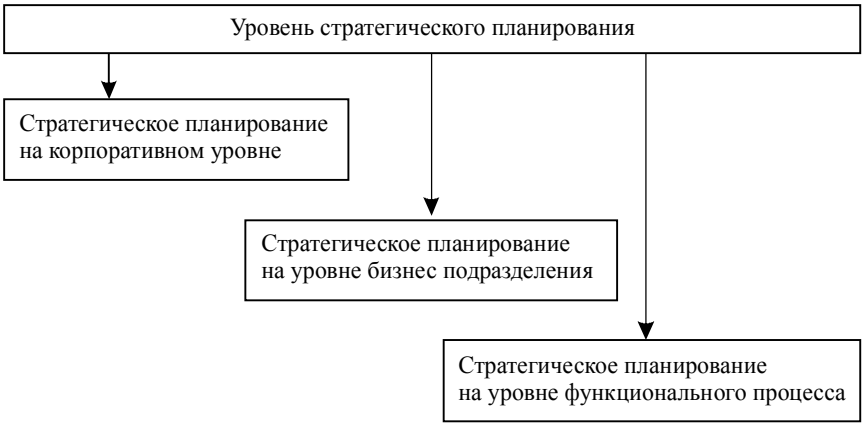

Рис. 11.1. Уровни стратегического планирования

Рассмотрим ряд известных матриц корпоративного уровня как наиболее важный элемент при принятии стратегических решений и инновационного развития компаний в современных условиях [3]:

- матрица Томпсона и Стрикленда – выбор стратегий развития организации по каждому продукту. Цель – оценка динамики развития рын-

ка, конкурентной позиции для выбора вариантов корпоративных стратегий. Авторы предложили матрицу выбора стратегий в зависимости от динамики роста рынка на продукцию и конкурентной позиции фирмы. Описываются основные 5 факторов, которые необходимо оценить, чтобы разобраться с существующей стратегией и выбрать новую [4];

- матрица стратегического положения и оценки действий (SPACE) – используется для определения наиболее выгодного стратегического положения для фирмы, а также отдельных областей ее деятельности. Реально она является средством, которое помогает организации оценить в целом привлекательность сферы производства, в которой она действует, а также способность организации конкурировать на рынках [5];

- матрица БКГ (англ. BCG matrix) – инструмент для стратегического анализа и планирования в маркетинге. Создана основателем Бостонской консалтинговой группы Брюсом Д. Хендерсеном для анализа актуальности продуктов компании, исходя из их положения на рынке относительно роста спроса данной продукции и занимаемой выбранной для анализа компанией доли на рынке [6];

- матрица Ансоффа (матрица товар – рынок) – аналитический инструмент стратегического менеджмента, разработанный основоположником этой науки американцем русского происхождения Игорем Ансоффом и предназначенный для определения стратегии позиционирования товара на рынке [7]

- и многие другие.

11.3. Методика построения форсайтно-диверсификационной матрицы проектов

Как новый инструмент для взвешенной и в то же время гибкой и опережающей, именно форсайтной инновационной политики, нами предлагается матричный подход к планированию и прогнозу развития индустриальной корпорации.

Это специально разработанный для крупных добывающих компаний или холдингов интеллектуальный продукт, имеющий потенциал широкого использования на уровне страны и других компаний-аналогов. С его помощью потребитель, в общем случае – руководители и менеджеры многопрофильных холдингов либо министерств и ведомств, регионов, могут эффективно, наглядно и просто формировать и управлять программами и портфелями текущих и новых научных и индустриальных проектов.

В конкретном представленном случае продукт разработан и визуализирован для инновационной деятельности крупного, добывающего редкие металлы холдинга, направленной на диверсификацию основных бизнесов.

Для визуализации выбрано матричное легендированное представление текущих и будущих проектов компании матрицей размером 10 (вертикальные столбцы) × 9 (горизонтальные строки).

Верхняя горизонталь является титульной и отражает титулы столбцов, в соответствии с которыми средние столбцы с титулами от I до VIII отражают номера групп таблицы химических элементов Менделеева. Крайний слева столбец отражает титулы технологических переделов каждого металла снизу вверх от 1-го (рудное или техногенное сырье) до 8-го (продукты уровня хай-тек). Правая 9-я вертикаль отражает продукты и технологии для урановой промышленности и ядерно-топливного цикла – от урановой руды через соединения урана и ядерное топливо до ядерных реакторов и атомных станций.

1-й слева столбец состоит из окрашенных каждая в свой цвет солнечного спектра 8 клеток, снизу вверх в порядке цветов спектра (от красного до фиолетового и темно-фиолетового). В соответствии с этим каждая горизонталь отражает продукты и технологии для переделов от сырья (красная нижняя горизонталь) через концентраты и чистые металлы (оранжевая, желтая, зеленая, голубая, синяя горизонтали) до переделов хай-тек (фиолетовая и темно-фиолетовая верхняя горизонталь).

