



GIREDMET
ROSATOM

THE 3ND INTERNATIONAL CONFERENCE
ON TECHNOLOGIES PROPERTIES AND APPLICATIONS
OF RARE METALS AND RELATED MATERIALS
(RAREMET-2024)

3-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ: ТЕХНОЛОГИИ,
СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ»,
ПОСВЯЩЕННАЯ ПАМЯТИ АКАДЕМИКА Н.П. САЖИНА
(РЕДМЕТ-2024)

BOOK OF ABSTRACTS

RAREMET-2024 | РЕДМЕТ-2024
3 - 5 April | Moscow

3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024): Сборник тезисов. Москва, 3–5 апреля 2024 г. – Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2024. – 416 с.

The 3rd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials (RAREMET-2024), Book of Abstracts, Moscow, April 3-5, 2024, GIREDMET JSC, P. 416.

Издатель: АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ», Россия, Москва, 111524, ул. Электродная 2с1

Published by GIREDMET State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, 2, bld.1, Elektrodnyaya St., Moscow, 111524, Russia

Авторы несут ответственность за содержание своих тезисов и гарантируют, что их тезисы являются оригинальными, не были ранее опубликованы и не были одновременно представлены для опубликования где-либо еще. Мнения, выраженные в тезисах настоящего сборника тезисов, принадлежат авторам и не обязательно разделяются Оргкомитетом РЕДМЕТ-2024.

The authors are responsible for the contents of their abstracts and warrant that their abstract is original, has not been previously published, and has not been simultaneously submitted elsewhere. The views expressed in the abstracts in this publication are those of the individual authors and are not necessarily shared by the RAREMET-2024 Organizing Committee.

Все права защищены. Разрешение предоставляется только для копирования отдельных статей с целью некоммерческого использования. Настоящее согласие не распространяется на другие виды копирования, в т.ч. для общего распространения, в рекламных целях, или для перепродажи.

All rights reserved. Permission is granted only for the photocopying of particular articles for non-profit use. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, advertising, promotional purposes, or for any resale.

Отпечатано в типографии ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

Printed in Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA –Russian Technological University»

THE 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON TECHNOLOGIES,
PROPERTIES AND APPLICATIONS OF RARE METALS AND RELATED
MATERIALS (RAREMET-2024)

BOOK OF ABSTRACTS



3-я Международная научно-практическая конференция
«РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ И МАТЕРИАЛЫ
НА ИХ ОСНОВЕ: ТЕХНОЛОГИИ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ»
памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024)

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ABOUT THE CONFERENCE

The RAREMET conference has been held in Moscow since 2021 as a successor of «Sazhin's Readings» scientific seminars which were traditionally organized at GIREDMET institute since 1970. The aim of the conference is to encourage effective communication between scientists, engineers and business leaders and to discuss modern scientific and industrial challenges in the field of rare metal technologies and applications as well as to shape the future of rare metal-based materials. The conference topics cover a wide range of scientific and technological areas ranging from the processing of rare metal containing mineral resources to the development of advanced functional, electronic and optical materials and materials for the energy transition. In 2024, the conference will traditionally gather renowned plenary speakers and distinguished experts who present their latest scientific achievements and technological developments, highlight emerging trends and upcoming breakthroughs in the broad field of rare metal technologies. In addition, recognised business leaders and analytics will provide deep insight into the latest and future market developments which should influence the rare metal industry and related high-tech technological fields. There are expected about 400 participants, including outstanding scientists and top managers of major high-tech companies dealing with rare metal technologies and rare metal-based materials from Russia, India, China, Egypt, Turkey, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Tajikistan, Belarus, Mongolia, Venezuela, etc.

О КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция РЕДМЕТ проводится в Москве с 2021 года и является преемником серии научных семинаров «Сажинские чтения», которые проводились в институте ГИРЕДМЕТ с 1970 года. Сегодня конференция РЕДМЕТ стала крупнейшей площадкой для консолидации научного и делового потенциала в сфере редких металлов. Тематика охватывает широкий спектр научных и технологических направлений начиная от переработки минерального сырья, содержащего редкие металлы до разработки новых материалов на их основе (соединения и сплавы; высокочистые вещества; полупроводниковые и оптические материалы; материалы современной энергетики и др.). Целью проведения конференции является не только обсуждение научных и производственных вызовов в области технологий редких металлов, но и определение перспектив развития и сфер применения редких металлов в высокотехнологических отраслях России и других стран. В 2024 году конференция традиционно соберет выдающихся учёных и экспертов, которые представят свои новейшие научные достижения и технологические разработки, осветят новые тенденции и предстоящие прорывы в области технологий редких металлов. Кроме того, признанные лидеры бизнеса и аналитики представят анализ развития рынка редких металлов, обозначат основные тренды, которые должны оказать влияние на редкометаллическую промышленность и связанные с ней области высоких технологий. Ожидается, что в конференции РЕДМЕТ-2024 примет участие около 400 деятелей науки и промышленности, среди которых выдающиеся ученые и топ-менеджеры крупнейших высокотехнологичных компаний, занимающихся редкометалльными технологиями, из России, Индии, Китая, Египта, Турции, Казахстана, Кыргызстана, Таджикистана, Белоруссии, Монголии, Венесуэлы и др.

CONFERENCE TOPICS

1. Sustainable use and processing of rare metal containing mineral resources, secondary raw materials and industrial wastes.
2. Rare, refractory and rare-earth metals, rare earth magnets, rare metal alloys and dispersed media based on them.
3. Technologies of light rare metals (Li, Be, Rb, Cs).
4. Technologies of scattered elements (In, Ga, Sb, Ge, Re).
5. Semiconductor and optical materials, radiation and IR photonic materials based on rare metal compounds. High purity materials based on rare metals.
6. Chemical analysis, testing and certification of minerals and materials containing rare metals.
7. Materials and technologies of the 4th energy transition. Modern rare metal-based functional materials.

ТЕМАТИКА КОНФЕРЕНЦИИ

1. Технологии рационального использования и переработки природного и техногенного минерального сырья, содержащего редкие металлы.
2. Технологии получения редких, тугоплавких и редкоземельных металлов, сплавов и дисперсных сред на их основе, магнитных сплавов.
3. Технологии лёгких редких металлов (Li, Be, Rb, Cs).
4. Технологии рассеянных элементов (In, Ga, Sb, Ge, Re).
5. Полупроводниковые и оптические материалы, материалы радиационной и ИК фотоники на основе соединений редких металлов. Особо чистые материалы на основе редких металлов.
6. Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, сплавов и материалов на основе редких металлов.
7. Материалы и технологии четвертого энергетического перехода. Современные функциональные материалы на основе редких металлов.

CONFERENCE ORGANIZER

GIREDMET State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, Joint Stock Company
(ROSATOM State Atomic Energy Corporation)

ОРГАНИЗАТОР КОНФЕРЕНЦИИ

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина
(Госкорпорация «Росатом»)

CO-ORGANIZERS

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

MIREA, Russian Technological University

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola
Science Centre of the Russian Academy of Sciences

Association of Producers and Consumers of Rare and Rare Earth Metals

СООРГАНИЗАТОРЫ

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет»

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Кольский научный центр Российской академии наук

Ассоциация производителей и потребителей редких и редкоземельных металлов

SUPERVISORY COMMITTEE / НАБЛЮДАТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Alexander G. Mazhuga – Dr. Sci., First Deputy Chairman of the State Duma Committee on Science and Higher Education

Andrey B. Shevchenko – Director for Technological Development, ROSATOM State Atomic Energy Corporation

Pavel A. Zaitsev – PhD, General Director, Science and Innovations, JSC

Aslan Yu. Tsivadze – Dr. Sci., academician of the RAS, Deputy President of the RAS

Мажуга Александр Георгиевич – д.х.н., первый зам. председателя комитета Госдумы по науке и высшему образованию

Шевченко Андрей Борисович – Директор по технологическому развитию, Госкорпорация «Росатом»

Зайцев Павел Александрович – к.т.н., Генеральный директор, АО «Наука и инновации»

Цивадзе Аслан Юсупович – д.х.н., академик РАН, Заместитель президента РАН

ORGANIZING COMMITTEE / ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Honorary Chair / Почетный председатель

Yuriy A. Olenin – Dr.Sci., Deputy Director General for Science & Strategy, ROSATOM State Atomic Energy Corporation

Оленин Юрий Александрович – д.т.н., зам. генерального директора по науке и стратегии, Госкорпорация «Росатом»

Co-Chairs / Сопредседатели

Aleksey V. Dub – Dr.Sci., First Deputy Director General, Science and Innovations, JSC

Дуб Алексей Владимирович – д.т.н., первый зам. генерального директора, АО «Наука и инновации»

Andrey I. Goliney – Director, GIREDMET JSC

Голиней Андрей Иванович – директор, АО «Гиредмет» им. Н.П. Сагина

Konstantin V. Ivanovskikh – Ph.D., Deputy Director for Science & Innovation, GIREDMET JSC

Ивановских Константин Васильевич – к.ф.-м.н., заместитель директора по науке и инновациям, АО "Гиредмет" им. Н.П. Сагина

Committee members / Члены комитета

Dmitriy V. Ivanets – Deputy Director for Technological Development, ROSATOM State Atomic Energy Corporation

Иванец Дмитрий Васильевич – Зам. директора по технологич. развитию, Госкорпорация «Росатом»

Lev M. Zeleny – Dr.Sci., Academician of the RAS, Prof., Space Research Institute, RAS

Зеленый Лев Матвеевич – Академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, ИКИ РАН

Andrey B. Yaroslavtsev – Dr.Sci., Academician of the RAS, Prof., Institute of Organic Chemistry of the RAS, TVEL Fuel Company

Ярославцев Андрей Борисович – Академик РАН, д.х.н., профессор, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, АО «ТВЭЛ»

Evgeniy V. Antipov – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Head of Electrochemistry Dept., Lomonosov Moscow State University

Антипов Евгений Викторович – Член-корр. РАН, д.х.н., зав. кафедрой электрохимии, МГУ им. М.В. Ломоносова

Ruslan K. Khamizov – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Prof., Director, Institute of Geochemistry, RAS

Хамизов Руслан Хажсетович – Член-корр. РАН, д.х.н., директор ГЕОХИ РАН

Anatoly I. Nikolaev – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Deputy Director of Kola Science Centre, RAS

Николаев Анатолий Иванович – Член-корр. РАН, д.т.н., зам. директора ИХТРЭМС, КНЦ РАН

Mikhail I. Alymov – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Director of ISMAN RAS

Vladimir A. Borodin – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Dep. General Director for Develop., EZAN JSC

Arkadiy V. Naumov – Expert of the Government Analytical Center for the Modernization and Technological Development of the Russian Economy

Ivan G. Tananaev – Dr.Sci., Corr. Member of the RAS, Director, Tananaev Inst. of Chemistry and Technology, Kola Science Centre of the RAS

Albert K. Gilmutdinov – Dr.Sci., Head of Laser and additive technologies Dept., A. N. Tupolev Kazan National Research Technical University – KAI, adviser of The Head of Tatarstan.

Ilya V. Vorotyntsev – Dr.Sci., Prof., Acting Rector of the Mendeleev University of Chemical Technology

Ruslan R. Dimukhamedov – Chairman, RM and REM Association of, General Director of SMZ JSC

Aleksandr N. Dyachenko – Dr.Sci., Head of the Dept. of Chemistry and Technology of Rare Elements, RTU MIREA

Yuriy N. Parkhomenko – Dr.Sci., Prof., Dept. of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, NUST "MISIS"

Альмов Михаил Иванович – Член-корр. РАН, д.т.н., директор ИСМАН РАН

Бородин Владимир Алексеевич – Член-корр. РАН, д.т.н., зам. ген. директора по развитию АО «ЭЗАН»

Наумов Аркадий Валерьевич – Руковод. направления ОКБ «Астрон», Эксперт Аналитического центра при Правительстве РФ по модернизации и технологическому развитию экономики России

Тананаев Иван Гундарович – Член-корр. РАН, д.х.н., директор ИХТРЭМС, КНЦ РАН

Гильмутдинов Альберт Харисович – д.ф.-м.н., зав. кафедрой лазерных и аддитивных технологий, КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева, помощник Главы Татарстана.

Воротынцев Илья Владимирович – д.т.н., профессор, и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева

Димухамедов Руслан Рафкатович – Председатель Ассоциации РМ и РЗМ, Ген. директор ОАО «СМЗ»

Дьяченко Александр Николаевич – д.т.н., зав. кафедрой химии и технологии редких элементов, РТУ МИРЭА

Пархоменко Юрий Николаевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, НИТУ МИСиС

INTERNATIONAL ADVISORY COMMITTEE / МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ

Chair / Председатель

Deependra Singh – Dr., Chairman & Managing Director, Indian Rare Earths Limited, India

Committee members / Члены комитета

Nabeel Mancheri – Global Rare Earth Industry Association, Belgium

Park Kyoung-Tae – Ph.D., Director of Korea Rare Metals Center, Korea Institute of Industrial Technology, Korea

Ashim Khaumdas – Ph.D., German Mongolian Institute for Resources and Technology

Khaled Nageib – CEO and Founder of Hydrogen Egypt (H2EG), Egypt

Jacob Paul – CEO of Harbor Paul International Private Ltd., India

Ranjit Dutia – Director, Kalpesh Enterprise LLC, USA

Erzan Ishanov – Director of Sumitomo Corporation Central Eurasia, Japan

Ulmas M. Mirsaidov – Director of the Atomic Energy Agency under the Presidium of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan

Balaram Vysetti – Dr., Fellow Geological Society India, member International Working Group, Indian Society Mass Spectrometry. Emeritus Scientist at the CSIR-National Geophysical Research Institute (NGRI), India

Pushpal Ghosh – Ph.D., Assistant Professor, Department: Chemistry Dr. Harisingh Gour University (A Central University), India

Joydip Joardar – Ph.D., Senior researcher, International Advanced Research Centre for Powder Metallurgy & New Materials (ARCI), Dept. of Science & Technology, Government of India, India

Qiufeng Shi – Ph.D., associate professor, College of Physics, Taiyuan University of Technology, China

Mustafa M. Kidibaev – Dr.Sci., head of the laboratory, Academician of the National Academy of Sciences, Institute of Physics, Zheenbayeva NAN KR, Kyrgyz Republic

Evgeniy V. Frants – Director of Beryllium Production, Ulba Metallurgical Plant JSC, Republic of Kazakhstan

Amol Nande – Ph.D., Senior researcher, Guru Nanak College of Science, India

Kalim Sebastián D’Elia – PhD, Soluciones Afir C.A., Venezuela

PROGRAM COMMITTEE / ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Ivan V. Mazilin – PhD, Head of the Project Office for the Development of New Products, Science and Innovations JSC

Мазилин Иван Владимирович – к.т.н., рук. проектного офиса по развитию новых продуктов, АО «Наука и инновации»

Artem S. Vernigora – Head of the Project Office for New Materials and Technologies, Science and Innovations JSC

Вернигора Артем Сергеевич – руководитель направления проектного офиса, АО «Наука и инновации»

Mikhail V. Korzhik – Dr.Sci., Head of the Laboratory of Experimental High Energy Physics, Research Institute of Nuclear Problems of the Belarusian State University

Коржик Михаил Васильевич – д.ф.-м.н., зав. Лаб. эксперимент. физики высоких энергий, НИИ ядерных проблем, Белорусский гос. Университет

Marina V. Maslova – Dr.Sci., Chief Researcher, Lab. of Chemistry and Technology of Raw Materials of Refractory Rare Elements, Tananaev Inst. of Chemistry and Technology, Kola Science Centre, RAS

Маслова Марина Валентиновна – д.т.н., главный научный сотрудник Лаб. химии и технологии сырья тугоплавких редких элементов, ИХТРЭМС КНЦ РАН

Irina D. Troshkina – Dr.Sci., Dept. of Technology of Rare Elements and Nanomaterials Based on Them, Mendeleev University of Chemical Technology

Трошкина Ирина Дмитриевна – д.т.н., кафедра технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Sergey I. Stepanov – Dr.Sci., Head of the Dept. of Technology of Rare Elements and Nanomaterials Based on Them, Mendeleev University of Chemical Technology

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Eldar P. Magomedbekov – Ph.D., Director of the Institute of Materials of Modern Energy and Nanotechnology, Mendeleev University of Chemical Technology

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – к.х.н., директор Института материалов современной энергетики и nano-технологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева

Alexander V. Sapegin – Deputy Director General for Development & Technology, Rusatom MetalTech LLC

Сапегин Александр Вениаминович – зам. генерального директора по развитию и технологии, ООО «Русатом МеталлТех»

Alfiya M. Safiulina – Ph.D., Senior Researcher, Dept. of Special Non-Nuclear Materials & Technologies, VNIINM JSC

Leonid A. Mochalov – Dr.Sci., Head of Laboratory, Lobachevsky University, Dept. of Analytical and Medical Chemistry

Andrey N. Vasiliev – Dr.Sci., Prof., Dept. of Physics, Lomonosov Moscow State University

Alexander A. Trofimov – Ph.D., Deputy Head of Serial Production, JSC NPO ORION

Vitaliy V. Sanin – Ph.D., Leading Researcher of Lab. of Metallurgical Processes, GIREDMET JSC

Maksim V. Mastryukov – Ph.D., Head of Lithium Processing & Metallurgy Direction, GIREDMET JSC

Maksim V. Ananiev – Dr.Sci., Head of Dept. for Materials and technologies of the 4th energy transition, GIREDMET JSC

Igor A. Denisov – Ph.D., Head of Lab. for II-VI semiconductor materials, GIREDMET JSC

Ksenia S. Zaramenskikh – Ph.D., Leading Researcher, Lab. of high-purity halide materials for optics, GIREDMET JSC

Ivan I. Leonidov – Ph.D., Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the RAS

Maksim A. Schelkonogov – Deputy Director for Advanced Projects, GIREDMET JSC

Yulia V. Sokolova – Dr.Sci, Scientific Supervisor of Lab. for Processing of Techno-genic Raw Materials, GIREDMET JSC

Sergey A. Melnikov – Scientific Supervisor of Lab. of Metallurgical Processes, VNIKhT JSC

Nikolay G. Naumov – Dr. Sci., Head of Lab. for synthesis and growing of single crystals of rare earth elements compounds, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS

Ekaterina B. Solntseva – Head of the Laboratory of Metallurgical Processes, VNIKhT JSC

Сафиулина Алфия Минеровна – к.х.н., отдел специальных неядерных материалов и технологий, АО «ВНИИНМ»

Мочалов Леонид Александрович – д.т.н., зав. лабораторией, Нижегородский гос. университет им. Н. И. Лобачевского

Васильев Андрей Николаевич – д.ф.-м.н., проф. кафедры физического факультета, МГУ им. М.В. Ломоносова

Трофимов Александр Александрович – к.т.н., заместитель начальника серийного производства, АО «НПО «ОРИОН»

Санин Виталий Владимирович – к.т.н., в.н.с. Лаб.металлургических процессов,АО «Гиредмет»

Мастрюков Максим Валерьевич – к.х.н., руковод. направления металлургии и переработки литья, АО «Гиредмет»

Ананьев Максим Васильевич – д.т.н., нач. Управления материалов и технологий 4-го энергоперехода, АО «Гиредмет»

Денисов Игорь Андреевич – к.т.н., нач. Лаб. полупровод. материалов A2B6, АО «Гиредмет»

Зараменских Ксения Сергеевна – к.х.н., в.н.с., Лаб. высокочистых галогенидных материалов для оптики, АО «Гиредмет»

Леонидов Иван Ильич – к.х.н., Институт химии твердого тела, УрО РАН

Щелконогов Максим Анатольевич – зам. директора по перспектив. проектам, АО «Гиредмет»

Соколова Юлия Васильевна – д.х.н., научный руководитель Лаб. переработки техногенного сырья, АО «Гиредмет»

Мельников Сергей Александрович – научный руководитель Лаб. металлургических процессов, АО «Гиредмет»

Наумов Николай Геннадьевич - д.х.н., зав. Лаб. синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ, ИНХ СО РА

Солнцева Екатерина Борисовна – начальник Лаб. металлургич. процессов, АО «Гиредмет»

FOREWORDS / ПРИВЕТСТВИЯ

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ – ВАЖНЕЙШЕГО ОСНОВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ

Дуб Алексей Владимирович
АО «Наука и инновации», Москва, Россия
e-mail: ALVDub@rosatom.RU

Уважаемые коллеги, рад приветствовать вас на III Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2024), посвященной памяти академика Н.П. Сажина.

Мы видим, что значимость конференции РЕДМЕТ-2024 сегодня в условиях международных санкций - особенно высока. Редкие и редкоземельные металлы (РМ и РЗМ) используются в высокотехнологичных отраслях промышленности — энергетике, в том числе ядерной, автомобильной и авиакосмической отраслях, электронике, медицине. Они нужны для создания сверхпроводников, магнитов, люминофоров, лазеров и т. д. Их наличие критически важно при создании вооружения, военной и специальной техники. По оценкам экспертов, не меньше 40% технологий, которые правительство России признало критическими, не создать без РМ и РЗМ.

Госкорпорация «Росатом» с 2019 года отвечает за реализацию направления «Редкие и редкоземельные металлы» в рамках дорожной карты «Технологии новых материалов и веществ». Ключевая цель реализации направления - восстановление лидирующих позиций Российской Федерации на мировом рынке РМ и РЗМ с долей рынка до 10% в 2030 г. Вторая важная цель - обеспечение не менее 50% импортозамещения РМ и РЗМ в 2024 г. и достижение полного импортозамещения к 2030 г.

Для этих целей в Росатоме за счет средств единого отраслевого тематического плана НИОКР, а так же в рамках федерального проекта №4 «Разработка новых материалов и технологий для перспективных энергетических систем» Комплексной программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года» в широкой кооперации (совместно с НИЦ КИ, институтами РАН и ВУЗами) выполняются 14 проектов НИОКР по разработке новых экономически и экологически эффективных технологий по переработке сырья, содержащего редкие металлы, до разработки новых материалов на основе редких элементов, их соединений и сплавов, высокочистых веществ и изделий с уникальными свойствами.

Конференция РЕДМЕТ-2024 является важным мероприятием в воспитании будущего научного потенциала страны, того потенциала, который создаст необходимый технологический рынок.

RAREMET IS A PLATFORM FOR A NEW TECHNOLOGICAL PARTNERSHIP

Andrei I. Goliney

GIREDMET State Research & Development Institute of Rare Metal Industry, 111524 Moscow, Russia

e-mail: AnIvGoliney@rosatom.ru

The development of the rare metal industry in Russia was slowed down by low a domestic demand, as well as by aggressive pressure from foreign producers, primarily from China. The changes that Russia experienced over the last few years have opened a window of opportunity and created an explosive demand for many rare metal materials. Many Russian industrial companies have reconsidered and reshaped their supply chains for critical materials. Moreover, an extended interest is demonstrated for triggering new projects in mining, enrichment, extraction of rare metals. In this situation, a special role is assigned to science, which should ensure the development and implementation of novel technologies at local industries. Luckily, a significant scientific and engineering potential is still available in the country to achieve the new technological goals on internationally competitive level.

In the frame of RAREMET-2024 conference, we will highlight the most important and promising scientific achievements which should help to bring novel technologies providing sustainable use of rare metal resources as well as to create new materials required for energy transition. In this connection, we found it valuable to deepen the cooperation between business and academic communities.

I wish all the participants to have fruitful time at the conference as well as to find new scientific and business partners for new exciting projects in the rich field of rare metals.

KEY ELEMENTS OF FUTURE PROSPERITY

Konstantin V. Ivanovskikh

GIREDMET State Research & Development Institute of Rare Metal Industry, 111524 Moscow, Russia

e-mail: KVivanovskikh@rosatom.ru

It is our pleasure to welcome Russian and international participants of RAREMET-2024 conference in Moscow. On behalf of the RAREMET-2024 Organizing Committee I wish all the participants to have a rewarding experience and use this occasion to meet old friends and business partners as well as to make many new ones. We worked hard to make the conference both inspiring and informative with a wonderful array of keynote and invited speakers from the academic and industrial communities. Participants from Russia, India, China, Turkey, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Tajikistan, Belarus, Armenia, Mongolia, Egypt, Venezuela, Vietnam, etc. will gather to address current and future scientific and technological challenges in rare metal industry.

Rare metals have been of most significant interest over the last two decades for a variety of reasons, in particular due to concerns over the security of supply for modern industrial applications such as mobile devices, wind turbines, robotics, electric vehicles, aerospace, hydrogen energy, catalysts, medical imaging, electronics, optics, photonics, energy efficient lighting, etc. Such concerns have placed them among the list of ‘critical’ or ‘strategic’ elements in many industrially developed and developing countries. While considering rare metals we typically mean four groups, namely light rare metals (Be, Li, Rb, Cs), refractory metals (V, Zr, Hf, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, and Re), scattered metals (Ga, In, Tl, Ge, Se, and Te), and significant group of rare earth metals (Sc, Y, and lanthanides).

The continuous increase in clean energy deployment in recent years has resulted in a significant rise in demand for critical metals. The most significant rise of consumption over the last years was observed for rare earths and lithium, while consumption of refractory and scattered metals demonstrated more moderate increase. Currently, China is home to more than 60 % of annual global rare metal production, which has led many nations to seek to secure alternative supply chains. Therefore, a continuously growing number of countries that rely on critical minerals imports have introduced policies to enhance supply security. Countries are taking different approaches to achieve this goal, often influenced by the position of countries within the supply chain. For example, many countries with large underexploited mineral resources (especially Russia and India) are focusing on rising their domestic production and expanding their value chains. All these measures should trigger the development of rare metal dependent industries and reduce the monopoly of China particularly in strategically important technological areas. In this situation, a significant role is assigned to scientific research activities, which should ensure the development and deployment of the necessary technologies at domestic enterprises. To achieve this, it is important to deepen the cooperation between business and the academic community.

The RAREMET-2024 conference has become the Russian largest discussion platform for fostering and strengthening of business and scientific communication in national and international levels at all stages and facets of rare metals technologies and related high-tech industries. I hope you will enjoy your stay in the Russian capital and have many benefits from the event.

GREETINGS FOR RAREMET-2024

Mohan B. Verma

Outstanding Scientist and Former Director, AMD
Department of Atomic Energy, India

e-mail: mohanbverma@hotmail.com

It gives me great pleasure that GIREDMET of ROSATOM is organizing the Third International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and related materials (RAREMET-2024) in Moscow on April 3-5, 2024. ROSATOM is encouraging scientific pursuit by regularly organizing scientific conferences for sustainable development of rare earth, refractory and high purity materials for vital development of green energy, semiconductors and EV sectors.

In the present scenario, the conference theme is quite appropriate and provide scientific platform to encourage effective communication to overcome various challenges associated with the development of advance materials related to rare earth and rare metals. To meet future challenges in the discovery, process parameters and scientific interactions between Industries would paves way to ameliorate their scientific knowledge in developing high purity advance materials for Industrial applications.

I am sure, the deliberations would provide ample opportunities to the participants/ delegates for exchanging scientific knowledge in the field of rare metal and rare earth.

I congratulate organizers ROSATOM and their team and wishes great success of RAREMET-2024.

**BEST WISHES AND GREETINGS
TO THE RAREMET-2024 PARTICIPANTS**

Pushpal Ghosh

Department of Chemistry & School of Chemical Science and Technology, Dr Harisingh Gour Sagar
Vishwavidyalaya Sagar (A Central University), M. P. India

e-mail: pushpalghosh27@gmail.com

Dear Colleagues and Friends:

It gives me immense pleasure to know about 3rd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials (RAREMET-2024) that will be held in Moscow, on April 3-5, 2024.

Rare- metals are very important for today's domain of knowledge and technologies including lighting, energy saving, energy converting, energy storage etc. A tremendous curiosity and efforts are made to use these for sustainable developments all over the world. Thereby a common platform is necessary where scientists, academicians, technologists, industry partners, research scholars, graduate students, post-docs can share their ideas and build the necessary knowledge network pertaining to this field. And RAREMET-2024 is exactly providing this space to the researchers where pioneer scientists from various institutions across the globe are being invited to deliver keynote lecture/invited lectures on various facets of rare-metals and its related technologies.

In addition, the conference includes oral and poster presentations by young researchers/students from universities and various institutes to present their research work.

I most sincerely hope that scientific lectures, deliberations, presentations etc. will provide a good platform to young students, researchers, industry partners and faculty to share their ideas on various facets of rare-metals and allied sciences. Wishing all the participants of the event, a great time of discussing and understanding the frontline areas of rare-metals and its related science.

Thank you!

RARE METALS AND RELATED MATERIALS

Raghumani Singh Ningthoujam

Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai- 400085, India
Homi Bhabha National Institute, Mumbai- 400094, India

e-mail: rsn@barc.gov.in and nraghu_mani@yahoo.co.in

Rare metals (RMs) are metallic elements which are not abundant in the Earth's crust in general perception. But rare metals that are either abundant or non-abundant in the Earth's crust are difficult to extract economically. However, these metals and their alloys and compounds have distinctive chemical and physical properties that make them important in different areas including energy, battery, biological, industrial, computer's components, mobile phones, environment, food-processing, safety and security, aircraft engines, industrial gas turbine engines, catalysis and nuclear energy program, etc. Examples of rare metals are niobium, tantalum, rhenium, cobalt, indium, zirconium, gallium, and lithium. Some of these elements can form super-alloys. The five precious metals can be named: gold, platinum, silver, palladium, and rhodium, which have been used in a wide range of applications including jewelry, currency and industrial purpose. The rare-earth elements include 17 elements such as Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Some are rare-earth elements (say Ce) are abundant in the Earth's crust. They are found in same ore, but are difficult to extract economically. The rarest metal on earth's crust is francium, but it is unstable (a half life of 22 minutes) and it is not useful in applications.

Some compounds of rare metals are used in many applications such as permanent magnets, catalysts, capacitors, electronic applications. It needs to find out possible ways to get similar physical properties of materials after substitution of rare-metals with non-rare metals/elements. In view of this, it requires to bring scientists and engineers together to a platform to solve the replacement of rare-metals. RMs are unevenly distributed all over the Globe. The balance of economics in terms of reduction of costs/prices or transportation of such products or improvement in properties of materials can be handled by businessman across the world. Strong interactions among scientists, engineers and businessmen are required through conferences/symposia/workshops to remove disparities. I strongly believe that outcome of this conference will bring a new development of new products after initiative of thought process

RARE METALS FOR GREENER DEVELOPMENT OF OUR WORLD

Vysetti Balaram

Former Emeritus Scientist, Chief Scientist & Head, Geochemistry Division
CSIR - National Geophysical Research Institute (NGRI), Hyderabad- 500 007, India

e-mail: balaram1951@yahoo.com

I am pleased that the 3rd International Conference on “Technologies, Properties, and Applications of Rare Metals and Related Materials (RAREMET – 2024)” is being organized in Moscow, Russia from 3-5 2024. I am eagerly looking forward to participating in this very exciting and useful meeting. I am also very glad to know that this conference is being held at the GIREDMET Institute of Rare Metal Industry and is dedicated to the memory of eminent academician, Dr. Nikolay P. Sazhin.

The current global climate change urgently requires a substantial focus on the reduction of anthropogenic greenhouse gas emissions. Transportation and power generation sectors are the two largest sources of greenhouse gas emissions. Innovative technologies are being developed to mitigate carbon emissions by replacing non-renewable energy resources and technologies. In this context, rare metals such as lithium, rare earth elements (REE), cobalt, copper, nickel, manganese, chromium, molybdenum, indium, tellurium, gallium, germanium, and rhenium are set to play a crucial role, and required in huge quantities for all countries in the world.

I am sure that the RAREMET-2024 Conference will bring scientists, engineers, and business leaders together from all corners of the world and provide a platform to discuss the current environmental and industrial challenges and find effective solutions. I am also sure that this conference will provide some cutting-edge technologies and innovative solutions to mitigate the current climate emergency. I hope that the presentations and deliberations by the participants across the globe during this International Conference will provide future directions for moving towards a greener world. I wish all the very best to the participating scientists, engineers, and entrepreneurs from different parts of the globe, and the Organising Committee for taking pains in organizing such a wonderful international conference.

РЕДКИЕ МЕТАЛЛЫ ОБЪЕДИНЯЮТ УСИЛИЯ УЧЕНЫХ И ПРОИЗВОДИТЕЛЕВ

Анатолий Иванович Николаев
ИХТРЭМС КНЦ РАН
e-mail: a.nikolaev@ksc.ru

Дорогие коллеги, друзья!

Мой пламенный привет всем участникам Международной конференции RAREMET-2024 и сердечная благодарность организаторам, взвалившим на свои плечи тяжкий груз по подготовке и проведению этого мероприятия. Очень правильно подметил наш великий соотечественник М.В. Ломоносов: «Широко простирает химия руки свои в дела человеческие». Трудно представить современную реальность без редких металлов и их соединений. Но для этого пришлось много потрудиться нашим предшественникам. Они открыли новые элементы, научились их получать из разного сырья. Процесс этот бесконечен - «чем дальше в лес - тем больше дров». Новые синтезированные материалы поражают своими свойствами, они открывают новые горизонты для развития современной промышленности.

Впереди нас ждут открытия, связанные с сырьем, технологиями получения и применения новых материалов. Синергия успеха часто рождается при объединении специалистов разных научных школ, направлений. Конференция, как показывает ее программа, поможет нам объединить усилия академической и отраслевой науки, образования, предприятий и властных структур. Для России это ещё путь к восстановлению технологической независимости, которую мы начали терять в последние десятилетия, отдав предпочтение «сырьевой экономике».

Хочется пожелать нам успехов при выборе приоритетных сырьевых объектов и сквозных технологий до конечных функциональных материалов, которые ждет от нас промышленность. Главными критериями выбора должны быть экономическая эффективность, экологическая безопасность и технологичность процессов. Объединяясь в консорциумы, технопарки или кластеры и следуя обозначенным критериям, мы обречены на успех, к чему я и призываю.

RARE EARTH METALS AS A KEY COMPONENT OF THE MODERN INORGANIC OPTICAL MATERIALS

Mikhail V. Korzhik

Institute of Nuclear Problems, The Belarus State University, Minsk, Belarus

e-mail: korzhik@inp.bsu.by

The main goals of the RAREMET conference series are to review the latest results in rare metals, from theory to applications, to arrive at a deeper understanding of fundamental processes, and to discover components for the production of new generations of functional materials.

Lanthanides, rare earth ions, have played a prominent role in the development of luminescent materials. Until now, the ions Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , and Yb^{3+} have been the most commonly used activators for the production of scintillation materials with high yields. The use of lanthanides makes it possible to obtain a wide range of crystalline materials, while their mixing to create high-entropy inorganic compounds allows further progress in the field of faster and brighter scintillation materials.

The book of Abstracts summarizes the state-of-the-art in the theoretical models and their applicability in the search for new materials and the development of industrial technologies. In addition, it highlights new scientific results and achievements, key advances, and exotic solutions triggering disputes. The reports also touch on the increased demand for alloys and high-entropy materials and the renaissance of the crystalline industry in Russia, in particular for scintillator applications and nano-structuring in metal, semiconductor, and dielectric development.

The RAREMET conferences bring together the materials community, from fundamental research scientists to applied physics experts, technologists, engineers, and experts on the implementation of advanced solutions. This scientific forum builds a bridge between the different parts of the community and is the basis for multidisciplinary, cooperative research and development.

It is my pleasure to welcome participants in the RAREMET conference for fruitful discussion, the creation of new cooperation in research and technology, and the progress in relationships.

Enjoy your stay at RAREMET conference in Moscow!

WHAT IF RARE EARTH ELEMENTS DID NOT EXIST?

A. N. Vasil'ev

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: anv@sinp.msu.ru

Let's imagine for a moment that rare earth elements do not exist. This would create enormous problems for the development of many areas that have provided technological progress in recent decades. Without them, permanent magnets for electric generators and electric motors, high-performance lasers for optical communications and numerous other applications, phosphors used in energy-saving light sources and various types of displays, and new catalysts for the chemical industry would not have been developed. The use of rare earth elements affects many other areas of our life. The uniqueness of rare earth elements is directly related to the complex electronic structure of multielectron shells. In fact, each such atom or ion represents a separate quantum system that interacts with the external environment or with neighboring ions. This multi-scale nature of processes in systems with rare earth elements ensures their importance both in already developed and in future, as yet unforeseen applications.

Finally, there would be no RAREMET-2024 conference, the success of which I have no doubts about. This conference brought together both practitioners and scientists highly qualified in their fields of knowledge and experience, as well as young professionals just starting to work in this field. The synergy of our knowledge and practices will ensure the solution of many new ambitious tasks.

Section 1 / Секция 1

**Sustainable use and processing of rare metal containing mineral resources,
secondary raw materials and industrial wastes**

**Технологии рационального использования и переработки природного и
техногенного минерального сырья, содержащего редкие металлы**

RARE EARTH METALLOGENY IN WESTERN INDIA

M.B. Verma

National Security Council Secretariat, New Delhi, India

e-mail: mohanbverma@hotmail.com

Keywords: *Carbonatite, REEs, Siwana Ring Complex, Ambadungar*

Western Parts of India have witnessed large scale metallogeny in the form of base metals (Cu+Pb+Zn) and rare earth (RE). Rare earth deposits of Rajasthan and Gujarat are hosted in carbonatite and alkaline complexes within extensional intracratonic failed rift zone (N-S). India has reported 29, out of 527 globally reported carbonatite complexes and some of them are source of economically exploitable resources of multi-metals and rare earth. In western India, Malani Igneous Suites (MIS) and carbonatites along Barmer-Sanchor-Cambay rift zone are part of Tertiary Alkaline Complexes (TAC). Kamthai plug (Sarnu-Dandeli complex), Siwana Ring Complex (SRC) and Ambadungar Carbonatite complex (ACC) are potential areas for rare metal and rare earth deposits. At Kamthai, intrusive bodies display a characteristic ring structure, scattered plugs and dykes with variable concentration of rare earths. REO concentration in this plug is reported 1.62% along with niobium (Nb).

Further, SRC is a bimodal collapsed cauldron ring structure of volcano-plutonic rocks and exposed over an area of 800 sq.km. SRC consists of acid volcanics, ring dyke, granites and minor volcano sedimentary assemblages and dissected by number of gentle faults and fracture zones. SRC hosts REE-Nb-Th-U mineralisation in peralkaline microgranites / felsites, peralkaline rhyolite tuff and

fractured granites. Major REE mineral phases are xenotime, allanite, cerianite and U-Ti complex. REEs mostly occur along grain boundaries, cleavage plane and dissected discrete grains with higher concentration of HREE.

ACC plugs are spread over an area of 8 sq.km at the intersection of Barmer-Sanchor-Cambay rift zone (N-S) and Narmada rift zone (E-W). ACC is similar to Okorusu Alkaline Igneous Carbonatite Complex (OAICC) of Namibia of early cretaceous in age. ACC hosts the largest hydrothermal fluorite deposit (11.6 million tonnes; 30% CaF₂) along with REEs ranging 0.5-1.5% TREO. REEs mineralisation is also reported at Saidiwasan and Phenai Mata areas associated with well-preserved ring structure. Sub-surface exploration at Ambadungar area has proved the continuity of carbonatite bodies >450m depth. REEs mineralisation is closely associated with ferro-carbonatites (ankerites) and calcio-carbonatite (sovites). Major REE phases in ACC are bastnaesite, synchisite, pyrochlore, allanite and monazite. Besides REEs, ACC has reported mineralisation of Nb, Sr, Ba and MgO.

REE metallogeny in western India is related to syn to post Deccan volcanism in the failed rift zone which is subsequently intercepted by post Narmada rift. Area is covered with Deccan flood basalts and has potential of concealed REE deposits.

WORLD MARKET OF RARE METALS IN 2023

G.V. Goncharov

Metallurgical Research, LLC,
Ekaterinburg, Russia

e-mail: mail@metresearch.ru

МИРОВОЙ РЫНОК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПО ИТОГАМ 2023 ГОДА

Г.В. Гончаров

ООО «Металлургические исследования»,
г. Екатеринбург, Россия

Abstract

In this communication the development of rare metals world market in 2023 is analyzed and discussed. According to the international nomenclature of foreign economic activity, trade of rare metals is carried out according to the group: 81 - Other base metals; metal ceramics; products from them. Within this group, rare metals include several subgroups: Cobalt matte and other intermediate products of Cobalt metallurgy; Cobalt and products, Titanium and its products, incl. waste and scrap, Magnesium and its products, incl. waste and scrap, Manganese and its products, incl. waste and scrap, Beryllium, Chromium, Germanium, Vanadium, Gallium, Hafnium, Indium, Niobium (Columbium), Rhenium, Thallium, Metal ceramics and its products, incl. waste and scrap, Tungsten and its products, incl. waste and scrap, Tantalum and its products, incl. waste and scrap, Molybdenum and its products, incl. waste and scrap, Antimony and its products, incl. waste and scrap, Zirconium and its products, incl. waste and scrap, Bismuth and its products, incl. waste and scrap, Cadmium and its products, incl. waste and scrap. The above mentioned metals are considered as "rare metals" in this communication.

Keywords: rare metals market

Аннотация

В данной сообщении рассматривается развитие мирового рынка редких металлов в 2023 году. Согласно международной номенклатуре внешнеэкономической деятельности, торговля редкими металлами производится по группе: 81 - Прочие недрагоценные металлы; металлокерамика; изделия из них. В рамках указанной группы, к редким металлам относят несколько подгрупп: штейн кобальтовый и прочие промежуточные продукты металлургии кобальта; кобальт и изделия, титан и изделия из него, вкл. отходы и лом, магний и изделия из него, вкл. отходы и лом, марганец и изделия из него, вкл. отходы и лом, бериллий, хром, германий, ванадий, галлий, гафний, индий, ниобий (колумбий), рений, таллий, металлокерамика и изделия из нее, вкл. отходы и лом, вольфрам и изделия из него, вкл. отходы и лом, тантал и изделия из него, вкл. отходы и лом, молибден и изделия из него, вкл. отходы и лом, сурьма и изделия из нее, вкл. отходы и лом, цирконий и изделия из него, вкл. отходы и лом, висмут и изделия из него, вкл. отходы и лом, кадмий и изделия из него, вкл. отходы и лом. Под понятием «редких металлов» в контексте данной статьи рассматриваются указанные выше группы продукции.