В представленной матрице показаны выборочно действующие производства и начатые новые проекты холдинга. По каждой группе химических элементов выбраны для развития наиболее перспективные для страны и компании. Например, в первой группе элементов работы идут по литию и золоту, во второй – по бериллию, в третьей группе – по РЗЭ, и т.д. по всем 8 группам.

Кроме технологической увязки по переделам элементов матрица отражает экономические перспективы и зрелость проектов для инвестиций.

Для этого в каждой клетке установлен трехзначный индекс, отражающий по трехбальной шкале (от 1 до 3) три главных интегрированных параметра, условно ВХОД – ПРОЦЕСС – ВЫХОД, а именно:

Параметр 1 – доступность ресурсов (поставщики, внешние входящие);

Параметр 2 – состояние объектов (собственно процесс, технологии, кадры);

Параметр 3 – выход, отдача (потребители, рынки).

Группы / Переделы	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	U и ЯТЦ
8.Hi-Tech	Li-батареи 211	BeO-керамика 331	Ветро-генераторы с сверх-магнитами 211	Солнечные электро-станции 311	Та-конден-саторы 211	Изотоп Se-74 221	Электронные газы 111	Ni-аккуму-ляторы 312	ЯР АЭС 111
7. Изделия, машины	Li-аноды 221	Be-изделия 331	Сепараторы железной руды 222	Si модули (Солнечные батареи) 322	V-ката-лизаторы Та-ката-лизаторы 211	Se-модули Полупроводники Mo-катализаторы 212	Искусственная кровь 111	NiAl-фильтры 332	ТВЭЛ ТВС 321
6.Порошки, прокат	Li-порошок	Be-прокат 331	Магниты 211	TiO2-пигменты 322	Та-Be Та-ВЕП 221	Mo-присадки 321	Фторполимеры 111	Ni-порошок 221	UO2 таблетки 331
5.Сплавы	Li-сплавы 211	Be-Al, Be-Cu 331	NdFeB SmCo5 212	Zr-Be 211	Та-W 222	Mo,W-Re- сплавы 331	Фреоны Трифлаты 311	CoSm5 222	UF6 (235) 333
4.Металлы	Au Li 311	Be 331	REE 211	Si Zr Ti Hf 322	Ta Nb 131	W Mo Se Re Te 322	Hfdry HCl Cl2 322	Ni Co 322	UF6 222
3.Оксиды, соли	Li2CO3 111	BeO, BeF2 331	(REE)2O3 211	SiO2 ZrO2 TiO2, TiCl4 HfCl4 322	K2TaF5 V2O5 122	MoO3 WO3 H2SO4 - 332 ReO	HFaq 332	NiO-CoO 333	U3O8 333
2.Концентраты	Au 311	Be-концентрат 211	ΣREE 211	SiO2 Zr-Ti-Hf 321	Ta-Nb 121	Mo W S Re 322	CaF2 NaCl 322	Ni-Co 322	ХКПУ 332
1.Руда и техногенное сырье	Li, Au	Be-руды	REE пром. продукты Y, Sc	Zr-Ti- SiO2	Ta Nb V	Mo W Re Se Te S	F Cl I	Ni-Co	U-руда

- НИОКР - «Новые» проекты - Производства

Рис. 11.2. Комплексная матрица проектов по добыче редких металлов

Например, если в данной клетке проставлен индекс 333, это означает, что все ресурсы хорошо доступны (первая тройка), технологии и процессы – на конкурентном уровне (вторая тройка), рынки сбыта продукции обеспечены на длительную перспективу (третья тройка). Аналогично, индекс 111, наоборот, показывает нашу неуверенность и в ресурсах, и в технологиях, и в рынках. Цифра 2 означает промежуточные оценки, т.е. индекс 222 говорит о некой средней перспективности проекта.

Сочетания 321, 322, 221 и другие варианты интегрированного индекса позволяют быстро оценить сильные и слабые места каждой группы проектов и спланировать работы по повышению перспективности проекта до высокого уровня интегрированного индекса 333.

В матрице тремя цветами на основном поле (столбцы 2–9, строки 1–8) отражаются стадии проектов. Желтым цветом закрашены клетки, соответствующие введенным в действие производствам. Оранжевым закрашены клетки, в которых показаны проекты, по которым начаты проектные или строительные работы. Синим цветом показаны проекты на стадии НИОКР. Данная опция позволяет формировать планы НИОКР, распределяя их на создание новых технологий и производств и на поддержку действующих предприятий.

11.4. Пример форсайтно-диверсификационной матрицы проектов для построения стратегии развития редкометаллического производства в Казахстане

Цель Программы – обеспечение долгосрочной конкурентоспособности добывающей компании или холдинга путем диверсификации его основной деятельности за счет создания и развития активов в сфере редких и редкоземельных металлов (РМиРЗМ).

Приоритеты программы:

- создание и развитие обширной сырьевой базы добычи и переработки редких и редкоземельных металлов (РМ и РЗМ);
- разработка и освоение новых эффективных технологий и материалов для переработки и производства РМ и РЗМ;
- создание и развитие новых производств высокотехнологичной продукции с применением РМ и РЗМ.

1 стадия: Анализ ресурсной базы

На основе анализа рынков РМ и РЗМ (данные открытых источников) для Казахстана наиболее важными по приоритету металлами кроме урана следует считать:

- молибден (Mo)и вольфрам (W);
- ниобий (Nb) и тантал (Ta);
- бериллий (Be);
- рений (Re);
- титан (Ti) и цирконий (Zr);
- никель и кобальт (Ni, Co);
- редкоземельные металлы (сумма оксидов РЗМ).

Другая группа редких металлов (ванадий, галлий, гафний, индий, кадмий, литий, рубидий, скандий, цезий) имеет достаточные отечественные сырьевые ресурсы. Однако качество сырьевой базы, степень развитости технологий ее переработки, рыночная ситуация на рынке в среднесрочной (5–7 лет) перспективе требует рассматривать их в качестве приоритетов второго плана.

Отдельную группу перспективных материалов представляют собой кварцевое сырье и материалы на основе кремния. Учитывая масштабность сфер, где применяются эти материалы, это направление также представляется приоритетным.

Агрегированный баланс перспективной сырьевой базы в РК представлен на рис. 11.3

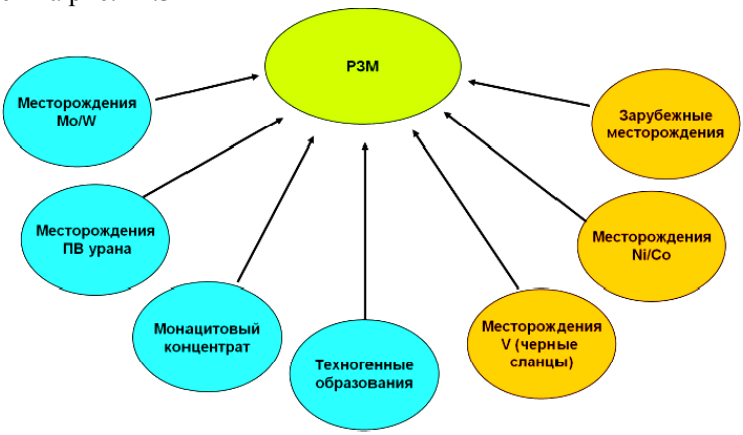

Рис. 11.3. Источники РЗМ в Казахстане

2 стадия: Оценка технологического потенциала

В настоящее время Казахстан, несмотря на многолетнее пребывание в кризисе предприятий отрасли РМ и РЗМ, все еще имеет достаточный уровень компетенции в области получения высокочистых редких тугоплавких металлов (тантал, ниобий, молибден, вольфрам, рений) и обладает технологиями в области получения высокочистых оксидов и металлов редкоземельных элементов.

Таблица 11.1

Некоторые имеющиеся активы Республики Казахстан в области РМ и РЗМ

Наименование предприятия	Специализация
АО «Ульбинский металлургический завод»	Металлические тантал, ниобий, бериллий, изделия, сплавы и лигатуры на их основе, керамика из оксида бериллия
ТОО «Степногорский горно-химический комбинат»	Концентрат молибдена, трехокись молибдена
ГКП «Жезказганредмет»	Перренат аммония
ТОО «Иртышская редкоземельная компания»	Производство карбидов и оксидов РЗМ
ТОО «Институт высоких технологий»	Технологии попутного извлечения РМ и РЗМ из продуктов ПВ и техногенных отходов
РГП «НЦ КПМС», АО «ЦНЗМО», и др.	Разработка технологий комплексной переработки минерального сырья

3 стадия: Рынки сбыта и новая перспективная продукция

Обеспечение современными и эффективными научными и инновационными разработками также является ключевым фактором развития отрасли РМ и РЗМ.

Традиционно в Казахстане имеется достаточное число академических научных организаций, позиционирующих себя в качестве разработчиков методов поиска и разведки минеральных ресурсов, технологий их добычи и переработки.

Для опережающего развития отрасли РМ и РЗМ требуется проведение систематических научных исследований и разработка собственных технологий, а также осуществление трансферта эффективных зарубежных технологий.

Обычный «импорт» технологий – сложный процесс, так как внедренные таким образом технологии фактически не конкурентоспособны с центрами их генерации и требуют большое количество кадров, способных оперативно освоить эти технологии. К примеру, в КНР эти проблемы решаются за счет реализации копирования полного цикла производств и динамичного развития производственных центров. И хотя период клонирования производств сокращен до минимальных сроков в 2–3 месяца, но истинно «инновационными» они так и не становятся, и Китай так и не стал пока центром генерации инноваций.

Классическая модель проведения научных исследований исходя из потребностей текущих производств исчерпала свой инновационный потенциал на стадии 3–4 технологического уклада. Периоды исследования, опытного испытания и внедрения результатов таких НИОКР становятся недопустимо большими для динамичных экономик.