Ключевые слова: рынок редких металлов

По нашим оценкам и расчетам, мировой рынок редких металлов в период 1 квартала 2023 по 4 квартал 2023 года показал снижение, и снижение объема продаж по отношению к 4 кварталу 2022 года. Мы оцениваем это изменение в -12,6% по отношению к 1 кварталу 2022 года. Но это не главное. Если в 1 квартале 2022 года объем продаж на рынке редких металлов по нашим оценкам и расчетам составил 6 111 924 тыс. долл., то уже в 1 квартале 2022 года объем продаж мы оценили в 5 344 210 тыс. долл., что, однако не показывает всю полноту изменения рынка. При этом получается, что показатель продаж стал рекордно высоким за период 2022–4 квартал 2023 года - в 2 квартале 2022 года.

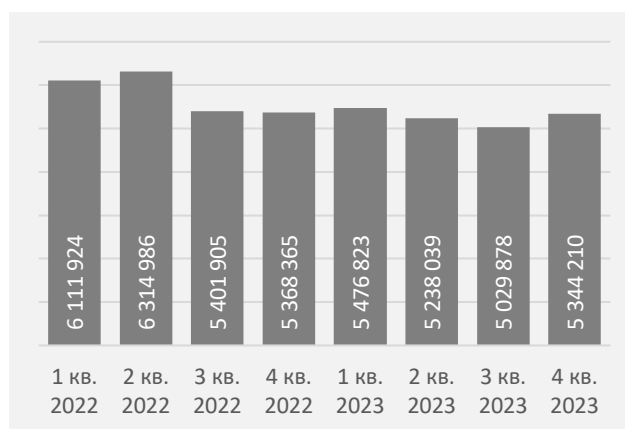


Diagram 1 - Global Rare Metals Market Sales Dynamics in 2022 - Q4 2023

Сравнение 2022 и 2023 года наиболее показательно с точки зрения понимания изменений, произошедших в 2023 году, пока данные за 2024 год не появились. За 12 месяцев 2023 года по отношению к 2022 году мы оцениваем снижение объема продаж на -9,1% до уровня 21 088 950 тыс. долл. Конечно, если сравнивать в натуральном выражении, то показатель продаж редких металлов будет другой, как может быть и другая динамика. Однако более иллюстрирующая динамика наблюдается именно в денежном выражении, поскольку этот показатель оценивает количество денежных средств, оборачивающихся на данном рынке.

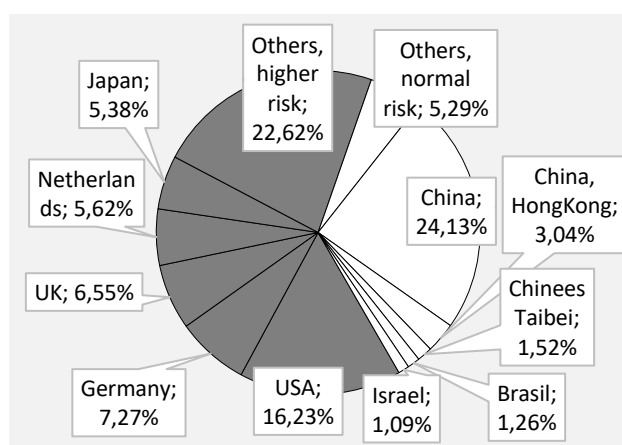


Diagram 2 - Global Rare Metals Market Sales Share in Q4 2023, %

Следует особо отметить, что часть стран-поставщиков редких металлов на мировой рынок в соответствии с распоряжением правительства РФ №430-Р «Об утверждении перечня иностранных государств и территорий, совершающих в отношении РФ, российских юридических лиц и физических лиц недружественные действия» был присвоен статус «повышенный риск». Страны со статусом повышенного риска выделены в таблицах исследования и диаграммах серым цветом.

Стран поставщиков с «повышенным риском» значительно больше, чем стран с «обычным риском». Среди стран поставщиков с «повышенным риском» на мировом рынке редких металлов можно выделить США с долей 16,23%, Германия с долей 7,27%, Великобритания с долей 6,55%, а также Нидерланды, Япония, и ряд других стран, доля которых составила 22,62%. Среди стран поставщиков с «обычным риском» можно выделить Китай с долей 24,13%, Гонконг Китай с долей 3,04%, Китайский Тайбэй с долей 1,52, а также Бразилия, Израиль и другие страны. Россия также входит в число стран-поставщиков отдельных видов редких металлов на мировой рынок, однако данные по России не раскрываются публично, только в соответствующих исследованиях рынков.

Список литературы

1. Управляющий аналитик Гончаров Г.В.: Исследование конъюнктуры рынка: «Рынок редких металлов 2024»

FUTURE POTENTIAL ALTERNATIVE RARE EARTH ELEMENT RESOURCES

V. Balaram

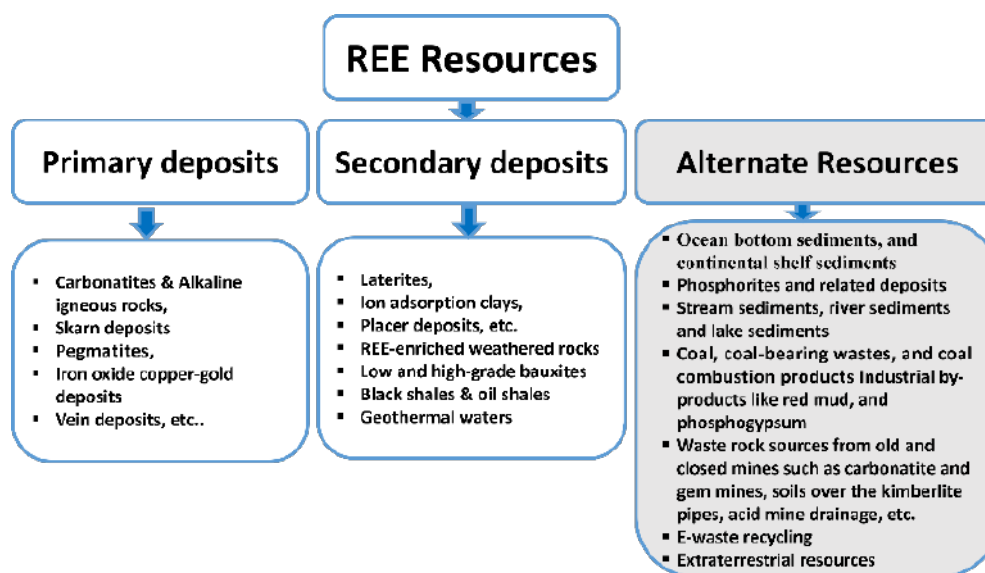
CSIR-National Geophysical Research Institute, Hederabad-500007,
Telangana State, India

e-mail: balaram1951@yahoo.com

Keywords: rare earth elements; marine sediments; river sediments; phosphorites; red mud; fly ash; e-waste

Seventeen elements in the periodic table including fifteen lanthanides (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu) and Sc, as well as Y are often collectively referred to as rare earth elements (REE). The strategic significance of REE has grown leaps and bounds due to their rapidly expanding applications in manufacturing

industries. These critical elements currently play a key role in modern high-tech and green technology applications that are critical to enabling the climate transition. Furthermore, economic scenarios now predict a potential imbalance between the demand and supply of REE soon which may cause a consequential impact in delaying the transition.



The depleting REE ores from primary and secondary deposits (Figure) and increasing mining costs are prompting to consider alternative potential resources such as ocean bottom sediments ($\sum\text{REE}$ up to 2511 $\mu\text{g/g}$), continental shelf sediments ($\sum\text{REE}$ up to 285 $\mu\text{g/g}$), stream sediments, river sediments, lake sediments, phosphorites, laterites, and bauxite deposits. All of them have garnered interest in REE recovery, yet they remain significantly underexplored. The $\sum\text{REE}$ concentration range of 51.21 to 567.08 $\mu\text{g/g}$, with an average of 299.06 $\mu\text{g/g}$ was reported from a river estuary in China. While the average global concentration of $\sum\text{REE}$ in coal ash reported is 403.5 $\mu\text{g/g}$, more than 2000 $\mu\text{g/g}$ were reported in coal ash samples from different parts of the world. Because of significant REE

concentrations in industrial waste products, such as red mud, phosphogypsum, gem mining waste (e.g., Sri Lanka), waste rock sources from old and closed mines, mine tailings, acid mine drainage, these materials are also considered sources for these valuable metals. Some studies indicated that significant concentrations of REE are present in regolith-hosted REE deposits formed over granites and felsic volcanic rocks. The current developments indicate that by recycling e-waste by utilizing different cost-effective and eco-friendly routes, the recovery of REE could meet a significant portion of current and future demands. Some people believe that the recycling industry will be bigger than mining in the next 20-30 years (Fe, Al, Co, Cu, Ni, REE, Li, etc.). Although REE concentrations in most of the

alternative resources are lower than current REE ores, some sources including marine sediments, coal ash, and industrial wastes, such as red mud, REE mining waste, and gypsum waste piles are emerging as promising with significant concentrations of REE. Sustainable REE recovery from the alternative resources described here is also necessary to meet the growing REE demand to meet the growing challenges of reaching future REE requirements. These alternate resources need efficient enrichment,

extraction processes, and innovative approaches for REE recovery.

References

1. Balaram, V (2019) Rare Earth Elements: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Analysis, Recycling, and Environmental Impact. *Geoscience Frontiers*, 10, 4, 1285-1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>

RESOURCE-SAVING METHOD FOR LITHIUM RECOVERY FROM ORE MATERIALS AND BRINES

R.Kh. Khamizov, V.A. Zaitsev

V.I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia

e-mail: khamiz@mail.ru

Abstract

The possibility of using ammonium bisulfate to create a closed cyclic process with the regeneration of the reagent during the processing of lithium-containing aluminosilicate ore materials or aluminum hydroxide being selective to lithium in solutions is discussed in the presentation.

Keywords: lithium leaching, sulfuric acid, ammonium bisulfate, closed cyclic process, brines, lithium precipitation, aluminum hydroxide

Аннотация

Обсуждается возможность использования бисульфата аммония для создания замкнутого циклического процесса с регенерацией реагента в ходе переработки литийсодержащих алюмосиликатных рудных материалов или гидроксида алюминия, проявляющего селективность к литию в растворах.

Ключевые слова: сподумен, выщелачивание лития, серная кислота, бисульфат аммония, циклический замкнутый процесс, рассолы, осаждение лития, гидроксид алюминия

A resource-saving method is proposed for the extraction of lithium from pegmatite spodumene-containing ores and highly mineralized brines using sequential cyclic chemical processes with the regeneration of reagents used in each cycle. This approach is important for the development of hard-to-reach deposits, where large costs are required for transporting raw materials or leaching reagents. It has been shown that ammonium bisulfate, the consumption of which can be hundreds or thousands of times less can be used instead of sulfuric acid. This effect is due to the fact that one of the products of the interaction of ammonium bisulfate with aluminosilicates is ammonium sulfate which, when heated, turns back into ammonium bisulfate. The results of laboratory experiments are presented for various stages of the process, from leaching stage to the obtaining final product. The proposed approach can also be effectively used to extract lithium from natural brines using sorbents or precipitants based on aluminum hydroxide. The cyclic bisulfate process makes it possible to maintain the selective properties of aluminum hydroxide in the working cycles of the process due to the dissolution of spent aluminum hydroxide and reverse release of it in freshly

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И РАССОЛОВ

Р.Х. Хамизов, В.А. Зайцев

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

prepared form practically with the regeneration of used reagents.

Предложен ресурсосберегающий метод извлечения лития из пегматитовых сподуменсодержащих руд и высокоминерализованных рассолов с использованием последовательных циклических химических процессов с регенерацией используемых в каждом цикле реагентов. Такой подход важен при разработке труднодоступных месторождений, где требуются большие затраты на транспортировку сырья или реагентов выщелачивания [1]. Показано, что вместо серной кислоты можно использовать бисульфат аммония, расход которого может быть в сотни и тысячи раз меньше [2]. Этот эффект обусловлен тем, что одним из продуктов взаимодействия бисульфата аммония с алюмосиликатами является сульфат аммония, который при нагревании снова превращается в бисульфат аммония. Предложенный метод основан на разработках ГЕОХИ РАН в области новых технологий переработки алюмомагнийсиликатов различного типа [3,4]. Представлены результаты лабораторных

экспериментов для различных стадий процесса, от стадии выщелачивания до получения конечного продукта. Предложенный подход также может быть эффективно использован для извлечения лития из природных рассолов с использованием сорбентов или осадителей на основе гидроксида алюминия. Циклический бисульфатный процесс позволяет сохранить селективные свойства гидроксида алюминия в рабочих циклах процесса за счет растворения отработанного гидроксида алюминия и обратного выделения его в свежеприготовленную форму практически с регенерацией отработанных реагентов.

Список литературы

1. Leibin V. Технологический шанс для русского лития, *Эксперт*, 27, 54-57 (2023)
2. Хамизов Р.Х., Зайцев В.А., Способ извлечения лития из сподуменовых руд, Заявка на изобретение 2023125979 А, Опубл. 11.01.2024, Бюлл. № 2
3. Khamizov P.Kh., Zaitsev V.A., Gruzdeva A. N., Features of the Hydrosulfate Method for Processing Alumina-Containing Raw Materials in a Closed Reagent Cycle, *Appl. Sciences*. 12, 21, 11057 (2022)
4. Kulikova S.A., Vinokurov S.E., Khamizov R.Kh. et al. The Use of MgO obtained from Serpentine in the Synthesis of a Magnesium Potassium Phosphate Matrix for Radioactive Waste Immobilization, *Appl. Science*. 11, 1, 220 (2021)

THE IN SITU LEACHING URANIUM LIQUORS – A POTENTIAL SOURCE OF RARE METALS

V.N. Rychkov, G.M. Bunkov, A. S. Malyshev,
Zh.S. Bochkareva, A.O. Taukin,
I.A. Dedyukhin

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

e-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Abstract

This communication is devoted to a discussion of the results of studies on the extraction of rare metals from in situ (IS) leaching uranium liquors. The report provides generalized data on the extraction of scandium, rare earth elements, rhenium, molybdenum, and lithium from uranium IS liquors. To extract rare metals from IS uranium liquors, sorbents and extractants of various classes and structures were used. Based on the results of the study, technological schemes for the extraction of rare metals from uranium IS liquors were proposed.

Keywords: In situ leaching, uranium, rare metals, ion exchange, solvent extraction, separation.

Аннотация

Настоящее сообщение посвящено обсуждению результатов исследований по извлечению редких металлов из растворов подземного выщелачивания урана. В сообщении приведены обобщенные данные по извлечению из растворов ПВ урана скандия, редкоземельных элементов, рения, молибдена, лития. Для извлечения из растворов ПВ урана редких металлов использованы сорбенты и экстрагенты различного класса и строения. На основании результатов исследования предложены технологические схемы по извлечению редких металлов из растворов ПВ урана.

Ключевые слова: Подземное выщелачивание, уран, редкие металлы, сорбция, экстракция, концентрат, технология.

Развитие современного общества немислимо без создания новых высокоэффективных технологий. Для их создания требуются новые материалы, отличающиеся высокими эксплуатационными характеристиками. Реализация этих планов невозможна без применения редких металлов.

В связи с этим в настоящее время активно ведутся поиски источников редких металлов и современных технологий их переработки. Одним из таких потенциальных источников являются растворы подземного выщелачивания урана. Перспективность этого источника редких металлов связана с тем, что они попутно вместе с ураном выщелачиваются из рудного материала и по сути являются отходом его производства. Затраты на перевод редких металлов в раствор фактически перенесены на себестоимость урана.

Возвратные растворы (ВР), направляемые после извлечения урана на его последующее выщелачивание, для различных месторождений имеют разный состав. Содержание основных компонентов для одного из таких месторождений можно представить в виде,

РАСТВОРЫ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ (ПВ) УРАНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

В.Н. Рычков, Г.М. Буньков, А.С. Малышев,
Ж.С. Бочкарева, А.О. Таукин,
И.А. Дедюхин

УрФУ, Екатеринбург, Россия

мг/дм³: Al-2415; Fe-1122; Ca-438; P3Э-32; Y-4,6; V-20; Mo-1,3; U-1,9; Th-1,8. В зависимости от анионного состава ВР содержание элементов может сильно меняться. Так в растворах ПВ урана, содержащих значительные количества хлор-иона содержание таких остродефицитных металлов как литий и рений достигает 1 мг/дм³ и выше.

Наличие селективных материалов, позволяющих извлекать из ВР скандий стало причиной извлечения его в первую очередь. Для извлечения скандия из ВР использован специально синтезированный для этого твердый экстрагент (ТВЭКС), содержащий в своей структуре ди-(2-этилгексил) фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), три-н-октилфосфиноксид (ТОФО), трибутилфосфат (ТБФ).

На основании проведенных исследований доказан внутридиффузионный характер поглощения ТВЭКС скандия из ВР. Установлен ионно-координационный механизм поглощения скандия активными группами. Показано, что образование ковалентных связей идет за счет нахождения Д2ЭГФК в ТВЭКС в димерном

состоянии. Определены оптимальные параметры динамики сорбции (линейная и удельная скорость).

Скандий с фосфорсодержащими группировками образует очень прочное соединение, не позволяющее проводить десорбцию (реэкстракцию) его большинством известных реагентов. Эффективную реэкстракцию можно проводить карбонатными либо фторидными растворами. Первые вымывают из ТВЭКСа рабочую фазу, поэтому использоваться не могут. Поэтому для извлечения скандия из ТВЭКСа использованы растворы фтористоводородной кислоты. Установлены оптимальные режимы реэкстракции.

Для очистки скандия от ряда примесей и выделения его из фторидных растворов использованы свойства ряда элементов образовывать нерастворимые фтористые соли. Предложено извлекать скандий в черновой скандиевый концентрат путем соосаждения его со фторидом натрия.

После выделения из раствора реэкстракции скандия и ряда примесей в нем остается ряд элементов, которые можно извлечь, мг/дм³: Ti-400-500; Mo-500-600; Zr-20-30; U-20-30. Поскольку все они находятся в растворе в виде анионных фторидных комплексных ионов, то для их извлечения использованы аниониты. В работе установлены основные закономерности сорбции и десорбции этих элементов.

Извлечение редкоземельных элементов из растворов ПВ урана целесообразно проводить после операции извлечения из них скандия. Это связано с тем, что вместе со скандием из раствора удаляется часть примесей (железо, алюминий) и радионуклиды семейств тория и урана. Все это позволяет повысить эффективность операции извлечения РЗЭ и уменьшить активность концентрата.

Извлечение РЗЭ из растворов предлагается вести с использованием макропористого сульфокатионита. Установлено, что с увеличением содержания дивенилбензола (ДВБ) в макропористых сульфокатионитах при сорбции РЗЭ из растворов, содержащих значительные количества ионов железа(III) и алюминия растёт емкость по РЗЭ и падает емкость по железу(III) и алюминию. На

основании проведенных исследований по влиянию степени сшивки на селективную сорбцию РЗЭ из растворов ПВ показано, что наилучшие результаты достигаются при использовании сульфокатионита, содержащего 16% ДВБ. Сорбированные катионитом макропримеси удаляются из него в процессе предварительной промывки серной кислотой концентрации 75 г/дм³. На основании проведенных исследований установлено, что наилучшим элюентом для десорбции РЗЭ из сульфокатионита является раствор сульфата аммония с концентрацией 300 г/дм³.

Используя различие в pH осаждения РЗЭ и примесей (в первую очередь железа и алюминия) получен черновой концентрат редкоземельных элементов с содержанием последних более 30%. При этом удается очистить концентрат до удовлетворительных показателей от всех сопутствующих примесей за исключением алюминия.

Как уже отмечалось на ряде месторождений в растворах присутствуют значительные количества лития и рения. В настоящем сообщении обсуждаются экспериментальные данные по сорбции рения из модельных растворов, содержащих, мг/дм³: SO₄²⁻ -1000; Cl⁻ -10000; U -28; Re -0,4. Изучено влияние различных факторов (концентрация серной кислоты, урана) на сорбцию рения ионитами различного класса и строения в статических и динамических условиях. На основании изотерм сорбции, кинетических данных и данных по десорбции показано, что наилучшими сорбентами для извлечения рения из этих растворов являются фосфорсодержащие амфолиты. С использованием различных физико-химических методов установлен механизм и химизм сорбции.

Для извлечения лития из растворов ПВ урана предложен специально синтезированный для этих целей неорганический сорбент.

На основании проведенных исследований разработаны технологические схемы извлечения редких металлов из растворов ПВ урана. Все они прошли испытания на реальных объектах в лабораторных, укрупненных и промышленных условиях. Технология извлечения скандия из растворов ПВ, не имеющая мировых аналогов, внедрена на АО «Далур»

KINETICS OF SCANDIUM SORPTION BY PUROLITE MTS9580 CATION EXCHANGER

M.B. Alekhina¹, U.M. Yessimkanova²,
M.M. Mataev²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Institute of High Technologies LLP, Almaty, Kazakhstan

e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Abstract

In this work, kinetic curves of scandium sorption with phosphorus-containing cation exchanger Purolite MTS9580 from a matte uranium sorption solution were obtained. Experimental data were fitted using the Boyd-Adams-Myers diffusion model, Lagergren, Ho and McKay chemical kinetics models.

Processing of experimental data on kinetic sorption within the framework of the Boyd-Adams-Myers model showed that the process of scandium sorption on Purolite MTS9580 is limited by gel diffusion. It is shown that the chemical stage of the process of scandium sorption on the Purolite MTS9580 cation exchanger is described by a pseudo-second order model ($R^2 = 0.999$).

Keywords: scandium, kinetics sorption, sorption models, uranium sorption mother liquor, Purolite MTS9580.

Аннотация

В работе получены кинетические кривые сорбции скандия на фосфорсодержащем катионите Purolite MTS9580 из маточного раствора сорбции урана. Экспериментальные данные были аппроксимированы при использовании диффузионной модели Бойда-Адамса-Майерса, моделей химической кинетики Лагергрена, Хо и Маккея.

Обработка экспериментальных данных по кинетике сорбции в рамках модели Бойда-Адамса-Майерса показала, что процесс сорбции скандия на Purolite MTS9580 лимитируется гелевой диффузией. Показано, что химическая стадия процесса сорбции скандия на катионите Purolite MTS9580 описывается моделью псевдвторого порядка ($R^2 = 0,999$).

Ключевые слова: скандий, кинетика сорбции, модели сорбции, маточный раствор сорбции урана, Purolite MTS9580

When choosing the conditions for the sorption extraction of scandium, in addition to the equilibrium exchange constants of the separated ions, it is very important to know the kinetic characteristics of the ion exchanger used. Numerous articles are devoted to the study of the kinetics and dynamics of ion exchange [for example, 1-3]. In practice, the process comes down to three stages: ion diffusion through the film, ion diffusion in the grain, and chemical exchange. The slowest one determines the overall ion exchange rate.

The work was carried out in the laboratory for research and analysis of materials of the Institute of High Technologies LLP. The object of the study was the Purolite MTS9580 ion exchanger (Purolite, UK), which is characterized as a complexing phosphorus-containing resin with high selective properties

КИНЕТИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ КАТИОНООБМЕННИКОМ PUROLITE MTS9580

М.Б. Алехина¹, У.М. Есимканова²,
М.М. Матаев²

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

² ТОО «Институт высоких технологий», Алматы, Республика Казахстан

towards scandium [3]. The kinetics of Sc(III) sorption on Purolite MTS9580 was studied by the method of limited volume of solution at a fixed ratio of the volume of the liquid phase to the mass of the ion exchanger V:m. Determination of the kinetic curves of scandium sorption was carried out from an acidified solution of the mother liquor of uranium sorption.

Composition of the initial solution: $C_{Sc} = 0.31$ mg/l, $C_{H_2SO_4} = 15$ g/l, $L:S = 500$. Specific volume of cation exchanger = 3.0 cm³/g. Static exchange capacity Q_e for Sc = 0.384 mg/g.

The kinetic curve of scandium sorption on the Purolite MTS9580 cation exchanger from the mother liquor of uranium sorption (15 g/l H_2SO_4 , $L:S = 500$, $C_{Sc} = 0.31$ mg/l) is shown in Figure 1.

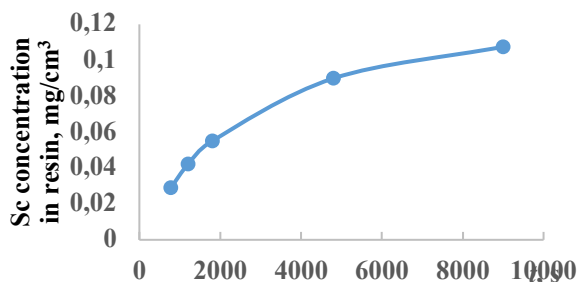


Fig. 1. Kinetic curve of scandium sorption on Purolite MTS9580 cation exchanger from uranium sorption mother liquor (15 g/dm³ H₂SO₄, L:S = 500, C_{Sc}=0,3 mg/l)

To describe the experimental data, we used the Boyd–Adams–Myers model (the rate-limiting step is gel diffusion), the pseudo-first-order chemical kinetics model proposed by Lagergren, and the pseudo-second-order model of Ho and McKay. Processing of experimental data on the kinetics of scandium sorption on the Purolite MTS9580 cation exchanger within the framework of the Boyd–Adams–Myers model showed that for this cation exchanger the dependence $Bt = f(t)$ is linear (Figure 2), i.e. the process of scandium sorption by the Purolite MTS9580 ion exchanger is limited by gel diffusion. This is confirmed by the nonlinear dependence obtained when presenting experimental data within the framework of the Lagergren model, which indicates the absence of the effect of film diffusion.

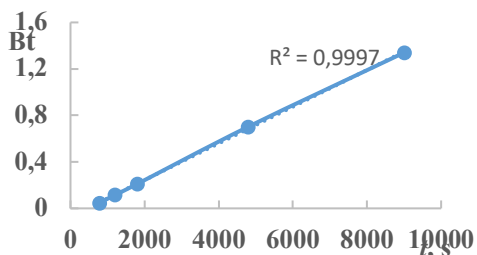


Fig. 2. Dependence of the criterion of the Boyd–Adams–Myers model on time for the sorption of Sc from uranium sorption mother liquor on the Purolite MTS9580

The correspondence of the experimental data on scandium sorption on Purolite MTS9580 to the pseudo-second-order kinetic equation (Figure 3) indicates that the interaction between the sorbent and the functional group of the sorbent obeys the law of mass action for second-order reactions (the rate of interaction is proportional to the product of the

concentrations of the two reactants), the components interact with each other in a 1:1 ratio.

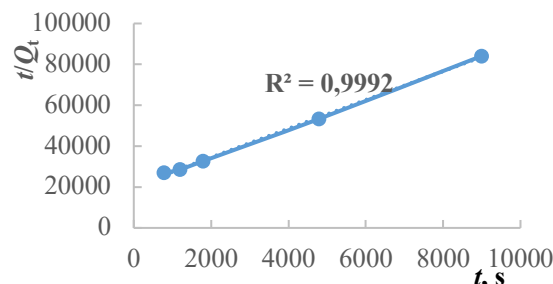


Fig. 3. Dependence $t/Q_t = f(t)$ during the sorption of scandium on Purolite MTS9580 cation exchanger. Q_t – current content of scandium in the ion exchanger

Based on a study of the kinetics of scandium sorption by the Purolite MTS9580 ion exchanger from the mother liquor of uranium sorption, it was established that the mechanism of the sorption process is complex, which is influenced by the structure and properties of the sorbent. The rate of scandium sorption by the Purolite MTS9580 ion exchanger is limited by gel diffusion. The chemical stage of the scandium sorption process on the Purolite MTS9580 cation exchanger is described by a pseudo-second order model ($R^2 = 0.999$). A mechanism for the sorption of scandium from sulfuric acid solutions on Purolite MTS9580 is proposed. The formation of a coordination bond between scandium ions and the functional group of MTS9580 was confirmed by IR spectroscopy data.

References

1. I.D. Troshkina, Wai Moe Aung, Pyae Phyo Aung, O.A. Zhukova, I. V. Burakova, Sorption of scandium from acid solutions by modified carbon materials. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii*. 2019. V. 33. № 1. pp. 71-73.
2. H. Hajmohammadi, A.H. Jafari, M.E. Nasab, Adsorption of Scandium and Yttrium from Aqueous Solutions by Purolite C100Na Resin: Equilibrium and Kinetic Modeling. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2021. Vol. 40. No. 4. pp. 1132-1147. DOI:10.30492/IJCCE.2020.40295.
3. U. Yessimkanova, M. Mataev, M. Alekhina, M. Kopbaeva, A. Berezovskiy, D. Dreisinger, The study of the kinetic characteristics of sorption of scandium of ion exchanger Purolite MTS9580 from return circulating solutions of underground leaching of uranium ores. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2020. V. 22. № 2. pp. 135–140. <https://doi.org/10.18321/ectj961>

PRECIPITATION OF CONDITIONED SCANDIUM TRIFLUORIDE FROM CARBONATE DESORBATES DURING PROCESSING OF URANIUM SORPTION PROCESS SOLUTIONS

S.I. Andreeva¹, A.V. Tatarnikov¹,
A.A. Solov'ev¹, E.U. Meshkov¹, I.D. Troshkina²

¹ Design&Survey and Research&Development Institute of Industrial Technology, Joint-Stock Company, Moscow, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

e-mail: Andreeva.S.I@ynipipt.ru

Abstract

The method of direct precipitation of scandium from carbonate-ammonium desorbate obtained during primary sorption of scandium from uranium recovery process solutions on solid extractant and secondary sorption from hydrofluoric desorbate by weak-base anionite with further carbonate desorption was considered. It was found that direct deposition of conditioned scandium trifluoride is effective at introduction of sulfuric acid solution up to 0,8-1 N to the prepared carbonate-ammonium desorbate. Under these conditions the degree of recovery of scandium from desorbate to scandium trifluoride precipitate is 99.5 %.

Keywords: scandium trifluoride, sorption, anionite, desorbate, ammonium carbonate, deposition, sulfuric acid solutions

Аннотация

Рассмотрен способ прямого осаждения скандия из карбонатно-аммонийного десорбата, полученного в ходе первичной сорбции скандия из технологических растворов извлечения урана на ТВЭКС и вторичной сорбции из фтористоводородного десорбата слабоосновным анионитом с дальнейшей карбонатной десорбцией. Установлено, что прямое осаждение кондиционного трифторида скандия эффективно при введении в подготовленный карбонатно-аммонийный десорбат раствора серной кислоты до 0,8-1 н. В указанных условиях степень извлечения скандия из десорбата в осадок трифторида составляет 99,5 %.

Ключевые слова: трифторид скандия, сорбция, анионит, десорбат, карбонат аммония, осаждение, сернокислые растворы

В настоящее время развитие наукоемких инновационных технологий связано с получением и применением редких элементов [1]. Среди этих элементов скандий концентрируется в полиметалльных урановых рудах, переработку которых производят методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ) [1, 2].

В настоящей работе рассмотрен метод прямого осаждения кондиционного трифторида скандия из десорбата, полученного согласно принципиальной технологической схеме извлечения скандия из технологических растворов сорбции урана (рис. 1).

В скандиевый десорбат, содержащий 200 г/дм³ карбоната аммония, предварительно

ОСАЖДЕНИЕ КОНДИЦИОННОГО ТРИФТОРИДА СКАНДИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ДЕСОРБАТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ СОРБЦИИ УРАНА

С.И. Андреева¹, А.В. Татарников¹,
А.А. Соловьев¹, Е.Ю. Мешков¹,
И.Д. Трошкина²

¹ АО «Ведущий проектно-исследовательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

вводили раствор концентрированной фтороводородной кислоты (HF) из расчета свободного фтор-иона на образование ScF₃ (с дополнительным 30%-м избытком), учитывая уже имеющееся содержание свободного фторид-иона в десорбате.

Далее проводили термическое разложение карбоната аммония в десорбате, при температуре 70-75 °С и непрерывном перемешивании раствора в течение 6-7 часов до остаточной щелочности – 1 N.

В полученный раствор после охлаждения в двух параллельных опытах при перемешивании вводили концентрированную серную (опыт 1) и азотную (опыт 2) кислоту до концентрации в растворе – 1 N. Установлено, что выпадение

осадка начинается при концентрации кислоты – 0,3 N, а завершается в интервале 0,7-0,8 N.



Fig. 1. Principal technological scheme for production of conditioned scandium trifluoride

Состав исходного десорбата и фильтрата представлен в таблице 1, где раствор № 1 – десорбат, № 2,3 – фильтрат после осаждения скандия из десорбата серной и азотной кислотами, соответственно.

Таблица 1. Состав исходного раствора и фильтратов осаждения

№ р-ра	Содержание элементов в растворе, мг/дм ³					
	Fe	Mo	Sc	Ti	U	F
1	12,4	1,2	9000	1,5	2,6	14800
2	13,2	1,2	58,0	1,3	4,5	7000
3	12,8	1,2	340,0	1,2	3,4	8000

Полученные осадки, состав которых представлен в таблице 2, предварительно фильтровали на вакуум-филт্রে, промывали раствором 1 N кислоты, соответствующей опыту, затем дистиллированной водой, после чего сушили при 98 °С до постоянной массы и анализировали на содержание скандия и основных примесей.

Идентификация структуры полученных осадков с помощью рентгенодифракционного анализа подтвердила нахождение скандия в обоих осадках в структурно-фазовом состоянии – ScF₃ (рис. 2).

Таблица 2. Состав осадков

Элемент	Содержание элементов в осадке трифторида скандия, %		
	Осаждение H ₂ SO ₄	Осаждение HNO ₃	ТТ (ОК «Русал»)
Sc	42,17	38,32	>35
Fe	<0,001	0,003	<0,1
Mg	0,052	0,062	<0,1
Ti	<0,001	<0,001	<0,1
Si	0,054	0,065	<0,1
Zr	<0,001	<0,001	<0,05
Ca	0,031	0,022	<0,5

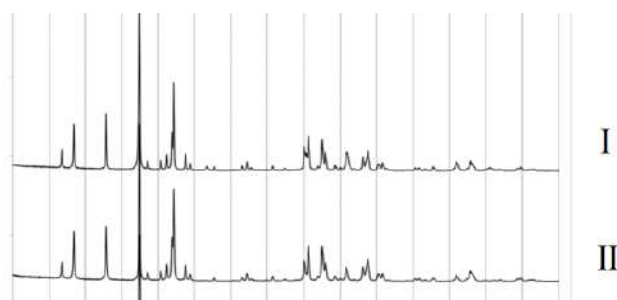


Fig. 2. Alignment of diffractograms with identified ScF₃ phase, where: I – sulphuric acid deposition; II – nitric acid deposition

В результате проведенных исследований разработан способ селективного осаждения кондиционного трифторида скандия из карбонатно-аммонийного десорбата. Степень извлечения скандия из раствора (из расчета на массу полученного осадка) составляет 99,5 % при введении серной кислоты и 97,1 % при введении азотной кислоты.

К преимуществам использования в качестве осадителя серной кислоты можно отнести не только более высокую степень извлечения скандия, но и возможность использования сернокислого фильтрата в основной технологии по добыче урана методом СПВ.

Список литературы

1. А.А. Соловьев, Е.Ю. Мешков, Н.А. Бобыренко, И.А. Парыгин, Определение возможности сорбционного концентрирования скандия и редкоземельных металлов из возвратных растворов скважинного подземного выщелачивания урана. *Цветные металлы*, 2018, №7, с. 6-12.
2. Е.Ю. Мешков, И.Д. Акимова, Н.А. Бобыренко, А.А. Соловьев, Н.В. Ключкова, А.А. Савельев, Разделение скандия и тория при переработке черного скандиевого концентрата, полученного из возвратных растворов подземного выщелачивания урана. *Радиохимия*, 2020, том 62, №5, с. 440-445.

SCANDIUM EXTRACTANTS BASED ON NITROGEN-CONTAINING PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS

A.A. Semenov¹, S.A. Ukhov^{2,3},
S.A. Semenov³, A.M. Reznik⁴

¹Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (VNIIIM JSC), Moscow, Russia

²Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russia

³M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

⁴Independent expert, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Moscow, Russia

e-mail: aasemenov@bochvar.ru

Abstract

For liquid extraction of scandium, it is proposed to use phenol-formaldehyde oligomers containing nitrogen. Scandium can be extracted from both hydrochloric acid and sulfuric acid solutions. The formation of scandium chelate complexes occurs in the organic phase. In the presence of hydrogen peroxide, scandium extraction it is suppressed, and titanium is extracted in the form of stable peroxide complexes, which can be used for: separation of these metals: The re-extraction of metals from solutions of oligomers proceeds easily and completely with a decrease in the pH of the solutions. Russians plants are producing nitrogen-containing phenolformaldehyde oligomers.

Keywords: scandium, solvent extraction, complexation, chelates, nitrogen-containing phenolformaldehyde oligomer

Аннотация

Для жидкостной экстракции скандия предлагается использовать феноформальдегидные олигомеры, содержащие азот. Экстракция скандия возможна как из солянокислых, так и из сернокислых растворов. В органической фазе происходит образование хелатных комплексов скандия. В присутствии перекиси водорода экстракция скандия подавляется, а титан экстрагируется в виде устойчивых пероксидных комплексов, что может быть использовано для разделения этих металлов. Реэкстракция металлов из растворов олигомеров легко и полно протекает при понижении pH растворов. Азотсодержащие фенолформальдегидные олигомеры производят на предприятиях России.

Ключевые слова: скандий, жидкостная экстракция, комплексообразование, хелаты, азотсодержащий фенолформальдегидный олигомер

Скандий – рассеянный элемент, добываемый попутно при переработке полупродуктов и отходов металлургического производства. Известно, что он может быть эффективно извлечен и сконцентрирован с помощью хелатообразующих реагентов, но они как правило довольно дороги. Вместе с тем, в качестве реагентов для жидкостной экстракции скандия может быть успешно использован ряд

ЭКСТРАГЕНТЫ СКАНДИЯ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

A.A. Семенов¹, С.А. Ухов^{2,3},
С.А. Семенов³, А.М. Резник⁴

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИИМ»), Москва, Россия

²Калужский филиал ФГБОУ ВПО НИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, Россия

⁴Независимый эксперт, д.х.н., профессор, Москва, Россия

фенолформальдегидных олигомеров, получаемых поликонденсацией алкилфенолов с формальдегидом [1-5]. Они дешевы, легко синтезируются и широко применяются в различных сферах техники [6]. Для того, чтобы скандий хорошо экстрагировался, необходимо, чтобы олигомер содержал азот. Это достигается введением при поликонденсации исходных компонентов в реакционную смесь аммиака или

уротропина. Среди отечественных азотсодержащих фенолформальдегидных олигомеров, пригодных для использования в качестве экстрагентов скандия, были опробованы такие реагенты как «Яррезин-Б» [1-3], Октофор-N [3-4] и ВС-70 [5-7]. В структуру этих реагентов входят метилольные, метиленаминные диметиленэфирные, диметиленаминные группы, содержащие донорные атомы кислорода и азота, способные вступать в реакции катионного обмена с ионами целого ряда металлов, а также образовывать с ними донорно-акцепторные связи. Указанные олигомеры хорошо растворимы в толуоле, в алкилбензолах, в смесях углеводородов с н-октанолом. Доказано, что увеличение содержания азота в олигомере приводит к улучшению экстракции скандия, в то время как не содержащий азота аналог ЯРБ (олигомер «101К») экстрагирует его незначительно ($\lg D_{Sc} \leq -1$) [3]. Различными методами показано, что азотсодержащие олигомеры образуют с ионами скандия в органической фазе хелатные соединения, замещая скандием протон фенольной группы и дополнительно координируясь донорным атомом азота, входящим в состав олигомера. Методами разбавления, насыщения, изоляционных серий и из анализа зависимости $\lg D_{Sc}$ -рН установлено, что при использовании указанных олигомеров соотношение «Sc:экстрагент» в экстрагируемых комплексах равно 1. Рабочая емкость экстрагента по скандию в случае его экстракции толуольным раствором Яррезин-Б из солянокислых растворов достигает 0,5 моль/л [3]. Для 0,1 моль/л раствора ВС-70 емкость по скандию в тех же условиях составила 0,06 моль/л [3].

Скандий может быть полностью извлечен в органическую фазу этим классом соединений из солянокислых и сернокислых растворов при величине рН выше 2; введение сульфат-аниона экстракцию ухудшает [1]. В присутствии перекиси водорода экстракция скандия подавляется, а титан экстрагируется в виде не подверженных гидролизу пероксидных комплексов, что может быть использовано для разделения этих металлов [8]. Экстракция скандия такими реагентами может быть

использована как для первичного его концентрирования, так и для конечного выделения и очистки от примесей. Для переработки может быть использовано как первичное сырье, так и вторичное.

В настоящее время в России алкилфенолформальдегидные олигомеры производят такие предприятия как ОАО «СНХЗ» (Стерлитамак), АО Завод «Бальзам» (Нижегород) и ООО «Югтехком» (Краснодар), осуществившее в 2018 году по заказу АО «ВНИИИМ» синтез 101 кг олигомера Октофор-N.