Национальные программы развития инноваций позволяют консолидировать государственные ресурсы и потенциал исследовательских центров страны, но неучастие в стартовых процессах именно реального бизнеса, как правило, ведет к генерации неконкурентоспособных производств.

В настоящий период только мобилизация усилий всех заинтересованных сторон – различных ведомств, бизнеса, научного сообщества для достижения конечных целей на отдельных стратегических приоритетных направлениях в форме национальных инновационно-технологических платформ, способно создать эффективный коммуникационный инструмент, направленный на активизацию усилий по созданию перспективных коммерческих технологий, новых продуктов (услуг). Данный инструмент позволяет генерировать «превентивные» инновации, искать новые направления развития бизнеса, динамично трансформировать хозяйственные и социальные процессы в стране.

Технологические платформы –это довольно новый механизм развития, который на основе государственно-частного партнерства обеспечивает выработку и реализацию тех самых стратегических приоритетов в масштабах отдельных секторов экономики. Кроме того, уже на стадии запуска подобных проектов все в них работает на эффективность: и тщательный анализ рыночного потенциала технологий с привлечением экспертного сообщества, и общее видение заинтересованными сторонами (государство, бизнес и потребители) рыночных перспектив проекта, и мобилизация общественных и частных источников финансирования.

А главное – сопровождение проекта со стороны науки и бизнеса на всем протяжении цикла разработки, производства и сбыта инновационной продукции.

Сводные агрегированные данные по проводимым в РК НИОКР и ТЭО в сфере РиРМ можно представить в виде иллюстративной таблицы:

Таблица 11.2

НИОКР и ТЭО в РК по тематикам РМ и РЗМ

Ta, Nb конденсаторы		Ta, Re лопатки турбин		Mo,W суперсплавы	
Nb-Ti Сверх проводники		Be рентген- окна		Кварц солнечные батареи	
РЗМ батареи гибридных авто		РЗМ авто-катализаторы		РЗМ ЖК- экраны	
РЗМ магниты		РЗМ Аккумуляторы для бытовой электроники		РЗМ электронные носители информации	

4. Резюме по предлагаемому продукту

Продукт (матрица) направлен на обеспечение устойчивого и сбалансированного развития и повышение конкурентоспособности крупной добывающей компании или холдинга путем диверсификации его основной деятельности.

Основным приоритетом политики диверсификации станет подготовка и реализация крупных инвестиционных проектов в области редких и редкоземельных металлов с мультипликативной стимуляцией новых возможностей высокотехнологичных переделов для отечественных малых и средних предприятий через системное расширение местного содержания.

В целях формирования основ полноценной высокотехнологичной отрасли в матрице предусмотрены меры по расширению сырьевой базы, разработке и внедрению новых технологий, развитию научных исследований и инновационных разработок и созданию отечественной системы подготовки высококвалифицированных кадров.

Задача создания конкурентоспособной высокотехнологичной индустрии РЗМ в Казахстане наилучшим образом может быть решена именно в увязке с опережающим развитием уранового и ядерного комплексов и параллельным развитием производств широкого перечня востребованных в мире редких и цветных металлов. Непосредственно РЗМ должны извлекаться попутно с другими ценными металлами, что позволит обеспечить конкурентоспособность казахстанской редкоземельной и редкометалльной продукции при сохранении ведущей роли урановой подотрасли.

Таблица 11.3

ФД-матрица для Республики Казахстан в области РМ и РЗМ

Переделы	**Перспективные**	**Планируемые**	**Действующие**
Хай-тек	ЖК-экраны **211**	Солнечные батареи **311**	Nb–Ti Сверхпроводники **321**
Изделия и сплавы	Детали электронных носителей информации **211**	Ta, Re Лопатки турбин **311**	Mo,W Суперсплавы **321**
Изделия и порошки	Батареи гибридных авто **211**	Катализаторы **311**	Ta-порошки для конденсаторов **332**
Сплавы, порошки	Аккумуляторы для бытовой электроники **211**	РЗМ Магниты **311**	Be Рентген-окна **332**
Сырье	ТМО, руды	Урановые растворы и хвосты	Th–РЗМ, Be, Ta–Nb Концентраты

Заключение

Использование такой матричной модели будет способствовать обоснованным стратегическим изменениям компании, переходу от решения отдельных проблем к комплексным преобразованиям. Такой подход позволит опережать события, построить эффективные стратегии развития и план по их реализации, эффективно управлять, а со временем накопить ресурсы, технологии и кадры для технологического рывка на рынке РЗМ.

Разработанный интеллектуальный продукт представляет собой ценный инструмент для эффективного управления инновационной и производственной деятельностью многоотраслевых холдингов, а также для формирования и мониторинга комплексных многосторонних государственных программ

Список литературы

1. *Foresight* as a Strategic Long-Term Planning Tool for Developing Countries. – Singapore, 2014
2. *Slack N.* The Importance-Performance Matrix as a Determinant of Improvement Priority. – Warwick Business School, UK, 1994.
3. *Bock F.*, *Hellweg M.*, *Lube M.-M.* A Strategy for Supporting Innovation and Growth in Times of High Uncertainty. – Arthur D. Little, 1998.
4. *Thompson A.J.*, *Strickland A.J.* Strategic Management: Concepts and Cases. – 3 ed. – Plano, Tex.: Business Publications, 1984.
5. *Radder L. and Louw L.* The SPACE Matrix: A tool for calibrating competition // Long Range Planning. – 1998. – V. 31. – No. 4. – P. 549–559.
6. *Брюс Д.* Хендерсен Продуктовый портфель // Бостонская консалтинговая группа BCG Review: Дайджест. – М.: Бостонская консалтинговая группа, 2008. – Вып. 02.
7. *Watts G.*, *Cope J.*, *Hulme M.* Ansoff's Matrix, Pain and Gain. – Lancaster, UK: Lancaster University Management School, 1998.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

АВРАМЧИК Александр Николаевич, научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Специалист в области металлотермии и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза металлических, керамических и композиционных материалов.

АНДРИЕНКО Олег Семенович, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск), старший научный сотрудник Института оптики атмосферы СО РАН (г. Томск). Специалист в области химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов и материалов на их основе, фотохимии, катализа, органической химии и органического синтеза фторорганических веществ, биотехнологий.

АНУФРИЕВА Светлана Ивановна, канд. хим. наук, заведующая технологическим отделом Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского» Специалист в области химической технологии редких и рассеянных элементов, переработки руд и рудных материалов.

АФАНАСЬЕВ Николай Иванович, докт. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией гетерогенных металлических систем НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

БАЙТАСОВ Калилалло Маркисович, канд. экон. наук, проектный менеджер IPMA, академик МАИН. Специалист в области экономики и менеджмента, управления промышленными и IT-проектами. Сотрудник ТОО «Универсальное конструкторское технологическое бюро», г. Алматы.

БАЙТАСОВ Маркис Ахметович, специалист в области экономики и менеджмента. Сотрудник ТОО «Универсальное конструкторское технологическое бюро», г. Алматы.

ВАРДАН Геворг Анушанович, аспирант, магистр, закончил Ереванский политехнический институт по специальности материаловедение и металлургия.

ДАЙБОВА Елена Борисовна, канд. хим. наук, заведующая лабораторно-аналитическим центром Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук (СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН) (г. Томск). Специалист в области физической химии, фотокатализа, получения органоминеральных удобрений, переработки торфа.

ДЕМЕНТ Тарас Валерьевич, магистр материаловедения, младший научный сотрудник лаборатории трансляционной и клеточной биохимии Томского государственного университета (г. Томск), аспирант 3-го года обучения Томского государственного архитектурно-строительного университета (г. Томск)

ДУЙСЕБАЕВ Бауржан Оразович, докт. техн. наук, советник председателя правления АО «Волковгеология», академик Национальной академии горных наук Республики Казахстан (РК). Руководитель ряда профильных государственных научных центров и институтов РК. Специалист в области химической технологии редких и рассеянных элементов, металлургических процессов и производств.

ЗМЕЕВА Ольга Николаевна, научный сотрудник лаборатории биотехнологии и биополимеров химического факультета Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области биологии, физиологии, экологии, агротехнологии, получения экомелиарантов, получения БАВ, переработки растительного сырья.

КАЗАНЦЕВА Людмила Алексеевна, аспирантка кафедры неорганической химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск).

КАЗАРЯН Мишик Айразатович, докт. физ.-мат. наук, профессор, лауреат Государственной премии СССР, Иностранный член Национальной академии наук Республики Армения, академик Академии инженерных наук имени А.М. Прохорова, заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (г. Москва). Выдающийся ученый, крупный специалист в области физики лазеров, физической оптики, спектроскопии, люминесценции, разделении

изотопов, синтезе новых материалов, нанотехнологии, радиофизики, акустики, медицинской физики.

КАЙГОРОДОВ Евгений Владимирович, канд. физ.-мат. наук, заведующий комплексной лабораторией фундаментальной и прикладной математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Горно-Алтайский государственный университет». Область научных интересов: теория абелевых групп и их колец эндоморфизмов; хопфовы группы, кольца и модули, сепарабельные и векторные абелевы группы, математические методы в химии и химической технологии, приложения теории групп и представлений групп к кристаллографии, кристаллохимии и стереохимии, численные и статистические методы в аналитической химии, теория нечетких множеств и ее приложения к коллоидной химии.

КАЙЗЕР Марина Ивановна, канд. биол. наук, заведующая кафедрой химии и МПХ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Горно-Алтайский государственный университет». Специалист в области биогеохимии, радиоэкологии, радиационно-экологического состояния территории Горного Алтая, процессов трансформации и транслокации радионуклидов и тяжелых металлов в основных компонентах Алтайской горной области, физико-химических свойств горных почв.