Список литературы

1. С.А. Семенов, А.А. Семенов, А.М. Резник, Экстракция скандия из сульфатных растворов фенолформальдегидным резольным олигомером «Яррезин Б». *Журнал неорганической химии*, 2003, т. 48, № 6, с. 1047 – 1055.
2. ТУ 6-10-1036-76. Смола Яррезин-Б. Технические условия.
3. С.А. Семенов, Е.М. Валкина, А.М. Резник, Экстракция скандия фенол-формальдегидными резольными олигомерами. *Журнал неорганической химии*, 1994, т. 39, № 4, с. 670 – 674.
4. ТУ 2221-473-05742686-2014 Смола алкилфеноламинная (Октофор-N).
5. В.И. Букин, А.М. Резник, С.А. Семенов, Е.И. Лысакова, А.Г. Смирнова, Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия. *Вестник МИТХТ (Тонкие химические технологии)*, 2006, т. 1, № 6, с. 16 – 25.
6. С.А. Семенов, И. В. Слюсарь, А.М. Резник, И.В. Дуденков, Е.Е. Лазарева, Комплексообразование скандия с азотсодержащим пара-алкилфенолформальдегидным олигомером. *Координационная химия*, 1999, т. 25, № 3, с. 192 – 197.
7. А.Е. Зиновьева, С.А. Семенов, А.М. Резник, Экстракция скандия и сопутствующих ему металлов растворами фенолформальдегидного олигомера в октиловом спирте. *Цветные металлы*, 2005, № 8, с. 74 – 76.
8. С.А. Семенов, А.А. Семенов, А.М. Резник, Способ отделения скандия от титана. Патент № 2162898, 2001.

OBTAINMENT SCANDIUM FLUORIDE FROM WASTE PRODUCTION OF ALUMINUM-SCANDIUM MASTER ALLOYS

Y.V. Sokolova¹, R.N. Cherepanin²,
K.Y. Pirozhenko³

¹ VNIICHT JSC, Moscow, Russia

² SIBUR LLC, Moscow, Russia

³ Nornikel sputnik LLC, Moscow, Russia

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВО-СКАНДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ

Ю.В. Соколова¹, Р.Н. Черепанин²,
К.Ю. Пироженко³

¹ АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» им. Б.Н. Ласкорина, Москва, Россия

² ООО «СИБУР», Москва, Россия

³ ООО «Норникель Спутник», Москва, Россия

e-mail: YuVaSokolova@rosatom.ru

Abstract

Using SEM, X-ray diffraction and by ICP-OES, the composition and characteristics of the sublimate and spent flux from the production of aluminum-scandium master alloy were determined. For the sublimate of the composition, %: Al ~30, AlF₃ ~50, Sc 0.5–0.6, the rest is corundum, a method for producing scandium fluoride with a yield of ~12 kg/t sublimate is proposed. The spent flux contains 80% mixture of KCl and NaCl, complex Al fluorides and ~0.3% Sc. As a result of its water leaching, a 1.5% scandium concentrate was obtained. During its processing, ScF₃ was obtained in an amount of ~6 kg/t of waste flux.

Keywords: aluminum-scandium master alloy, sublimate, waste flux, scandium fluoride

Аннотация

С использованием СЭМ, РФА и эмиссионно-спектрального метода с индукционно связанной плазмой исследованы состав и характеристики возгона и отработанного флюса производства алюминиево-скандиевой лигатуры. Для возгона состава, %: Al ~30, AlF₃ ~50, Sc 0,5–0,6, остальное – корунд, предложен способ получения фторида скандия с выходом ~12 кг/т возгона. Отработанный флюс содержит 80 % смеси KCl и NaCl, комплексные фториды Al и ~0,3% Sc. В результате его водного выщелачивания получен 1,5%-ный концентрат скандия, при переработке которого скандий выделен в виде ScF₃ в количестве ~6 кг/т отработанного флюса.

Ключевые слова: алюминиево-скандиевая лигатура, возгон, отработанный флюс, фторид скандия

Главным направлением использования скандия в настоящее время остается изготовление алюминиевых сплавов, т.к. скандий – эффективный модификатор и антирекристаллизатор алюминия и его сплавов. Практическое применение нашли высоколегированные магнием термически неупрочняемые высокопрочные сплавы Al–Mg–Sc 01570 и 1570С отечественного производства, применяемые в изделиях космической отрасли. В других отраслях эти сплавы не применяют из-за их высокой стоимости, связанной с высокой ценой входящего в их состав скандия [1]. При получении сплавов скандий вводят в виде лигатуры Al – 2% Sc.

Промышленное производство лигатуры осуществляют алюминотермическим восстанов-

лением фторида скандия или его оксида [2] с образованием отходов, содержащих Sc. Настоящая работа посвящена разработке способов извлечения скандия из возгона и отработанного флюса, получаемых в производстве алюминиево-скандиевой лигатуры.

Операции выщелачивания отходов и промывки осадков и кеков проводили в термостатируемой емкости при перемешивании, операции получения осадков – на стандартном лабораторном оборудовании.

Переработка возгона. По данным оптической микроскопии, возгон на 60 % состоит из частиц размером до 5 мкм. В его составе встречаются отдельные крупные частицы размером до 200 мкм, в том числе

представляющие собой смесь разных фаз, покрытых оболочкой (рис. 1).

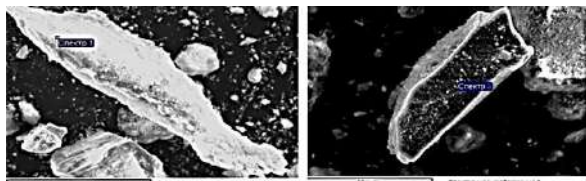


Fig. 1. SEM image of individual particles of a sublimate

При переработке возгона состава, %: Al ~30, AlF₃ ~50, Sc 0,5–0,6, остальное – корунд, использовали его обработку 10%-ным раствором NaOH при соотношении фаз Т:Ж = 1:20 г/мл и температуре 80°C в течение 1 час.; кек отделяли от раствора фильтрованием. После разделения фаз получен концентрат с содержанием 3 – 11 % Sc в виде смеси фторида и оксида скандия [3].

Полученный концентрат далее обрабатывали раствором, содержащим фторид-ион с концентрацией 1 моль/л, при соотношении Т:Ж = 1:8 г/мл и температуре 90°C. Из фильтрата скандий осаждали фторидом натрия. После промывки полученного осадка слабым раствором минеральной кислоты был выделен фторид скандия, выход которого составил ~ 12 кг/т возгона.

Переработка отработанного флюса. Использовали отработанный флюс ОАО «Гидрометаллургический завод» (г. Лермонтов, Ставропольский край). На предприятии при алюминотермическом получении лигатуры Al–2% Sc из оксида скандия используют солевой флюс, состоящий из KCl (80 %), AlF₃ (9-18,3 %) и NaF (6,7-8,0 %).

Использованный в работе отработанный флюс состоял на 80 % из смеси хлоридов калия и натрия, содержал значительное количество фторид-иона, содержание скандия составляло ~ 0,3 %. С целью отделения KCl предварительно измельченный в щековой дробилке флюс с размером частиц менее 0,25 мм обрабатывали водой при соотношении Т:Ж = 1:3 г/мл.

Получаемая водная фаза имела состав, г/л: 240 – 250 KCl, 19-20 NaCl, 0,002 Sc, 0,005 F. Расчеты, выполненные с учетом данных изотермы растворимости в системе (рисунок 2, где точка X соответствует составу получаемого раствора), показали, что из получаемого раствора методом изотермической кристаллизации может быть выделен хлорид калия в количестве 690 – 700 кг/т флюса.

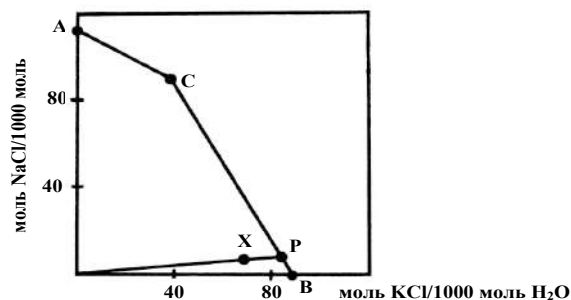


Fig. 2. Solubility isotherm in the system NaCl – KCl – H₂O at 25°C

Выделенная в результате водного Получаемая после выщелачивания хлорида калия твердая фаза, по данным РФА, представлена в основном фтороалюминатом натрия-дикалия K₂NaAlF₆. Скандий присутствует в виде различных соединений: оксида скандия, смешанного оксида скандия и алюминия - (Sc,Al)₂O₃, интерметаллида - Al₃Sc и, возможно, фторида скандия ScF₃. Содержание основных элементов в концентрате составило, масс. %: Na 7,3-7,5, Fe 0,06–0,07, Ca 0,03–0,12, Al 9-10, Si 0,01-0,02, Sc 1,5-1,8.

Дальнейшую переработку полученного концентрата проводили, как указано выше для переработки возгона. Процесс выщелачивания скандия протекает без вскрытия основной массы концентрата, выход кека выщелачивания достигает 92-93% от массы взятого концентрата [4].

Выход фторида скандия составляет ~ 6 кг/т отработанного солевого флюса. Дополнительной продукцией схемы является (получают методом изотермической кристаллизации) хлорид калия в количестве 690 – 700 кг/т флюса.

Список литературы

1. Захаров В.В., Филатов Ю.А. Современные тенденции развития алюминиевых сплавов, легированных алюминием // *Технология легких сплавов*. 2022. № 3. С. 9-18.
2. Москвитин В.И., Махов С.В. Межд. патент WO 03/042418 от 22.05.2003.
3. Соколова Ю.В., Пироженко К.Ю., Махов С.В. Концентрирование скандия при переработке возгона производства алюминиево-скандиевой лигатуры // *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2014. №6. С. 22-25.
4. Соколова Ю.В. Фторидные методы в технологии скандия / *Тезисы 19 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии*. Т.3. Волгоград: ИУНЛ. ВолгГТУ. 2011. С. 271.

DETERMINATION OF OPTIMAL PARAMETERS FOR LEACHING CATHODE MATERIALS OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

V.O. Kordik^{1,2}, Y.V. Sokolova³

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

³ VNIICHT JSC, Moscow, Russia

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.О. Кордик^{1,2}, Ю.В. Соколова³

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³ АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» им. Б.Н. Ласкорина, Москва, Россия

e-mail: wladislawk@mail.ru

Abstract

The chemical, phase, and granulometric composition of the cathode material mixture NMC, LCO, LMO, and other types of used lithium-ion batteries were studied. This mixture was obtained during the recycling of household appliances and electronics. The leaching of valuable components from the mixture was carried out using a solution of sulfuric acid with the addition of hydrogen peroxide. The optimization of the leaching solution composition, temperature, and phase ratio affecting the degree of extraction of Li, Co, Ni, and Mn was performed. The characteristics of the leaching cake were determined.

Keywords: spent lithium-ion batteries, recycling, cathode materials, leaching, optimization of parameters, residue.

Аннотация

Изучены химический, фазовый и гранулометрический состав смеси катодных материалов NMC, LCO, LMO и других типов отработанных литий-ионных аккумуляторов, полученной при переработке бытовой техники и электроники. Выщелачивание ценных составляющих из смеси проводили раствором серной кислоты с добавкой пероксида водорода. Выполнена оптимизация состава раствора выщелачивания, температуры и соотношения фаз, влияющих на степень извлечения Li, Co, Ni и Mn. Определены характеристики кек выщелачивания.

Ключевые слова: отработанные литий-ионные аккумуляторы, утилизация, катодные материалы, выщелачивание, оптимизация параметров, кек

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают заметными преимуществами по сравнению с другими типами аккумуляторов, поэтому в настоящее время их доля рынка и объем производства растут. Так, общий объем рынка литий-ионных аккумуляторов за последние 10 лет увеличился в 13 раз [1]. Высокий спрос на данный тип аккумуляторов вызван использованием ЛИА в производстве электромобилей, что позволяет значительно уменьшить углеродный след в транспортном секторе.

Увеличение масштабов производства ЛИА приводит и к росту массы отходов отработанных аккумуляторов. Каждый год в мире

перерабатывают лишь половину от всего числа произведенных аккумуляторов [2].

В 2022 году в России образовался дефицит лития из-за прекращения поставок карбоната лития из Аргентины и Чили. Соединения кобальта и никеля батарейного качества в РФ производятся в количествах, недостаточных для объемов планируемого объема производства ЛИА в ближайшее время. Это означает, что разработка эффективной технологии переработки использованных ЛИА, продуктами которой будут прекурсоры катодных материалов (КМ) или соединения лития, никеля, кобальта и марганца батарейного качества, является актуальной.

Целью данной работы являлась оптимизация параметров выщелачивания Li, Co, Ni и Mn из смеси порошков катодных материалов различных типов.

Получение исследуемого материала проводилось ручной разборкой отработанных ЛИА с отделением фракции катодного порошка – 0,4 мм от алюминиевого токосъемника рассевом на сите.

Полученная смесь содержала, масс. %: Li 6,5, Co 46,2, Ni 9,0 и Mn 6,3. Рентгенофазовый анализ смеси показал наличие таких фаз, как LiCoO_2 , LiNiO_2 и $\text{LiCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$. Микрофотографии катодного порошка указывают на морфологию частиц, близкую к сферической. Размерный диапазон частиц, установленный методом лазерной дифракции, составляет от 0,1 до 39,8 мкм; средний размер частиц равен 11,4 мкм.

Для выщелачивания катодного порошка выбран раствор серной кислоты с пероксидом водорода из-за наибольшей эффективности извлечения всех четырех ценных компонентов в сочетании с возможностью использования недорогих конструкционных материалов для изготовления оборудования. Добавление пероксида водорода позволяет увеличить степень выщелачивания ценных компонентов благодаря восстановлению переходных металлов с образованием более растворимой формы.

При определении времени проведения процесса выщелачивания установлено, что равновесие в системе достигается через 10 минут, причем выщелачивание более 99 % Li, Ni и Mn происходит за время меньше минуты. Что касается Co, то для установления равновесия необходимо 10 минут; при этом степень выщелачивания составляет 84 %.

Установлено, что оптимальными параметрами выщелачивания являются: концентрация серной кислоты 3 моль/л, соотношение объема раствора к массе смеси – 10:1 мл/г, температура 80 °С.

Микрофотографии и распределение элементов в кеке выщелачивания, полученные методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной приставкой, приведены на Рисунке 1.

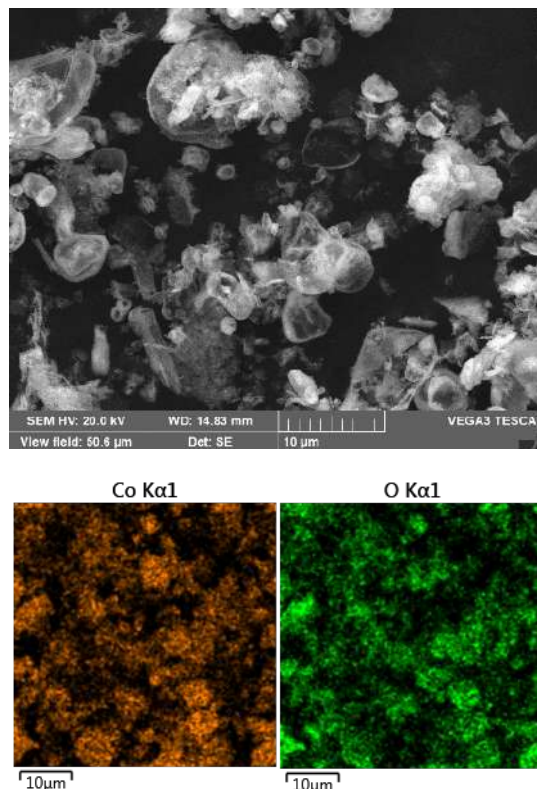


Fig. 1. Microphotographs and elemental mapping of leaching residue

Микрофотографии кека демонстрируют необычную структуру полого тела с оболочкой, по-видимому, из слоя, состоящего из соединения кобальта и кислорода. Это можно объяснить слоистой структурой исходного катодного порошка. И предположить, что слои оксида лития, никеля и марганца в результате выщелачивания перешли в раствор, остались полые частицы с тонкими стенками из оксида кобальта (III). Размер частиц кека, исходя из полученных данных, находится в диапазоне от десятых долей до 15 мкм.

Элементное распределение, проведенное методом энергодисперсионной спектроскопии, подтвердило, что данные частицы состоят из соединения кобальта и кислорода.

Список литературы

1. A. Prazanova, V. Knap, D.-I. Stroe Literature review, recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles, part I: recycling technology. *Energies*, 2022, Vol. 15.
2. W. Lv, Z. Wang, H. Cao, et al. A critical review and analysis on the recycling of spent lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, Vol. 6

ALGAMIN ORE OCCURRENCE - A NEW NON-TRADITIONAL TYPE OF ZIRCONIUM MINERALITY

*E.N. Levchenko¹, E.G. Ozhogina²,
E.G. Likhnikovich²*

¹ FSBI «IMGRE», Moscow, Russia

² FSBI «VIMS» Moscow, Russia

АЛГАМИНСКОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ - НОВЫЙ НЕТРАДИЦИОННЫЙ ТИП ЦИРКОНИЕВОГО ОРУДЕНЕНИЯ

*Е.Н. Левченко¹, Е.Г. Ожогина²,
Е.Г. Лихникевич²*

¹ ФГБУ «ИМГРЭ», Москва, Россия

² ФГБУ «ВИМС им. Н.М.Федоровского»,
Москва, Россия

e-mail: levchenko@imgre.ru

Abstract

Data on the chemical composition and mineralogy of baddeleyite–zircon ores of the Algama ore occurrence are presented. The features of zircon and baddeleyite, the main ore minerals, were revealed. The possibilities of technological processing of ores are shown. Research has been carried out on the decontamination of baddeleyite-zircon concentrates of gravity enrichment of variable composition, characterized by increased radioactivity. A fundamental thermochemical technology has been developed that makes it possible to obtain zirconium dioxide of the required quality and uranium chemical concentrate.

Keywords: *zircon-baddeleyite ores, material composition, morphostructural characteristics, thermochemical processing*

Аннотация

Приведены данные по химическому составу и минералогии бадделеит–цирконовых руд Алгаминского рудопроявления. Выявлены особенности циркона и бадделеита – главных рудных минералов. Показаны возможности технологической переработки руд. Проведены исследования по дезактивации бадделеит–цирконовых концентратов гравитационного обогащения переменного состава, характеризующихся повышенной радиоактивностью. Разработана принципиальная термохимическая технология, позволяющая получить диоксид циркония требуемого качества и урановый химконцентрат.

Ключевые слова: *циркон-бадделеитовые руды, вещественный состав, морфоструктурные характеристики, термохимическая переработка*

Алгаминское рудопроявление относится к одному из трех известных в мире циркониевых объектов, в рудах которых одновременно присутствуют основные циркониевые минералы – бадделеит и циркон, находящиеся в ассоциации друг с другом. Оно расположено в восточной части Сибирской платформы в зоне ее сочленения с Юдомо-Майским перикратонных прогибом северо-восточней от Ингилийского массива, локализовано в породах юдомской свиты венд-кембрийского возраста, сформированной преимущественно мраморизованными и органогенными доломитами и песчаниками. Рудные тела приурочены к прокварцованным кавернозным доломитам.

Выделяется два типа руд: практически массивные коренные руды, формирующие секущие прожилки и штокверковые зоны в горизонтально залегающих секреторных

доломитовых мраморах, так называемые «твердые» руды, и землистые, порошковатые отложения в карстовых горизонтах мраморов, которые относят к категории «рыхлых» руд.

Руды Алгаминского рудопроявления изучены с различной степенью детальности. Для твердых руд имеется более полная информация о составе, строении, в т.ч. характере взаимоотношения рудных минералов, их реальных составах. Полезные рудные минералы представлены бадделеитом и цирконом, присутствующими в виде индивидуализированных зерен, колломорфных выделений и полиминеральных агрегатов. Диоксид циркония концентрируется в материале крупностью менее 2,5 мм. Следовательно, практический интерес представляет именно этот материал. Прослеживается четкая тенденция к накоплению полезного компонента в материале крупностью менее 0,05 мм. Особенности

распределения диоксида циркония, представленного собственными минеральными фазами, присутствующими в основном в тонкодисперсном материале руды определили комплекс минералогических методов изучения (высокоразрешающая оптическая и аналитическая электронная микроскопия, рентгенографический и микрорентгено-спектральный анализы), позволивший выявить особенности рудных агрегатов, определить их состав, установить гранулярный состав и морфометрические характеристики циркония и бадделеита.

По данным сканирующей электронной микроскопии цирконийсодержащие фазы представлены коллоидными сферическими агрегатами, а также разнообразными мелкими обломками неправильной формы. Изучение этих образований с помощью РСМА выявило их химическую и минералогическую неоднородность. Сферические и псевдосферические образования являются зональными, причем, светлые и темные зоны отличаются друг от друга небольшими колебаниями содержания ZrO_2 (порядка 1 масс.%). Наиболее светлые зоны сферолитов являются «бадделеитовыми», центральные – «циркониевыми», краевые части окаймлены карбонатами циркония. Эти агрегаты прорезаются цирконийсодержащими карбонатами, в которых концентрируются мельчайшие (1-2 мкм) кристаллиты апатита. Минералогические особенности руды определяют сложности по их дальнейшей технологической переработке. Отличительной особенностью руд является их природная дезинтегрированность, что не требует механического дробления и истирания при технологической переработке. В результате мокрого ситования на классификаторах с последующим осаждением тонкой фракции получается черновой концентрат, выход которого составляет до 17,1 % при распределении ZrO_2 до 43,62%.

Особенности состава и строения руд определяют перспективы их переработки пирогидрометаллургическими методами. Однако, циркон-бадделеитовые концентраты обогащения Алгаминского рудопроявления характеризуются повышенной активностью. Уран присутствует в циркониевых минералах (до 0,1-0,15%) в виде изоморфной примеси. Следовательно, без

предварительной дезактивации концентратов будет происходить концентрирование радионуклидов в продуктах гидрометаллургической переработки. Предварительная дезактивация концентратов обогащения переменного состава, содержащего смесь циркониевых фаз, позволяет удалить сорбированный уран, содержащийся в концентратах. Для удаления урана, входящего в структуру бадделеита и циркония, необходимо их вскрытие с переводением урана в раствор, из которого он может быть удален методами сорбции или осаждения, что обеспечит получение в качестве товарных продуктов диоксид циркония, не содержащий радиоактивные примеси.

Для бадделеит-цирконовых концентратов Алгаминского рудопроявления разработана термохимическая технология, основанная на спекании концентратов с карбонатом кальция. Различие в растворимости соединений, получаемых при термохимическом вскрытии концентратов, обеспечивает при последующем кислотном выщелачивании спека отделение циркония от основной массы продуктов разложения порообразующих минералов, концентрирующихся в кеке от вскрытия. Последующая переработка цирконийсодержащего раствора обеспечивает получение ZrO_2 соответствующего качества и уранового химконцентрата.

Список литературы

1. Левченко Е.Н., Ожогина Е.Г. Минералогия бадделеит-цирконовых руд Алгаминского месторождения. М. *Разведка и охрана недр*. 2016. № 3. С. 43-47.
2. Лихникевич Е.Г., Фатов А.С., Левченко Е.Н. Поведение радиоактивных элементов при дезактивации бадделеит-цирконовых концентратов обогащения М. *Разведка и охрана недр*. 2016. № 4. С. 48-51.
3. Лихникевич Е.Г., Левченко Е.Н., Якушина О.А., Фатов А.С. Принципиальная термохимическая технология переработки циркон-бадделеитовых концентратов. Вестник ИГ Коми НЦ УрЦ РАН, 2016. № 3. С. 18-25.
4. Рассулов В.А. Локальная лазерная с учетом кинетики затухания люминесцентная спектроскопия минералов (на примере циркония) /Методические рекомендации № 156. М.: ВИМС. – 2005. – 16 с.

EXTRACTION OF COBALT AND NICKEL FROM LITHIUM-CONTAINING SOLUTIONS OF COMPLEX COMPOSITION BY LIQUID EXTRACTION METHOD

O.V. Yurasova, E.O. Koroleva,
E.A. Skuratova, N.V. Petrikova,
A.V. Teresenkov

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: koroleva.elena.olegovna@gmail.com

Abstract

This work examines the issues of extraction and separation of cobalt and nickel using extraction methods from lithium-containing solutions of complex variable composition. A 30% solution of Cyanex 272 in kerosene was used as an extractant. The possibility of extraction and separation of non-ferrous metals from lithium-containing solutions to obtain individual highly pure compounds of cobalt and nickel has been established. There is practically no loss of lithium.

Keywords: extraction, lithium, cobalt, nickel

Аннотация

В настоящей работе рассматриваются вопросы извлечения и разделения кобальта и никеля с применением экстракционных методов, из литийсодержащих растворов сложного переменного состава. В качестве экстрагента в работе использовали 30% раствор Суанех 272 в керосине. Установлена возможность экстракционного извлечения и разделения цветных металлов из литийсодержащих растворов с получением индивидуальных особо чистых соединений кобальта и никеля. Потеря лития при этом практически не происходит.

Ключевые слова: экстракция, литий, кобальт, никель

Производство систем накопления энергии на основе лития для специального оборудования, телекоммуникационных сетей, источников электроснабжения привело не только к росту спроса на литий, но и к развитию технологий его извлечения из сырьевых и техногенных источников. В таком сырье металл находится в смеси со многими элементами. Извлечение лития с минимизацией его потерь – актуальная задача для технологов. В настоящей работе исследована возможность очистки лития от цветных металлов – кобальта и никеля. Оба металла являются частыми спутниками лития в техногенном сырье, оба востребованы на рынке. Поэтому их извлечение и разделение представляет большой практический интерес. Одним из методов переработки растворов сложного состава является экстракция.

Никель(II) в солянокислых растворах находится в виде катионов, а кобальт(II)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА, МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

О.В. Юрасова, Е.О. Королева,
Е.А. Скуратова, Н.В. Петрикова,
А.В. Терешенков

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

частично образует анионные комплексы, поэтому их разделение возможно анионообменными солями аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАС) [1]. При сернокислом способе вскрытия техногенного сырья применяют экстрагент Суанех 272 (ди-2,4,4-диметилпентил)-фосфиновая кислота) [2]. Установлено, что эффективность извлечения цветных металлов зависит от pH исходного водного раствора [3]. В настоящей работе проведены исследования возможности и условий извлечения кобальта и никеля из литийсодержащих растворов сложного состава с применением экстракционных методов, позволяющих минимизировать потери лития. Исследования выполнены с целью разработки технологических решений получения растворов лития, очищенных от примесей цветных металлов, что может быть использовано при создании технологии переработки отходов

литий-ионных аккумуляторов. В качестве исходного раствора были исследованы сернокислые модельные растворы, г/л: Li – 1,1-4,5; Mn – 2,0-6,4; Co – 5,8-11,6; Ni – 1,8-70,0; Fe – 0,01-4,0; Ca – до 0,5; Al – 0,001-5,2; Cu – до 0,1; Na – 0,04-51,2; pH ~ 4,5 – 6.

Для разделения цветных металлов были исследованы два технических экстрагента: Aliquat 336 и Суанех 272.

Установлено, что Aliquat 336 не представляет интереса для экстракционной технологии извлечения и разделения кобальта и никеля из сернокислых растворов, поскольку наблюдаются низкие коэффициенты распределения целевых компонентов в органическую фазу.

Для разделения цветных металлов был изучен экстрагент Суанех 272. Выбран состав системы - 30 об.% Суанех 272 в разбавителе керосине. Установлено, что при экстракции чистым экстрагентом коэффициенты распределения не превышают значений 0,2. Для повышения эффективности экстракции, органическую фазу переводили в аммонийную форму раствором аммиака. Установлено, что с увеличением содержания аммиака в составе экстрагента, коэффициенты распределения пропорционально возрастают. Однако, при повышении концентрации аммиака в органической фазе выше 4 об.% ухудшаются гидродинамические характеристики системы. Поэтому оптимальное содержание NH_4OH - 3,5 об.%, в этих условиях максимальная ёмкость экстрагента составляет ~16-17 г/л по сумме цветных металлов. Время протекания процесса экстракции не превышает 5 минут.

Исследована зависимость коэффициентов распределения (D) от pH исходной водной фазы (Fig. 1). Установлено, что в органическую фазу извлекается медь, марганец и кобальт. Литий, щелочные и щелочноземельные металлы остаются в растворе рафината, коэффициент разделения $\beta_{\text{Co/Ni}}$ составляет 48. Резэкстракция цветных металлов легко осуществляется раствором серной кислоты.

Также, установлено, что присутствие натрия в исходном растворе положительно сказывается на эффективности экстракционного процесса. Коэффициенты распределения увеличиваются на порядок, так как натрий играет роль высаливателя. Однако, присутствие железа и

меди в исходном растворе, негативно сказывается на эффективности экстракционного извлечения кобальта и никеля, поскольку коэффициенты распределения первых в данных условиях, значительно выше последних, что снижает селективность экстракции Co и Ni.

Установлено, что после извлечения кобальта, марганца и меди из исходного раствора, возможна экстракция никеля, при этом литий остается в растворе рафината. Полученный в результате экстракционной очистки раствор лития содержит не более 10^{-2} г/л по сумме цветных металлов. Извлечение лития в раствор, очищенный от цветных металлов, превышает 99%, т.к. металл не экстрагируется Суанех 272.

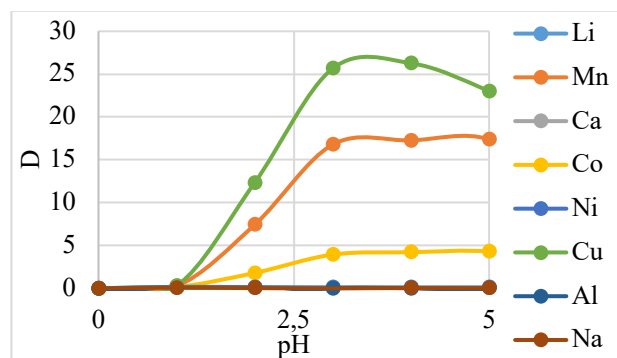


Fig 1. Graph of dependence of D on pH of the initial aqueous phase

Таким образом, показана возможность извлечения и разделения кобальта и никеля из сернокислых растворов сложного состава, а также отделения лития от цветных металлов. Потери лития при использовании экстракционных методов составляют $\ll 1\%$.

Список литературы

1. Садырбаева, Т. Ж. Разделение кобальта (II) и никеля (II) жидкими мембранами на основе анионообменных экстрагентов в процессе электродиализа // IV Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. Владивосток: Дальнаука, 2012. 349 с. 173.
2. Л. А. Воропанова, В. П. Пухова Экстракция ионов меди, кобальта и никеля из водных растворов экстрагентом марки Суанех 272 // Записки Горного института. 2018. №. 233. С. 498-505.
3. RU 2203969 C21521 10.05.2003

SORPTION OF RHENIUM BY MATERIALS BASED ON CARBON

I.D. Troshkina¹, A.V. Bardysh¹, A.L. Gakiev¹,
Wei Moe Aung¹, A.V. Plevaka², O.N. Ushanova²

¹Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow, Russia

²SEC NRS, Moscow, Russia

e-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Abstract

The sorption of rhenium by carbon materials of various types has been studied: waste-based activated carbons, fibrous carbon materials, modified with a fluorine-containing polymer, as well as carbon nanotubes. Their equilibrium and kinetic characteristics were obtained during the sorption of rhenium from sulfuric acid solutions.

Keywords: rhenium, adsorption, activated carbon, fibrous carbon material, modification, isotherm, rate constant

Аннотация

Изучена сорбция рения углеродными материалами различного типа: активированными углями на основе отходов, волокнистыми углеродными материалами, активированными углями, модифицированными фторсодержащим полимером, а также углеродными нанотрубками. Получены их равновесные и кинетические характеристики при сорбционном извлечении рения из сернокислых растворов.

Ключевые слова: рений, сорбция, активированный уголь, волокнистый углеродный материал, модификация, изотерма, константа скорости

Наличие микроколичеств редких и дефицитных элементов в полиметалльном сырье вызывает необходимость глубокого и селективного их извлечения. Рений, один из таких элементов, благодаря своим уникальным свойствам, нашел широкое применение в аэрокосмической отрасли и нефтепереработке. Материалы на основе рения используются в основном для создания жаропрочных суперсплавов, лопаток двигателей и катализаторов для нефтяной промышленности, ответственных деталей в электронике.

Рений из низкоконцентрированных растворов, в которых он, как правило, находится в виде перренат-иона со степенью окисления +7, выделяют с помощью сорбции на слабо- и сильноосновных анионитах [1, 2].

Использование сорбционных методов для извлечения рения с 1950-х годов было связано в основном, с применением активированных углей (АУ) марок КАД, БАУ и т.п., достаточно полно сорбирующих рений, как из щелочных, так и из слабокислых растворов при pH 2–12 [1, 3]. Десорбцию рения осуществляли 1–3 %-ными растворами соды или аммиака (2 н.) при повышенной температуре [1].

Относительно дешевые АУ используют для концентрирования рения из растворов, образующихся при переработке молибденовых

СОРБЦИЯ РЕНИЯ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

И.Д. Трошкина¹, А.В. Бардыш¹, А.Л. Гакиев¹,
Вей Моэ Аунг¹, А.В. Плевака², О.Н. Ушанова²

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

²ФБУ «НТЦ ЯРБ», Москва, Россия

e-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Abstract

The sorption of rhenium by carbon materials of various types has been studied: waste-based activated carbons, fibrous carbon materials, modified with a fluorine-containing polymer, as well as carbon nanotubes. Their equilibrium and kinetic characteristics were obtained during the sorption of rhenium from sulfuric acid solutions.

Keywords: rhenium, adsorption, activated carbon, fibrous carbon material, modification, isotherm, rate constant

Аннотация

Изучена сорбция рения углеродными материалами различного типа: активированными углями на основе отходов, волокнистыми углеродными материалами, активированными углями, модифицированными фторсодержащим полимером, а также углеродными нанотрубками. Получены их равновесные и кинетические характеристики при сорбционном извлечении рения из сернокислых растворов.

Ключевые слова: рений, сорбция, активированный уголь, волокнистый углеродный материал, модификация, изотерма, константа скорости

руд [1], одного из основных мировых сырьевых источников рения.

Рений относится к органофильным элементам, что делает целесообразным проведение исследований по сорбции его углеродными волокнистыми материалами, отличающимися значительно более высокой скоростью насыщения по сравнению с АУ, а также модифицированными для повышения селективности и емкости углеродными сорбентами, в том числе нанокompозитами.

Цель работы – изучение сорбции рения из сернокислых растворов углеродными материалами различного типа: АУ на основе отходов; волокнистыми углеродными материалами; АУ, модифицированными фторполимером и углеродными нанотрубками (УНТ) как сорбентов, альтернативных коммерческим дорогостоящим смолам.

В работе использовали следующие углеродные материалы.

1. *Активированные угли (АУ)* на основе отходов дерево- и зерноперерабатывающей промышленности: СУ, СН-Г, НС-Г, НС-п, СУ-Н, ГС и РС и отходов синтетических мономеров: ФТД-Д и ФАС (ЭНПО «Неорганика»). Также были использованы активированные угли ДАС (из антрацита), ПФТ (из отходов реактопластов),

ВСК (из скорлупы кокосового ореха) (ЭНПО «Неорганика»).

2. *Волокнистые углеродные материалы*: Актилен (марка Б) с удельной поверхностью 800–1500 м²/г, тканый сорбционно-активный Бусофит Т с объемом пор 0,55 см³/г, а также углеродные волокна, модифицированные хитозаном. Модифицирование проводили как в катодной и анодной областях поляризации, так и при потенциале разомкнутой цепи (без поляризации) (разработчик – д.т.н. Земскова Л.А., Институт химии ДВО РАН).

3. *АУ, модифицированные углеродными нанотрубками*. В качестве исходного угля использовали уголь марки NWC (AQUACARB 207С, Chemviron Carbon, UK), со следующими характеристиками: удельная поверхность 1150–1350 м²/г, емкость по метиленовому синему 230–270 мг/г, насыпная плотность 0,47–0,51 г/см³. Методом, разработанным в Тамбовском государственном техническом университете, его модифицировали УНТ [3]. Наряду с этим использовали модифицированный уголь ВСК, пропитанный УНТ, полученный в РХТУ им. Д.И. Менделеева [5].

4. *АУ, модифицированные фторполимером*. В качестве исходного использовали уголь марки ВСК (ЭНПО «Неорганика»). Его модифицировали пропиткой фторполимером в РХТУ им. Д.И. Менделеева [6].

5. *Графеновый аэрогель на основе восстановленного оксида графена с введенным мезопористым углеродом* был получен в Тамбовском государственном техническом университете.

Эксперименты по сорбции рения проводили в статических условиях из серноокислых или серноокислых растворов с добавлением хлорид-ионов, г/л: SO₄²⁻, 10; Cl⁻, 1, рН 2, [Re], 10–20 мг/л, соотношение фаз углеродный материал: раствор – 1:200÷1:1000 (г : мл).

Результаты исследований по сорбции рения описанными выше материалами [5–10] показали, что сорбция рения эффективна при их использовании. Наименьшим временем полусорбции 3–5 минут обладают волокнистые углеродные материалы. Проведена обработка данных изотерм сорбции по уравнениям Генри и Ленгмюра; данных интегральных кинетических кривых – по моделям псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии. Наномодифицирование активного угля УНТ повлияло на степень упорядоченности углеродной структуры.

Авторы выражают благодарность д.т.н. Мухину Виктору Михайловичу, д.х.н. Земсковой Ларисе Алексеевне, к.т.н. Бураковой Ирине Владимировне за образцы углеродных материалов и консультативную помощь.

Список литературы

1. А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015, 329 с.
2. А.А. Блохин, М.А. Михайленко. Процессы ионообменной сорбции в гидрометаллургии рения // *Цв. металлы*, 2019, т. 10, с. 18–27.
3. А.Е. Бураков, Е.А. Буракова, А.Г. Ткачев и др. Повышение качественных характеристик адсорбентов при формировании поверхностной структуры углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородов // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2013. Т. 13. Вып. 3. С. 334–342.
4. Пат. № 2802918 РФ. Способ извлечения рения активированным углем из водных растворов. Трошкина И.Д., Гакиев А.Л., Яцевич С.А. Оpubл. 05 сентября 2023. Бюл. № 25.
5. Пат. № 2796648 РФ. Способ извлечения рения из водных растворов активным углем. Трошкина И.Д., Бардыш А.В., Руденко А.А. Оpubл. 29 мая 2023. Бюл. № 16.
6. О.Н. Ушанова, Шве Хла Пью, В.М. Мухин и др. Извлечение рения из серноокислых растворов активными углями // *Изв. вузов. Цв. металлургия*, 2005, № 3, с. 38–41.
7. Вей Мое Аунг, М.В. Марченко, И.Д. Трошкина. Адсорбция рения из серноокисло-хлоридных растворов активированными углями различного происхождения // *Успехи в химии и химической технологии*. 2019, т. 33, № 9 (219), с. 40–42.
8. А.В. Плевака, И.Д. Трошкина, Л.А. Земскова, А.В. Войт. Сорбция рения хитозан-углеродными волокнистыми материалами // *Журн. неорг. химии*, 2009, т. 54, № 7, с. 1229–1232.
9. I.E. Targanov, A.V. Bardysh, I.D. Troshkina. Sorption of rhenium from cobalt–nickel mother liquors formed in complex processing of rhenium-containing superalloy waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, v. 95, No. 11, p. 1715–1722, DOI: 10.31857/S0044461822110081.
10. Е.А. Черникова, С.А. Яцевич, А.Л. Гакиев, И.Д. Трошкина. Изучение сорбции рения из серноокислых растворов аэрогелями // *Успехи в химии и химической технологии*: сб. науч. тр. Том XXXV, № 13 (248). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2021, с. 101–103.

MAKING AND APPLICATION OF CARBON COMPOSITE FOR SORPTION OF PERRHENATE ION FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS

A.V. Bardysh, I.D. Troshkina

Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow, Russia

e-mail: troshkina.i.d@muctr.ru

Abstract

A carbon composite based on coconut activated carbon modified with a polymer is proposed, and its structural characteristics are described using scanning electron microscopy and helium pycnometry. The possibility of adsorption of rhenium from sulfuric acid solutions (pH 2) by this composite has been demonstrated. Its stability in sorption-desorption cycles has been studied.

Keywords: *rhenium, adsorption, carbon composite, modification, cycles*

Аннотация

Предложен углеродный композит на основе кокосового активированного угля, модифицированного полимером, описаны его структурные характеристики с помощью методов растровой электронной микроскопии и гелиевой пикнометрии. Показана возможность адсорбции рения из сернокислых растворов (pH 2) этим композитом. Изучена его устойчивость в циклах сорбции-десорбции.

Ключевые слова: *рений, адсорбция, углеродный композит, модификация, циклы*

В России существует несколько перспективных сырьевых источников рения. Из-за критически небольших запасов применение рения связано с теми областями, где его невозможно заменить. Около 80 % рения от всего добываемого применяется в авиакосмической промышленности.

При извлечении рения из сырьевых источников образуются разбавленные растворы, из которых его осаждают или сорбируют материалами различного типа [1].

Российская Федерация располагает большим разнообразием углеродсодержащих материалов, что определяет как массовое их использование при промышленном производстве наиболее практически значимой номенклатуры активных углей [2], так и переработку многих их разновидностей на углеродные адсорбенты, включающую модифицирование этого сырья и его производных для решения различных задач. Поставленных целей достигают совершенствованием существующих методов ориентированного регулирования пористой структуры и характера поверхности [3].

Повышение стоимости коммерческих смол и сложности их производства определяют возобновление возможности использования ранее применявшихся в технологии рения

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ СОРБЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

А.В. Бардыш, И.Д. Трошкина

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

активированных углей [1] и новых материалов на их основе.

Цель настоящей работы – получение углеродного композита, модифицированного полимером, для адсорбции рения из сернокислых растворов.

Для получения углеродного композита (УК), содержащего полимер, применяли метод пропитывания активированного угля его раствором в статических условиях. В качестве исходного активированного угля использовали уголь марки ВСК на основе кокосового сырья (ЭНПО «Неорганика»).

Для изучения поверхности УК использовали метод растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп марки JEOL 6610 LV с энергодисперсионным анализатором INCA) (спектрометр Oxford Instruments X-MAX 20 mm²). Полученное изображение (Figure) доказывает наличие модификатора на поверхности УК, который расположен в виде глобул размером 1–5 мкм.

Истинная плотность УК, определенная с помощью автоматического гелиевого пикнометра AccuPyc 1340 (Micromeritics Instrument Corp., США), равна 2,1454 г/см³.