КАЛАШНИКОВ Марк Петрович, вед. технолог лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН, г. Томск), инженер Национального исследовательского Томского политехнического университета. Специалист в области создания композиционных покрытий, модификации поверхностных слоев материалов высокоэнергетическими ионными пучками, исследования структурно-фазового состояния материалов методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

КАРАКЧИЕВА Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск), научный сотрудник Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (г. Северск), научный сотрудник Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского

федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук (СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН) (г. Томск), старший научный сотрудник Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина (г. Тамбов). Специалист в области физической химии, катализа, переработки углеводородсодержащего сырья, получения сплавов и композиционных материалов, получения органоминеральных удобрений, переработки торфа.

КАРАМЯН Гагик Гургенович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории металлургии и обогащения Института химической физики им. А.Б. Налбандяна (г. Ереван) Национальной академии наук Армении, старший научный сотрудник лаборатории интегративной биологии Института физиологии им Л.А. Орбели Национальной академии наук Армении (г. Ереван). Специалист в области материаловедения, альтернативных источников энергии, электрохимии, молекулярной биофизики, биосенсоров, переработки концентратов пород.

КАСАЦКИЙ Николай Григорьевич, старший научный сотрудник Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

КИТЛЕР Владимир Давыдович, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

КНЯЗЕВА Елена Михайловна, канд. хим. наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Томского политехнического университета (г. Томск). Специалист в области неорганической химии.

КУРЗИНА Ирина Александровна, докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета (г. Томск).

ЛАРИНА Галина Васильевна, канд. хим. наук, доцент кафедры химии и МПХ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Горно-Алтайский государственный университет». Специалист в области аналитической химии, химии природных органических соединений, накопления и перераспределения биофильных элементов в экосистемах Горного Алтая, физико-химических свойств торфов Алтайской горной области, переработки растительного сырья, получения кормовых гуминовых добавок, переработки торфов.

ЛЕПАКОВА Ольга Клавдиевна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

ЛИ ХУНДА, Ph.D., канд. техн. наук, доцент Шеньянского политехнического университета (г. Шеньян). Специалист в области физики и техники высоких напряжений, физики и химии плазмы, измерительной техники, физической химии, тонкой очистки веществ, информатики, получения сплавов и композиционных материалов.

ЛИХНЕКЕВИЧ Елена Германовна, канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник технологического отдела Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского». Специалист в области химической технологии редких и рассеянных элементов, переработки руд и рудных материалов.

ЛУКАНИН Александр Александрович, старший инженер ООО «ТехноВаллис» (г. Томск). Специалист в области физики и техники высоких напряжений, физики и химии плазмы, измерительной техники, физической химии, тонкой очистки веществ, очистки воды, переработки торфа.

ЛЫСАК Галина Владиленовна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области синтеза нанодисперсных полупроводниковых оксидных материалов, нанотехнологии, полимерных материалов.

ЛЫСАК Илья Александрович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск), сотрудник кафедры ИГПД Института кибернетики Томского политехнического университета (г. Томск). Специалист в области приборов и методов контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, физики мягкой материи, полимерных и композиционных материалов.

ЛЬВОВ Олег Владимирович, ведущий специалист НИ Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

МАЛИНОВСКАЯ Татьяна Дмитриевна, докт. хим. наук, ведущий научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области синтеза нанодисперсных полупроводниковых оксидных материалов, нанотехнологии, в том числе редких и рассеянных элементов, физикохимии функциональных и полимерных материалов.

МАРТОЯН Гагик Ашотович, канд. хим. наук, научный руководитель НПО ООО «ЭКОАТОМ» (г. Ереван). Крупный специалист в области электрохимической технологии переработки руд, экстракции металлов, синтеза наноматериалов, технологии переработки жидких радиоактивных и промышленных отходов, разделения изотопов, моделирования сложных химических реакций и критических процессов.

НАЗАРОВА Анастасия Юрьевна, канд. техн. наук, младший научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

НЕФЕДОВ Роман Андреевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области неорганического синтеза, технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

НИКОНЕНКО Елена Леонидовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), доцент междисциплинарной кафедры Института социально-гуманитарных технологий Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (г. Томск).

ОБХОДСКАЯ Елена Владимировна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов.

ОБХОДСКИЙ Артем Викторович, канд. техн. наук, доцент кафедры электроники и автоматики физических установок Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета. Специалист в области математического моделирования, автоматизации научных исследований и эксперимента, информационных технологий, систем автоматического управления технологическими процессами.

ОРЛОВ Владислав Викторович, инженер Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области органической химии, биотехнологии, переработки титансодержащего сырья.

ПЕТРОВА Людмила Петровна, ведущий агроном Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа» (г. Томск). Специалист в области агрономии, агротехнологии.

ПОПОВ Александр Сергеевич, аспирант кафедры электроники и автоматики физических установок Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета. Инженер кафедры электроники и автоматики физических установок Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета. Специалист в области электроники, микроэлектроники, автоматизации научных исследований и эксперимента, математического моделирования и программирования.