Объем микропор в УК, рассчитанный обработкой данных, полученных с использованием автоматического анализатора

удельной поверхности и пористости ASAP 2020MP (Micromeritics Instrument Corp., США), составил $0,647319 \text{ cm}^3/\text{g}$.

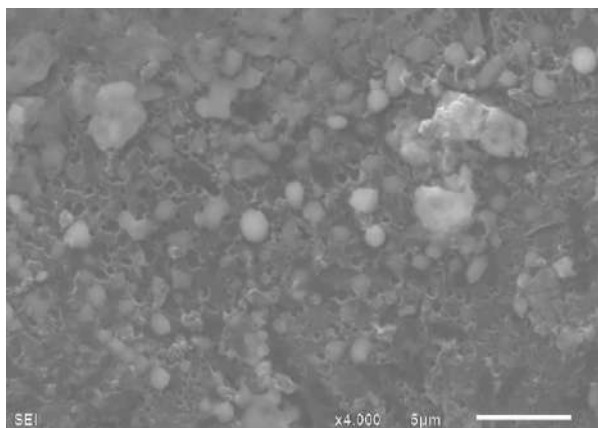


Figure. Image of polymer globules and pores on the surface of a carbon composite

В работе для сорбции был использован сернокислый раствор (рН 2) с концентрацией по рению 20 мг/л. Десорбцию проводили аммиачным раствором (8 %).

Сорбцию рения из сернокислых растворов изучали в статических условиях при комнатной температуре. Соотношение фаз сорбента к раствору составляло 1:500 (г:мл). Предварительно углеродный композит контактировали в течение 30 мин. с подкисленным раствором (рН 2).

Десорбцию рения изучали в статических условиях при комнатной температуре при соотношении фаз сорбента к раствору, равном 1:50 (г:мл). Перед десорбцией УК промывали водой. После разделения фаз декантированием концентрацию рения в растворах с низкой его концентрацией определяли фотоколориметрическим методом анализа, основанном на образовании окрашенного роданидного комплекса.

Таким образом было изучено 6 циклов сорбции-десорбции (Таблица 1).

В работе показана возможность повторного модифицирования УК после снижения сорбционно-десорбционных характеристик.

Как видно из данных таблицы, степень сорбции рения углеродным композитом остается высокой, степень же десорбции постепенно снижается, что свидетельствует о некотором вымывании модифицирующего компонента с

поверхности углеродного композита, начиная с 5–6 цикла.

Table. 1 Sorption-capacitance characteristics of carbon composite in cycles

Номер цикла	Емкость, мг/г	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %
1	9,6	93,3	84,3
2	10,2	98,7	84,5
3	9,6	92,6	93,1
4	10,1	98,2	78,4
5	10,2	98,8	63,9
6	10,1	98,3	31,0

Апробация образцов после повторного модифицирования свидетельствует о восстановлении свойств УК.

Характеристики углеродного композита, полученные при извлечении рения из технологического маточного раствора осаждения никель-кобальтового концентрата, образующегося при комплексной переработке отходов ренийсодержащего жаропрочного сплава второго поколения [4], подтверждают возможность его использования в сорбционных процессах переработки первичного и вторичного ренийсодержащего сырья.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук Мухину Виктору Михайловичу за образцы углеродных материалов и консультативную помощь.

Список литературы

1. А.А. Палант, И.Д. Трошкина, А.М. Чекмарев, А.И. Костылев. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт», 2015, 329 с.
2. В.М. Мухин, В.В. Чебыкин, Е.А. Галкин и др. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе. Номенклатур. кат / Под общ. ред. д.т.н В.М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003, 278 с.
3. В.М. Мухин, В.Н. Клушин, А.В. Нистратов, Со Вин Мьинг, Зо Е Наинг, Т.В. Гиматдинов. Модифицирование в технологии углеродных адсорбентов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022, 326 с.
4. I.E. Targanov, A.V. Bardysh, I.D. Troshkina. Sorption of rhenium from cobalt–nickel mother liquors formed in complex processing of rhenium-containing superalloy waste // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2022, v. 95, No. 11, p. 1715–1722, DOI: 10.31857/S0044461822110081.

DEVELOPMENT OF THE BASICS OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTING USEFUL COMPONENTS FROM COMPLEX ORES AND PLACERS OF SIKHOTE-ALIN (PRIMORYE)

V.P. Molchanov¹, M.A. Medkov²,
A.A. Yudakov²

¹ Far East Geological Institute FEB RAS, Vladivostok, Russia

² Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

e-mail: vpmol@mail.ru

Abstract

The possibilities of creating the basics of technology for extracting useful components from complex ores and placers of the Ariadne node using pyro-hydrometallurgy techniques are investigated. The use of ammonium sulfate and thiocarbamide-thiocyanate leaching solutions made it possible to isolate titanium dioxide, gold, as well as a wide range of associated rare and rare earth metals (Nd, Ce, Y, Co, Hf, Nb, V) from the dressing material.

Keywords: complex placers, rare and rare earth metals, enrichment, pyro-hydrometallurgy, Primorye.

Аннотация

Исследованы возможности создания основ технологии извлечения полезных компонентов из комплексных руд и россыпей Ариадненского узла с применением приемов пирогидрометаллургии. Использование сульфата аммония и тиокарбамидно-тиоцианатных выщелачивающих растворов позволило выделить из шлихового материала диоксид титана, золото, а также широкий спектр попутных редких и редкоземельных металлов (Nd, Ce, Y, Co, Hf, Nb, V).

Ключевые слова: комплексные россыпи, редкие и редкоземельные металлы, обогащение, пирогидрометаллургия, Приморье.

На юге Дальнего Востока России в пределах Сихотэ-Алинского орогенного пояса с участием авторов [1,2] выявлен новый перспективный тип проявлений комплексной минерализации, в который стратегически важные металлы (Ti и Au) выступают основными промышленными компонентами, а широкий спектр редких и редкоземельных металлов (Nd, Ce, Y, Co, Hf, Nb, V и др.) – в качестве попутных. Присутствие в рудах и россыпях остродефицитных видов твердых полезных ископаемых указывает на необходимость создания концепции промышленного освоения этих объектов. На примере промышленно значимых россыпей Ариадненского узла (центральная часть Приморского края) изучены возможности переработки шлихового материала с применением методов пирогидрометаллургии.

Шлиховые пробы с применением методов гравитации и электромагнитной магнитной сепарации были разделены на магнитный

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РУД И РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ)

В.П. Молчанов¹, М.А. Медков²,
А.А. Юдаков²

¹ Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия

² Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

(ильменитовый) и немагнитный концентраты. Химический состав первого характеризуется высокими концентрациями TiO₂ (до 45 мас. %), V (800 г/т), Nb (210 г/т), Nd (100 г/т).

Для решения проблемы выделения диоксида титана нами использован наиболее экологически безопасный, но при этом достаточно простой и эффективный способ вскрытия шлихов сульфатом аммония при нагревании [3,4]. Для этого концентрат с избытком смешивали с сульфатом аммония (из расчета образования сульфатов, а затем и двойных сульфатов) и нагревали, согласно экспериментальным данным [4], до температурного интервала 360-400°C, выдерживая при достигнутой температуре в течение 4.0-4.5 часов. Полученный после обжига продукт, представляющий по данным рентгенофазового анализа смесь двойного сульфата аммония и железа NH₄Fe(SO₄)₂ с двойным сульфатом аммония и титанила (NH₄)₂TiO(SO₄)₂, выщелачивали водой при

соотношении Т:Ж=1:5.0-5.5, непрерывно перемешивая в течении 30-40 минут. После этого двойные сульфаты железа и титана переходили в раствор, а непрореагировавший минеральный остаток направляли на дальнейшую переработку с целью извлечения высокотехнологичных металлов (V, Nb, Nd). Затем раствор выщелачивания подвергали термическому гидролизу при нагревании до 80-90°C в течение 1.5-2.0 часов с выделением осадка в виде диоксида титана анатазной модификации, который после отстаивания в течение 2.5-3 часов отделяли от раствора фильтрованием и высушивали. Степень извлечения титана из ильменитового концентрата при этом составляла 93%. Чистота полученной TiO_2 достигала 96.9 %.

Характерной особенностью немагнитного концентрата является высокий уровень накопления (г/т) не только Au (до 3.0), но и Se, Y и Hf, концентрации которых меняются в пределах 220-830. При извлечении полезных компонентов особое внимание было уделено пиро-гидрометаллургическим схемам, основанных на растворении металлов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. При этом использовали только нецианистые растворители, так как выщелачивание золота с помощью цианидов представляет значительную угрозу окружающей среде [5]. Для их замены ранее нами использовались тиокарбамидные растворы [6]. С целью снижения затрат тиокарбамида при извлечении полезных компонентов нами предложено использование жидкостной экстракции. Кроме того, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения полезных компонентов из растворов выщелачивания позволяет селективно извлекать металлы. В качестве экстрагента был использован раствор трибутилфосфата (ТБФ) с дифенилтиокарбамидом (ДФТК) в керосине (при концентрации 1.5-2.0 моль/л ТБФ и 0.015-0.022 моль/л ДФТК). Опытным путем установлено [6], что максимальная степень извлечения золота достигалась лишь при введении в тиокарбамидные растворы тиоцината натрия (в количестве 0.3-0.5 моль/л). При этом появление тиоцинат-ионов препятствовало переходу тиокарбамидов в органическую фазу, поскольку золото экстрагировалось в форме тиоцинатных комплексов, тем самым позволяя избежать потерь тиокарбамида. Резэкстракция золота из органической фазы осуществлялась боргидратом

натрия $NaBH_4$ (0.5 моль/л). Полученный осадок после фильтрации и промывки концентрированной азотной кислотой проходил стадию окислительной плавки. Сквозное извлечение золота достигало 91 %. Непрореагировавшие минеральные остатки были переведены в концентрированный шлам для последующего промышленного передела с целью извлечения редких и редкоземельных металлов.

Выполненные технологические исследования позволили наметить пути промышленного освоения ариадненских комплексных россыпей с применением методов пиро-гидрометаллургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093 (rscf.ru/project/23-17-00093).

Список литературы

1. В.П. Молчанов, М.А. Медков М.А., А.А. Юдаков. Пути промышленного освоения золото-ильменитовых россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня. *Наука Северо-Востока России: фундаментальные и прикладные исследования в Северной Пацифике и Арктике. Магадан: СВКНИИ ДВО РАН*, 2020, с. 118-120.
2. А.И. Ханчук, В.П. Молчанов, Д.В. Андросов. Первые находки самородных золота и платины в ильменитовых россыпях Ариадненской интрузии базит-ультрабазитов (Приморье). *ДАН*, 2020. Т.492, № 26, с. 39-43.
3. С.Т. Lee, Н.У. Sohr. Recovery of Synthetic Rutile and Iron Oxide from Ilmenite Ore by Sulfation with Ammonium Sulfate. *American chemical society*, 1989. Vol.28, pp.1802-1808.
4. М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов. Способ переработки ильменитового концентрата. *Патент РФ*, 2020, № 2715193.
5. В.В. Лодейщиков. Возможности и перспективы промышленного использования нецианистых растворителей золота и серебра. *Золотодобыча*, 2012, №166, с. 8-13.
6. В.П. Молчанов, А.А. Юдаков, М.А. Медков. Исследование возможностей технологии комплексного извлечения полезных компонентов из прибрежно-морских россыпей Приморья с применением методов пиро- гидрометаллургии. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 2019. Т. 81, № 3, с. 242-248.

STUDYING THE PROCESS OF JOINT CARBOTHERMAL REDUCTION OF ILMENITE AND PEROVSKITE CONCENTRATES

K.V. Pikulin, L.Yu. Udоеva, R.I. Gulyaeva, S.V. Sergeeva, S.N. Agafonov, A.S. Vusikhi, S.N. Tyushnyakov

Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Abstract

The process of joint carbothermic reduction of ilmenite and perovskite concentrates is considered. The better reactivity of coke compared to graphite with respect to ferrous minerals of titanium concentrates has been shown. An increase in the degree of metallization was noted when adding perovskite concentrate to ilmenite concentrate. Using kinetic analysis methods, a two-stage carbothermic process was revealed, limited first by nucleation and then by autocatalysis.

Keywords: *ilmenite, perovskite, concentrate, kinetics, roasting, carbothermy, coke, graphite*

Аннотация

Рассмотрен процесс совместного карботермического восстановления ильменитового и перовскитового концентратов. Показана лучшая реакционная способность кокса по сравнению с графитом по отношению к железистым минералам титановых концентратов. Отмечено увеличение степени металлизации при добавке перовскитового концентрата к ильменитовому. Методами кинетического анализа выявлена двухстадийность карботермического процесса, лимитируемого сначала зародышеобразованием, а затем – автокатализом.

Ключевые слова: *ильменит, перовскит, концентрат, обжиг, карботермия, кокс, кинетика*

Наиболее применяемым способом переработки ильменитовых концентратов является карботермическое восстановление [1] с получением чугуна и высокотитанистых шлаков, пригодных для эффективной переработки на пигментный диоксид титана. Основной недостаток технологии – высокие расходы электроэнергии. В схемах переработки перовскитовых концентратов основным способом вскрытия является разложение минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) с отделением Ti-Nb-Ta гидратированного продукта от радиоактивных компонентов (Th), переводимых в раствор с Ca и PЗМ. Недостатками гидрометаллургических схем является продолжительность процесса вскрытия и многостадийность переделов, связанных с разделением целевых металлов, а также образование больших объемов кислотно-солевых растворов и необходимость их утилизации. Преимуществом совместной переработки ильменитового и перовскитового сырья

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВОГО И ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

К.В. Пикулин, Л.Ю. Удоева, Р.И. Гуляева, С.В. Сергеева, С.Н. Агафонов, А.С. Вусихис, С.Н. Тюшняков

ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук Екатеринбург, Россия

пирометаллургическим способом является возможность в рамках одной технологической схемы получать богатые титанистые шлаки и селективно концентрировать редкоземельные металлы в шлаке, а редкие металлы – в чугуне.

С целью оценки влияния вида углеродсодержащего материала на показатели металлизации (отношение металлического железа к общему содержанию в продукте плавки) титансодержащих концентратов, для восстановления железа из отдельных концентратов и их смеси (масс. 1:1) использовали графит или кокс с расходом, равным 130 % от стехиометрически необходимого количества. Ильменитовый (псевдорутиловый) (41,4 Ti, 18,9 Fe, 1,5 Al, 0,9 Si в масс.%) и перовскитовый (20,8 Ti, 16,8 Ca, 7,2 Fe, 5,3 Si и 0,8 Nb в масс.%) концентраты предварительно измельчали, смешивали с восстановителем и брикетировали.

Результаты восстановительного обжига представлены в таблице. Из полученных данных следует, что наивысшие показатели металлизации (до 99,8 %) наблюдаются при использовании кокса в качестве восстановителя.

Следует отметить повышение степени восстановления железа из смеси по сравнению с отдельно взятыми концентратами.

Таблица 1. Степень металлизации титановых концентратов и их смеси в процессе восстановительного обжига с графитом и коксом

Концентрат	Восстановитель	Степень металлизации
Ильменитовый	Графит	33,2 %
	Кокс	60,0 %
Перовскитовый	Графит	40,7 %
	Кокс	92,2 %
Смесь	Графит	39,9 %
	Кокс	99,8 %

Исследования механизма и скорости процесса восстановления смеси ильменитового и перовскитового концентрата коксом проводили методом изотермической кинетики на лабораторной термовесовой установке при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С в потоке аргона (рисунок).

Для первоначальной оценки экспериментальных данных использовали безмодельный метод Фридмана. Согласно полученным результатам, процесс карботермического (кокс) восстановления смеси концентратов состоит, как минимум, из двух стадий, на первой из которых величина E_1 находится в пределах 35-51 кДж/моль, а $\lg A_1$ – в интервале от -1,74 до -0,64 с⁻¹. При степени превращения более 0,58 (вторая стадия) значение E_2 увеличивается до 100-120 кДж/моль и $\lg A_2$ – до 0,68 – 1,60 с⁻¹. Кинетический анализ изотермических кривых методом нелинейной регрессии по моделям двухстадийных последовательных процессов позволил выделить два участка, первый из которых может быть описан уравнением

автокаталитического зародышеобразования по Прауту-Томпкинсу (ВnA), а второй – уравнением автокатализа по продукту взаимодействия С (СnС).

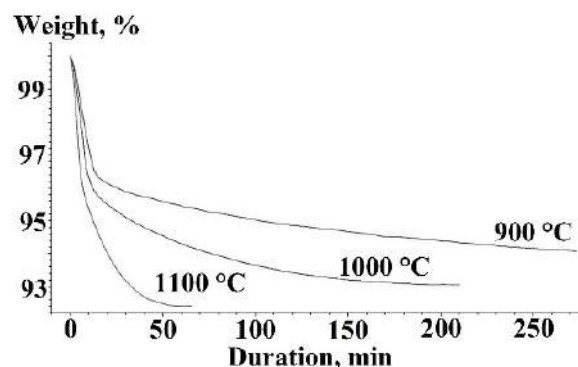


Fig. Change in the mass of a mixture of ilmenite and perovskite concentrates during reduction with coke

Кинетические уравнения первой, второй стадии, а также кинетической модели процесса в целом имеют следующий вид:

$$\frac{da_1}{dt} = (1 - \alpha)^{1,1805} \cdot \alpha^{0,4904} \cdot 10^{-0,79} \cdot \exp\left(-\frac{4387}{T}\right),$$

$$\frac{da_2}{dt} = (1 - a)^{1,64} \cdot (1 + 10^{1,08} \cdot a) \cdot 10^{0,73} \cdot \exp\left(-\frac{13972}{T}\right),$$

$$\frac{da}{dt} = 0,67 \cdot \frac{da_1}{dt} + 0,33 \cdot \frac{da_2}{dt}.$$

Установленная многостадийность процесса и выбранный тип реакционных моделей автокатализа согласуются с данными работы [2].

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП «Урал – М».

Список литературы

1. А.Н. Зеликман, Г.А. Меерсон, *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgia, 1973, 608 с.
2. K.K. Singh, B. Kishor, T.R. Mankhand, Reduction of Manavalakurichi by activated charcoal in presence of catalyst. *Transactions of the Indian Institute of Metals*. 2018. V. 71. P. 2993-3001.

INVESTIGATION OF THE CONDITIONS OF REDUCING NITRIDING FIRING OF QUARTZ-ILMENITE CONCENTRATE TO OBTAIN A TiN-PRODUCT FOR LOW-TEMPERATURE CHLORINATION

M.D. Panova^{1,2}, K.G. Anisonyan²,
T.V. Olyunina², G.B. Sadikhov²

¹ Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «MIREA — Russian Technological University»

² Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

e-mail: milenapanova01@gmail.com

Abstract

In the processing of low-quality titanium materials, selective extraction of titanium can be achieved by chlorinating its nitride at lower temperatures than chlorination of titanium dioxide. The paper investigates the process of nitriding firing of quartz-ilmenite concentrate isolated from the sludge of titanium sandstones of the Pyzhemskoye deposit. The highest degree of conversion of titanium into its nitride is achieved at a temperature of 1325 °C and the addition of soot to the charge is at least 27%. The resulting product, in addition to titanium nitride, consists of iron carbide, an amorphous silicate phase, etc.

Keywords: selective low-temperature chlorination, nitriding firing, ilmenite, titanium nitride, leucocoxene, titanium concentrate, Pyzhemskoye deposit

Аннотация

При переработке низкокачественного титанового сырья селективное извлечение титана может быть достигнуто при хлорировании его нитрида в условиях более низких температур, чем хлорирование диоксида титана. В работе исследован процесс нитрирующего обжига кварц-ильменитового концентрата, выделенного из шлама титановых песчаников Пижемского месторождения. Наибольшая степень перевода титана в его нитрид достигается при температуре 1325°C и добавке сажи в шихту не менее 27%. Полученный продукт кроме нитрида титана состоит из карбида железа, аморфной силикатной фазы и т.д.

Ключевые слова: селективное низкотемпературное хлорирование, нитрирующий обжиг, ильменит, нитрид титана, лейкоксен, титановый концентрат, Пижемское месторождение

Пижемское месторождение является крупнейшим титановым месторождением России [1,2]. Основными его титансодержащими минералами являются продукты изменения ильменита (FeTiO_3) – лейкоксен и псевдорутил ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$). Содержание титана в песчаниках в пересчете на TiO_2 колеблется от 3 до 10%. Породообразующим минералом песчаников является кварц (SiO_2). Кроме этого, в руде присутствуют глинистые минералы (мусковит и каолинит), минералы железа (сидерит, гетит, гематит), а также минералы ниобия, циркония и редкоземельных металлов.

Месторождение является сложным по составу и имеет слоистое строение, в результате чего его разработка с использованием известных

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО НИТРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА КВАРЦ-ИЛЬМЕНитОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ TiN-ПРОДУКТА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ

М.Д. Панова^{1,2}, К.Г. Анисонян²,
Т.В. Олюнина², Г.Б. Садыхов²

¹ ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

² ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ) РАН, Россия, Москва

методов обогащения значительно затруднена. В 2019 г в ИМЕТ РАН совместно с компанией РУСТИТАН были начаты исследования по разработке новой технологии комплексной переработки ильменит-лейкоксеновых руд с получением качественного титанового сырья [3]. На этапе рудоподготовки при мокрой дезинтеграции песчаников образуется тонкая фракция (шлам) в значительных объемах, с которой теряется титан, редкие и редкоземельные элементы. В связи с этим исследование возможности доизвлечения ценных компонентов из шлама является актуальной задачей. Ранее проведенные исследования показали, что с применением магнитной сепарации удастся выделить из

сероцветного шлама в магнитный продукт кварц-ильменитовый концентрат с накоплением в нем редкоземельных металлов. Получаемый черновой концентрат представляет собой продукт с содержанием TiO_2 30-45% и РЗМ до 1,5%. Помимо этого, в нем содержится 20-30% SiO_2 и до 20% Fe_2O_3 . Данный концентрат является некондиционным сырьем и не может быть использован в процессе хлорирования из-за высокого содержания кремния и железа. Однако избирательное хлорирование ценных компонентов можно проводить после предварительного восстановительного нитрирующего обжига промпродукта. В случае достижения положительных результатов последующий процесс хлорирования может быть более экономически эффективен за счет снижения температуры процесса до 300-400°C и селективного взаимодействия с хлором нитридов ценных компонентов – титана и редкоземельных металлов, таких как Ce, La, Nd [4, 5]. В связи с этим целью настоящей работы было исследование условий восстановительного нитрирующего обжига магнитной фракции сероцветного шлама, обеспечивающих полный перевод TiO_2 в TiN.

Восстановительный нитрирующий обжиг проводили в лабораторной трубчатой горизонтальной электропечи. Исследования осуществляли в интервале температур 1100-1325°C. Продолжительность процесса составляла 2 часа. В качестве восстановительного агента использовалась сажа. Для обжига готовилась смесь из концентрата и сажи с избытком от стехиометрии, которую прессовали в таблетки. Таблетка помещалась в кварцевую лодочку и устанавливалась в кварцевый реактор горизонтальной электропечи. В реактор подавался азот марки ОСЧ для вытеснения атмосферы воздуха, после чего реактор перемещался в реакционную температурную зону печи. После завершения процесса фазовый состав образца исследовался методом рентгенофазового анализа.

В результате исследований было получено, что образование нитридов титана в системе отмечается при температуре обжига 1200°C и при стехиометрически необходимом количестве добавки восстановителя в шихту. С повышением температуры обжига содержание TiN в образце увеличивается. Так, при 1300°C фазовый состав

продукта представлен кварцем, который не участвует во взаимодействиях, нитридами титана, остаточным Ti_3O_5 (аносовитом) и металлическим железом. Присутствие аносовита указывает на недостаточное количество восстановителя в системе. Проведение нитрирующего обжига при температуре 1325°C и увеличении количества добавки восстановителя до 27% интенсифицирует процесс. В этих условиях начинает формироваться карбид железа (Fe_3C), в связи с чем количество металлического железа уменьшается. Отмечается заметное уменьшение содержания кварца в продукте обжига, что связано с его растворением в силикатной фазе. Аносовит практически полностью отсутствует в продукте нитрирующего обжига.

Образующееся железо и его карбид в установленных условиях нитрирующего обжига могут значительно снизить эффективность процесса последующего хлорирования TiN-продукта, в связи с чем требуется их удаление. Более эффективно этого можно достичь с применением солянокислотной обработки [6], что является задачей последующих исследований.

Список литературы

1. Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья России // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2020. Т.63. №3-4. С. 178-194.
2. Садыхов Г.Б., Макеев А.Б., Копьев Д.Ю., Анисонян К.Г., Ю.В. Заблочкая, Олюнина Т.В., Балмаев Б.Г. // *Металлы*. 2021. №5. С.117-129.
3. Садыхов Г.Б., Анисонян К.Г., Ю.В. Заблочкая, Олюнина Т.В., Копьев Д.Ю., Гончаров К.В., Балмаев Б.Г., Тужилин А.С. Фундаментальные проблемы обогащения кварц-лейкоксовых песчаников Тимана с получением качественного титанового сырья // *Tuman*. 2023. 1(77). С.4-20.
4. Liu, Y., Xin, R., He, F. et al. Reduction and Nitridation Behaviors of Ilmenite with Clean Ammonia Energy. *J. Sustain. Metall.* 8, 1245–1256, 2022.
5. Adipuri A., Li Ya., Zhang G., Ostrovski O. Chlorination of reduced ilmenite concentrates and synthetic rutile // *International journal of mineral processing*. 2011. Vol. 100. Pp. 166-171.
6. Swanepoel J. J. Process development for the removal iron from nitride ilmenite / J. J. Swanepoel // *University of Pretoria*. 2010. 151 p

STUDY OF HYDROFLUORIDATION OF ILMENITE WITH AMMONIUM DIFLUORIDE

Yu. Yu. Verkholomov, A. N. Dyachenko

MIREA-Russian Technological University,
Moscow, Russia

e-mail: dyachenko@mirea.ru

Abstract

Experimental data on the kinetics of decomposition of ilmenite from the Tugan deposit using ammonium difluoride are presented. A new ammonium fluoride method is proposed as an alternative to chloride and sulfuric acid technologies for ilmenite decomposition. The optimal ratio of ilmenite and ammonium difluoride and optimal temperatures were determined. The activation energy of the process was calculated.

Keywords: *ilmenite, titanium dioxide, ammonium difluoride*

Аннотация

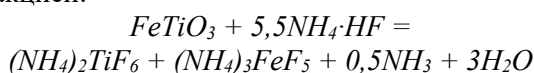
В работе представлены результаты экспериментальных данных по кинетике разложения ильменита Туганского месторождения с помощью дифторида аммония. Новый фтороаммонийный способ предложен в качестве альтернативы хлоридной и сернокислотной технологиям разложения ильменита. Определено оптимальное соотношение ильменита и дифторида аммония, оптимальные температуры. Рассчитана энергия активации процесса.

Ключевые слова: *ильменит, диоксид титана, дифторид аммония*

В качестве альтернативы хлоридной и сернокислотной технологиям разложения ильменита был предложен фтороаммонийный способ получения диоксида титана.

Реакция ильменита с бифторидом аммония проходит с образованием пентафтороферрата аммония и гексафторотитаната аммония по реакции 14. Начинается реакция при 125°C – это температура плавления фторида аммония. Для максимального вскрытия ильменита процесс необходимо вести при интенсивном перемешивании.

Взаимодействие описывается химической реакцией:



В данной работе были исследованы температурные режимы и скорость фторирования ильменита дифторидом аммония. Избыток дифторида аммония брался в количестве 20% от стехиометрического.

Результаты представлены на рис.1. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что кинетические данные хорошо отвечают уравнению Яндера. Зависимость степени превращения от времени

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТА ДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Ю.Ю. Верховоломов, А.Н. Дьяченко

ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия

для данного процесса выглядит следующим образом

$$\alpha = 1 - (1 - 0,006 \cdot \exp \exp \left(-\frac{14162}{RT} \right) \cdot t)^3$$

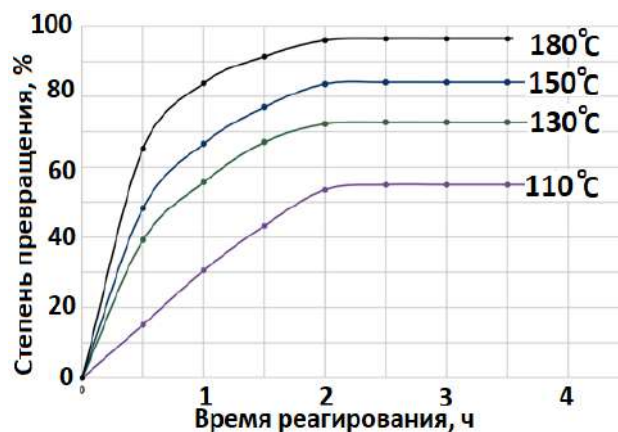


Fig.1. Kinetics of fluorination of ilmenite

Энергия активации составила 12 кДж/моль. Процесс протекает в диффузионной области. Интенсификация процесса зависит от перемешивания и измельчения реагирующей массы. В промышленном масштабе процесс целесообразно проводить в барабанной

вращающейся печи в непрерывном проточном режиме.

Список литературы

1. Dyachenko A. N Ammonium fluorides in mineral processing. *Intech Open, Volume chapter*

«Fluoride»,DOI

<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.101822>

2. Дьяченко А.Н., Дьяченко Е.Н., Крайденко Р.И Диоксид титана: рынок, производство, новые технологии *Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 7-8. С. 41-50.*

RECOVERY OF TANTALUM FROM A SEMI-PRODUCT OF COMPLEX PROCESSING OF RHENIUM-NICKEL SUPERALLOY

M.A. Solodovnikov, I.D. Troshkina

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

e-mail: solodovnikovmaksim1@gmail.com

Abstract

Upon acid dissolution of the grinding waste of rhenium-nickel superalloys, a semi-product is formed, which includes tantalum. The paper presents information on the sorption capacity of anionites and TVEXes during the recovery of tantalum from sulfate-fluoride solutions, leaching of a semi-product of complex processing of grinding waste rhenium-nickel superalloy. The kinetics of the process is described using diffusion and kinetic models, and the limiting stages of tantalum sorption for anionite Axionit VPA G2.4 and TVEX-TBP are determined.

Keywords: tantalum, superalloy, grinding waste, complex processing, sorption, anionite, TVEX

Аннотация

При кислотном растворении шлифотходов рений-никелевых суперсплавов образуется полупродукт, в состав которого входит тантал. В работе представлены сведения о сорбционной способности анионитов и ТВЭКСов при извлечении тантала из сульфатно-фторидных растворов выщелачивания полупродукта комплексной переработки шлифотходов рений-никелевого суперсплава. По диффузионным и кинетическим моделям описана кинетика процесса, определены лимитирующие стадии сорбции тантала для анионита Axionit VPA G2.4 и ТВЭКС-ТБФ.

Ключевые слова: тантал, жаропрочный сплав, отходы измельчения, комплексная переработка, сорбция, анионит, ТВЭКСы

В процессе производства и использования специальных сплавов могут образовываться отходы (твердокусковые, шлифотходы) [1], разработка технологий комплексной переработки которых позволит значительно расширить сырьевую базу ценных элементов.

При существующих методах переработки отходов жаропрочных рений-никелевых суперсплавов различного типа образуется танталсодержащий полупродукт [2], сведения по извлечению тантала из которого практически отсутствуют.

В работе рассмотрена возможность сорбционного извлечения тантала из раствора реагентного выщелачивания полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава.

С целью выбора материала для извлечения тантала проводили сорбцию из сульфатно-фторидного раствора [3] выщелачивания полупродукта, содержащего, г/л: Та, 1,06; Тi, 0,115; W, 0,2; Ni, 0,035; Al, 0,029; Na, 0,1; Si, 0,09. Концентрации плавиковой и серной кислот составляли 1 и 3 М соответственно.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ ПОЛУПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА

M.A. Solodovnikov, И.Д. Трошкина

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, РФ

В работе использовали: сильноосновный гелевый анионит Axionit VPA G2.4 с функциональными винилпиридиновыми группами, слабоосновный гелевый анионит Purolite A847 с функциональными третичными аминами, ТВЭКС-ТБФ, 55 % и ТВЭКС-ФОР, 50 %.

Изотермы сорбции тантала из сульфатно-фторидного раствора представлены на рисунке.

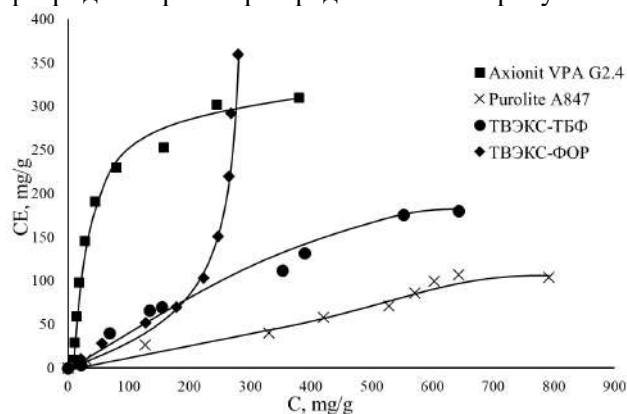


Figure. Isotherms of tantalum sorption from sulfate-fluoride solution

Обработку изотерм проводили по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра.

Равновесные характеристики сорбции: константы Фрейндлиха K_F и Ленгмюра K_L , максимальная сорбционная емкость по танталу, приведены в табл. 1.

Table 1. Equilibrium characteristics of tantalum sorption from sulfate-chloride solution

Условия: $[Ta] - 1,06$ г/л; $[H_2SO_4] - 3$ М; $[HF] - 1$ М

По уравнению Ленгмюра			
Сорбент	K_L , л/моль	CE_{max} , мг/г	R^2
Ахционит VPA G2.4	0,009	417	0,9226
Purolite A847	0,004	227	0,8911
ТВЭКС-ТБФ	0,016	278	0,9213
По уравнению Фрейндлиха			
Сорбент	K_F , л/г	n	R^2
ТВЭКС-ФОР	1,4	2,8	0,8938

Анализ вида изотерм, а также емкостных характеристик сорбентов (табл. 1), показал, что наиболее перспективными материалами для извлечения тантала являются смола Ахционит VPA G2.4 и ТВЭКС-ТБФ.

С целью изучения основных кинетических показателей процесса были построены интегральные кинетические кривые. Кинетику изучали методом ограниченного объема раствора.

Полученные зависимости обрабатывали по различным кинетическим и диффузионным моделям. Сведения о константах скорости и коэффициенты детерминации R^2 приведены в Табл. 2.

В результате исследования сорбции тантала из раствора плавиково-сернокислотного выщелачивания полупродукта комплексной переработки рений-никелевого суперсплава определены емкостные и кинетические параметры процесса с использованием выбранных материалов – анионита Ахционит VPA G2.4 и ТВЭКСа-ТБФ. Установлено, что скорость сорбции на выбранных материалах лимитируется внутренней диффузией.

Table 2. Constants of the rate of sorption of tantalum from a sulfate-chloride solution

Модель	Константа скорости	R^2
Ахционит VPA G2.4		
Псевдо-первого порядка	$k_1, 0,009 \text{ мин}^{-1}$	0,8274
Псевдо-второго порядка	$k_2, 0,003 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ мг}^{-1}$	0,8992
Еловича	$\beta, 0,007 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1}$	0,9902
Вебера-Морриса	$k, 12,3$	0,9918
ТВЭКС-ТБФ		
Псевдо-первого порядка	$k_1, 0,014 \text{ мин}^{-1}$	0,9827
Псевдо-второго порядка	$k_2, 0,006 \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ мг}^{-1}$	0,9696
Еловича	$\beta, 0,011 \text{ г} \cdot \text{мг}^{-1}$	0,9861
Вебера-Морриса	$k, 9,6$	0,9678

Список литературы

1. В. И. Букин, М. С. Игумнов, В.В. Сафонов. Переработка производственных отходов и вторичных сырьевых ресурсов, содержащих редкие, благородные и цветные металлы. М.: ООО «Деловая столица», 2002, 224 с.
2. А. Г. Касиков, А. М. Петрова. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М; Научная мысль, 2014, 95 с.
3. А. И. Николаев, Н. В. Кириченко, В. Г. Майоров. Фторидные растворы ниобия, тантала и титана // *Журнал неорганической химии*, 2009, т. 54, № 4, с. 558–564.

PLASMA TREATMENT OF ZIRCON SAND FOLLOWED BY LEACHING TO PRODUCE ZIRCONIUM DIOXIDE

A.B. Lisafin

LLC «Technokeramika», Obninsk, Russia

e-mail: sawa2345@gmail.com

Abstract

Zirconium dioxide is a critically important material for the country's economy. At the moment, Kovdorsky GOK is the only producer of zirconium dioxide from baddeleyite concentrate in Russia. The source of zirconium dioxide is zircon sand. The process of obtaining zirconium dioxide from zircon is an urgent problem for the Russian industry. The leaching of plasmactivated zircon using a two-stage technology has been studied. This scheme makes it possible to obtain zirconium dioxide with a purity of up to 98%.

Keywords: zircon sand, plasma treatment, zirconia, radio-frequency induction plasma torch

Аннотация

Диоксид циркония является критически важным материалом для экономики страны. На данный момент в России единственным производителем диоксида циркония из бадделеитового концентрата является Ковдорский ГОК. Источником диоксида циркония является цирконовый концентрат. Процесс получения диоксида циркония из циркона актуальная проблема для российской промышленности. В работе исследовано выщелачивание плазмоактивированного циркона по двухстадийной технологии. Данная схема позволяет получать диоксид циркония чистотой до 98%.

Ключевые слова: цирконовый концентрат, плазменная обработка, диоксид циркония, высокочастотный индукционный плазматрон

Диоксид циркония находит применение в различных отраслях промышленности, главным образом при производстве огнеупоров, пигментов для керамики, в порошках для нанесения теплозащитных покрытий лопаток газотурбинных двигателей самолетов и наземных установок. До последнего времени крупнотоннажной промышленной технологии производства диоксида циркония в России не существовало: его потребность компенсируется природным диоксидом циркония с бадделеитового месторождения Ковдорского ГОКа, а также импортом из зарубежных стран плавленного моноклинного диоксида циркония. Цирконий включен в список стратегических материалов для экономики России. Процесс получения диоксида циркония из циркона актуальная проблема для российской промышленности.

Основным сырьём в мире для производства диоксида циркония является циркон. Россия имеет крупные запасы диоксида циркония;

ПЛАЗМЕННОЕ ВСКРЫТИЕ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.Б. Лисафин

ООО «Технокерамика», Обнинск, Россия

страна занимает третье место в мире после Австралии и ЮАР. Главные запасы циркона в нашей стране сосредоточены на месторождениях Брянской, Тамбовской, Томской областей, Забайкальского края и республики Тыва. В последние годы активно вводятся новые мощности по переработке циркона на Туганском ГОКе. Традиционным производителем цирконового концентрата на территории бывшего СССР является Украина, крупнейшими россыпными месторождениями являются Саянское (Мальшевское), Волчанское, Тарасовское и Зеленоярское, в последние 10 лет активно разрабатываются ильменит-цирконовые месторождения в Казахстане.

Перспективной технологией для извлечения диоксида циркония является обработка цирконового концентрата в высокочастотной индукционной плазме [1,2] с последующим выщелачиванием.

В ходе проведения исследований варьировали: концентрацию раствора

гидроксида натрия, продолжительность процесса, отношение Т:Ж (1:1; 1:2; 1:4; 1:10) и температуру вскрытия (100, 150, 200°C).

Опыты по вскрытию были проведены на 4-х пробах концентрата плазмоактивированного циркона различной крупности.

Предложена двухстадийная технология получения диоксида циркония (рис.1), включающая диссоциацию цирконового

концентрата в высокотемпературной плазменной струе высокочастотного индукционного плазмотрона с последующим выщелачиванием аморфного кремнезема. В результате получены: плазмоактивированный циркон, диоксид циркония, с содержанием диоксида циркония до 93% в одну стадию и 98% при выщелачивании в две стадии.

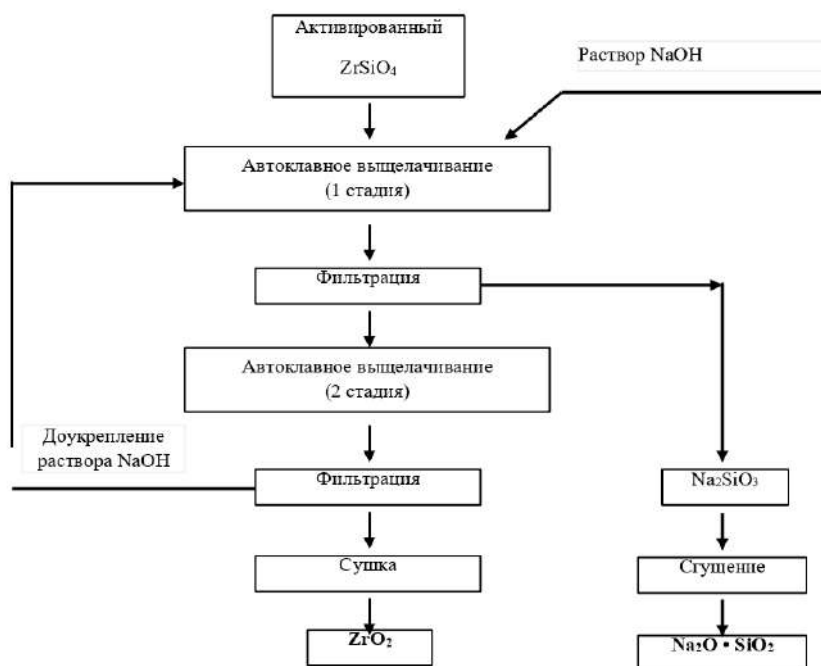


Fig.1. Principal scheme of extraction of zirconium dioxide from plasma-activated zirconium concentrate

Список литературы

1. Фарнасов Г.А., Лисафин А.Б. Диссоциация циркона после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме. *Физ. и хим. обраб. мат.* 2015. № 2. С. 29-34.
2. Шарафеев Ш. М., Верещагин В. И., Процессы фазообразования при низкотемпературном фторировании силиката циркония, *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, вып. 64, №. 4, 2021, С.. 67-72

EXTRACTION OF THE RARE EARTH METALS DURING PHOSPHOGYPSUM CARBONATE-ALKALINE PROCESSING

S.A. Gerasev, T.E. Litvinova

Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University,
Saint Petersburg, Russia

e-mail: gerasev111@mail.ru

Abstract

This research is dedicated to determine a possibility of rare earth extraction into solution during phosphogypsum carbonate-alkaline processing. It has been established that under the influence of concentrated potassium, sodium or ammonium carbonate solution at a temperature of 90 °C it is possible to convert from 47 % to 53 % of cerium into a soluble form; from 50 % to 63 % of dysprosium; from 61 % to 66 % of erbium and from 36 % to 43 % of lanthanum, depending on the phosphogypsum type (young or old)

Keywords: phosphogypsum, conversion, rare earth metals, lanthanides, cerium, dysprosium, erbium, lanthanum

Аннотация

Исследование направлено на определение возможности попутного извлечения дефицитных редкоземельных металлов в раствор в процессе карбонатно-щелочной переработки фосфогипса. Установлено, что под действием концентрированного раствора карбоната калия, натрия или аммония при температуре 90 °C возможно перевести в растворимую форму от 47 % до 53 % церия; от 50 % до 63 % диспрозия; от 61 % до 66 % эрбия и от 36 % до 43 % лантана в зависимости от типа фосфогипса (свежий или старый).

Ключевые слова: фосфогипс, конверсия, редкоземельные металлы, лантаноиды, церий, диспрозий, эрбий, лантан

Фосфогипс (ФГ) относится к многотоннажному техногенному отходу, который образуется при переработке апатитового концентрата в фосфорную кислоту [1]. Так, на территории России, по различным оценкам, его уже накоплено от 150 до 300 млн тонн, а в Республике Беларусь, входящей в состав Союзного государства, – по меньшей мере, 18 млн тонн. Среди регионов, в которых осуществляется массовое захоронение ФГ, выделяют Воскресенск, Балаково, Череповец, Кингисепп, Волхов, Гомель и другие.

ФГ представляет собой сульфат кальция (дигидрат, полугидрат, ангидрит), содержащий в качестве примесей алюминий, барий, кальций, хром, медь, железо, магний, цинк, стронций, марганец, никель, редкоземельные металлы (РЗМ) и др. [2], причем состав отхода (в том числе и pH) зависит от различных факторов: способа производства, состава апатитового концентрата, условий хранения.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА

С.А. Герасёв, Т.Е. Литвинова

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», Санкт-Петербург, Россия

Распространено складирование фосфогипса в штабелях открытым способом, что является причиной возникновения ряда экологических проблем:

- загрязнение грунтовых вод тяжелыми металлами;
- закисление почвы за счет вымывания осадками остаточных кислот;
- пыление.

Для минимизации негативных последствий на окружающую среду необходимо подвергать ФГ переработке в ценные продукты или находить области для его дальнейшего применения. Преимуществом отечественного фосфогипса по сравнению с зарубежным является низкое содержание радионуклидов. Как следствие, нет ограничений для вторичного использования ФГ, образующегося на территории России и Союзного государства в целом.

Существует множество разработанных путей утилизации ФГ: применение в строительстве и сельском хозяйстве; производство бумаги, сорбентов и т.д. [3]. Однако в большинстве случаев результаты испытаний не удовлетворяют предъявляемым требованиям, что затрудняет реализацию имеющихся способов.

Наиболее перспективным направлением утилизации отвального фосфогипса может послужить переработка раствором карбоната щелочного металла или аммония при температуре 50 °С - 90 °С. Способ позволяет провести конверсию сульфата кальция в ценные карбонат кальция (мел) и сульфат щелочного металла или аммония соответственно.

Было установлено, что в среде карбонат-иона редкоземельные металлы способны переходить из твердой фазы в раствор с образованием растворимых карбонатных комплексов состава $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ [4].

Способ был апробирован в лабораторных условиях для извлечения РЗМ из ФГ, хранящегося в отвалах Кингисеппа, причем были проведены серии параллельных экспериментов как со свежим отходом, так и со старым. Выщелачивание в течение 3 часов, при температуре 90 °С, интенсивности перемешивания 650 об/мин и концентрации карбоната калия 4 моль/л позволило извлечь церий диспрозий, эрбий и лантан. Анализ содержания РЗМ в растворе производился методом ICP-MS. Результаты представлены в таблице 1.

Помимо извлеченных металлов удалось достичь степени конверсии сульфата кальция в карбонат кальция 99 %.

Дальнейшее разделение РЗМ в карбонатно-щелочной среде может быть основано на методе отстаивания получившегося щелока [5], поскольку, согласно результатам экспериментов, проведенных на модельных веществах, образующиеся комплексы легких металлов со

временем распадаются и образуют вторичный осадок. Так, например, комплексы церия, в течение 237 часов способны разрушиться на 24 % и перейти в осадок.

Таблица 1. Степень извлечения РЗМ из ФГ

Степень извлечения РЗМ, %	Фосфогипс	
	Свежий	Старый
Церий	47	53
Диспрозий	50	63
Эрбий	66	61
Лантан	43	36

Таким образом, возможно переработать фосфогипс в коммерчески ценный мел и сульфат аммония, калия или натрия, а также попутно извлечь редкоземельные металлы в раствор с дальнейшим разделением их на группы или индивидуальные компоненты методом отстаивания щелока.

Список литературы

1. Pyagai, I.; Zubkova, O.; Babykin, R.; Toropchina, M.; Fediuk, R. Influence of Impurities on the Process of Obtaining Calcium Carbonate during the Processing of Phosphogypsum. *Materials* 2022, 15, 4335.
2. Chernysh, Y.; Yakhnenko, O.; Chubur, V.; Roubik, N. Phosphogypsum Recycling: A Review of Environmental Issues, Current Trends, and Prospects. *Appl. Sci.* 2021, 11, 1575.
3. Brückner, L.; Elwert, T.; Schirmer, T. Extraction of Rare Earth Elements from Phospho-Gypsum: Concentrate Digestion, Leaching, and Purification. *Metals* 2020, 10, 131.
4. Wood, S. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* 1990, 82, 159–186.
5. Pathapati, S.V.S.H.; Free, M.L.; Sarswat, P.K. A Comparative Study on Recent Developments for Individual Rare Earth Elements Separation. *Processes* 2023, 11, 2070

SOLID-PHASE EXTRACTION OF INDIVIDUAL RARE EARTH ELEMENTS FROM APATITE PRODUCTION PRODUCTS

V.V. Sergeev, E.C. Lukyantseva,
D.A. Alferova

St. Petersburg Mining University,
St.Petersburg, Russia

e-mail: sergeev.spmi@yandex.ru

Abstract

Physicochemical bases of the method of rare earth elements (REE) extraction from apatite ore processing products and their separation into individual components using solid-phase extractants containing DEHPA and TODGA have been developed. On the basis of the obtained thermodynamic and kinetic parameters the regularities of REE extraction during processing of apatite ores with complex material composition were established.

Keywords: DEHPA, TODGA, rare earth elements, apatite, wet process phosphoric acid, solid-phase extraction (SPE), ionic liquid

Аннотация

Разработаны физико-химические основы способа извлечения редкоземельных элементов (РЗЭ) из продуктов переработки апатитовых руд и их разделения на индивидуальные компоненты с использованием твердофазных экстрагентов, содержащих ДЭГФК и ТОДГА. На основании полученных термодинамических и кинетических показателей установлены закономерности извлечения РЗЭ в процессе переработки апатитовых руд со сложным вещественным составом.

Ключевые слова: ДЭГФК, ТОДГА, редкоземельные элементы, апатит, экстракционная фосфорная кислота, ТВЭКС, ионная жидкость

Основным способом извлечения РЗЭ из многокомпонентных водносолевых растворов переработки редкометаллических руд с низким значением рН является экстракционный. Несомненным преимуществом по сравнению с жидкостной экстракцией является использование твердофазной экстракции, исключающей применение органических растворителей и образование межфазной эмульсии.

Процесс твердофазной экстракции РЗЭ из фосфорнокислых растворов обеспечивается использованием инертных материалов на основе гидрофобизированного силикагеля или полистирольной матрицы, импрегнированных экстрагентами ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (ДЭГФК), N,N,N',N'-тетра-п-октилдигликольамидами (ТОДГА и МТОДГА). Более равномерным распределением органической фазы в объеме гранулы и меньшим уносом отличается твердый экстрагент, в

ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ АПАТИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.В. Сергеев, Е.С. Лукьянцева,
Д.А. Алферова

Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург,
Россия

пористую стиролдивинилбензольную матрицу которого непосредственно во время ее синтеза вводятся различные лиганд-функциональные носители.

Выявлены кинетические особенности жидкостной и твердофазной экстракции ионов РЗЭ, находящихся в виде дигидрофосфатных комплексов первой степени координации в фосфорнокислых растворах, и железа (3+) активной фазой ДЭГФК.

Увеличение ионного радиуса от легких (Ce-Nd) к тяжелым (Tb-Yb) РЗЭ приводит к поляризующему эффекту и возрастающему электростатическому взаимодействию ионов РЗЭ и лиганда, что усиливает ковалентный вклад в сольватный механизм экстракции ДЭГФК. В ряду Yb > Er > Ho > Y > Dy > Eu > Pr понижаются значения термодинамических констант процесса экстракции и повышаются значения энергий Гиббса: -16337,21, -10840, -10030,67, -9264,42, -6459,2, -521,66 Дж/моль, характеризующие

степень химической связи лантаноидов с лигандами Д2ЭГФК. Более высокий сольватирующий эффект и, как следствие, сорбционные характеристики, обеспечивают использование N,N,N',N'-тетра-п-октилдигликольамидов в составе органической фазы импрегнатов. Значения термодинамических констант экстракции и энергии Гиббса возрастают в ряду лантаноидов с увеличением порядкового номера и при переходе от сорбента, импрегнированного ТОДГА к импрегнированному МТОДГА: МТОДГА ($\ln K(Nd)=3,9 > \ln K(Eu)=5,0 > \ln K(Yb)=5,9$); ТОДГА ($\ln K(Nd)=3,3 > \ln K(Eu)=5,0 > \ln K(Yb)=5,6$).

Десорбирующие РЗЭ из фазы импрегната агенты в виде минеральных кислот малоэффективны для извлечения тяжелой группы лантаноидов. В качестве эффективных элюентов, обеспечивающих образование прочных комплексов в водных растворах, рекомендовано использование цитратов или этилендиаминтетраацетатов, которые можно селективно разделить на анионообменных смолах.

Установлено, что в присутствии ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий-бис

[(трифторметил)сульфонил] имида в составе органической фазы наблюдается увеличение коэффициентов распределения РЗЭ в твердую фазу импрегната, причем наиболее высокая степень распределения РЗЭ легкой группы получена при использовании смеси МТОДГА и ионной жидкости в составе органической фазы. В конечном итоге, можно достичь максимально эффективного извлечения и попутного разделения РЗЭ за счет рациональной, основываясь на полученных в ходе эксперимента данных, смены состава экстрагента в зависимости от стадии процесса.

Разработаны физико-химические основы извлечения РЗЭ из продуктов переработки апатитовых руд и их разделения на индивидуальные компоненты с использованием сорбентов, импрегнированных Д2ЭГФК и ТОДГА. Техническим результатом разработанного способа является извлечение РЗЭ из технологических растворов со степенью не менее 90%, разделение на индивидуальные компоненты и получение на их основе по стандартным методикам оксидов РЗЭ.

EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES WITH POLYDENTATE ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS

A.M. Safiulina^{1,2}

¹ Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia

² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

e-mail: amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The work analyzes the extraction ability of polydentate organophosphorus compounds in relation to actinides and lanthanides using the example of three classes of organic ligands: phosphorylureas, phosphorylketones and acid phosphorylpodands.

Keywords: extraction, actinides, lanthanides, organophosphorus compounds, phosphorylureas, phosphoryl ketones, phosphorylpodands

Аннотация

В работе проведен анализ экстракционной способности полидентатных фосфорорганических соединений по отношению к актинидам и лантанидам на примере трех классов органических лигандов: фосфорилмочевины, фосфорилкетоны и кислотные фосфорилподанды.

Ключевые слова: экстракция, актиниды, лантаниды, фосфорорганические соединения, фосфорилмочевины, фосфорилкетоны, фосфорилподанды.

Oligodentateorganophosphorus compounds are of interest for fractionation of *f*-elements from solutions of hydrometallurgical processing of mineral raw materials and man-made waste, including from spent nuclear fuel (SNF). Due to the fact that the phosphoryl group is easily polarized and has a high coordinating ability with respect to a number of *d*- and *f*-elements, and phosphoryl compounds are synthetically available, it is of scientific and practical interest in creating new oligodentate highly effective and selective extractants based on them. The advantage of the corresponding phosphorus-containing extractants is the ability to change the coordinating properties of the phosphoryl group by varying the substituents of the phosphorus atom. In addition, the design of compounds differing in the number of coordinating centers that create optimal ligand ensembles of complexation with target actinoids and lanthanides opens up great opportunities for targeted modification of their extraction properties, compared with carbon analogues.

ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

A.M. Сафиулина^{1,2}

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

The paper investigates the extraction properties of new classes of extractants: phosphorylureas, phosphoryl ketones and phosphorylated acid subands with respect to *f*-elements and develops new effective methods for the selective isolation and concentration of actinides and lanthanides from technological solutions for processing various types of mineral raw materials and man-made waste using compounds of these new classes.

The influence of the nature of substituents at the phosphorus atom and the linker structure on the complexing ability of the coordination centers of oligodentate extractants of the phosphorylureas, phosphoryl ketones and phosphorylated acid subands on the efficiency and selectivity of the isolation and concentration of *f*-elements has been determined.

The structures of extractants of the classes of phosphorylureas, phosphoryl ketones and phosphorylated acid subands with the best extraction properties have been established.

Complexes of phosphorase-containing ligands – N-diorganylphosphorylated urea, phosphoryl ketones, as well as phosphorylated acidic subands with cations of a number of actinoids and lanthanides have been studied, their spectral and X-ray diffraction characteristics have been studied.

The structure of complexes of *f*-elements with phosphoryl-containing ligands – N-diorganylphosphorylated urea, phosphoryl ketones and phosphorylated acidic subands - has been determined using a quantum chemical method.

The patterns of extraction of *f*-elements by stoichiometric binary mixtures of acid phosphorylpodands and quaternary ammonium bases have been determined.

Олигодентатные фосфорорганические соединения представляют интерес, для фракционирования *f*-элементов из растворов гидрометаллургической переработки минерального сырья и техногенных отходов, в том числе из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Вследствие того, что фосфорильная группа легко поляризуется и обладает высокой координирующей способностью по отношению к ряду *d*- и *f*-элементов, а фосфорильные соединения синтетически доступны, представляет научный и практический интерес создание на их основе новых олигодентатных высокоэффективных и селективных экстрагентов. Преимуществом соответствующих фосфорсодержащих экстрагентов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей у атома фосфора. Кроме того, конструирование соединений, различающихся количеством координирующих центров, создающих оптимальные лигандирующие ансамбли комплексообразования с целевыми актиноидами и лантаноидами, открывает большие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств, по сравнению с углеродными аналогами. В работе проведено

исследование экстракционных свойств новых классов экстрагентов: фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов по отношению к *f*-элементам и разработаны новые эффективные методы селективного выделения и концентрирования актиноидов и лантаноидов из технологических растворов переработки различных видов минерального сырья и техногенных отходов с применением соединений этих новых классов.

Определено влияние природы заместителей у атома фосфора и структуры линкера на комплексообразующую способность координационных центров олигодентатных экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов на эффективность и селективность выделения и концентрирования *f*-элементов.

Установлены структуры экстрагентов классов фосфорилмочевин, фосфорилкетонов и фосфорилированных кислотных подандов, обладающих наилучшими экстракционными свойствами.

Исследованы комплексы фосфоразотсодержащих лигандов – N-диорганилфосфорилированных мочевиин, фосфорилкетонов, а также фосфорилированных кислотных подандов с катионами ряда актиноидов и лантаноидов, изучены их спектральные и рентгенодифракционные характеристики.

Квантово-химическим методом определено строение комплексов *f*-элементов с фосфорилсодержащими лигандами – N-диорганилфосфорилированными мочевиинами, фосфорилкетонами и фосфорилированными кислотными подандами.

Определены закономерности экстракции *f*-элементов стехиометрическими бинарными смесями кислотных фосфорилподандов и четвертичных аммониевых оснований.

SYNERGISTIC EXTRACTION OF PALLADIUM FROM PUREX RAFFINATE BY SYSTEMS BASED ON IONIC LIQUIDS

СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ РАФИНАТА PUREX ПРОЦЕССА СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

A.M. Safiulina^{1,2}, A.V. Ivanov³, N.E. Borisova³

A.M. Сафиулина^{1,2}, A.B. Иванов³, Н.Е. Борисова³

¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

² Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A. A. Bochvar, Moscow, Russia

³ Chemistry Department of Moscow State University, Moscow, Russia

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

² АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Москва, Россия

e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Abstract

New solvent systems for selective separation of palladium from nuclear wastes represent a prospective way to reduce the total waste volume. The ionic liquid was assessed with *N*-heterocyclic diamide-type extractants. The extractants demonstrate structure-dependent high selectivity toward palladium in the presence of various impurity metals (such as Zr, Cs, Sr, Mo, Ce, Fe, and Cr) from spent nuclear fuel. Ionic liquid media are capable of selective palladium separation from platinum group metals and synergetically increase the selectivity of the extractants.

Keywords: extraction; palladium; RUREX-raffinate; ionic liquids; diamides

Аннотация

Новые системы растворителей для селективного отделения палладия от ядерных отходов представляют собой перспективный путь снижения общего объема отходов. Ионную жидкость использовали совместно с *N*-гетероциклическими диамидами. Экстрагенты демонстрируют структурно-зависимую высокую селективность по отношению к палладию в присутствии различных примесных металлов (таких как Zr, Cs, Sr, Mo, Ce, Fe и Cr) из отработавшего ядерного топлива. Ионные жидкие среды способны селективно отделять Pd от металлов платиновой группы и синергетически повышать селективность экстрагентов.

Ключевые слова: экстракция; палладий; рафинат PUREX процесса; ионные жидкости; диамиды.

Conditions have been found for the extraction purification of palladium from raffinates of the PUREX process using 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxamides in a solvent mixture of [BMIM]Tf₂N with chloroform or nitrobenzene (Fig. 1).

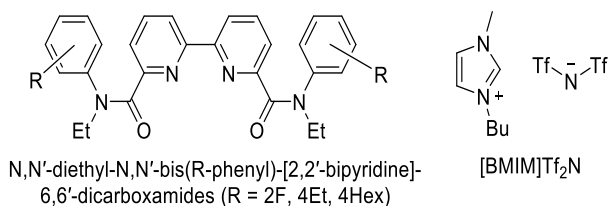


Fig. 1. Structures of compounds

Data on the extraction of metals using solutions of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxamides in PhNO₂ and CHCl₃ show that the reagents exhibit moderate coordination ability with respect to noble metals and do not bind impurity elements. We hypothesize that this property is due to the coordination of metal ions with tetradentate ligands. Chemical synthesis of the silver complex confirmed the possibility of the formation of the silver complex due to coordination with the “soft” donor centers of the ligand (heterocyclic nitrogen atoms). The “hard” donor centers of the ligand—the oxygen atoms of the carboxamide groups—are probably not close enough to each other to form stable complexes with “hard” impurity metals. The introduction of an

additional reagent capable of forming complexes with metals, such as TBP, into the extraction system leads to a decrease in the extraction of noble metals by the dicarboxamide reagent and, at the same time, an increase in the extraction of impurity metals. The introduction of lipophilic cations (TOMAN, [BMIM]Tf₂N) into the extraction system leads to different results depending on the nature of the cation. TOMAN, similar to TBP, reduces the extraction of noble metals while increasing the extraction of Cs, Mo, Fe and Zr. The introduction of [BMIM]Tf₂N leads to a synergistic increase in the extraction of noble metals without leading to the extraction of impurity metals (Table 1).

Table 1. Degrees of extraction of elements during extraction with 0.2 M solution of diamides in [BMIM]Tf₂N.

Metals \ R =	2F	4Hex
Pd	99.9	99.9
Ru	42.5	51.4
Rh	>DL	>DL
Ag	98.5	98.5
Cs	7.5	7.5
Ce	5.6	>DL
Cr	>DL	>DL
Fe	>DL	>DL
Mo	>DL	>DL
Sr	>DL	>DL
Zr	9.8	15.7
>DL—below detection limits		

At the same time, [BMIM]Tf₂N itself or its solutions in PhNO₂ and CHCl₃ selectively extract ruthenium, but not palladium and silver ([BMIM]Tf₂N and its solution in CHCl₃), or non-selectively bind impurity metals ([BMIM]Tf₂N in PhNO₂). Therefore, the selective joint quantitative

extraction of palladium and silver with solutions of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxamides in [BMIM]Tf₂N is synergistic; both dicarboxamides and the presence of [BMIM]Tf₂N are equally important for the appearance of this effect.

In these mixtures, palladium is selectively extracted into the organic phase with a separation factor >10⁴. The conditions for back-extraction of palladium using 5 M nitric acid were found; under these conditions, palladium is re-extracted from the loaded organic phase almost completely. The loaded capacity of the proposed extractant is 58.3 g per 1 mol of N,N'-diethyl-N,N'-bis(4-hexylphenyl)-[2,2'-bipyridine]-6,6'-dicarboxamide. The final purification factor of palladium from feeding solution ranged from 20 to 3000 (Table 2).

Table 2. Element composition of the initial solution and aqueous solution after stripping.

Element Composition of the Solution		Solutions	Starting	Stripping
g/L	Pd		12.21	11.95
	Ru		4.82	1.11
	Rh		7.5	>DL
mg/L	Ag		3.5	2.5
	Cs		13.25	>DL
	Ce		34	0.25
	Cr		39.5	>DL
	Fe		262	3.25
	Mo		88.5	4
	Sr		4.1	0.1
	Zr		97.5	3.35
Total Impurities			12.86 g/L	125 mg/L
>DL—below detection limits				

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20138).

THE USE OF PHOSPHORYL KETONES FOR THE EXTRACTION OF RARE METALS FROM NATURAL AND MAN-MADE RAW MATERIALS

A.M. Safiulina^{1,2}, E.I. Goryunov³,
V.K. Brel³, A.A. Semenov¹, A.V. Lizunov¹

¹Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia

²D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

³A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, Moscow, Russia

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОРИЛКЕТОНОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

A.M. Сафиулина^{1,2}, Е.И. Горюнов³,
В.К. Брель³, А.А. Семенов¹, А.В. Лизунов¹

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

e-mail: amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The possibility of using phosphoryl ketones on an enlarged scale as extractants for the effective extraction of rare earth metals, as well as the separation of radioactive uranium(VI) and thorium(IV) from solutions of phosphogypsum and eudialyte ore concentrate in a single technological extraction process has been demonstrated. A comparison of the extraction ability of phosphoryl ketones with commercially available organophosphorus extractants (TBP, TOPO, etc.) showed their obvious advantages.

Keywords: lanthanides, actinides, uranium, thorium, rare earth metals, extraction, separation, organophosphorus extractants, phosphoryl ketones, mineral and man-made raw materials, phosphogypsum

Аннотация

Продемонстрирована возможность использования в укрупненном масштабе фосфорилкетонов в качестве экстрагентов для эффективного извлечения редкоземельных металлов, а также отделения радиоактивных урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия фосфогипса и эвдиалитового рудного концентрата в рамках одного технологического экстракционного процесса. Сопоставление экстракционной способности фосфорилкетонов с коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, ТОФО и др.) показало их явные преимущества.

Ключевые слова: лантаниды, актиниды, уран, торий, редкоземельные металлы, экстракция, извлечение, разделение, фосфорорганические экстрагенты, фосфорилкетоны, минеральное и техногенное сырье, фосфогипс

Liquid extraction is one of the most technologically advanced and effective methods of extraction and separation of rare and radioactive elements. At the same time, the choice of an extractant is of particular importance, the selectivity and effectiveness of which determines the economic feasibility of the processing of rare metal raw materials. A promising class of REE, uranium and thorium extractants are reagents of the phosphoryl ketone class. Previously, we conducted studies of the extraction process of REE using some representatives of this class of functionalized organophosphorus compounds, in particular 5-(diphenylphosphoryl)hexane-3-one, which has

shown the effectiveness of its use for the extraction of REE in the processing of phosphogypsum and eudialyte concentrate. To confirm the effectiveness of REE extraction from solutions of eudialyte concentrate 5-(diphenylphosphoryl)hexane-3-one was modeled as a four-stage countercurrent extraction cascade. Using 5-(diphenylphosphoryl)hexane-3-one the following products can be isolated from the solutions of eudialyte concentrate opening: total concentrate of medium-heavy lanthanides, concentrate of zirconium, hafnium and scandium. Light REE, uranium and thorium are concentrated in the aqueous phase. In the experiments, a sample of

phosphogypsum was used, obtained as a waste product during the production of phosphoric acid at JSC Voskresenskiye Mineral Fertilizers (JSC Uralchem). 5-(Diphenylphosphoryl)hexane-3-one is a more effective REE extractant than TBF and TOFO. It has high selectivity, which makes it possible to purify them from radioactive uranium and thorium with a high separation factor [for U(VI) and the amount of REE $f[\Sigma \text{REE}/\text{U}(\text{VI})] > 3000$, for thorium(IV) and the sum of REE $f[\Sigma \text{REE}/\text{Th}(\text{IV})] \sim 10000$]. This reagent can be successfully used for the extraction processing of phosphogypsum and other mineral and man-made raw materials, allowing the extraction and concentration of REE, as well as their separation from related impurities, in particular, from radioactive uranium(VI) and thorium(IV). This method allows you to separate the components of rare metal raw materials of various origins and obtain concentrates convenient for further processing.

Жидкостная экстракция является одним из наиболее отработанных в технологическом плане и эффективных методов извлечения и разделения редких и радиоактивных элементов. При этом особую важность представляет собой выбор экстрагента, селективность и эффективность которого определяет экономическую целесообразность процесса переработки редкометалльного сырья. Перспективным классом экстрагентов редкоземельных элементов (РЗЭ), урана и тория являются реагенты класса фосфорилкетонов. Ранее нами были проведены исследования процесса экстракции РЗЭ с помощью некоторых представителей этого класса функционализированных фосфорорганических соединений, в частности 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она, который показал эффективность его использования для извлечения РЗМ при переработке фосфогипса и эвдиалитового концентрата. Для подтверждения эффективности извлечения РЗЭ из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-оном был смоделирован четырехступенчатый противоточный экстракционный каскад. С помощью 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата могут быть выделены следующие продукты: суммарный концентрат среднетяжелых

лантанидов, концентрат циркония, гафния и скандия. Легкие РЗЭ, уран и торий концентрируются в водной фазе. В опытах использовали образец фосфогипса, полученный в качестве отхода при производстве фосфорной кислоты на АО «Воскресенские минеральные удобрения» (АО «ОХК «Уралхим»). 5-(Дифенилфосфо-рил)гексан-3-он является более эффективным экстрагентом РЗЭ чем ТБФ и ТОФО. Он обладает высокой селективностью, что позволяет при экстракции РЗЭ очищать их от радиоактивных урана и тория с высоким фактором разделения [для U(VI) и суммы РЗЭ $f[\Sigma \text{РЗЭ}/\text{U}(\text{VI})] > 3000$, для тория(IV) и суммы РЗЭ $f[\Sigma \text{РЗЭ}/\text{Th}(\text{IV})] \sim 10000$]. Этот реагент может быть успешно применен для экстракционной переработки фосфогипса и другого минерального и техногенного сырья, позволяя извлекать и концентрировать РЗЭ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана(VI) и тория(IV). Данный метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

Список литературы

1. A.M.Safiulina, A.A.Semenov, A.V.Lizunov, et al. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones. *Radiochemistry*. 2022. V. 64. № 6. P. 713–720.
2. Safiulina A.M., Semenov A.A., Lizunov A.V., et al. Recovery and Separation of Rare and Radioactive Elements with 5-(Diphenylphosphoryl)hexan-3-one during Phosphogypsum Processing. *Radiochemistry*. 2023. V. 65. № 1. P. 52–58.
3. Safiulina A.M., Matveeva A.G., Evtushenko A.V., et al. Recovery of lanthanides from digested phosphogypsum solutions using a new organophosphorus extractant, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one. *Russian Journal of General Chemistry*. 2015. V. 85. № 9. P. 2128-2134.
4. Safiulina A.M., Matveeva A.G., Lizunov A.V., et al. A phosphorylated ketone, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one, as a new effective extractant for the recovery and separation of lanthanides in the eudialyte processing. *Doklady Chemistry*. 2015. V. 460. № 2. P. 57-60.

**MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGIES
AND THEIR PLACE IN PROCESSING
OF ALTERNATIVE SOURCES OF RARE
AND RARE-EARTH METALS:
BROWN COAL, FLY ASH
AND ASH-AND-SLAG WASTE**

*T. S. Skripkina¹, L. I. Yudina^{1,2}, U.E.Nikiforova¹,
A.D.Kiryakov^{1,2}*

¹ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
SB RAS, Novosibirsk, Russia

² Faculty of Natural Sciences, Novosibirsk State University,
Novosibirsk, Russia

e-mail: urazovatanya@mail.ru

Abstract

The presentation will introduce the results of work on mechanochemical modification of coals, their individual components and combustion products for the concentration of rare earth elements in the soluble fraction. It was shown that by means of mechanochemical treatment of fly ash with humic acids it is possible to obtain a product with water-soluble gallium content of 220 g/t. Treatment of fly ash with humic acid addition results in a product with dissolved gallium, strontium, barium, sulphur and potassium in the aqueous extract.

Keywords: *rare earth elements, brown coal, mechanochemistry, gallium, fly ash, ICP-MS, X-Ray Phase analysis*

Mechanochemical coal processing is used in various industries including energy [1], carbon chemistry, pharmaceuticals [2] and agriculture, including the production of feed additives and plant growth stimulants [3]. Mechanochemical technologies are in compliance with the concept of green chemistry due to their efficiency and the possibility of reducing the number of steps, lowering the temperature and minimising the use of solvents.

Mechanochemistry involves reactions occurring during or immediately after impact, percussion or abrasion actions, most often realised by means of mechanoactivators (mortars, mills, disintegrators, extruders, attritors, etc.). In the case of coal processing, intensive interaction leads to activation of coal organic matter and changes in its physical and chemical properties. Mechanically activated coal primarily leads to an increase in free surface area, pore opening and intensive electrification. Mechanically activated coals have increased reactivity, which leads to higher yields of various extractable substances, increased degree of transformation of coal organic matter during subsequent processing. Some processes, such as oxidation, neutralisation of acid groups,

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ИХ МЕСТО В
ПЕРЕРАБОТКЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ
ИСТОЧНИКОВ РЕДКИХ И
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ:
БУРЫХ УГЛЕЙ, ЗОЛЫ УНОСА И
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

*Т.С. Скрипкина¹, Л.И. Юдина^{1,2},
У.Э. Никифорова¹, А.Д. Кирьянов^{1,2}*

¹ Институт химии твердого тела и механохимии
СО РАН, Новосибирск, Россия

² Факультет естественных наук, Новосибирский
государственный университет, Новосибирск, Россия

decarbonisation, can take place directly in the mechanoactivator.

The presentation will introduce the results of work on mechanochemical modification of coals (brown and hard coal), their individual components and combustion products with different objectives: to obtain sorbents for heavy metals [4, 5], for the production of ameliorants and for the concentration of rare earth elements in the soluble fraction [6]. The products of mechanochemical modification of coals were characterized using a number of physicochemical methods: CHNO-analysis, inverse potentiometric titration, IR spectroscopy, NMR spectroscopy, EPR spectroscopy, spectrophotometry, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and others. Laboratory and field tests of the obtained sorbents and ameliorants were carried out.

The elemental compositions of all types of coal were investigated by high-sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on an Agilent 7500a quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies, USA). Sample decomposition before elemental analysis was carried out with using a microwave sample preparation system with built- in non-contact

temperature and pressure sensors «Speedwave four» (PerkinElmer, USA) with vertical loading.

It is shown that mechanochemical oxidation can increase the content of carboxyl and phenolic groups on the coal surface, increase the yields of humic acids and their salts. Varying of processing conditions allows to control dust formation and content of paramagnetic centres during grinding and mechanoactivation of coal. The main conditions influencing the energy efficiency of mechanochemical oxidation of coal in laboratory planetary-type activators and flowing centrifugal-elliptical activators have been established.

The possibility of concentration of rare-earth elements in the organic part of brown coal is shown. For the coal of the Azeyskoye deposit, characterized by the total REE content of 970 g/t, the developed method allows to transfer 93% of REE into the humic acid fraction of the same coal with the initial distribution of REE between the mineral and humic fraction equal to 60/40.

It was found that samples of fly ash from two largest thermal power plants of the Novosibirsk region are characterized by abnormally high gallium content: above 2000 grams per ton. Clark gallium in lignite fly ash is 29 g/t. The industrial source of gallium extraction is bauxite, with the content of this element equal to 53 g/t. It was shown that by means of mechanochemical treatment of fly ash with humic acids it is possible to obtain a product with water-soluble gallium content of 220 g/t. Further research in this field will allow to increase these values. Treatment of fly ash with humic acid addition results in a product with dissolved gallium, strontium, barium, sulphur and

potassium in the aqueous extract. The development of electrolytic, chromatographic, biotechnological and sorption methods for the extraction of pure metallic gallium from such a solution seems promising.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant № 22-73-00192.

References

1. Abdurakipov S. S. et al. Using an artificial neural network to simulate the complete burnout of mechanoactivated coal //Combustion, Explosion, and Shock Waves, 2019. V. 55. P. 697-701.
2. Turčániová L. Reactivity of mechanical activated coals for special utilization // J. Materi. Science, 2004. V. 39. N. 16. P. 5467-5470.
3. Proidakov A. G. Humic acids from mechanically treated coals: A review //Solid Fuel Chemistry. 2009. V. 43. P. 9-14.
4. Skripkina, T., Bychkov, A., Tikhova, V., Smolyakov, B., & Lomovsky, O. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water //Environmental technology & innovation, 2018. T. 11. C. 74-82.
5. Skripkina T. S. Bychkov, A. L., Smolyakov, B. S., & Lomovsky, O. I. Changes in phytoplankton production after the introduction of heavy metals into ecosystem with subsequent cleaning by humic sorbent //Water Resources, 2019. V. 46. P. 242-248.
6. Skripkina, T., Belokozenko, M., Shatskaya, S., Tikhova, V., & Lomovskiy, I. (2021). Concentrating rare earth elements in brown coal humic acids by mechanochemical treatment. // RSC advances, 2021. T. 11. №. 57. P. 36016-36022.2.

APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON THE REDISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS IN BROWN COALS

L. I. Yudina^{1,2}, T. S. Skripkina²

¹ Faculty of Natural Sciences, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

² Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: l.yudina@g.nsu.ru

Abstract

This study was aimed at investigation of the efficiency of mechanochemical treatment of brown coals for extracting rare earth elements into humic acid fraction. Various physical analysis techniques were carried out with obtained samples in order to select best methods of effective conversion of REEs from mineral part to soluble organic part of humic acids.

Keywords: humic substances, humic acids, brown coal, mechanochemistry, modification of structure, ICP-MS, X-Ray Phase analysis

Rare earth elements (REEs) are used in various high-tech industries such as radio engineering, automotive, renewable energy, medicine and defense [1]. REEs do not occur in their independent form in nature, so minerals are considered as the main source of REEs. However, ores of rare earth minerals are distributed unevenly around the world, so it is necessary to look for fundamentally new, alternative sources of metals. Recently, brown coal has been considered as a promising source of REEs.

Brown coal consists of a mineral part with various minerals of rare earth elements, and an organic part full of humic substances. Humic substances are polymeric polyphenols that have an uncertain composition and differ in origin, method of preparation and different content of functional groups, such as carboxyl, phenolic and ether groups, which are capable of forming stable complexes with metals.

Currently, in order to achieve the maximum yield of humic acids and increase the content of functional groups, various mechanochemical methods for isolating HA from brown coals have been proposed. Mechanochemical technologies are considered promising and “environmentally friendly”, as they are highly efficient and allow the use of fewer production stages without the use of solvents [2].

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУРЫХ УГЛЯХ

Л.И. Юдина^{1,2}, Т.С. Скрипкина²

¹ Факультет естественных наук, Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

The aim of the work was to study the processes occurring during mechanochemical treatment of coal to find conditions for conversion of REEs into soluble form.

To achieve this goal, samples of different origin, content of rare earth elements and humic substances were selected: Itatsky coal (Kansk-Achinsk coal basin, Russia), Azeysky coal (Eastern Siberia, Russia), Vanchin coal (Primorsky Krai, Russia), Spetsugli coal (Pavlovskoye deposit, Russia).

Humic substances were isolated in different ways: using sodium pyrophosphate; without sodium pyrophosphate and extraction with a 10% ammonia solution and evaporation.

Mechanochemical treatment of coal and humic acids was carried out in the laboratory activator of planetary type AGO- 2 with steel drums and balls, water cooling in atmosphere at the calculated acceleration of the grinding bodies at the moment of detachment from the reactor walls at 200 m/s².

The morphology of the samples was studied using a Hitachi TM-1000 scanning electron microscope equipped with an attachment for energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), which was used to study the macro composition of the mineral portion of the coal. X-ray phase analysis data of the samples were acquired with a Bruker D8 Advance

XRD diffractometer using Cu-K α radiation at 40 kV in Bragg-Brentano geometry.

The elemental compositions of all types of coal were investigated by high-sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) on an Agilent 7500a quadrupole mass spectrometer (Agilent Technologies, USA). Sample decomposition before elemental analysis was carried out with using a microwave sample preparation system with built- in non-contact temperature and pressure sensors «Speedwave four» (PerkinElmer, USA) with vertical loading.

All selected coals differ in the content of humic acids and rare earth elements.

The total yield of humic acids from Vanchin coal is $6.4 \pm 0.9\%$, from Spetsugli coal $4 \pm 1\%$. The yield of humic acids from the Itatsky coal is equal to $23 \pm 1\%$, humic acids from the Azeysky coal is 85%, which is a very high indicator for lignite, which is important for this project, since the Itatsky and Azeysky coal is a source of humic acids for experiments on mechanochemical processing of coals with the addition of humic acids.

It was found that Vanchin and Spetsugli coals are characterized by high content of rare earth elements: 2456 g/t and 150 g/t, respectively. Itatsky and Azeysky coals have low REE content of 24 g/t and 968 g/t, respectively, but high content of humic acids with various functional groups capable of forming complexes with metals.

The concentration of REEs in the humic acid fraction was studied as a result of mechanical activation without additives and with the addition of

humic acids from Itatsky coal. It was shown that the determined content of rare earth elements in humic acids of Spetsugli and Vanchin coals after mechanochemical treatment with humic acids of Itatsky brown coal decreases. The hypothesis about the binding of rare earth elements to a fraction of coals, which we called the fulvic-humic acids (FHA) was suggested. This is a mixture of humic, fulvic and low molecular weight acids extracted from coal with a 10% ammonia solution. It was shown that significantly more rare earth elements are actually associated with this fraction than with humic acids isolated by alkaline extraction by precipitation.

The optimal solvent for sample preparation for elemental analysis of REE content in coals using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has been established [3].

References

1. Dushyantha N. et al. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production // *Ore Geol Rev.* 2020. Vol. 122. P. 103521.
2. Lomovskiy I. et al. Mechanochemical and Size Reduction Machines for Biorefining // *Molecules.* 2020. Vol. 25, № 22. P. 5345.
3. Yudina L.I., Skripkina T.S., Shatskaya S.S. Mechanical Activation as a Stage of Coal Sample Preparation in the Analysis of Rare Earth Elements Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Curr Anal Chem.* 2024. Vol. 20, № 1. P. 52–63.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AND MASTERING THE PRODUCTION OF POLISHING POWDERS BASED ON CERIUM OXIDE

*A.V.Solodovnikov¹, Zh.N.Galiyeva¹,
A.V.Aldushkin¹, A.Z.Zarganayev¹,
A.A.Zvezdov², V.A.Kochetkov²,
A.V.Sergeyev¹, YU.A.Shabaltas²*

¹ LLC "Laboratory of Innovative Technologies" GC "Skygrad", Korolev, Russia.

² GC "Skygrad" LLC "Skygrad-Innovations", Korolev, Russia

e-mail: lit@sky-grad.ru

Abstract

The report presents the results of studies on the production of cerium oxide and polishing powders based on it using the method of air separation of oxides. Based on the research results, production of polishing powders of 5 grades with an average particle size of d_{50} from 17-20 microns to 0.7-1.5 microns. The installation capacity for input cerium oxide powder is 25 kg/hour.

Keywords: *polishing powder, cerium carbonate, cerium oxide, air classification*

Аннотация

В докладе приводятся результаты исследований получения оксида церия и полирующих порошков на его основе методом воздушной сепарации оксидов. По результатам исследований создано производство полирующих порошков 5-и марок со средним размером частиц d_{50} от 17-20 мкм до 0,7-1,5 мкм. Производительность установки по входному порошку оксида церия – 25 кг/час.

Ключевые слова: *полировальный порошок, церия карбонат, церия оксид, воздушная классификация*

Полировальные порошки на основе оксида церия – это тонкодисперсные порошки, имеющие в своем составе от 50 до 99,9% оксида церия, имеющие окраску от желтовато-белого до коричневатого цвета. Применяются для полирования очковых линз, оптических стекол, зеркал, разнообразных изделий из стекла, драгоценных и полудрагоценных камней, фарфора, хрусталя, керамики, элементов электронной техники, а также для исследовательских работ в различных областях науки и техники.

Технология получения основана на окислении Ce^{+3} до состояния Ce^{+4} подходящим окислителем в его концентрате с последующим осаждением Ce^{+4} в виде гидроксида раствором натриевой щелочи. Осадок отмывают от примесей трехвалентных РЗМ, сушат и прокаливают. Получают осадок оксидов, содержащий 90 - 95% CeO_2 [1].