ПОПОВА Наталья Анатольевна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник кафедры физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет» (г. Томск), старший научный сотрудник лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск).

РАДИШЕВСКАЯ Нина Ивановна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

РОМАНОВА Маргарита Сергеевна, канд. биол. наук, заместитель директора по научно–исследовательской работе, зав. лабораторией биотехнологических методов селекции и семеноводства сельскохозяйственных культур Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного центра агробиотехнологий Российской академии наук (СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН) (г. Томск). Специалист в области экологии, растениеводства, клеточной биологии, получения органоминеральных удобрений.

САЙНАКОВА Анна Борисовна, канд. сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник, заведующая Нарымским отделом селекции и семеноводства Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного

центра агробиотехнологий Российской академии наук (СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН) (г. Томск). Специалист в области селекции, семеноводства, иммунитета растений, получения органоминеральных удобрений, переработки торфа.

САЧКОВ Виктор Иванович, докт. хим. наук, доцент, заведующий Инновационно-технологическим центром Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск), руководитель инженерно-химического центра Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (г. Москва), профессор Северского технологического института Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (г. Северск), старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (г. Бийск). Специалист в области физикохимии, катализе, химической технологии редких элементов и материалов на их основе, органической химии и органического синтеза фторорганических веществ.

СОСНОВСКИЙ Сергей Александрович, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск). Специалист в области физики и техники высоких напряжений, физики и химии плазмы, измерительной техники, физической химии, тонкой очистки веществ, мембранной и ионообменной технологий, технологии редкоземельных материалов, разделения изотопов, очистки воды, переработки торфа. Специалист в области физического материаловедения жаропрочных сплавов, наноматериалов. Специалист в области физического материаловедения сталей, жаропрочных сплавов, наноматериалов, физики фазовых переходов.

СТЕПАНОВА Оюна Борисовна, младший научный сотрудник Инновационно-технологического центра Сибирского физико-технического института Томского государственного университета (г. Томск), инженер Института оптики атмосферы СО РАН (г. Томск). Специалист в области химии и химической технологии.

ШУЛЬПЕКОВ Александр Михайлович, канд. техн. наук, старший научный сотрудник НИ Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ....3
ВВЕДЕНИЕ....10

Раздел 1

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ И РАЗДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ К РАЗДЕЛЕНИЮ ОСОБО ЧИСТЫХ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 1. Технологии дезактивации концентратов и руд, содержащих редкие и редкоземельные элементы....12
1.1. Классификация редкометалльно-редкоземельных руд и концентратов по удельной эффективной активности....13
1.2. Характеристика основных промышленных минералов, содержащих редкие, редкоземельные и радиоактивные элементы....14
1.3. Характеристика концентратов обогащения месторождений различных геолого-промышленных типов....14
1.4. Основные методы дезактивации редкометалльно-редкоземельных руд, концентратов и растворов их переработки....22
1.5. Методы удаления радионуклидов из растворов....25
1.6. Исследования процессов дезактивации цирконового концентрата (месторождение Улуг-Танзек)....28
1.7. Исследования процесса переработки ортитового концентрата с последующим экстракционным удалением радионуклидов из азотнокислого раствора....30
1.8. Эффективность процесса дезактивации концентратов и руд с содержанием РЗЭ....36
1.9. Возможные технологии дезактивации концентратов и руд с содержанием РЗЭ....41
Список литературы....44

Глава 2. **Электромембранное извлечение элементов из красного шлама** 46
Список литературы 57

Глава 3. **Использование плазмохимической и электроимпульсной технологий в переработке редкоземельных элементов** 58
Список литературы 75

Раздел 2

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Глава 4. **Физические основы формирования высокопрочной структуры в сплавах черного и цветного литья** 77
4.1. Характеристика и концентрация модифицирующей смеси, вводимой в расплав 82
4.2. Механизмы взаимодействия модифицирующей смеси с расплавом чугунов и формирование кристаллической структуры 89
4.3. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и механические свойства чугуна ИЧХ28Н2 92
4.4. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и механические свойства чугуна СЧ25 141
4.5. Влияние модифицирующей смеси на структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства чугуна ВЧ60 164
4.6. Структурообразование и механические свойства стали 110Г13Л при введении модифицирующей смеси 180
4.7. Структурообразование и механические свойства сплава АК7ч при введении модифицирующей смеси 194
4.8. Механизмы взаимодействия модифицирующей смеси с расплавом силумина и формирование кристаллической структуры 202
Заключение 207
Список литературы 210

Глава 5. **Синтез магнитных сплавов, MAX-фаз и сложных оксидов на основе редкоземельных и редких металлов** 214
5.1. Неизотермический синтез MAX-фаз и получение максенов 214
5.1.1. Синтез MAX-фаз Ti_3SiC_2, Nb_2AlC, $Ti_2AlN_{0,5}C_{0,5}$ 215
5.1.2. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе систем Ti–Si–B, Ti–Al–B 221
5.1.3. Получение максенов методом экстракции алюминия из MAX -фаз системы Ti–Al–C 227
5.2. Металлотермический синтез магнитных сплавов на основе РЗМ 230
5.2.1. Исследование исходных фторидов 230
5.2.2. Факторный анализ опытных плавок сплавов Fe–Nd–B 236
5.3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез пигментов на основе алюмошпинелей элементов триады железа 244
Список литературы 260