Известна технология получения оксида церия для производства полировальных порошков, включающая окислительный обжиг

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИРОВАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ

*A.B.Солодовников¹, Ж.Н.Галиева¹,
A.B. Алдушкин¹, A.З.Зарганеев¹,
A.A.Звездов², B.A.Кочетков²,
A.B.Сергеев¹, Ю.А.Шабалтас²*

¹ ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» ГК «Скайград», Королев, Россия.

² ГК «Скайград» ООО «Скайград-Инновации», Королев, Россия

карбонатов РЗМ, выделение не окисленных РЗМ в раствор кислоты с добавкой фторидов, а окисленного до +4 церия в осадок, который отмывают от маточного раствора, сушат и прокаливают [2].

Технология получения оксида церия, используемого для производства полировальных порошков, разработанная в ГК «Скайград», первом этапе проводит электроокисление церия в электролизерах с керамической диафрагмой [3], а затем на втором этапе окисленный церий отделяют от остальных РЗМ путем противоточной экстракции в каскаде центробежных экстракторов ЭЦ-1000ПБ [4].

Из реэкстракта осаждают карбонат церия по технологии [5], предполагающей ступенчатое изменение pH пульпы с вызреванием осадка карбонатов на последней стадии. При таком способе осаждения получают кристаллы карбоната церия пластинчатой формы, которая остается и после прокаливания осадка до оксидов. Далее карбонат церия отмывают от

маточного раствора, сушат и прокаливают до получения оксида.

Полировальный порошок получают воздушной классификацией порошка оксида церия на установке КЦН-Л. Комплекс воздушной сепарации КЦН-Л предназначен для сухого разделения сыпучих материалов с помощью циклонов с получением порошков 5-и классов крупности со средним размером частиц d_{50} от 17-20 мкм до 0,7-1,5 мкм. Производительность установки по входному порошку оксида церия – 25 кг/час.

Производительность производства оксида церия – около 70 т/год. Для его получения используется карбонаты РЗМ ОАО «Соликамский магниевый завод», имеющие в своем составе около 54% оксида церия.

На полировальные порошки разработаны ТУ 20.13.65-009-92697718-2020 Полировальные порошки «SkyPolish».

Каждая партия порошков SkyPolish проходит контроль качества на соответствие требованиям ТУ. Содержание основного вещества и примесей определяют методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Продукция прошла испытания на предприятиях концерна «Ростех», производствах оптического и автомобильного стекла. Результаты испытаний в Уральском горно-геологическом агентстве показали применимость «SkyPolish» для полировки изделий из натурального камня высокой твердости. По мнению экспертов, порошки

марок «ЦД» и «ЦДУ» превосходят импортные аналоги.

Полировальный порошок марки «ЦД» пользуется высоким спросом со стороны профессиональных огранщиков, так как демонстрирует выдающиеся результаты по полировке ювелирных изделий из цитрина и других кварцевых полудрагоценных камней. Заказчики отмечают, что поверхность, обработанная «SkyPolish», не имеет дефектов, наблюдаемых при использовании зарубежных порошков.

Список литературы

1. Михайличенко А.И., Михлин Е.Е., Патрикеева Ю.Б., Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987г.
2. Патент РФ № 2465357, Способ получения оксида церия, заявл. 07.10.1998г.
3. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Солодовников А.В., Семенов А.А., Геря В.О., Ермаков А.В., Игумнов М.С. Электролизер: патент 2605751 РФ, заявл. 30.12.2015; опубл. 27.12.2016. – Бюл. № 36. – 8 с.
4. Абрамов А.М., Соболев Ю.Б., Галиева Ж.Н., Игумнов М.С., Кулагин Б.Р. Способ электрохимического окисления церия: патент 2623542 РФ, заявл. 10.08.2016г.; опубл. 27.06.2017г. – Бюл. №18. – 7 с.
5. Геря В.О., Быданов Б.А., Алдушкин А.В., Ухорская В.О., Дронов Д.В., Долгов А.В. Способ получения карбонатов редкоземельных элементов: патент 2693176 РФ; заявл. 28.12.2018г.; опубл. 01.07.2019г. – Бюл. № 19. – 10 с.

RECYCLING OF WASTE FROM THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY GADOLINIUM METAL

*S.V. Khidirova, S.A. Vasilenko,
I.N. Sokolova*

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: svkhidirova@rosatom.ru

Abstract

A method has been developed for isolating gadolinium oxide from waste from the production of high-purity metal gadolinium. The choice of technological stages was justified and tested. A pilot industrial processing site with a capacity of 5 kg/day for gadolinium oxide has been created.

Keywords: *rare earths, rare earth metals, gadolinium, recycling, recycling of production waste*

Аннотация

Разработан способ выделения оксида гадолиния из отходов производства высокочистого металлического гадолиния. Обоснован выбор технологических переделов и проведена апробация. Создан опытно-промышленный участок переработки с производительностью 5 кг/день по оксиду гадолиния.

Ключевые слова: *редкие земли, редкоземельные металлы, гадолиний, рециклинг, переработка отходов производства*

В 2023 году на территории АО «Гиредмет» было организовано опытно-промышленное производство высокочистых индивидуальных редкоземельных металлов (РЗМ) чистотой до 99,99 масс. % и производительностью 500 кг/год. Исходным сырьём являются оксиды чистотой не хуже 99,9 масс. % с содержанием суммы примесных РЗМ не более 0,01 масс. %. Технология состоит из трёх стадий – хлорирование оксида, литийтермическое восстановление полученного хлорида до металлической губки и рафинирование методом плавки или дистилляции. Сквозной выход по технологии составляет 85-90 %, при этом только 2-3 % потерь являются безвозвратными. Ввиду высокой стоимости некоторых оксидов РЗМ (цена оксида тербия Tb₄O₇ ~200 тыс. руб./кг), переработка отходов производства с выделением чистого оксида РЗМ и возврат его в технологический цикл представляется актуальной задачей.

Целью данных исследований является разработка способа переработки отходов производства РЗМ для снижения себестоимости продукции.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАДОЛИНИЯ

*С.В. Хидирова, С.А. Василенко,
И.Н. Соколова*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

Отходами технологии являются растворы, которыми промывают кварцевое оборудование и металлические тигли; некондиционные хлориды; оксихлориды; губки и дистилляты индивидуальных РЗМ, не прошедшие выходной контроль. Внешний вид металлических отходов показан на рисунке 1.



Fig.1. Metal gadolinium waste (on the left – distillate, on the right – sponge)

Основными примесями-загрязнителями согласно химическому анализу методом ICP MS являются: C, W, Nb, Fe, Cr, Ni, Cu, Li, Na, Ca, Ti (пример примесного состава некондиционного губчатого гадолиния представлен в таблице 1). W, Nb, Fe, Cr, Ni – конструкционные материалы, используемые в технологии, Ti, Cu – материалы

оснастки, Li – реагент для восстановления хлорида РЗМ, С, Na, Ca – примеси, загрязнение которыми может происходить на всех стадиях. Загрязнение одного РЗМ другим при этом в технологии не допускается благодаря использованию индивидуальной оснастки и тары для каждого РЗМ.

Ввиду множества типов отходов, необходим универсальный метод переработки, позволяющий выделить чистый оксид как из растворов РЗМ, так и из твердых отходов переменного состава (карбидов, интерметаллидов РЗМ с тугоплавкими металлами, шлаков переплавки, оксихлоридов). В производственной практике оксиды РЗМ высокой чистоты получают путем термического разложения оксалатов РЗМ [1], оксалаты РЗМ могут быть получены из слабокислых растворов РЗМ, следовательно, первично необходимо все отходы растворить в кислоте. Часть примесей в отходах находятся в металлическом виде (например, W, Nb, Ti), другая часть примесей – в виде хлоридов (Na, Ca) или оксидов (Cr, Ni, Fe). Выбор разбавленной соляной кислоты для перевода РЗМ в раствор обусловлен инертностью ее к некоторым примесям – углероду, W, Nb, Ti, оксидам Cr и Ni. К тому же, поскольку в основной технологии оксиды РЗМ подвергаются хлорированию, примесь хлорид-иона является допустимой.

Эксперименты были проведены на отходах производства гадолиния, ввиду их доступности и близости химических свойств Gd с более дорогими Tb и Dy. Отходы Gd помещали в реактор и заливали дистиллированной водой и соляной кислотой при перемешивании до pH=2-3 и прекращения бурной реакции, при этом получали раствор с взвесью. Раствор подавали на нутч-фильтр, где происходило отделение нерастворимых примесей на фильтре «синяя лента».

После фильтрования раствор подавали на стадию осаждения оксалатов. На этой стадии происходит очистка от Ca, Na, Fe, Li, Cu. Иной возможный метод выделения Gd из раствора – осаждение гидроксида Gd – не давал такого эффекта, поскольку происходит окклюзия и соосаждение примесей.

Для получения оксида Gd оксалат прокачивали в муфельной печи при T=900 °C в течении 2 часов. Блок-схема переработки отходов производства РЗМ показана на рисунке 2.



Fig. 2. REM waste recycling scheme

На основе полученных экспериментальных данных, на территории АО «Гиредмет» был создан опытно-промышленный участок гидрометаллургического передела, позволяющий переработать отходы РЗМ с получением до 5 кг/день чистого оксида. Содержание примесных элементов в одном из отходов Gd и в полученной партии Gd₂O₃ (5 кг) показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение содержания примесей в некондиционном губчатом Gd и в Gd₂O₃, полученном на участке

Элемент	Содержание в отходе Gd, масс. %	Содержание в оксиде, масс. %
Nb	0,002	<0,00001
Fe	0,003	<0,00001
Cr	0,001	<0,00001
Ni	0,02	0,0001
Li	0,015	<0,000002
Na	0,002	<0,0001
Ca	0,03	0,0008

Таким образом, разработанный способ позволил повысить сквозной выход технологии до 97,3 %, что позволило снизить себестоимость получаемых продуктов основной технологии на 3-5 %.

Список литературы

1. А.И. Михайличенко, Е.Б. Михлин, Ю.Б. Патрикеев, Редкоземельные металлы, М.: Металлургия, 1987, 232 с.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR COMPLEX PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM AT «VMU» OJSC. STATUS OF PRODUCTION, DEVELOPMENT PROSPECTS

A.M. Abramov¹, Zh.N. Galieva², Yu.B. Sobol¹

¹ LLC "Skygrad Innovations", Korolev, Russia

² LLC "LIT" GC "Skygrad" Korolev, Russia

e-mail: zgalieva@gmail.com

Abstract

The report presents the results of work carried out by Skygrad Group from 2022 to 2024. to create production and develop technology for complex processing of waste from the production of mineral fertilizers at VMU JSC – phosphogypsum.

Keywords: phosphogypsum, group rare earth concentrate, TBP, artificial gypsum stone, sorption, Tokem-14, extraction, TBP

Аннотация

В докладе приводятся результаты работ, проведенные ГК «Скайград» с 2022 по 2024 г.г. по созданию производства и освоению технологии комплексной переработки отходов производства минеральных удобрений АО «ВМУ» - фосфогипса.

Ключевые слова: фосфогипс, групповой редкоземельный концентрат, ТБФ, искусственный гипсовый камень, сорбция, Токем-14, экстракция, ТБФ

Минувший год доказал, что несмотря на все усилия, которые прикладывает государство для развития РЗМ отрасли, за весь 2023 г. в России не было открыто ни одного нового месторождения редкоземельных металлов. Более того, освоение перспективного месторождения Томтор сдвинулось с конца 2023 года на неопределенный срок. Таким образом, проблема переработки фосфогипса с получением РЗМ еще более актуализировалась.

Исследования по комплексной переработке отходов производства минеральных удобрений, проведенные в ГК «Скайград» в период 2011-2022гг закончились разработкой технологии переработки фосфогипса текущего состава производства филиала «ВМУ» АО «ОХК «Уралхим» в городе Воскресенске, далее АО «ВМУ», с получением группового концентрата РЗМ и продукции на основе чистого гипса [1-3].

Технология включает стадии предварительной подготовки фосфогипса с переводом его в дигидрат, двухстадийную отмывку, сначала водой от водорастворимых примесей, потом серной кислотой от нерастворимых в воде примесей фосфора, фтора и РЗМ с получением отмытого фосфогипса, из которого затем получают искусственный

ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА ОАО «ВМУ». СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

A.M. Abramov¹, Ж.Н. Галиева², Ю.Б. Соболев¹

¹ООО «Скайград Инновации», г.Королев, Россия

² ООО «ЛИТ» ГК «Скайград» г.Королев, Россия

гипсовой камень (ИГК) и альфа-гипс методом гидротермального синтеза.

Из фильтрата первой промывки получают фосфатный концентрат, который возвращают в производство удобрений, а из второй промывки – концентрат РЗМ сорбцией на отечественном катионите Токем.

Далее РЗК растворяют в азотной кислоте и подвергают экстракционной очистке от примесей в каскаде центробежных экстракторов с использованием экстрагента трибутилфосфата (ТБФ). Полученный групповой редкоземельный концентрат (ГРЗК) будет использоваться в действующем производстве ГК «Скайград» с получением индивидуальных РЗМ и продукции на их основе [4-6].

В 2022 году проект по комплексной переработке фосфогипса получил финансирование из фонда развития промышленности (ФРП) Минпромторга и в настоящее время идет монтаж оборудования первой очереди производства, производительность - 135000 т ФПГ (500 т ГРЗК) [7].

В настоящее время на пром. площадке рядом с АО «ВМУ» арендовано и частично выкуплено производственное помещение общей площадью на двух уровнях около 30000 м²,

закуплено и смонтировано оборудование для подготовки и отмывки фосфогипса от примесей с получением фосфатного концентрата и отмывого фосфогипса, участка сорбционного извлечения РЗМ с получением РЗК, участка переработки отмывого ФДГ с получением ИГК. Изготовлено оборудование для экстракционной очистки ГРЗК в каскаде центробежных экстракторов.

Одновременно закупаются реагенты для запуска производства, идет пуско-наладка оборудования с испытанием его на рабочих растворах.

Запуск первой очереди производства запланирован на 4 кв. 2024 года.

Список литературы

1. Галиева Ж. Н. (RU), Волобуев О. И. Абрамов А. М. Соболев Ю. Б. Дронов Д. В. Геря А. А. Алдушкин А.В. Патент РФ № 2770118 Способ извлечения редкоземельных металлов из полугидратного фосфогипса, дата начала отсчета действия патента
2. Галиева Ж. Н., Абрамов А. М. Соболев Ю. Б. Дронов Д. В. Геря А. А. Алдушкин А.В. Ячменев А. А. Патент РФ № 2802843 Установка для извлечения редкоземельных металлов из фосфогипса и получения гипсового сырья для производства
3. Абрамов А.М, Галиева Ж. Н, Соболев Ю. Б., Полумив Э.В. Способ получения искусственного гипсового камня при переработке фосфогипса; заявитель Общество с ограниченной ответственностью «Скайград-Инновации»; заявл. 16.08.2023, № 2023121425.
4. Галиева Ж. Н, Абрамов А. М. Соболев Ю. Б., Геря В.О. А., Быданов Б. А., Семенов А. А., Патент РФ № 2693714 Способ экстракционного разделения редкоземельных элементов, дата начала отсчета действия патента 25.12. 2018.
5. Абрамов А. М. Соболев Ю. Б., Галиева Ж. Н, Игумнов М.С. Кулагин Б.Р. Патент РФ № 2623542 Способ электрохимического окисления церия, дата начала отсчета действия патента 10.08. 2016.
6. Абрамов А.М., Волобуев О.И., Галиева Ж.Н., Соболев Ю.Б., Солодовников А.В., Ячменев А.А., Кузнецов Г.И., Косогоров А.В., Трусилов Н.Н. Разделение редкоземельных элементов на центробежных экстракторах: разработка технологии, проектирование оборудования, освоение производства // Химическая технология. – 2019. – Т. 20. – № 4. – С. 178-185.
7. Протокол заседания экспертного Совета ФРП от 07.04.2022 г.

COMPREHENSIVE USING OF HIGH-IRON RARE METAL ORES OF THE CHUKTUKON DEPOSIT

D.G. Agafonov, D.Y. Kopyev, G.B. Sadykhov

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science
RAS, Moscow, Russia

e-mail: agafonov-1802@mail.ru

Abstract

The application of complex processing of high-iron niobium-rare earth ores of the Chuktukon deposit (Krasnoyarsk region) according to the pyro-hydrometallurgical scheme with the production of concentrates of rare and rare earth metals (REM), as well as phosphorous cast iron and manganese concentrate is considered. The technology allows at the first stage to remove iron and phosphorus in the form of cast iron and concentrate niobium and manganese with rare earth metals (REM) in the slag. This simplifies the selective extraction of all valuable components into separate concentrates during hydrometallurgical processing of slag.

Keywords: *rare earth metals, niobium, manganese, phosphoric cast iron, reducing roasting, hydrometallurgical processing*

Аннотация

Рассмотрено применение комплексной переработки высокожелезистых ниобий-редкоземельных руд Чуктуконского месторождения (Красноярский край) по пирогидрометаллургической схеме с получением концентратов редких и редкоземельных металлов (РЗМ), а также фосфористого чугуна и марганцевого концентрата. Технология позволяет на первом же этапе удалить железо и фосфор в виде чугуна и сконцентрировать ниобий и марганец с редкоземельными металлами (РЗМ) в шлаке. При этом упрощается селективное извлечение всех ценных компонентов в отдельные концентраты при гидрометаллургической переработке шлака.

Ключевые слова: *редкоземельные металлы, ниобий, марганец, фосфористый чугун, восстановительный обжиг, гидрометаллургическая переработка*

Производство редкоземельных металлов (РЗМ) и ниобия, являющиеся стратегически важными металлами для многих перспективных и критических технологий, в России практически отсутствует, что вынуждает зависеть от поставок продукции из-за рубежа. Аналогичная ситуация по добыче и производству марганца. Потенциальным российским источником для получения продукции из данных металлов может стать Чуктуконское месторождение (Красноярский край) пироклор-монацит-гётитовых руд, комплексная переработка которых обеспечит РФ дефицитным сырьем и снизит импорт необходимых материалов [1]. В ИМЕТ РАН разрабатывается технология комплексной переработки железистых редкометалльных чуктуконских руд по пирогидрометаллургической схеме, направленной на

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Д.Г. Агафонов, Д.Ю. Копьёв, Г.Б. Садыхов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова РАН, Москва, Россия

получение ниобиевого и РЗМ-концентратов, а также фосфористого чугуна и марганцевого концентрата [2].

Необходимость применения пирометаллургического передела для руд Чуктуконского месторождения связана с ультрадисперсностью минеральных частиц, тесно связанных между собой, и большим количеством железа в руде. Его содержание в чуктуконских рудах может варьироваться от 40 до 70% Fe₂O₃. При этом с точки зрения расхода электроэнергии процесс рекомендуется проводить при более низких температурах (1350-1400°C) для максимального концентрирования ниобия и марганца в РЗМ-шлаке [3]. После удаления железа в виде фосфористого чугуна значительно облегчается дальнейшее солянокислотное выщелачивание шлака с

переводом РЗМ и марганца в раствор, а ниобия и титана в твердый остаток [4]. Солянокислотный раствор направляется на дробное осаждение с получением селективных концентратов РЗМ и марганца в виде карбонатов [5]. Ниобий-титановый остаток обрабатывается разбавленным раствором NaOH для удаления выделяемого аморфного кремнезема при солянокислотном выщелачивании шлака (обескремнивание). Полученный после обескремнивания остаток направляется на мокрую магнитную сепарацию с выделением в магнитную фракцию марганцевую шпинель – не разлагаемую минеральными кислотами фазу, образованную в шлаке в результате восстановительного обжига чукуконской руды углеродным восстановителем (коксом). Немагнитная фракция представляет собой ниобий-титановый концентрат, который можно направить на дальнейшую переработку по хлорному способу.

Список литературы

1. С.С. Сердюк, В.Г. Ломаев, В.И. Кузьмин и др. Красноярский кластер - стратегический приоритет развития редкометалльной промышленности России. *Журнал СВУ. Техника и технологии*, 2015, №7 (8), с. 816–834.
2. В.И. Кузьмин, Н.В. Гудкова, Д.В. Кузьмин и др. Состав и структурные особенности редкометалльных руд Чукуконского месторождения. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2018, №18, с. 157–166.
3. Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов и др. Исследования по восстановительному обжигу ниобий-редкоземельных руд Чукуконского месторождения с получением фосфористого чугуна и ниобий-редкоземельного шлака. *Металлы*, 2020, №3, с. 3–13.
4. Г.Б. Садыхов, Д.Ю. Копьев, Д.Г. Агафонов и др. Особенности солянокислотного разложения ниобий-редкоземельного шлака, полученного при восстановительном обжиге редкоземельной руды Чукуконского месторождения. *Металлы*, 2021, №4, с. 3–10.
5. Д.Г. Агафонов, Г.Б. Садыхов, Т.В. Олюнина. Некоторые особенности дробного осаждения редкоземельных металлов и марганца из солянокислотных растворов карбонатом аммония. *Металлы*, 2023, №6, с. 3–8.

SORPTION OF URANIUM FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS OF IN-SITU LEACHING IN THE PRESENCE OF DEPRESSING IMPURITIES

*E.U. Meshkov¹, A.V. Tatarnikov¹,
N.A. Chernobrovkin¹, A.A. Solov'ev¹,
S.I. Andreeva¹, I.D. Troshkina², E.S. Boyarkina³*

¹ Design&Survey and Research&Development Institute of Industrial Technology, Joint-Stock Company, Moscow, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ JSC «Dalur», Kurgan region, Russia

e-mail: Meshkov.E.J@vnipipt.ru

Abstract

Studies of uranium sorption from sulphuric acid solutions of in-situ leaching containing different amounts of depressing impurities in the form of nitrate ions and chloride ions have been carried out. The degree of negative influence of nitrate ions and chloride ions in productive solutions on uranium sorption by «АМП-п» anionite was determined.

Keywords: *uranium, sorption, chlorides, nitrates, sulphuric acid solutions, in-situ leaching, porous pyridinium anionite*

Аннотация

Проведены исследования сорбции урана из сернокислых растворов скважинного подземного выщелачивания, содержащих в своем составе различное количество депрессирующих примесей в виде нитрат- и хлорид-ионов. Определена степень негативного влияния наличия нитрат- и хлорид-ионов в продуктивных растворах на сорбцию урана анионитом АМП-п.

Ключевые слова: *уран, сорбция, хлориды, нитраты, сернокислые растворы, скважинное подземное выщелачивание, пористый пиридиниевый анионит*

Основным методом переработки продуктивных растворов (ПР) скважинного подземного выщелачивания (СПВ) урана является сорбция на анионитах. На показатели сорбционного извлечения урана негативное влияние оказывают депрессирующие примеси, конкурирующие с извлекаемыми комплексами урана [1]. Так, например, снижение относительной емкости анионита по урану на 20% наблюдается уже при повышении концентрации депрессирующих ионов в ПР свыше 0,1 н. для нитрат-иона и 0,2 н. для хлорид-ионов [2].

Разработка оптимальной технологии переработки продуктивных растворов с повышенным содержанием депрессирующих ионов, обеспечивающей эффективное извлечение урана при минимальном снижении

СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДЕПРЕССИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Е.Ю. Мешков¹, А.В. Татарников¹, Н.А. Чернобровкин¹, А.А. Соловьев¹, С.И. Андреева¹, И.Д. Трошкина², Е.С. Бояркина³

¹ АО «Ведущий проектно-изыскательский и научно-исследовательский институт промышленной технологии», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³ АО «Далур», Курганская обл., Россия

емкости ионита, является крайне важной задачей.

Например, при отработке месторождения Добровольное методом сернокислотного СПВ оценочное содержание хлорид-ионов в (ПР) может составить не менее 7-8 г/дм³ при общей минерализации до 50 г/дм³ [1].

Ранее, для эффективного извлечения урана из ПР с повышенным содержанием хлорид-ионов был выбран пористый пиридиниевый анионит [1]. В настоящей работе рассмотрен процесс сорбции урана пористым пиридиниевым анионитом АПМ-п из сернокислых растворов с повышенным содержанием хлорид-ионов в динамических условиях, а также определено влияние нитрат-ионов в ПР на фоне высокого содержания хлорид-ионов на емкостные характеристики анионита.

Исходные растворы для сорбции урана готовили на основе продуктивных растворов АО «Далур» (Таблица 1).

Таблица 1 – Состав доукрепленных технологических растворов

Раствор	NO ₃ ⁻ , г/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	U, мг/дм ³
I	0,07	0,42	28,00
II	0,41	0,42	27,00
III	0,79	0,44	27,00
IV	2,80	0,50	29,00
V	4,00	0,44	29,50
VI	0,09	3,06	26,50
VII	0,10	5,08	26,50
VIII	0,13	8,84	30,50
IX	0,18	13,00	31,00
X	0,77	6,92	26,00
XI	2,90	7,94	28,00
XII	4,90	7,36	28,50
XIII	0,26	7,74	27,00

Содержание хлорид- и нитрат-ионов в растворах доводили до необходимых значений путем введения в исходный («базовый») раствор расчетного количества хлорида натрия (ЧДА) и нитрата натрия (ХЧ), соответственно.

Таблица 2 – Основные показатели сорбции

№п/п	Сорбент			Снижение ПДОЕ по U от базового, %	Кинетический коэффициент (β), ч
	ПДОЕ по U, г/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	NO ₃ ⁻ , г/дм ³		
I	44,00	4,95	4,02	0,00%	0,048
II	39,00	5,18	12,40	11,36%	0,048
III	35,00	5,96	18,60	20,45%	0,055
IV	23,50	2,49	26,87	46,59%	0,073
V	17,50	2,50	31,01	60,23%	0,097
VI	33,00	9,60	13,44	25,00%	0,075
VII	27,00	15,25	3,40	38,64%	0,070
VIII	20,00	21,30	2,37	54,55%	0,066
IX	12,50	16,10	2,37	71,59%	0,115
X	17,00	5,43	24,80	61,36%	0,105
XI	9,50	5,20	31,01	78,41%	0,188
XII	6,00	10,18	6,08	86,36%	0,345
XIII	19,50	17,30	16,54	55,68%	0,075

Причем, резкий рост β наблюдается начиная с концентрации хлорид-ионов в растворе 8,84 г/дм³, или нитрат-иона - 0,79 г/дм³. При совместном присутствии Cl⁻ и NO₃⁻ β увеличивается равномерно.

Список литературы

1. Мешков Е.Ю., Соловьев А.А., Татарников А.В., Бобыренко Н.А. Сорбционная переработка продуктивных растворов скважинного подземного выщелачивания урана с повышенным содержанием

Сорбцию урана проводили путем фильтрования технологического раствора через слой ионообменной смолы в колонках. Исходный раствор подавали в колонку перистальтическим насосом (снизу вверх со скоростью 5 К.О./ч в непрерывном режиме.

Содержание урана и анионов в образцах насыщенного анионита, кинетический коэффициент сорбции представлены в сводной таблице 2.

Как видно из данных таблицы 2, с повышением содержания нитрат- и хлорид-ионов в ПР происходит снижение полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) по урану.

При содержании в растворе Cl⁻ - 7,36 г/дм³, NO₃⁻ - 4,90 г/дм³ ПДОЕ по урану снижается до значения 6,00 г/дм³, что составляет всего 14 % от ПДОЕ анионита (44,0 г/дм³) при сорбции из «базового» раствора, в котором содержание Cl⁻ и NO₃⁻ 0,42 и 0,07 г/дм³ соответственно.

Кинетический коэффициент сорбции урана (β) меняется обратно пропорционально величине ПДОЕ.

хлорид-ионов // IX научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «Молодежные решения для достижения лидерства атомной отрасли на мировом энергетическом уровне в эпоху трансформации экономики»: сборник тезисов. – Санкт-Петербург: СИНЭЛ, 2021. - С 42-45.

2. Л.И. Водолазов, Л.Н. Веселова. Извлечение урана из растворов кучного и подземного выщелачивания: Учебное пособие. - М.: ЦНИИАтоминформ, 1979. – 63 с.

CHLORINATION OF RAW MATERIALS OF RARE METALS IN THE PRESENCE OF SULFUR

A.A. Semenov¹, A.A. Tsurika², S.A. Ukhov³,
A.V. Lizunov¹, A.M. Safiulina^{1,4}

¹ Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (SC «VNIINM»), Moscow, Russia

² JSC «Solikamsk Magnesium Works» (JSC «SMW»), Solikamsk, Russia

³ Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russia

⁴ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) Moscow, Russia

e-mail: aasemenov@bochvar.ru; and-zur@mail.ru

Abstract

A method of processing raw materials of rare metals is considered, consisting in their chlorination in the presence of sulfur - thiochlorination. The advantages of this method are shown, and examples of the use of thiochlorination in metallurgy of various metals are given. Proposed the basic technological scheme of processing raw materials of rare metals by the method of thiochlorination.

Keywords: rare metals, chlorides, chlorination, carboxchlorination, thiochlorination, niobium, tantalum, loparite, pyrochlore, titanium, zirconium, hafnium, ilmenite, sulphur, sulphur chlorides, thiometallurgy

Аннотация

Рассмотрен метод переработки сырья редких металлов, заключающийся в их хлорировании в присутствии серы – тиохлорирование. Показаны преимущества этого метода, приведены примеры использования тиохлорирования в металлургии различных металлов. Предложена принципиальная технологическая схема переработки сырья редких металлов методом тиохлорирования.

Ключевые слова: редкие металлы, хлориды, хлорирование, карбохлорирование, тиохлорирование, ниобий, тантал, лопарит, пирохлор, титан, цирконий, гафний, ильменит, сера, хлориды серы, тиометаллургия

При получении редких металлов (РМ) уже более 125 лет в качестве прекурсоров используют их особочистые безводные хлориды. Это относится в первую очередь к металлическому титану, который во всем мире получают только хлорным методом, так как от наличия в нем кислорода и других неметаллов его механические свойства сильно ухудшаются. Важную роль хлорные методы играют в технологии Nb, Ta, Zr, Hf и РЗМ [1].

Оксидное минеральное сырье как правило очень слабо взаимодействует с газообразным хлором даже при высокой температуре. Для того, чтобы вскрыть оксидное сырье РМ хлором, в шихту в качестве восстановителя добавляют материалы на основе углерода, который связывает кислород, содержащийся в сырье, и

ХЛОРИРОВАНИЕ СЫРЬЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ

A.A. Семенов¹, A.A. Цурика², С.А. Ухов³,
A.B. Лизунов¹, A.M. Сафиулина^{1,4}

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИИМ»), Москва, Россия

² ОАО «Соликамский магниевый завод» (ОАО «СМЗ»), Соликамск, Россия

³ Калужский филиал ФГБОУ ВПО НИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

⁴ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), Москва, Россия

высвобождает РМ для перехода в форму хлоридов. Однако при хлорировании оксидного сырья РМ роль восстановителя успешно может выполнять сера, которая не менее эффективно связывает кислород. Хлорные методы в металлургии берут начало именно с хлорирования в присутствии серы, так как первые эксперименты по хлорированию в XIX веке относились к сульфидным рудам [2]. Хлориды серы являются активными хлорирующими агентами, поэтому при переработке сложного полиметаллического сырья в [3] удалось исключить потери всех ценных компонентов при их выделении и выделить серу, избежав выброса ее оксидов в окружающую среду.

Чтобы отличать традиционное хлорирование в присутствии углерода от хлорирования в присутствии серы, рекомендуется использовать для обозначения этих процессов термины «карбо-хлорирование» и «тиохлорирование» соответственно. Кроме обычного карбохлорирования, при котором в качестве восстановителя используют кокс, пек, сажу или графит, полиметаллическое сырье может быть прохлорировано в присутствии таких летучих соединений углерода как его тетрахлорид CCl_4 и фосген $COCl_2$, однако это намного дороже и сложнее. В отличие от углерода, сера способна напрямую вступать во взаимодействие с газообразным хлором, образуя целый ряд соединений (S_2Cl_2 , SCl_2 , $SOCl_2$ и др.) тогда как тетрахлорид углерода CCl_4 получают только косвенно, хлорированием метана. Хлориды серы способны обратимо разлагаться с образованием очень реакционноспособного атомарного хлора.

Хлорирование в присутствии серы успешно использовали при переработке свинцово-цинкового сырья, содержащего серебро и золото; при переработке золото-сурьмяных руд, избегая при этом стадии обжига и обеспечивая рецикл хлора [3]. Хлориды серы были использованы для хлорирования оксидов РЗМ, V_2O_5 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , а также для разложения руд, содержащих вольфрамит и шеелит. Известны способы получения этим методом $AlCl_3$, $AsCl_3$, $BiCl_3$, $CoCl_2$, $CrCl_3$, $CuCl_2$, $MoOCl_4$, MoO_2Cl_2 , $NbCl_5$, $NbOCl_3$, $SbCl_3$, $WOCl_4$, WCl_6 , $ThCl_4$, VCl_3 , $VOCl_3$, $ZnCl_2$, $ZrCl_4$ [5]. Тиохлорированием ильменита удается получить пигментный диоксид титана и хлорид железа (II) при 250-350°C за одну стадию [5]. Если в присутствии углеродистых восстановителей молибдаты и вольфраматы требуют для хлорирования температуры 700°C и выше, то в присутствии серы их хлорирование происходило уже при 100-150°C. Тиохлорирование применяли также для получения хлорида бора из боросиликатных руд [5].

Экспериментально была показана возможность вскрытия методом тиохлорирования минералов ниобия и тантала при переработке лопаритового и пироклорового

концентратов [5]. Метод тиохлорирования сырья на основе Ti, Zr и Hf защищен патентом [6]. На основе полученных данных предложена принципиальная технологическая схема переработки сырья редких металлов методом тиохлорирования (fig. 1).

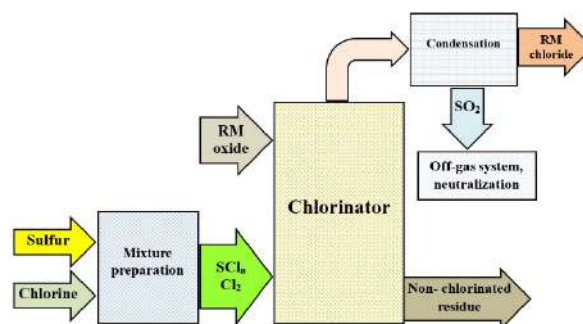


Fig. 1

Список литературы

1. Б.Г. Коршунов, С.Л. Стефанюк, Введение в хлорную металлургию редких металлов. М.: Металлургия, 1970, 343 с.
2. Д.В. Дробот, П.Г. Детков, О.В. Чернышова, История создания хлорной металлургии редких и цветных металлов: первая публикация и современное состояние. *Вопросы атомной науки и техники и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2022, №5 (116), с. 27 – 40.
3. James Swinburne, A Cyclic Process for Treating Sulfide Ores. Eng. Pat. №10,829, 1897.
4. А.А. Семенов, А.А. Цурика, С.А. Ухов, А.В. Лизунов, А.М. Сафиулина, И.Г. Тананаев, Тиохлорирование в технологии титана, циркония и гафния. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2023, Т.11, №1, с. 86 – 110.
5. А.А. Семенов, А.А. Цурика, С.А. Ухов, А.В. Лизунов, А.М. Сафиулина, И.Г. Тананаев, Тиохлорирование – перспективный метод переработки сырья редких металлов. *Научно-технический журнал «Аналитика»*, 2023, Том 13, № 4. с. 282 – 292.
6. А.А. Семенов, А.А. Цурика, С.А. Ухов, А.В. Лизунов, Способ получения тетрахлоридов редких металлов с использованием серы. Патент РФ № 2797475 С2. Опубл. 06.06. 2023, Бюл. № 16.

EXTRACTION ISOLATION OF RARE METALS FROM ORE EUDIALITE CONCENTRATE USING POLYDENTATE COMPOUNDS BASED ON BIPYRIDINE

N.E. Borisova¹, P.I. Matveev¹, A.M. Safiulina^{2,3}, A.A. Semenov², A.V. Lizunov², S.N. Kalmykov¹

¹ Chemistry Department of Moscow State University, Moscow, Russia

² Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia

³ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНОГО ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИДЕНТАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИПИРИДИНА

Н.Е. Борисова¹, П.И. Матвеев¹, А.М. Сафиулина^{2,3}, А.А. Семенов², А.В. Лизунов², С.Н. Калмыков¹

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», Москва, Россия

² АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

e-mail: borisova.nataliya@gmail.com

Abstract

The possibility of using polydentate element-containing extractants based on bipyridines as ligands for the effective and selective isolation of rare metals, as well as the separation of emmaniacal uranium (VI) and thorium (IV) from solutions of opening eudialyte ore concentrate, has been demonstrated. A comparison of the quantitative characteristics of the extraction process for the isolation of metals using the presented extractants with commercially available organophosphorus extractants (TBP, TOPO) showed their clear advantages.

Keywords: *actinides, actinides, uranium, thorium, rare earth metals, extraction, separation, polydentate extractants based on bipyridines, eudialyte*

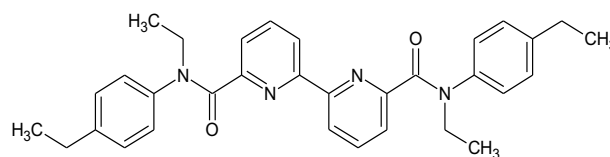
Аннотация

Продемонстрирована возможность использования полидентатных элементсодержащих экстрагентов на основе бипиридинов в качестве лигандов для эффективного и селективного выделения редких металлов, а также отделения эманулирующих урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия эвдиалитового рудного концентрата. Сопоставление количественных характеристик экстракционного процесса выделения металлов представленными экстрагентами с коммерчески доступными фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, ТОФО) показало их явные преимущества.

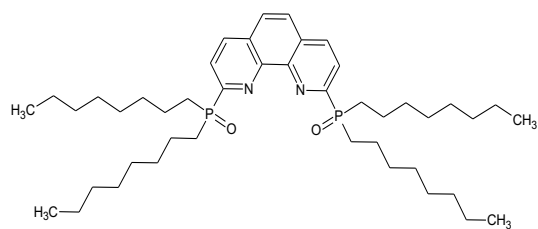
Ключевые слова: *лантаниды, актиниды, уран, торий, редкоземельные металлы, экстракция, извлечение, разделение, полидентатные экстрагенты на основе бипиридинов, эвдиалит*

Among the approaches in the production of rare and rare earth metals from mineral and technogenic raw materials in the extraction process, commercially available acidic and neutral organophosphorus extractants are most often used, which have almost the same extraction ability in relation to not only uranium and thorium, but also to the target lanthanides. Therefore, to isolate actinides, a multi-stage method is used, which leads to the formation of a large volume of low-level radioactive waste, which casts doubt on the profitability of the entire process due to the need to store this waste. One approach involves the use of functionalized

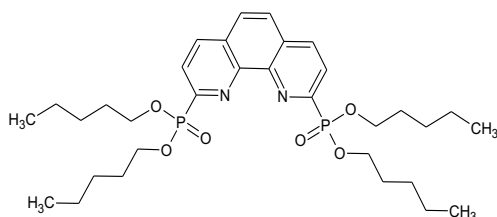
heterocyclic extractants based on bipyridines, which have high hydrolytic and radiolytic stability, as well as high extraction ability for uranium and thorium, which increases the completeness of radionuclide extraction and, accordingly, significantly reduces the volume of radioactive waste (Figure 1).



N,N'-Diethyl-*N,N'*-di(4-ethylphenyl)-diamide of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid



Tetraoctyl(1,10-phenanthroline-2,9-diyl)-
bisphosphine oxide



Tetrapentyl(1,10-phenanthroline-2,9-diyl)-
bisphosphonate

Fig. 1. Structures of the extractants under investigation.

The possibility of using ligands of this class as extractants for the effective isolation of actinides and lanthanides from solutions of opening eudialyte ore concentrate has been demonstrated. Ways to design the structure of the compound for the group isolation of lanthanides, as well as for the selective isolation of radioactive uranium(VI) and thorium(IV) with a separation factor of more than 100, have been identified. The influence of the acidity of the medium on the extraction ability of compounds of the class of functionalized heterocyclic extractants based on bipyridines has been studied. It has been shown that with increasing concentration of nitric acid in the initial solution, the extraction ability of ligands increases significantly. Approaches to effective strip extraction using sodium carbonate solutions have been found. A comparison of the quantitative characteristics of the extraction process for the isolation of metals using the presented extractants with commercially available organophosphorus extractants (TBP, TOPO) showed their clear advantages.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 21-73-20138)

PROCESSING OF BERYLLIUM CONCENTRATES OF THE ERMAKOVSKOE DEPOSIT

A.N. Dyachenko

MIREA-Russian Technological University,
Moscow, Russia

e-mail: dyachenko@mirea.ru

Abstract

Ammonium fluoride technology for processing beryllium concentrate from the Ermakovskoe deposit has been studied. A scheme for obtaining beryllium fluoride bypassing the stages of obtaining beryllium hydroxide and oxide is proposed. The resulting beryllium fluoride can be directly used for the magnesium-thermal reduction of metallic beryllium

Keywords: beryllium, beryllium fluoride, ammonium difluoride

Аннотация

В работе представлены результаты исследования фтороаммонийной технологии переработки бериллиевого концентрата Ермаковского месторождения. Предложена схема получения фторида бериллия минуя стадии получения гидроксида и оксида бериллия. Полученный фторид бериллия может быть напрямую направлен на магнетермическое восстановление металлического бериллия

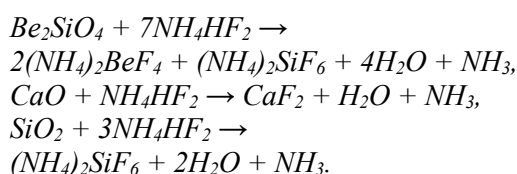
Ключевые слова: бериллий, фторид бериллия, дифторид аммония

Существующая технология переработки Ермаковского сырья основана на сернокислотном способе разложения, который хорошо зарекомендовал себя к высококремнезёмистым (оксидным) рудным концентратам, но экономически нецелесообразен при использовании высокофтористых рудных концентратов к которым относится сырьё Ермаковского месторождения. В рамках данной НИР проводятся технологические исследования альтернативного фтороаммонийного способа переработки сырья Ермаковского месторождения с целью получения BeF_2 .

Последовательность исследуемых операций (Рис. 1) должна включать исследование следующих стадий:

1. Разложение Ве-концентрата;
2. Извлечение металла в раствор;
3. Отделение флюоритовой основы;
4. Очистка раствора от примесей;
5. Получение чистого BeF_2 .

Взаимодействие описывается следующими химическими реакциями:



ПЕРЕРАБОТКА БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЕРМАКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.Н. Дьяченко

ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет, Москва, Россия

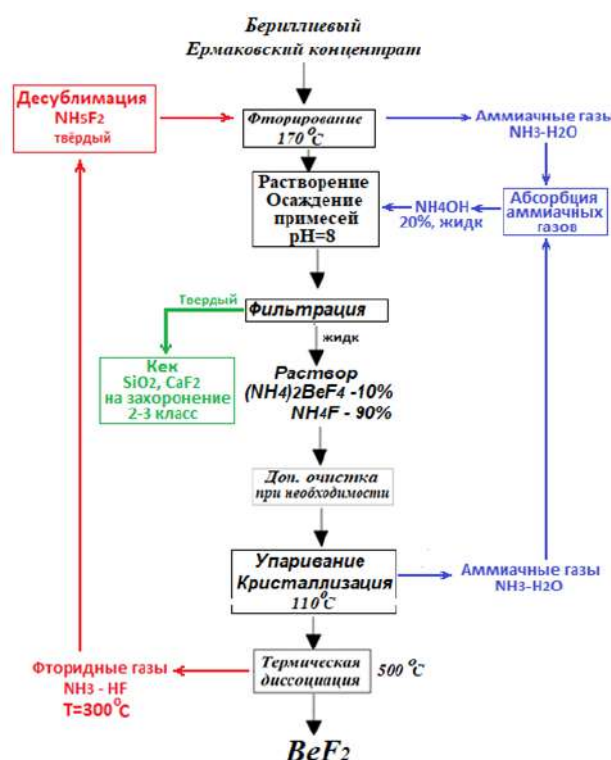


Fig.1 Schematic flow diagram for processing beryllium concentrate

Конечной целью лабораторных исследований является определение % выхода бериллия из рудного концентрата в раствор тетрафторобериллата аммония.

Список литературы

1. A. Dyachenko Ammonium fluorides in mineral processing// Intech Open, Volume chapter «Fluoride», 2022

2. A. Dyachenko, K. Kraydenko, L. Malytin // *Minerals Engineering*, Vol. 179, 30 March 2022, 10

TECHNOLOGY FOR PROCESSING DEACTIVATED CATALYSTS FOR HYDROTREATING DIESEL FUEL Co-Mo/Al₂O₃ TO PRODUCE MOLYBDENUM OXIDE

A.Z. Zarganaev¹, Zh.N. Galieva¹, I.S. Belkina¹,
D.V. Dronov¹, M.G. Tarasova¹, B.A. Bydanov²,
V.O. Bydanova²

¹«Laboratory of innovative technologies» LLC,
Korolyov, Russia

²«Skygrad-Innovations» LLC, Korolyov, Russia

e-mail: zarganaev1994@gmail.com, zgalieva@gmail.com

Abstract

The report presents the results of a study on the extraction of molybdenum from deactivated catalysts for hydrotreating diesel fuel Co-Mo/Al₂O₃ to produce molybdenum oxide. Spent catalysts of the KF-780 1,3Q brand were used as feedstock. To purify molybdenum oxide from impurities, an extraction purification method based on mixtures of TAA-TBP extractants is proposed, and as an alternative, a method of re-precipitation in the form of molybdenum acid. Molybdenum oxide obtained using these technologies has passed quality control at Gazpromneft-Catalytic Systems LLC.

Keywords: hydrotreating catalysts, leaching, molybdenum oxide, cobalt-molybdenum catalysts

Аннотация

В докладе приводятся результаты исследования по извлечению молибдена из дезактивированных катализаторов гидроочистки дизельного топлива Co-Mo/Al₂O₃ с получением оксида молибдена. В качестве исходного сырья использованы отработанные катализаторы марки KF-780 1,3Q. Для очистки оксида молибдена от примесей предложен метод экстракционной очистки на смесях экстрагентов ТАА-ТБФ, а как альтернативный – метод переосаждения в виде молибденовой кислоты. Оксид молибдена, полученный по данным технологиям, прошел проверку качества на ООО «Газпромнефть-Каталитические системы».

Ключевые слова: катализаторы гидроочистки, выщелачивание, оксид молибдена, кобальт-молибденовые катализаторы

Длительный период низких цен, установившийся после 2011 г., привел к сокращению товарной добычи и производства молибденовой продукции, закрытию ряда предприятий, а также к приостановке работ по подготовке к эксплуатации новых объектов собственно молибденового типа, как в России, так и в мире [1]. В настоящее время на территории России отсутствуют предприятия по получению оксида молибдена.

Российские производители катализаторов гидроочистки – ЗАО «Рязанская НПК», АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», ООО «НПК Синтез», ООО «РН-Кат», ЗАО «Нижегородские сорбенты» и ООО «Газпромнефть-Каталитические системы» вынуждены

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА Co-Mo/Al₂O₃ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА МОЛИБДЕНА

А.З. Зарганаев¹, Ж.Н. Галиева¹,
И.С. Белкина¹, Д.В. Дронов¹, М.Г. Тарасова¹,
Б.А. Быданов², В.О. Быданова²

¹ООО «Лаборатория инновационных технологий»,
Королев, Россия

²ООО «Скайград-Инновации», Королев, Россия

импортировать молибденовую продукцию из-за рубежа [2].

Переработка катализаторов гидроочистки позволит снизить объем импортируемой молибденовой продукции на территорию РФ и обеспечить потребность Российских предприятий нефтеперерабатывающей отрасли.

Объем потребления катализаторов крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга в 2020 году в России составлял более 17,5 тыс. т. Ежегодно в России на складирование отправляются около 4,0-4,5 тыс. т дезактивированных катализаторов гидроочистки, в них содержится не менее 480 т молибдена [2].

Отработанные катализаторы (ОК) относятся к отходам 2-го класса опасности, так как содержат тяжелые металлы. такие как кобальт,

никель, молибден и не подлежат захоронению в грунт. Данные отходы собираются в индивидуальные емкости с крышкой и сдаются на склад хранения, что требует значительных затрат [3].

ООО «Лаборатория Инновационных Технологий» по заказу ООО «Газпромнефть-Каталитические системы» провела исследования и разработала технологию извлечения молибдена из дезактивированных катализаторов гидроочистки дизельного топлива с получением оксида молибдена.

ОК гидроочистки представляют собой экструдаты черного цвета в форме четырехлистника, с длиной гранул от 5 до 10 мм. Гранулы покрыты отложениями «кокса». В состав этих отложений входят метильные,

метиленовые и карбонильные группы [4]. Пленка «кокса» препятствует процессу выщелачивания молибдена, поэтому первой стадией переработки является окислительный отжиг.

Далее идет процесс выщелачивания молибдена содой с последующей промывкой водой. В результате выщелачивания молибден переходит в растворимую форму.

Анализ элементного состава исходного ОК и отожженного отработанного катализаторов (ООК), кека и фильтрата (объединенный раствор выщелачивания и промывной воды) был выполнен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-AES 6300 Duo и приведен в таблице 1.

Таблица 1. Элементные составы ОК, ООК, кека и фильтрата

	Содержание элементов										
	Al	Co	Cu	Fe	Mo	Na	Ni	P	S	W	Zn
ОК, %	29,95	3,08	0,015	0,102	10,90	0,10	0,001	1,016	10,55	0,025	0,018
ООК, %	35,74	3,59	0,017	0,074	13,26	0,12	0,018	1,174	0,894	0,012	0,04
Кек, %	28,83	3,96	0,015	0,115	2,55	1,25	0,028	0,724	0,298	0,013	0,05
Фильтрат, г/л	0	0	0	0	21,10	15,35	0	0,062	1,120	0,030	0

Для извлечения молибдена из раствора выщелачивания и очистки от примесей разработаны технология экстракционной очистки на смесях экстрагентов ТАА-ТБФ, а как альтернативный – метод переосаждения в виде молибденовой кислоты

Экстракционная технология предполагает извлечение молибдена в органическую фазу с последующей промывкой органической фазы и упариванием реэкстракта до сухих солей, сушку и прокалку с получением оксида молибдена в качестве товарного продукта.

Технология осаждения включает в себя очистку фильтрата от фосфора осаждением фосфатов, фильтрат после отделения осадка направляется на осаждение молибдена в виде молибденовой кислоты с дальнейшей сушкой и прокалкой с получением оксида молибдена.

Наработанные опытные образцы успешно прошли предварительные испытания у заказчика.

Оксид молибдена, полученный по вышеуказанным технологиям, удовлетворяет всем требованиям Заказчика, и может быть использован на стадии синтеза или регенерации катализатора гидроочистки дизельного топлива.

Список литературы

1. Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование: Сборник докладов Второй научно-практической конференции с международным участием, Москва, 07–08 декабря 2021 года. – Москва: Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, 2021. – 335 с. – ISBN 978-5-6046868-5-0. – EDN QPOVPS.
2. Информационно-аналитический центр RUPEC. Российский рынок катализаторов для нефтеперерабатывающей отрасли. – Москва: RUPEC, 2021. – 23с.
3. В.Н. Пармон, А.С. Носков Катализаторы и катализаторные процессы - основа глубокой переработки углеводородного сырья / «Развитие глубокой переработки углеводородного сырья в Российской Федерации». 2015. Нефтекамск.
4. Ю.В. Соколова, И.С. Белкина, Т. А. Свиридова / Исследование характеристик отработанного промышленного катализатора со-Mo/Al₂O₃ глубокой гидроочистки дизельного топлива // *Катализ в промышленности*. – 2019. – Т. 19, № 5. – С. 375-381

PROCESSING OF ASHES FROM THE COMBUSTION OF FUEL OIL AT TPP WITH THE EXTRACTION OF VANADIUM

D.Yu. Kashekov, K.V. Goncharov,
T.V. Olyunina¹, G.B. Sadykhov, V.B. Smirnova

Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Metallurgy and Materials Science. A.A. Baykov of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

e-mail: deniskashekov@mail.ru

Abstract

During oil refining, vanadium and nickel accumulate in fuel oil, the combustion of which produces a significant amount of vanadium-containing ash [1]. Currently, the Murmansk region is the only fuel oil-dependent region in Russia. At the Murmansk TPP, more than 260 tons of ash are generated per year with a V_2O_5 content of 5% or more [2]. At the same time, vanadium in ashes is partially in soluble form, which poses a serious environmental threat to groundwater and water bodies of the city. Previous studies have been conducted on ash from fuel oil combustion, the results of which showed the potential of ash as a source of vanadium and nickel [3,4]. This article is devoted to the processing of sludge from the Murmansk TPP.

Keywords: vanadium, nickel, fuel oil, ash, recycling, leaching, secondary sources

Аннотация

При переработке нефти ванадий и никель накапливаются в мазуте, при сжигании которого образуется значительное количество ванадийсодержащих зол [1]. В настоящее время Мурманская область является единственным мазутозависимым регионом России. На Мурманской ТЭС образуется более 260 т зол в год с содержанием V_2O_5 5% и более [2]. При этом ванадий в золах частично находится в растворимой форме, что представляет серьезную экологическую угрозу для грунтовых вод и водоемов города. Ранее были проведены исследования по золе от сжигания мазута, результаты которых показали потенциал золы как источника ванадия и никеля [3,4]. Данная статья посвящена переработке золошлама Мурманской ТЭС.

Ключевые слова: Ванадий, никель, мазут, зола, переработка, выщелачивание, вторичные источники

Данная статья посвящена переработке золошлама Мурманской ТЭС - материала из высокотемпературной зоны котлоагрегата – способом окислительного обжига и выщелачивания. В работе проведено сравнение влияния реакционных добавок карбоната натрия и карбоната кальция на степень извлечения V_2O_5 в процессе окислительного обжига и осаждение V_2O_5 .

Химический состав золошлама, %: 9,62 V_2O_5 , 2,72 NiO, 45,12 Fe_2O_3 , 5,38 P_2O_5 , 2,53 CaO, 2,44 SiO_2 , 1,89 Al_2O_3 , 1,36 MgO, 0,32 MnO, 0,23 SO_3 , 0,17 Na_2O , 0,1 K_2O , 0,61 др, 27,6 ППП. Схема эксперимента включала окислительный обжиг шихты с последующим выщелачиванием огарка водой при обжиге с Na_2CO_3 и 3% серной кислотой при обжиге с $CaCO_3$. На рис. 1 представлены результаты исследования влияния температуры окислительного обжига в при 24% добавке

ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ

Д.Ю. Кашеков, К.В. Гончаров,
Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов, В.Б. Смирнова

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

карбоната натрия. Показано, при 24% Na_2CO_3 и 900 °С достигается наибольшее значение степени извлечения на водном выщелачивании 92,0%, а при сернокислотной промывке остатка извлечение V_2O_5 повышается до 96,8%.

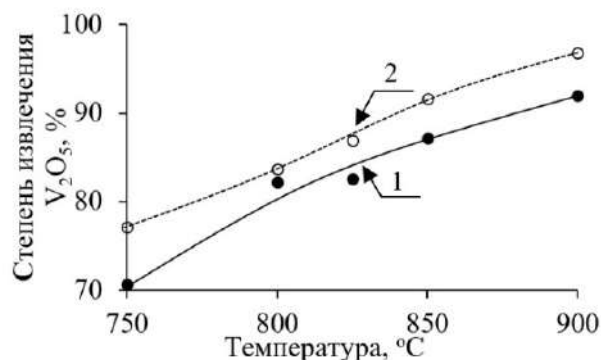


Fig. 1. The influence of oxidative roasting temperature on the degree of V_2O_5 extraction at 24% Na_2CO_3 , where: 1-water, 2-total.

На Рис. 2 представлены результаты исследования влияния температуры окислительного обжига при 10% CaCO_3 . Установлено, что при температуре 900 °C достигается максимум извлечения V_2O_5 , который составляет 82,1%. С ростом температуры происходит падение извлечения до 39,9-62,6% V_2O_5 , что, вероятно, связано с нарушением селективности взаимодействия CaCO_3 с V_2O_5 при температурах выше 875-900 °C и развитием побочных взаимодействий с реакционной добавкой.

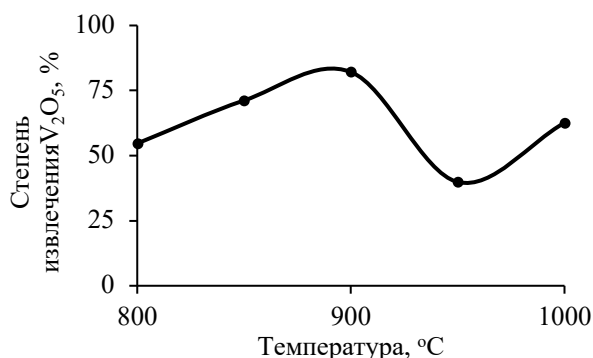


Fig. 2. Effect of oxidative roasting temperature on the degree of V_2O_5 extraction at 10% CaCO_3

Таким образом, наиболее высокая степень извлечения достигается при добавке 24% Na_2CO_3 и водного выщелачивания, из которого

проведено осаждение V_2O_5 методом осаждения ванадатов аммония. В результате был получен V_2O_5 с чистотой 98,5%.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК» по договору № 14916ГУ/2019 от 19.12.2019.

Список литературы

1. Шпирт М.Я., Хаджиев С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. – М.: Наука, 2012. – 219 с.
2. Годовой отчёт Мурманской ТЭЦ за 2018 год. // www.murmantec.com URL: https://www.murmantec.com/investors/reports_1 (дата обращения: 29.08.2020).
3. Kashekov D. Yu, Goncharov K. V., Sadykhov G. B., Olyunina T. V. Processing of fuel oil ash from thermal power plant with extraction of vanadium and nickel.// Non-ferrous Metals Volume 48, Issue 1, 2020, Pages 3-7.
4. Пат. №2775452 Российская Федерация, МПК С22В 34/22. Способ извлечения ванадия из зол ТЭС от сжигания мазута. / Садыхов Гусейнгулу Бахлул оглы, Гончаров Константин Васильевич, Кашеков Денис Юрьевич: Заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, - № 2775452; Заявл 29.12.2021; опубл. 01.07.2022, бюл. №1

REGENERATION OF PLATINUM GROUP METALS ADSORBED WITH IRON HEXACYANOFERRATE

P.V. Davydova, V.A. Babain, V.A. Korolev, P.V. Slastikhina

V. G. Khlopin Radium Institute, St. Petersburg, Russia

e-mail: davydova@khlopin.ru

Abstract

A method is proposed for the treatment of iron hexacyanoferrate sorbent, with platinum group metals sorbed on it for the quantitative transfer of ruthenium, rhodium and palladium into solution in order to further obtain individual platinum metals.

Keywords: *sorption, platinum group metals, iron hexacyanoferrate, hydrochloric acid*

Аннотация

Предложен способ обращения с гексацианоферратом железа с сорбированными на нем металлами платиновой группы для количественного перевода рутения, родия и палладия в раствор с целью дальнейшего получения индивидуальных металлов платиновой группы.

Ключевые слова: *сорбция, металлы платиновой группы, гексацианоферрат железа, соляная кислота*

С помощью гексацианоферрата железа (ГЦФ) можно извлекать металлы платиновой группы (МПГ) из азотнокислых растворов [1].

Для дальнейшего использования выделенных благородных металлов необходимо удаление CN- группы. В процессе прокаливания ГЦФ с сорбированными МПГ в воздушной атмосфере в течение 1 часа происходит разрушение CN- группы, в результате чего, образуется смесь оксида железа и МПГ. Для растворения данного продукта можно использовать растворы HCl и HNO₃, что позволяет количественно перевести МПГ в раствор для их последующей переработки.

Процесс прокаливания композита проводили в температурном диапазоне 300 - 400 °С. Растворение прокаленного композита проводили в соляной и азотной кислотах с концентрациями 5 – 12 моль/дм³. Также исследовали влияние температуры на степень растворения МПГ в диапазоне 20 – 80 °С.

По данным РФА при исследовании образцов, полученных при разных режимах прокаливания композита установлено, что образуются различные модификации оксида железа и в зависимости от выбранной температуры МПГ находятся в виде металлов

РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ СОРБИРОВАННЫХ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ ЖЕЛЕЗА

П.В. Давыдова, В.А. Бабаин, В.А. Королев, П.В. Сластихина

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

(Т_{прок} 300 °С) и в виде оксидов МПГ (Т_{прок} 350 - 400 °С).

В результате изучения влияния концентрации кислот на степень растворения прокаленного композита с индивидуальным металлом – рутением, родием или палладием, установлено, что максимальная степень растворения металлов при температуре 20 °С в соляной кислоте достигается в 6 моль/дм³ растворе и составляет 80 % для палладия и 90 % для рутения и родия; в случае азотной кислоты максимальная степень растворения металлов ~ 80 % достигается только при концентрации кислоты 12 моль/дм³.

Увеличение температуры при растворении до 80 °С приводит к 100 % растворению рутения, родия и палладия в 6 моль/дм³ растворе HCl. Температура прокаливания в диапазоне 300 - 400 °С не влияет на степень растворения металлов.

В ходе проверки способа обращения с ГЦФ на трехкомпонентной системе в 6 моль/дм³ HCl при 80 °С удалось перевести в раствор более 95 % палладия и 90 % рутения и родия.

Список литературы

5. Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников В.А., Егорова О.Н. // Патент RU 2762694 от 28.12.2020

COMPLEX PROCESSING OF IRON ORE BENEFICIATION WASTE

P.A. Sokolov, S.I. Stepanov, A.V. Boyarintsev, E.O. Koroleva, S.O. Frankiv, A.D. Fecklichev.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

e-mail: boiarintsev.a.v@muctr.ru

Abstract

The work is devoted to solving the technological and environmental problem of recycling technogenic iron-containing waste and expanding the raw material base of rare metals. A description of the scheme of complex processing of magnetic separation tailings of titanium-magnetite ores to obtain valuable rare metal products: high-purity scandium oxide, titanium dioxide and vanadium oxide is presented.

Keywords: *scandium, titanium, vanadium, titanium magnetite ores, magnetic separation tails*

Аннотация

Работа посвящена решению технологической и экологической проблемы утилизации техногенных железосодержащих отходов и расширению сырьевой базы редких металлов. Представлено описание схемы комплексной переработки хвостов магнитной сепарации титаномагнетитовых руд с получением ценной редкометалльной продукции: высокочистого оксида скандия, диоксида титана и оксида ванадия.

Ключевые слова: *скандий, титан, ванадий, титаномагнетитовые руды, хвосты магнитной сепарации*

Скандий является дорогостоящим редким металлом (РМ) с небольшим объемом промышленного производства, который не образует крупных проявлений или промышленных месторождений собственных минералов, однако сопутствует многим РМ в рудах, таким как цирконий, титан, вольфрам, уран, алюминий, железо, олово и др.

Производство оксида скандия из минерального сырья связано с его попутным извлечением при переработке руд и концентратов, а также промышленных отходов, например, хвостов магнитного обогащения (сепарации) титано-железо-ванадиевых руд, красных шламов переработки бокситовых руд, шламов переработки вольфрамитовых концентратов, рафинатов экстракции урана и др.

Отходы (хвосты) мокрого и сухого (первичного) магнитного обогащения (ОМС) титаномагнетитовых руд являются перспективным сырьевым источником скандия (60-200 г/т), ванадия (500-1000 г/т) и титана (1-2,5 %). Кроме того, эти отходы также можно рассматривать в качестве нетрадиционного сырья железа, алюминия и магния. В настоящее время накопленные запасы техногенных отвалов

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

П.А. Соколов, С.И. Степанов, А.В. Бояринцев, Е.О. Королева, С.О. Франкив, А.Д. Фекличев.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

составляют миллиарды тонн и ежегодно прирастают еще на десятки млн. тонн.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева [1–3] разработана гидрометаллургическая технология комплексной переработки ОМС с выделением оксида скандия, диоксида титана, оксида ванадия(V), соединений магния, химических концентратов железа, алюминия, а также гипса и силикатного продукта для строительной индустрии. Данная схема включает следующую последовательность основных технологических операций:

- измельчение и механообработка ОМС;
- сернокислотное вскрытие и выщелачивание механоактивированных ОМС;
- разделение твердой и жидкой фазы сгущением с последующим фильтрованием и промывкой твердой фазы;
- кондиционирование кека с получением гипса и силикатного продукта для использования в строительной промышленности;
- экстракционное извлечение и концентрирование скандия в цикле экстракция – промывка – твердофазная реэкстракция с

получением 3-8 %-го черного скандиевого концентрата (ЧСК);

- фильтрация и промывка ЧСК;
- комплексная переработка сернокислых рафинатов с получением оксида ванадия(V), оксида или сульфата магния, химических концентратов железа и алюминия;
- выщелачивание скандия из ЧСК растворами азотной кислоты;
- экстракционная переработка азотнокислых растворов с получением оксида скандия чистотой более 99,9 %;
- кондиционирование титанового кека с получением диоксида титана пигментного качества.

Высокое извлечение скандия и других целевых металлов из минеральной силикатной матрицы ОМС в водные растворы на стадии вскрытия и выщелачивания может быть обеспечено предварительной механической обработкой. Для решения этой задачи рекомендованы отечественные промышленные высокопроизводительные планетарно-центробежные аппараты (мельницы) МПЗ-МП6 производства ООО «Техника и Технология Дезинтеграции», шаровые центробежные мельницы Активатор 5000, производства ООО «Завод Химического Машиностроения» и измельчительные комплексы на основе центробежной мельницы «Трибос» производства ООО «Твин ТК».

Для селективного извлечения и концентрирования скандия из сернокислых растворов выщелачивания ОМС разработаны экстракционные системы с использованием бинарного экстрагента на основе ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) и сульфата метилтриоктил(алкил)аммония (ТО(А)МАС), оптимизированы условия экстракционного каскада в режиме экстракция – промывка – твердофазная реэкстракция с получением ЧСК содержащего до 8 % скандия.

Сернокислые рафинаты содержащие железо, алюминий, магний, титан, ванадий и др. компоненты могут быть нейтрализованы и переработаны методами осаждения и жидкостной экстракции с получением гематитового концентрата, алюминиевого концентрата, сульфата магния и оксида ванадия(V).

Одним из вариантов выделения титана из растворов сернокислого выщелачивания ОМС

является гидролитическое осаждение в виде диоксида титана по технологии переработки ильмента.

Переработку ЧСК до высокочистого оксида скандия предложено проводить по азотнокислой схеме, схожей с принципиальной технологической схемой разработанной ранее в АО «ВНИИХТ» [4], которая включает растворение ЧСК в азотной кислоте, экстракционное концентрирование скандия фосфиноксидом разнорадикальным (ФОР) или триоктилфосфиноксидом (ТОФО) с донасыщением органической фазы концентрированным водным раствором очищенного нитрата скандия и твердофазную реэкстракцию гидролизованных соединений скандия в щелочно-карбонатной среде. Для дополнительной очистки от циркония, может быть организован второй экстракционный цикл с использованием смеси ФОР – соль четвертичного аммониевого основания (нитрат триалкилметиламмония или аллилтриалкиламмония). В этом случае реэкстракцию скандия проводят водными растворами азотной кислоты. Часть азотнокислого реэкстракта возвращают в первый экстракционный цикл для операции донасыщения. Из оставшегося нитратного раствора осаждают оксалат скандия, из которого получают оксид скандия чистотой более 99,9 %.

Список литературы

1. Патент RU № 2094374. Способ извлечения скандия из кремнийсодержащих материалов / С.И. Степанов, А.А. Ильенок, С.В. Чижевская, М.И. Ключников, В.В. Мусаев. Заявитель и патентообладатель федеральный институт промышленной собственности, отделение ВПТБ. Заявка № 96111651/25; заявл. 11.06.96; опубл. 27.10.97.
2. С.И. Степанов, Пьей Хейн, А.В. Бояринцев, В.Г. Гиганов, Аунг Маунг Маунг, А.М. Чекмарев. Экстракция скандия из сернокислых растворов смесями Д2ЭГФК и сульфата МТАА в толуоле. *Химическая технология*, 2016, № 10, с. 466 – 470.
3. С.И. Степанов, Пьей Хейн, А.В. Бояринцев, В.Г. Гиганов. Применение механоактивации для повышения извлечения скандия из трудновскрываемого силикатного сырья. *Химическая технология*, 2017, № 10, с. 450 – 455.
4. Т.А. Смольная, И.П. Смирнов, В.В. Шаталов и др. Способ извлечения скандия из пироксенитового сырья. *Бюллетень изобретения*, 1995, №10, с. 44 – 46

RARE EARTH ELEMENTS IN KUZBASS COAL REFINING WASTE

*T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova,
A.V. Tikhomirova, D.A. Barancev, M.O. Pilin*

ФГБОУ ВО «Kuzbass State Technical University
T.F. Gorbachev's name, Kemerovo, Russia

e-mail: ctg.hinv@kuzstu.ru

Abstract

The results of the research composition of waste from coal processing enterprises Kemerovo region-Kuzbass for maintenance rare and rare-earth elements for assessment of the possibility of their extraction as a result of complex processing are presented.

Keywords: *coal waste, complex processing, rare and rare-earth elements*

Аннотация

Представлены результаты исследований состава отходов углепереработки предприятий Кемеровской области-Кузбасса на содержание редких и редкоземельных элементов с целью оценки возможности их извлечения в результате комплексной переработки.

Ключевые слова: *угольные отходы, комплексная переработка, редкие и редкоземельные элементы*

В Кузбассе большую часть электроэнергии обеспечивает угольная генерация, от использования которой остается огромное количество твердых золошлаковых отходов (ЗШО). К этому количеству добавляются отходы обогатительных фабрик. Золоотвалы занимают значительные площади, пылят, загрязняют грунтовые воды и почвы, нанося ущерб окружающей среде. Возрастающие объемы накоплений приводят к постоянно увеличивающимся экологическим и экономическим издержкам. В то же время известно, что в состав ЗШО и шламов входят практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева, в том числе токсичные [1-3].

Анализ проведенных нами исследований рентгенофлуоресцентным анализом, методами оптико-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, показывают, что преимущественную долю ЗШО и отходов обогатительных фабрик составляют матричные элементы: оксиды кремния, железа, алюминия, калия, магния. Кроме того, в изученных образцах установлено наличие целого ряда металлов (Mn, Sr, Ga, Ti, Cr, Ge, Ni, Mo, V, Zr; Sc, Y, Yb, La, и другие РЗЭ, Ag, Au, Nb, Be, Pb, Sn, Cu, Zn, Co и др.), представляющих в настоящее время большую коммерческую ценность. Содержание в исходном сырье отдельных элементов этого ряда колеблется от промышленно значимых до

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОТХОДАХ УГЛЕПЕРЕРАБОТКИ КУЗБАССА

*Т.Г. Черкасова, Е.В. Черкасова,
А.В. Тихомирова, Д.А. Баранцев, М.О. Пилин*

ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный
университет им. Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

близких к таковым и, учитывая большие объемы заскладированных и вновь поступающих отходов (шламы, шлаки, порода, зола), выделение редких и драгоценных металлов является рентабельным даже при низкой концентрации некоторых из них. Редкие и редкоземельные элементы (РиРЗЭ) по их содержанию относятся к микроэлементам в ЗШО. В то же время в эпоху создания и развития высокотехнологичных производств эти металлы вызывают наибольшую озабоченность среди развитых и развивающихся стран в связи с сильной интеграцией в производственные цепочки высокотехнологичных отраслей промышленности и уровнем неопределенности в обеспечении этим видом сырья. Для России, находящейся в условиях санкционных ограничений и вынужденной импортировать многие виды РиРЗЭ, жизненно необходимо импортозамещение. Кроме того, мир движется к увеличению доли низкоуглеродной энергетики, что, прежде всего, влечет за собой отказ от угля как энергоносителя и необходимость получения из него и продуктов его сжигания материалов с высокой добавленной стоимостью. Содержание редких и редкоземельных элементов в угольных отходах невелико, однако, чем выше ценность этих компонентов, тем ниже промышленный кондиционный минимум по требованиям к их запасам и содержанию.

Нами разработаны технологии извлечения матричных, некоторых РЗЭ из отходов углеобогадательного предприятия Центральной обогатительной фабрики «Березовская» в Кузбассе с использованием обогатительных и химических технологий.

Список литературы

1. М.Д. Скурский. Золото-редкометалльно-нефтегазоугольные месторождения и их прогноз в Кузбассе. Кемерово: Кузбассвуиздат. 2005, 627 с.
2. В.В.Рашевский, В.Б.Артемьев В.Б., С.А.Силютин С.А. Качество углей ОАО "СУЭК". М.:Кучково поле. 2010, 574 с.
3. Г.Б.Мелентьев Г.Б. Редкоземельные приоритеты в России. *Редкие земли*. 2014, № 3. с. 18-20.
4. T.G Cherkasova, E.V.Cherkasova, A.V. Tikhomirova et al. *Metallurgist*. 2021.V.65.P.1324-1326.

FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON TANTALUM AND NIOBIUM DEVELOPED AT JSC «VNIINM»

*O.A. Kuchеров¹, A.A. Semenov¹, A.L. Nebera¹,
A.V. Lizunov¹, I.G. Lesina¹, A.M. Safiulina^{1,2},
D.V. Ivanets³*

¹ JSC A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials, Moscow, Russia

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of, Moscow, Russia

³ State Atomic Energy Corporation «Rosatom»

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, РАЗРАБОТАННЫЕ В АО «ВНИИНМ»

*О.А. Кучеров¹, А.А. Семенов¹, А.Л. Небера¹,
А.В. Лизунов¹, И.Г. Лесина¹,
А.М. Сафиулина^{1,2}, Д.В. Иванец³*

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

³ Государственная корпорация «Росатом», Москва

e-mail: OsaKuchеров@bochvar.ru

Abstract: At JSC «VNIINM» named after academician A.A. Bochvar has developed a method for producing primary tantalum and niobium powders with a nanocrystalline structure and a controlled specific surface area from 2 to 12 m²/g. Nanocrystalline primary tantalum and niobium powders are universal starting materials for producing capacitor powders with a wide range of characteristics. Using the technology developed at SC «VNIINM», a pilot industrial production of capacitor-grade tantalum and niobium powders has been created.

Keywords: tantalum, niobium, capacitor powders, nanocrystalline powders, metallurgy

Аннотация: В АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара разработан способ получения первичных порошков тантала и ниобия с нанокристаллической структурой и регулируемой удельной поверхностью от 2 до 12 м²/г. Нанокристаллические первичные порошки тантала и ниобия являются универсальным исходным материалом для получения конденсаторных порошков с широким диапазоном характеристик. По технологии, разработанной в АО «ВНИИНМ», создано опытно-промышленное производство порошков тантала и ниобия конденсаторного класса.

Ключевые слова: тантал, ниобий, конденсаторные порошки, нанокристаллические порошки, металлургия

Танталовые порошки с высокой чистотой широко применяют для изготовления конденсаторов, обладающих высоким удельным зарядом, малыми токами утечки и длительной живучестью. В условиях дефицита тантала для той же цели могут быть использованы аналогичные порошки на основе ниобия. Порошки для получения конденсаторов должны обладать большой удельной поверхностью, от величины которой напрямую зависит емкость конденсаторов.

В АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара разработан способ получения первичных порошков тантала и ниобия с нанокристаллической структурой и регулируемой удельной поверхностью от 2 до 12 м²/г [1]. Для этой цели использовали метод восстановления фтортанталата или фторниобата калия металлическим натрием в смеси с инертной шлакообразующей солью [2]. После отмывки побочных продуктов синтеза

получали первичные порошки тантала и ниобия, имеющие пористую структуру из кристаллитов с размером от 10 до 100 нм [3]. Для получения порошков конденсаторного класса первичные нанокристаллические порошки тантала и ниобия агломерировали. Регулируя режимы процесса агломерации, получали порошки с различной удельной емкостью и обеспечили их приемлемую текучесть [4].

В ходе процесса агломерации в порошках тантала и ниобия увеличивается содержание кислорода, что увеличивает остаточные токи утечки и снижает качество продукции. Для снижения содержания кислорода в порошках ниобия и тантала, их подвергали деоксидированию в присутствии металлического магния. Из первичных нанокристаллических порошков тантала и ниобия, меняя параметры агломерации и деоксидирования, можно получать порошки

конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г и выше [5].

Таким образом, нанокристаллические первичные порошки тантала и ниобия являются универсальным исходным материалом для получения конденсаторных порошков с широким диапазоном характеристик. По технологии, разработанной в АО «ВНИИНМ», создано опытно-промышленное производство порошков тантала и ниобия конденсаторного класса [6].

High purity tantalum powders are widely used for the manufacture of capacitors with high specific charge, low leakage currents and long life. In conditions of tantalum deficiency, similar niobium-based powders can be used for the same purpose. Powders for producing capacitors must have a large specific surface area, the size of which directly determines the capacitance of the capacitors.

At JSC «VNIINM» named after academician A.A. Bochvar has developed a method for producing primary tantalum and niobium powders with a nanocrystalline structure and a controlled specific surface area from 2 to 12 m²/g [1]. For this purpose, we used the method of reducing potassium fluorotantalate or fluoroniobate with metallic sodium in a mixture with an inert slag-forming salt [2]. After washing the synthesis by-products, primary tantalum and niobium powders were obtained, having a porous structure of crystallites with a size of 10 to 100 nm [3]. To obtain capacitor-grade powders, primary nanocrystalline tantalum and niobium powders were agglomerated. By adjusting the modes of the agglomeration process, powders with different specific capacities were obtained and their acceptable fluidity was ensured [4].

During the agglomeration process, the oxygen content in tantalum and niobium powders increases, which increases residual leakage currents and reduces product quality. To reduce the oxygen content in niobium and tantalum powders, they were subjected to deoxidation in the presence of metallic magnesium. From primary nanocrystalline powders of tantalum and niobium, by changing the

parameters of agglomeration and deoxidation, it is possible to obtain capacitor-class powders with a charge of 10 thousand to 100 ths. μC/g and higher [5].

Thus, nanocrystalline primary tantalum and niobium powders are a universal starting material for producing capacitor powders with a wide range of characteristics. Using the technology developed at JSC «VNIINM», a pilot industrial production of capacitor-grade tantalum and niobium powders has been created [6].

Список литературы

1. Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера Н.М. Ермолаев. Пат. 2242329 Российская Федерация, МПК В22F 9/18. Способ получения порошка тантала; заявитель и патентообладатель Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара. – № 2002118782/02, заявл. 16.07.2002; опублик. 20.12.2004, Бюл. № 35 – 7 с. : ил.
2. Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера Н.М. Ермолаев; Ноу-Хау Российская Федерация, КТ № 7. Способ получения нанокристаллического порошка тантала и переработка его в конденсаторный порошок. Заявитель АО «ВНИИНМ», 02.03.2006., приказ № 267/у от 01.08.2006, 19 с.: ил.
3. A.L. Nebera, Yu. E. Markushkin, V.D. Azarov, N.M. Ermolaev. Ultra-fine tantalum powder for advanced capacitors. *Journal of Guangdong non-ferrous metals.* – 2005. – V.15. – № 2, 3. – P.339.
4. Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера Н.М. Ермолаев; Ноу-Хау Российская Федерация, КТ № 79. Способ получения высоко текучего порошка тантала. Заявитель АО «ВНИИНМ», 03.10.2008., приказ № 658/у от 31.10.2008, 7 с. : ил.
5. Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, А.Л. Небера и др. Танталовые порошки для электролитических конденсаторов. *Цветные металлы.* – 2005. – № 7. – С.89 – 90. 21
6. А.Л. Небера, А.В. Лизунов, А.А. Семенов. Танталовые порошки с нанокристаллической структурой; получение, свойства, перспективы использования. *Композиты и наноструктуры.* – 2015. – Т.7. – № 3.– С.121 – 126.

ORGANIZATIONAL ECONOMIC MECHANISM MANAGEMENT OF PROJECTS ON EXTRACTION RARE-EARTH ELEMENTS FROM MINING COMPANIES' WASTE

U.V. Zvorykina, T.S. Budina

Russian State Geological Prospecting University
named after S. Ordzhonikidze, Moscow, Russia

e-mail: zvorykina@mgri.ru; budtat05@gmail.com

Abstract

For the development of circular economy in the mineral and raw materials complex of the RF it is necessary to create and implement scientific concepts of organizational economic mechanism of circular economy. The article is devoted to the development of such concepts. This will make it possible to process the wastes of mining companies and related industries with economic and socio-environmental effect.

Keywords: *waste; mining companies; organizational economic mechanism; circular economy*

Аннотация

Для развития экономики замкнутого цикла в минерально-сырьевом комплексе РФ необходимо внедрять научные концепции организационно-экономического механизма циркулярной экономики. Статья посвящена разработке таких концепций. Это позволит перерабатывать отходы горнодобывающих компаний и связанных с ними производств с экономической и социально-экологической эффективностью.

Ключевые слова: *отходы; горнодобывающие компании; организационно-экономический механизм; экономика замкнутого цикла*

Переработка и вторичное использование отходов горнодобывающих компаний, внедрение «зеленых» технологий стало актуальной задачей в промышленно-экономической сфере РФ в XXI в. Оценка накопленных отходов горнодобывающих компаний варьируется от 70-100 млрд. тонн. Количество полезных компонентов в накопленных отходах порой выше, чем в рудах, которые сейчас разрабатываются. Эти отходы также являются экологической проблемой. Лабораторные и опытно-промышленные испытания показывают, что эта проблема может быть решена с экономической, социальной и экологичной эффективностью. Вторичное использование таких отходов позволяет экономить капитальных вложений 30 - 35 %, а снижение себестоимости достигает до 30 %.

В связи с введенными в отношении РФ санкционными ограничениями и изменением подхода к импортозамещению, наиболее остро стоит задача по обеспечению редкими и редкоземельными металлами (РРЗМ). С февраля

ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЕКТАМИ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ КОМПАНИИ

Ю.В. Зворыкина, Т.С. Будина

ФГБОУ ВО «Российский государственный геологоразведочный университет им. С. Орджоникидзе» (МГРИ), Москва, Россия

2022 года прерваны поставки в страну многих редких металлов, стало невозможным использование традиционных логистических цепочек, ограничены поставки высоких технологий и оборудования. Из-за отсутствия собственной развитой промышленности РРЗМ РФ оказалась лишена стратегических металлов для передовых отраслей промышленности. В поручениях Президента РФ от 28.06.22г. №Пр-1130 указывалось о разработке и реализации комплекса первоочередных мероприятий по формированию спроса на отечественные твердые полезные ископаемые, в т.ч. редкие и редкоземельные металлы..., в отдельных критических важных секторах экономики (металлургия, оборонно-промышленный комплекс, химическая, медицинская промышленность, строительство [1].

Спрос на РРЗМ в мире только растет, и к 2030 году по прогнозам аналитиков может достигнуть 315 000 т в год, ужесточив конкуренцию за ресурсы.

«Россия, занимая второе место в мире по запасам РРЗМ, является импортозависимой по этим металлам от 80-100%, что позволяет решить задачу достижения технологического суверенитета страны» [2].

РРЗМ незаменимы в автомобильной, аэрокосмической, металлургической, химической, электронной, энергетической, атомной промышленности, без них невозможно произвести высокотехнологичные средства связи, супермагниты, компьютерные чипы. Наличие РЗМ является критичным для обеспечения обороноспособности страны, т.к. используются при создании вооружения и военной техники поставляемой Вооруженным Силам РФ и на экспорт. Обеспечение внутреннего спроса на РРЗМ и ликвидация импорт зависимости становится приоритетной задачей в государственной политике.