Глава 6. **Научные и прикладные аспекты формирования и использования в очистке воды наночастиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2, нанесенных на поверхность полипропиленового волокнистого носителя** 263
6.1. Формирование наноразмерных частиц SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2 на поверхности полипропиленового носителя 269
6.2. Свойства носителя до и после модифицирования наночастицами 273
6.3. Свойства волокнистых материалов, содержащих наночастицы SnO_2, TiO_2 и SnO_2/TiO_2 284
6.3.1. Изучение возможности использования волокнистых материалов с наночастицами TiO_2 и SnO_2 для очистки воды от органических загрязнителей методом озонирования 284
6.3.2. Антибактериальная активность композитов «наночастицы TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель» 285

6.3.3. Фоторазложение гербицида (4-хлор-2-метилфеноксиуксусной кислоты) в присутствии композитов «наночастицы SnO_2, TiO_2, SnO_2/TiO_2 – полипропиленовый волокнистый носитель» 288
Заключение 296
Список литературы 297

Раздел 3

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В АГРОБИОТЕХНОЛОГИЯХ

Глава 7. **Физико-химические свойства редкоземельных элементов и применение их в агробиотехнологиях** 300
Выводы 310
Список литературы 311

Глава 8. **Влияние глауконита на ростовые процессы овса голозерного (Avena nuda L.)** 312
Список литературы 321

Глава 9. **Региональные особенности микроэлементного состава торфов Алтайской горной области** 323
Выводы 333
Список литературы 334

Раздел 4

РАСЧЕТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Глава 10. **Моделирование материалов на основе РЗЭ** 336
10.1. Анализ программных комплексов моделирования материалов 337
10.2. Сравнительный анализ математических моделей 339
10.3. Метод Хартри – Фока в приближении МО и КО ЛКАО 342

10.4. Применение базисных наборов при расчете свойств материалов 348
10.5. Оптимизация вычислительных процедур при расчете свойств материалов методом Хартри – Фока 349
10.6. Программный комплекс моделирования материалов 351
10.7. Экспериментальные исследования 353
Заключение 356
Список литературы 357

Глава 11. **Разработка и применение форсайтно-диверсификационных проектных матриц для построения долгосрочных стратегий развития многопрофильных индустриальных корпораций** 360
11.1. Технологический форсайт 361
11.2. Матричные методы при разработке стратегии компании 362
11.3. Методика построения форсайтно-диверсификационной матрицы проектов 364
11.4. Пример форсайтно-диверсификационной матрицы проектов для построения стратегии развития редкометаллного производства в Казахстане 367
Заключение 373
Список литературы 373

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 374

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научное издание

А.Н. Аврамчик, О.С. Андриенко, С.И. Ануфриева, Н.И. Афанасьев, К.М. Байтасов, М.А. Байтасов, Г.А. Вардан, Е.Б. Дайбова, Т.В. Дементь, Б.О. Дуйсебаев, О.Н. Змеева, Л.А. Казанцева, М.А. Казарян, Е.В. Кайгородов, М.И. Кайзер, М.П. Калашников, Н.И. Каракчиева, Г.Г. Карамян, Н.Г. Касацкий, Е.М. Князева, И.А. Курзина, Г.В. Ларина, О.К. Лепакова, Ли Хунда, Е.Г. Лихнекевич, А.А. Луканин, Г.В. Лысак, И.А. Лысак, О.В. Львов, Т.Д. Малиновская, Г.А. Мартоян, А.Ю. Назарова, Р.А. Нефедов, Е.Л. Никоненко, В.В. Орлов, Е.В. Обходская, А.В. Обходский, Л.П. Петрова, А.С. Попов, Н.А. Попова, Н.И. Радишевская, М.С. Романова, А.Б. Сайнакова, В.И. Сачков, С.А. Сосновский, О.Б. Степанова, А.М. Шульпеков

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОЙ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Под редакцией
члена президиума РАН акад. *Л.И. Леонтьева*
и докт. хим. наук *В.И. Сачкова*

Редактор *Т.С. Портнова*
Дизайн, верстка *Д.В. Фортеса*

ООО «Издательство научно-технической литературы»
634050, Томск, пл. Новособорная, 1, тел. (3822) 533-335

Изд. лиц. ИД № 04000 от 12.02.2001. Подписано к печати 12.12.2016.
Формат 60 × 84 $^{1}/_{16}$. Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 22,55. Уч.-изд. л. 25,26. Тираж 500 экз. Заказ № 21.

Отпечатано в типографии «М-Принт», г. Томск,
пер. Добролюбова, 10, ст. 3, тел. (3822) 258-279