Государственным балансом запасов полезных ископаемых учтены три техногенных месторождения РРЗМ: при Ковдорском ГОКе (месторождение Zr), Ярославском ГОКе (месторождение Be, Li Rb CS), Куларский золотороссыпной район (редкоземельные металлы) [3]. Так же РРЗМ можно извлекать из золошлаковых отходов (ЗШО), которых накоплено в России более 1,5-1,7 млрд. т и других отходов горнодобывающих компаний.

Себестоимость получения редких металлов из (ЗШО) на 60% ниже, чем их извлечение из промышленных руд [4]. Содержание некоторых РРЗМ в ЗШО, может составлять сотни грамм на тонну (Ti, Zr, V, W, стронция и др.) [5].

Из-за отсутствия научных концепций организационно-экономического механизма циркулярной экономики и системного подхода по управлению отходами горнодобывающего и перерабатывающего производств отмечается низкая степень использования отходов в качестве источника минеральных ресурсов. Без государственного стимулирования этой деятельности не представляется возможным развить отрасль. Основные проблемы использования техногенных ископаемых в России заключается в отсутствии: эффективной нормативно-правовой базы; полного достоверного реестра техногенных месторождений; маркетинговых исследований рынка РРЗМ (рынка сбыта, внутренний и экспортный спрос, логистические затраты и т.п.) Есть технологии по извлечению РРЗМ, но зачастую не просчитана их экономическая составляющая, рентабельность. А ведь если не

будет экономической выгоды – развитие отрасли не будет. Или одна должна быть датирована со стороны государства.

Организационно-экономический механизм включает в себя следующие инструменты и действия, стимулирующие предприятия извлекать из отходов горнодобывающих компаний РРЗМ:

1. Создание карты техногенных месторождений, содержащих РРЗМ.
2. Принятие нормативно-правовых актов и введение особых налоговых льгот, стимулирующих предприятия перерабатывать отходы для извлечения РРЗМ.
3. Организация циркулярных промышленных кластеров на базе горнодобывающих компаний. Где так же возможно получение концентратов редкоземельных элементов для дальнейшей переработки.
4. Разработка модели управления проектами и кластерами по переработке отходов горнодобывающих компаний на основании показателей эффективности. Лучшие модели масштабировать на регионы РФ.

В условиях сильнейшего санкционного давления и геополитической ситуации на мировых рынках с необходимостью импортозамещения в редкоземельном сырье, повышается необходимость как можно скорее создать конкурентноспособную базу РРЗМ РФ для обеспечения стратегической безопасности нашей страны.

Список литературы

1. Перечень поручений Президента, направленных на развитие минерально-сырьевой базы от 28.06.22г. Пр-1130. URL: <http://www.kremlin.ru/>
2. Письмо главы РСПП А. Шохина председателю Правительства М. Мишустину от 28.10.22г URL: <https://www.vedomosti.ru/>
3. Быховский Л.З., Спорыхина Л.В., Ануфриева С.И. Техногенные месторождения и образования Редких металлов России// Рациональное освоение недр.-2014.-№3. – С.14.
4. Цельковский Ю.К. Экологические и экономические аспекты утилизации золошлаков ТЭС// Энергия: Экономика, техника, Экология. - 2006. - №4. - С.27-34.
5. Краснов О.С., Салихов В.А. Оценка перспектив извлечения ценных цветных и редких металлов из золошлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области// Записки Горного института. - 2013. - №3. - С.191-195.

RADIATION SITUATION IN NEARBY VILLAGES KAZHY-SAI

*A.B. Mukashova¹, U.K. Mamytbekov²,
M.M. Kidibaev², K. Sharshiev²,
A.Sh. Beishebaev², M.E. Kasymaliev²*

¹Kyrgyz National University named after Zh. Balasagyn, Bishkek, 720033, Kyrgyz Republic, st. Abdymomunova 328.

²Institute of Physics named after Academician Zh. Zheenbaev NAS KR, 720071, Bishkek, Kyrgyz Republic, Chui Avenue, 265-a

e-mail: aida_mukashova@mail.ru, ulan-mk@bk.ru

Abstract

The work presents the results of background radiation measurements, as well as the radiation situation was studied and the results of the γ -background for the studied area of the southern coast of Lake Issyk-Kul were presented.

Keywords: *γ -background, monitoring, ecology, radiation, dose, pollution, tailings, population, territory*

Аннотация

В работе приведены результаты замеров радиационного излучения γ - фона, а также изучена радиационная обстановка по исследованной зоне южного побережья озера Иссык-Куль.

Ключевые слова: *γ -фон, мониторинг, экология, радиация, доза, загрязнение, хвостохранилища, население, территория*

В настоящее время проблемы экологии (наряду с проблемами энергетики и экономики) являются наиболее актуальными в жизни людей любого общества. Поэтому важным и актуальным на сегодняшний день встает вопрос об охране окружающей среды, о разумном использовании природных ресурсов.

Иссык-Кульская область является особо охраняемой природной территорией, которая имеет международное значение и занесена во всемирную сеть биосферных территорий, в рамках программы ЮНЕСКО «Человек и биосфера».

В течение десятилетий радиоактивные вещества могли накапливаться в экосистеме, воздействуя на здоровье людей и окружающую природу.

Проведение мониторинга и оценка уровня радиации в этом регионе представляет огромное значение для определения степени воздействия на окружающую среду и здоровье человека.

На настоящий момент отсутствует объективная информация, позволяющая оценить радиационную нагрузку на население

РАДИАЦИОННАЯ ОБСТАНОВКА В БЛИЗЛЕЖАЩИХ РАЙОНАХ ПОСЕЛКА КАЖЫ-САЙ

*А.Б. Мукашова¹, У.К. Мамытбеков²,
М.М. Кидибаев², К. Шаршеев²,
А.Ш. Бейшебаев², М.Е. Касымалиев²*

¹Кыргызский национальный университет им. Ж.Баласагына, г. Бишкек, 720033, Кыргызская Республика, ул. Абдымомунова 328.

²Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР, 720071, г. Бишкек, Кыргызская Республика, проспект Чуй, 265-а

Кыргызстана от природных источников ионизирующего излучения.

Таким образом, проблема радиационной обстановки вокруг озера Иссык-Куль напоминает о важности экологического контроля, а также о необходимости постоянного мониторинга для минимизации потенциальных воздействий на природу и здоровье населения в данном регионе.

Ранее была [2] изучена радиационная обстановка и составлена радиологическая карта вокруг озера Иссык-Куль прибрежной полосы шириной 5км. Общий радиационный γ -фон по области составляет 13-23 мкР/ч. (обследованной зоне). Однако есть локальные места на южном побережье озера Иссык-Куле, где γ -фон составляет 60-100 мкР/ч. Такие места повышенной радиационным фоном, по нашему мнению, обусловлено геологическими особенностями территории и составом горных пород.

Пляж села Жениш. На этом пляже обнаружена полоса 4-8 м и длиной 500 м вдоль линии берега на расстоянии 5-10 м от кромки воды, где уровень фона высок и составляет 50-

100 мкР/ч. В песке имеются примеси черного вида, напоминающие ионообменную смолу Ку-2, ЭПЭ-10П применяемую для сорбции радиоактивных изотопов из растворов. В местах с большим содержанием черных вкраплений уровень гамма радиации возрастает от 70 до 120 мкР/ч. При продвижении от берега озера в сторону гор уровень гамма-фона снижается: 80-60-40 мкР/ч., а уже на расстоянии 400-500 метров от пляжа в районе контрольного участка №8 хозяйства «Ала-Тоо» (с. Дархан) села Жениш γ -фон составляет 26 мкР/ч. Под действием ветра песок с примесью черного вида переносится, но не на большие расстояния. Данный участок (пляж) можно считать зоной риска, так как выявленная расчетом доза радиоактивного излучения за год может составить до 2500 мкР/ч. или 2,5 Рентген.

По работе [1] установлены на южном берегу оз. Иссык-Куль повышенные радиационные фоновые участки. Эти участки на россыпях ториевых песков южного берега озера в районе с. Жениш и с. Ак-Терек, где мощность дозы варьируется от 25 до 52 мкР/час, реже 58-102 мкР/час, местами в отдельных точках доходит до 120 мкР/час.

Промзона поселка Кажы-Сай. Места захоронения отходов урановых выработок дают 50-70 мкР/ч. На очистных сооружениях γ -фон составляет 35-42 мкР/ч. (т.е. примерно в два раза выше среднего уровня фона). Хотя в целом

территория поселка имеет невысокий γ -фон (18-22 мкР/ч.), но гранитный песок, используемый в строительстве дает повышенный фон (50-60 мкР/ч.).

Территория так называемого 7 ого цеха (около с. Тон). Территория около 4 га загрязнена радиоактивными веществами γ -фон на территории составляет 40-50 мкР/ч. На местах хранения черного пескообразного вещества порядке 500-600 кг γ -фон составляет 60-100 мкР/ч. Указанное вещества бесконтрольного хранятся и имеет свободный доступ.

Для актуализации и детализации радиационной обстановки, влияние повышенного радиационного фона на населения. Необходимо продолжить постоянный (сезонный) мониторинг и исследование радиационного фона южного побережье озера Иссык-Куль.

Список литературы

1. Б.К. Калдыбаев, А.Б. Бигалиев. Радиационно-гигиеническая характеристика северо-восточной части зоны земледелия Иссык-Кульской области, *Вестник Иссык-Кульского университета*, Каракол, 1999, №2, с.82-85.
2. Р.Б. Термечикова. Закономерности облучения населения Иссык-Кульской области природными источниками ионизирующего излучения, Диссертационная работа г. Каракол, 2004, с.117с

INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR THE EXTRACTION OF STRATEGICALLY IMPORTANT AND IMPORT-DEPENDENT METALS FROM DOMESTIC MINERAL RAW MATERIALS

*E.G. Likhnikievich, N.A. Permyakova,
V.N. Sokolova, S.I. Anufrieva*

All-russian scientific-research institute of mineral resources named after N.M. Fedorovsky,
Moscow, Russia

e-mail: likhnikievich@vims-geo.ru

ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И ИМПОРТОЗАВИСИМЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

*Е.Г. Лихникевич, Н.А. Пермякова,
В.Н. Соколова, С.И. Ануфриева*

ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени Н.М. Федоровского»
Москва, Россия

e-mail: likhnikievich@vims-geo.ru

Abstract

Two solutions have been developed for processing low-quality carbonate manganese ores: technology based on the autoclave calcium chloride method; combined pyrometallurgical processing technology. The technologies ensure the production of high-quality manganese concentrate and manganese ferroalloys. Commercial manganese compounds can be obtained along the way during the processing of carbonatite weathering crusts using stadial hydrometallurgical technology.

Keywords: *manganese, carbonate ores, manganese concentrate, ferromanganese, manganese dioxide, aluminothermic manganese, calcium chloride method, autoclave leaching.*

Аннотация

Для переработки низкокачественных карбонатных марганцевых руд разработана технология на основе автоклавного кальций-хлоридного способа и комбинированная обогатительно-пирометаллургическая технология, обеспечивающие получение высококачественного марганцевого концентрата и марганцевых ферросплавов. Попутное получение товарных соединений марганца возможно при переработке кор выветривания карбонатитов по стадальной гидрометаллургической технологии.

Ключевые слова: *марганец, карбонатные руды, марганцевый концентрат, ферромарганец, диоксид марганца, алюмотермический марганец, кальций-хлоридный способ, автоклавное выщелачивание.*

Марганецсодержащее сырье относится к группе дефицитных полезных ископаемых, внутреннее потребление которого полностью обеспечивается импортом. Перспектива развития отечественной минерально-сырьевой базы марганца, представленной низкокачественными комплексными труднообогатимыми рудами, связана с разработкой и внедрением современных технологий их переработки.

Для переработки карбонатных марганцевых руд – самого распространенного в России промышленного типа (58,3 % балансовых запасов марганца) разработаны эффективные технологии получения различной марганцевой продукции.

Переработка исходных руд Тынинского месторождения (20,22 % Mn) по технологии на основе автоклавного кальций-хлоридного способа [1,2] позволяет получить из кальций-хлоридного раствора высококачественный марганцевый концентрат (60-65% Mn), пригодный для выплавки алюмотермического марганца.

Для руд Усинского месторождения (19,7% Mn), крупнейшего месторождения марганца в РФ, разработана комбинированная технология [3], сочетающая методы радиометрического обогащения руды (РКС, РРС, РЛС), цикл доводочных операций с получением кондиционных марганцевых концентратов (33-38% Mn), производство марганцевых ферросплавов

пирометаллургическими методами различных марок (МnC17P35, ФМн70P45, ФМн88P40).

Проблема импортозамещения марганцевой продукции может быть решена за счет попутного извлечения марганца из практически небогатых руд – кор выветривания карбонатитов Чуктуконского месторождения (до 21,02 % Mn). *Стадиальная гидрометаллургическая технология* комплексной переработки, включающая автоклавное азотнокислотное вскрытие исходной руды, экстракционный передел азотнокислого раствора, термическое разложение марганецсодержащего рафината, обеспечивает получение химического диоксида марганца (90,0 % MnO₂) [4].

Предложенные технологические решения по переработке низкокачественных карбонатных и марганецсодержащих редкометалльных руд отечественных месторождений открывают перспективы для

развития собственной марганцеворудной базы.

Список литературы

1. Чернобровин, В.П. Комплексная переработка карбонатного марганцевого сырья: химия и технология: монография / В.П. Чернобровин, В.Г. Мизин, Т.П. Сирина, В.Я. Дашевский. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2009. – 294 с.
2. Методические рекомендации НСОМТИ № 134 «Кальций-хлоридный способ переработки карбонатного марганецсодержащего сырья». – М.: РИС ВИМС, 2019. – 31 с.
3. Литвинцев, Э.Г. Комплексная технология переработки карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения / Э.Г. Литвинцев, Е.С. Броницкая, Н.С. Михайлова и др. // *Разведка и охрана недр*. – 2001. – № 11-12. – С. 56-59.
4. Пермякова, Н.А. Гидрометаллургическая технология стадийного извлечения редких металлов и сопутствующих компонентов из пироклор-монацит-гётитовых руд Чуктуконского месторождения: дис. ...канд. техн. наук. – М., 2023. – Режим доступа: <https://technolog.edu.ru/filecat/474>.

Section 2 / Секция 2

Rare, refractory and rare-earth metals, rare earth magnets, rare metal alloys and dispersed media based on them.

Технологии получения редких, тугоплавких и редкоземельных металлов, сплавов и дисперсных сред на их основе, магнитных сплавов

THE USE OF THE MELT QUENCHING BY GAS ATOMIZATION FOR THE PRODUCTION OF SPHERICAL CORROSION-RESISTANT POWDER MATERIALS CONTAINING REM

V.V. Savin, L.A. Savina, I.O. Stasyuk,
I.A. Pastukhov, E.K. Poghosyan

Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad,
Russia

e-mail: VVSavin@kantiana.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СФЕРИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЗМ

В.В. Савин, Л.А. Савина, И.О. Стасюк,
И.А. Пастухов, Э.К. Погосян

ФГАОУВО «Балтийский федеральный университет
им. И. Канта», Калининград, Россия

Abstract

The application of additive process requires powder materials of spherical shape and a given fractional composition. An effective way to obtain such powders is Melt Quenching by Gas atomization (MQ GAP). In the work, experimental batches of the MQ GAP of the magnetic alloys of the Fe-Nd-B system and metal hydride alloys based on the LaNi₅ compound with increased corrosion resistance were obtained. A scheme is proposed and the principal possibility of implementing sputtering processes with closed trajectories of particle motion in a quenching atmosphere is shown.

Keywords: Powder materials; alloys containing REM; magnetic alloys of the Fe-Nd-B system; metal hydrides of the LaNi₅ compound; Melt Quenching; Gas Atomization

Аннотация

Применение аддитивных процессов требует порошковые материалы сферической формы и заданного фракционного состава. Эффективным способом получения таких порошков является закалка из жидкого состояния методом газового распыления (ЗЖС ГРП). В работе получены опытные партии ЗЖС ГРП магнитных сплавов системы Fe-Nd-B и металлгидридных сплавов на основе соединения LaNi₅ с повышенной коррозионной стойкостью. Предложена схема и показана принципиальная возможность реализации процессов распыления с замкнутыми траекториями движения частиц в закалочной атмосфере.

Ключевые слова: Порошковые материалы; РЗМ содержащие сплавы; магнитные сплавы системы Fe-Nd-B; металлгидриды соединения LaNi₅; закалка из жидкого состояния методом распыления струи расплава потоком инертного газа

Востребованными порошковыми материалами с повышенным содержанием РЗМ сегодня являются сплавы для постоянных магнитов и сплавы, содержащие интерметаллиды типа LaNi₅ для электрохимических источников тока, топливных элементов, порошковых катализаторов и абсорбентов водорода.

Отвечающими оптимальному требованию по соотношению «цена-свойства», неизменно остаются сплавы системы Fe – Nd – В и спеченные порошковые магниты на их основе [1]. Не уменьшается практический интерес и к сплавам системы Ni(Co)-La-Al, как наиболее перспективному материалу для безкадмиевых электрохимических аккумуляторов [2]. Актуальным остается вопрос применения указанных сплавов для хранения водорода.

На протяжении 50 лет непрерывно ведутся исследования по разработке новых составов сплавов и совершенствованию технологии их получения. При этом считается общепризнанным, что максимальные свойства материала и готового изделия при заданном составе сплава определяются его структурно-фазовым состоянием [3, 4].

Внедрение в производство таких сплавов технологии закалки из жидкого состояния (ЗЖС) существенно расширило пределы достигаемого уровня рабочих характеристик материала и функциональных возможностей изделий [3].

Для достижения проектных характеристик готового изделия свойства материала должны быть не максимальными, а оптимальными. Причем, с учетом стоимости материала и изделия

из него. При таких требованиях наиболее эффективным методом является ЗЖС по технологии газового распыления расплава (ГР) и производство порошков сферической формы заданного химического и фракционного составов с повышенной коррозионной стойкостью – ЗЖС ГРП [5]. Исключение из технологического передела набора операций (выплавка, дробление и измельчение), которые совмещаются с процессом ЗЖС, существенно упрощает технологический цикл, повышает его технологичность и снижает себестоимость.

Возможность при ЗЖС методом ГР управлять формой и дисперсностью порошка, в том числе получать коррозионностойкий ГРП сферической формы, делают технологию конкурентоспособной, а такой ГРП - перспективным материалам для реализации аддитивных технологий. Это позволяет изготавливать изделия, которые по своей форме и размерам из данного материала другим способом получены быть не могут [6]. Вопрос коррозионной стойкости таких ЗЖС ГРП становится принципиальным.

В рамках порошковой технологии повышенная коррозионная стойкость в естественных условиях таких ЗЖС ГРП позволяет применить метод смешения порошков разного химического и фракционного составов для достижения повышенных функциональных свойств готового изделия. Речь идет о производстве ЗЖС ГРП с разным содержанием РЗМ и разного фракционного составов, которые сохраняют свои функциональные и технологические свойства при длительном хранении (до 10 лет) в складских помещениях при нормальных условиях. Сложность состава и содержание в них дорогостоящих компонент (например, Tb, Dy, Sc или металлов платиновой группы) требуют принципиально новых методов процесса ГР.

В работе для этих целей рассмотрена схема ГР при условии взаимодействия потоков расплава и распыляющего газа под углом 90°. Предложено приближение, позволяющее существенно ускорить процедуру численного моделирования. Получены данные, позволяющие количественно оценить процесс взаимодействия двух потоков. Струя расплава, согласно принятому приближению, представлена как поток дискретных сферических частиц размером от 50 до 250 мкм, не взаимодействующих друг с другом.

В рамках сделанного приближения оценена возможность реализации процесса распыления

по замкнутым траекториям движения частиц в формирующемся многофазном газопорошковым потоке. Возникновение искривлённых и замкнутых траекторий движения распыляемых частиц определяет технологическую возможность для создания малогабаритных систем распыления струи расплава газовым потоком. Возникновение таких траекторий связано с вихреобразованием внутри камеры распыления заданной конструкции. Проведенные расчеты и моделирование показали технологическую и техническую возможности получения порошковых материалов заданной дисперсности в исследованном диапазоне газодинамических параметров процесса распыления на установках нового типа: с горизонтальным расположением; укороченной базой распыления; с применением встречного потока газа закалочной среды заданного состава.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-20157 (<https://rscf.ru/project/22-19-20157/>) и гранта в форме субсидии из бюджета Калининградской области №14-С/2023.

Список литературы

6. А.Г. Попов, Д.Ю. Василенко, А.В. Шитов «Способ получения высококоэрцитивных магнитов из сплавов на основе Nd-Fe-B» // *Патент: RU2476947C2//RU2011123182A //2012-12-20;*
7. Yu.M. Solonin, V.V. Savin, S.M. Solonin, V.V. Skorohod, et al. «Gas atomized powders of hydride-forming alloys and their application in rechargeable batteries». – *J. of Alloys and Compounds V. 253-254 (1997), P. 594-597, [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)03035-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03035-6);*
8. А.Г. Савченко «Постоянные магниты на основе быстрозакаленных сплавов системы Nd-Fe-B». - *Изв. Вуз. Черная металл., 1992, №1, С.59-86.*
9. Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, Д.В. Королев, и др. «Механизмы влияния содержания бора и термообработки на свойства магнитов системы Nd-Fe-Al-Ti-B». - *Авиационные материалы и технологии, №S2 (2015), С.30-34 (DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-S2-30-34);*
10. V.V. Savin, A.O. Marukhin, A.V. Osadchy, et.al. “Crystal chemistry of anisotropy magnetic properties gas atomization powders of an alloy of the Fe-Nd-B system”. - *Conf. Series: Materials Science and Engineering 1181 (2021) 012014, doi:10.1088/1757-899X/1181/1/012014;*
11. A.O. Marukhin, E. B. Kulbatsky, V.V. Savin, et. al. «Application of laser processing for powder materials of alloys of the Fe-Nd-B system to create a micromagnetic system». - *AIP Conf. Proceedings 2486, 030012 (2022); //doi.org/10.1063/5.0105559.*

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF DYSPROSIUM, NEODYMIUM AND LANTHANUM WITH IRON TRIAD METALS IN CHLORIDE MELTS

H.B. Kushkhov¹, A.A. Khotov¹, Zh.Z. Ali¹,
F.A. Kischeva¹, A. S. Kholkina²

¹Kabardino-Balkarian State University
named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia
²Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural
Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg,
Russia

e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Abstract

The joint electroreduction of Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} ions with ions of iron triad metals in a mixture of alkali metal chlorides melts at 823 and 973 K was investigated in this work. The release potentials of iron triad metals and rare earth metals were determined. The possibility of their joint electroreduction with the formation of intermetallic compounds has been shown. The synthesized samples of intermetallic compounds based on rare earth metals were characterized by X-ray phase analysis and scanning electron microscopy.

Keywords: electrochemical synthesis, ionic melts, intermetallic compounds of rare earth metals with iron triad metals

Аннотация

В работе исследовано совместное электровосстановление ионов Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} с ионами металлов триады железа в расплавах смеси хлоридов щелочных металлов при 823 и 973 К. Определены потенциалы выделения металлов триады железа и редкоземельных металлов. Показана возможность совместного их электровосстановления с образованием интерметаллических соединений. Синтезированные образцы интерметаллидов на основе редкоземельных металлов охарактеризованы методом рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: электрохимический синтез, ионные расплавы, интерметаллиды редкоземельных металлов с металлами триады железа

Интерес к соединениям редкоземельных металлов (РЗМ) с металлами триады железа значительно вырос в последние годы благодаря их свойствам: а) магнитные свойства сплавов NdFeB, SmCo₅ [1,2]; б) пластичность Al-Ni сплава, легированного РЗМ [3]; в) свойства поверхности, способность адсорбировать водород сплавами Ni-РЗМ. Эти интерметаллиды являются перспективными материалами для аккумулялирования и хранения водорода и могут найти применение в различных устройствах преобразования энергии [4].

В настоящее время основными способами получения сплавов и интерметаллидов РЗМ различного функционального назначения являются методы термического восстановления стехиометрической смеси оксидов или галогенидов редкоземельных металлов и других

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ, НЕОДИМА И ЛАНТАНА С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Х.Б. Кушхов¹, А.А. Хотов¹, Ж.З. Али¹,
Ф.А. Кисеева¹, А.С. Холкина²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
Нальчик, Россия
²Институт Высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

металлов с металлическим кальцием (литием) или гидридом кальция (лития) [5-7].

При реализации этих способов выявились проблемы, связанные с получением однородной смеси шихтовых материалов. Использование в качестве восстановителя металлического кальция, лития или гидридов кальция и лития, получение которых в свою очередь, является сложным и дорогостоящим, в целом усложняет процессы синтеза интерметаллических соединений.

Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений РЗМ является высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в ионных расплавах. В этом методе электрохимический синтез осуществляется в результате совместного электровыделения компонентов синтезируемого

интерметаллида из ионного расплава на катоде и их последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием нано-, субмикро-, микро-дисперсных порошков интерметаллидов.

ВЭС интерметаллических соединений РЗМ можно реализовать в двух вариантах. В первом варианте электроосаждение РЗМ проводят на активном электродном материале (металлы триады железа) и интерметаллическое соединение образуется в результате реакционной диффузии РЗМ в материал электрода. Во втором варианте ВЭС осуществляется путем совместного электровосстановления ионов РЗМ с ионами металлов триады железа на инертном электродном материале (W, Mo).

В данной работе проведено исследование совместного электровосстановления ионов Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , с ионами металлов триады железа Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} в расплавах хлоридов щелочных металлов и реализован ВЭС интерметаллических соединений диспрозия, неодима, лантана с металлами триады железа.

Методами хроновольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи, потенцио- и гальваностатического электролиза исследовано совместное электровосстановление ионов Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} и ионов металлов триады железа Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl и эквимольном KCl-NaCl расплавах при 823 и 973 К. Установлено, что при совместном содержании ионов Dy^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} и Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} в хлоридных расплавах KCl-NaCl и KCl-NaCl-CsCl на вольтамперных зависимостях наблюдаются волны восстановления ионов металла триады железа при потенциалах $-(0,2 \div 0,4)$ В и ионов Dy^{3+} (Nd^{3+} , La^{3+}) при потенциалах $-(2,0 \div 2,25)$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Кроме этих волн на вольтамперограммах имеется две волны восстановления при потенциалах $-(1,8 \div 1,95)$ В и $-(2,0 \div 2,1)$ В связанных с восстановлением ионов РЗМ с определённой деполяризацией на предварительно выделившемся на инертном вольфрамовом катоде металлов триады железа с образованием интерметаллических фаз диспрозия, неодима и лантана с металлами триады железа.

Потенциостатическим электролизом эвтектического KCl-NaCl-CsCl и эквимольного KCl-NaCl расплавов при 823 и 973 К содержащих различные соотношения концентраций трихлоридов диспрозия, неодима, лантана и хлоридов триады железа при потенциалах $-(1,7 \div 2,1)$ В на вольфрамовом электроде осуществлён электрохимический синтез интерметаллидов Dy_xMe_y , Nd_xMe_y , La_xMe_y (Me – Ni, Co, Fe). Анализы XRD и SEM-EDS катодных осадков подтверждают образование фаз интерметаллидов $LnMe_5$, $LnMe_3$, $LnMe_2$ (Ln – Dy, Nd, La). Измерены ЭДС для интерметаллических соединений Ln_xMe_y в двухфазных сосуществующих состояниях при 823 К в эвтектическом KCl-NaCl-CsCl расплаве. Из значений ЭДС рассчитаны относительные парциальные мольные свободные энергии Гиббса и активности РЗМ в интерметаллических соединениях Ln_xMe_y .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ. Грант № 23-23-00360

Список литературы

1. E. Burzo, T. Crainic, M. Neumann, et.al., Magnetic and electronic properties of $NdNi_{5-x}Cu_x$ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, Vol. 371–373, pp.209–291.
2. A. G. Kuchin, A. S. Ermolenko, Yu. A. Kulikov, et.al., Magnetic properties of $RNi_{5-x}Cu_x$ intermetallics, *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, Vol. 303, № 1, pp. 119–126.
3. C. Y. Chung, C. Y. Kie, T. Y. Hsu, Effect of rare earth element Nd on the ductility and fracture behavior of a Ni-rich NiAl alloy, *Scripta Mater.* 1997 Vol. 37 № 1, pp. 99–102.
4. G. Jin and H. Li, A study on the correlation between electronic structures of $RENi$ and their hydrides and hydrogen absorption properties, *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, Vol. 62, pp.2055–2058.
5. T. Iida, T. Nohira, Y. Ito, Electrochemical formation of Sm–Ni alloy films in a molten LiCl–KCl–SmCl₃ system. *Electrochim. Acta* 2001, Vol. 46 №16, pp.2537–2544.
6. H. Konishi, T. Nishikiori, T. Nohira, et.al. Thermodynamic properties of Dy–Ni intermetallic compounds, *Electrochim. Acta.* 2003, Vol. 48 №10, pp.1403–1408
7. T. Iida, T. Nohira, Y. Ito, Electrochemical formation of Sm–Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ system, *Electrochim. Acta.* 2003, Vol.48 №17, pp. 2517–2521.

SYNTHESIS OF Li-Sm FERRITES: STRUCTURE AND PROPERTIES

*E.N. Lysenko, V.A. Vlasov,
Yu.S. Elkina, A.P. Surzhikov*

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk,
Russia

e-mail: lysenkoen@tpu.ru

СИНТЕЗ Li-Sm ФЕРРИТОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

*Е.Н. Лысенко, В.А. Власов,
Ю.С. Елькина, А.П. Суржиков*

Национальный исследовательский Томский
политехнический университет, Томск, Россия

Abstract

Studies of the structure and electromagnetic properties of Li-Sm ferrites prepared using ceramic technology from the reagents Fe_2O_3 , Li_2CO_3 and Sm_2O_3 were carried out. It was established that during the synthesis process, the spinel magnetic phase of $\alpha-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ lithium ferrite and the orthorhombic phase $SmFeO_3$ are formed, the concentration of which depends on the amount of samarium oxide. It was shown that the introduction of Sm_2O_3 in small concentrations (up to 4 wt%) makes it possible to increase the electrical resistivity of samples by several orders of magnitude, with a slight decrease in the magnetic characteristics.

Keywords: lithium ferrite, samarium oxide, perovskite, structure, electromagnetic properties.

Аннотация

Проведены исследования структуры и электромагнитных свойств Li-Sm ферритов, изготовленных по керамической технологии из реагентов Fe_2O_3 , Li_2CO_3 и Sm_2O_3 . Установлено, что в процессе синтеза происходит формирование шпинельной магнитной фазы литиевого феррита $\alpha-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и орторомбической фазы $SmFeO_3$, концентрация которых зависит от количества оксида самария. Показано, что введение Sm_2O_3 в небольших концентрациях (до 4 вес%) позволяет на несколько порядков увеличить удельное электрическое сопротивление образцов при незначительном снижении магнитных характеристик.

Ключевые слова: литиевый феррит, оксид самария, перовскит, структура, электромагнитные свойства.

Эксплуатационные свойства ферритов зависят от их фазового состава и микроструктуры, формируемых на стадии синтеза и спекания. Литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, имеющий высокую температуру Кюри (~ 630 °С) и намагниченность насыщения (~ 3600 Гс), применяется для сердечников трансформаторов, антенн, устройств магнитной записи [1]. Ферриты, используемые в микроволновой технике, имеют более сложный состав, который достигается путем замещения ионов железа, например, ионами никеля, магния, титана, цинка, марганца [2]. Путем таких замещений получают ферриты с определенным сочетанием электрических и магнитных свойств.

В последнее время активно ведутся исследования по изучению свойств различных ферритов с редкоземельными элементами, включая диспрозий, неодим, самарий, лантан, тербий и др. [3]. В настоящей работе проведены исследования структуры и свойств литиевого

феррита, синтезированного керамическим методом с добавлением оксида самария различной концентрации.

Смесь исходных порошковых реагентов $Fe_2O_3/Li_2CO_3/Sm_2O_3$ с весовым соотношением 91.5/8.5/0 (образец N0), 87.1/8.2/4.7 (образец N1) и 77.5/7.8/14.7 (образец N2) вес.% механически измельчалась в планарной шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 15 мин со стальными мелющими стаканами и шарами. Ферриты были синтезированы при 900 °С в течение 240 минут на воздухе с последующим высокотемпературным спеканием при 1150 °С.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в процессе синтеза происходит формирование шпинельной магнитной фазы литиевого феррита $\alpha-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и кристаллической вторичной фазы, идентифицируемой как $SmFeO_3$. Известно, что $SmFeO_3$ имеет орторомбическую пространственную группу и является немагнитным материалом. Количественное

содержание синтезированных фаз, указанное в Табл. 1, зависит от концентрации введенного Sm_2O_3 .

Табл. 1. РФА данные ферритов

Образец	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	C, вес. %
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a=b=c=8.3297$	95.1
	SmFeO_3	$a=5.5921;$ $b=7.7062;$ $c=5.3999$	4.9
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a=b=c=8.3307$	81.8
	SmFeO_3	$a=5.5936;$ $b=7.7046;$ $c=5.3995$	18.2

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают сделанные выводы о формировании двухфазного продукта при синтезе из $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ порошковой смеси.

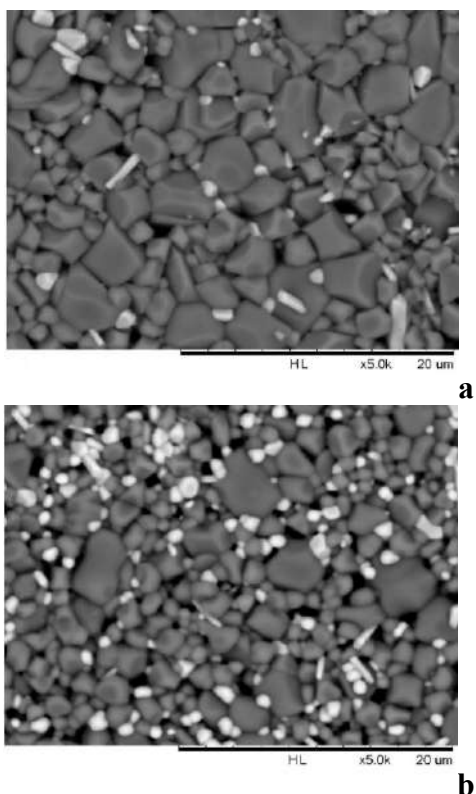


Fig. 1. SEM images of N1 (a) and N2 (b) ferrites

Введение самария при синтезе ферритов приводит к уменьшению их плотности (табл. 1), особенно при больших концентрациях Sm_2O_3 . При этом средний размер зерна уменьшается. Изменение в микроструктуре и фазовом составе полученных ферритов приводит к изменению их электромагнитных свойств (табл. 3).

Уменьшение начальной магнитной проницаемости (μ_0) и удельной намагниченности насыщения (σ_s) связано с уменьшением содержания магнитной фазы литиевого феррита с увеличением концентрации вводимого Sm_2O_3 . При этом температура Кюри (T_c) практически не меняется.

Табл. 2. Микроструктурные данные ферритов

Образец	D , мкм	ρ_k , г/см ³
N0	7.9	4.4
N1	2.9	4.3
N2	1.7	4.1

Существенные изменения происходят в формировании электрических свойств исследуемых ферритов. Удельное электрическое сопротивление (ρ) увеличивается на несколько порядков, что может быть связано, как с изменением фазового состава, так и с микроструктурой ферритов.

Табл. 3. Характеристики ферритов

Образец	μ_0	σ_s , Гс·см ³ /Г	T_c , °C	ρ , Ом·см
N0	46	62	630	$3 \cdot 10^1$
N1	39	58	631	$3 \cdot 10^6$
N2	27	46	630	$2 \cdot 10^{10}$

Таким образом, полученные результаты показывают необходимость использования малых концентраций оксида самария с целью эффективного модифицирования свойств литиевых ферритов с перспективностью их использования в СВЧ технике.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSWW-2023-0011).

Список литературы

1. M. Ahmad, M. Shahid, Y.M. Alanazi, et al. Lithium ferrite ($\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$): synthesis, structural, morphological and magnetic evaluation for storage devices. *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, Vol. 18, pp. 3386–3395.
2. S.A. Nikolaeva, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, et al. Microstructure and electromagnetic properties of $\text{Li}_{0.65}\text{Fe}_{1.6}\text{Ti}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_4\text{–Bi}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2$ composite ceramics, *J. Alloy. Compd.*, 2023, Vol. 941, 169025.
3. M.I.A. Abdel Maksoud, A. El-Ghandour, A.H. Ashour, et al. La^{3+} doped $\text{LiCo}_{0.25}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanocrystals: Insights on structural, optical and magnetic properties. *J. Rare Earths.*, 2021, Vol. 39, pp. 75–82.

INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ALUMINUM-TITANIUM-ZIRCONIUM ALLOYS FROM OXIDE MATERIALS

S.A. Krasikov,^{1,2} S.N. Agafonov¹,
O.A. Pichkaleva³, E.M. Zhilina¹,
T.V. Osinkina¹, A.A. Ponomarenko¹

¹ Institute of Metallurgy, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

² Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia

³ Perm National Polytechnic Research University, Perm, Russia

ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С.А. Красиков^{1,2}, С.Н. Агафонов¹,
О.А. Пичкалева³, Е.М. Жилина¹,
Т.В. Осинкина¹, А.А. Пономаренко¹

¹ ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

³ ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Пермь, Россия

e-mail: sankr@mail.ru

Abstract

The technology of metallothermic production of Al-Ti-Zr alloys with the possibility of alloying with other refractory rare and non-ferrous metals has been developed and tested. Alloys can be used as ligatures or structural materials, as well as used as protective coatings. The synthesis of alloys involves the aluminothermic reduction of Ti (Zr) from oxides both due to the heat of exothermic reactions and due to additional supply of electrical energy and is realized in an air or neutral atmosphere in electric furnaces of various types.

Keywords: synthesis, aluminothermic reduction, refractory rare metals, oxides, electrical energy

Аннотация

Разработана и апробирована технология металлотермического получения сплавов Al-Ti-Zr с возможностью легирования другими тугоплавкими редкими и цветными металлами. Сплавы могут использоваться как лигатуры или конструкционные материалы, а также применяться в качестве защитных покрытий. Синтез сплавов предполагает алюминотермическое восстановление Ti (Zr) из оксидов как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода электрической энергии и реализуется в воздушной или нейтральной атмосфере в электропечах различного типа.

Ключевые слова: синтез, алюминотермическое восстановление, тугоплавкие редкие металлы, оксиды, электрическая энергия

В технологиях авиационной и космической техники очень востребованы разработки по получению легких жаропрочных сплавов на основе тугоплавких интерметаллических соединений алюминия - титана - циркония, которые должны составить конкуренцию по химическим и физико-механическим свойствам более тяжелым Ni-суперсплавам. Работы по поиску рациональных путей получения таких сплавов проводятся как в России, так и в других индустриально-развитых странах (Германия, США, Япония, Китай, Белоруссия).

Традиционные способы получения бинарных и многокомпонентных сплавов предусматривают брикетирование механических смесей порошков чистых металлов и далее

переплав брикетов в вакууме или инертной атмосфере. Использование чистых цветных и редких металлов предполагает применение сложных многостадийных технологий для их производства и приводит к увеличению стоимости конечных материалов. Также известны внепечные способы плавки, которые требуют применения дорогих и экологически вредных тепловых добавок и характеризуются плохим разделением металлической и шлаковой фаз, низким извлечением целевых металлов, высоким остаточным содержанием кислорода и азота. Дешевым и перспективным может быть вариант предварительного получения сплавов путем совместного металлотермического

восстановления металлов из их оксидов в контролируемых температурных условиях.

По результатам исследований в Институте металлургии УрО РАН разработана инновационная технология металлотермического получения сплавов на алюминий-титан-циркониевой интерметаллидной основе с возможностью легирования другими тугоплавкими редкими и цветными металлами [1-4]. Сплавы могут использоваться как лигатуры или конструкционные материалы, а также применяться в качестве защитных покрытий. Синтез сплавов предполагает обеспечение температурного режима металлотермического восстановления Ti (Zr) из оксидов как за счет тепла экзотермических реакций, так и за счет дополнительного подвода относительно недорогой электрической энергии и включает подготовку шихты путем дозирования и последующего смешивания оксидного титан-цирконийсодержащего материала с алюминием и флюсующей добавкой, проведение металлотермической плавки шихты в воздушной или нейтральной атмосфере при температурах 1450-1750°C в печах сопротивления, индукционных или дуговых электропечах и отделение алюминий-титан-циркониевого сплава от шлака.

В выполненных лабораторных экспериментах были достигнута возможность получения титан(цирконий)-алюминиевого сплава, легированного редкими и цветными металлами (Mo, Ni, Nb, Ta и др.) в одну стадию переплава с обеспечением высокой степени извлечения циркония (титана) в сплав (до 95 %), низким содержанием кислорода и азота и, соответственно, неметаллических включений (O до 0.1%, N до 0.06%), возможностью регулирования температурного режима, высокой однородностью структуры получаемого сплава, невысокой себестоимостью. Как видно из рис. 1 и 2, при плавках достигалось хорошее отделение сплава от шлака и огнеупора.



Fig. 1. View of the Al-60%Ti alloy ingot and slag after melting in a two-electrode electric arc furnace



Fig. 2. Products of co-reduction of aluminum oxides after melting the charge in a corundum crucible in a GM 16 440 induction furnace with a capacity of 15 kW. Metal composition, %: Zr – 44.36, Al – 48.06, Mo – 3.9, Ti – 4.12, N – 0.009, O – 0.09

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП «Урал-М»

Список литературы

1. С.А. Красиков, А.Л. Надольский, О.А. Ситникова, А.А. Пономаренко, С.В. Жидовинова. Металлотермическое получение сплавов титан-алюминий в контролируемых температурных условиях. *Цветные металлы*, 2012, № 6, с. 68 – 71.
2. S. N. Agafonov, S. A. Krasikov, A. A. Ponomarenko, L. A. Ovchinnikova. Phase Relations in the Aluminothermic Reduction of ZrO₂. *Inorganic Materials*, 2012, Vol. 48, No. 8, pp. 813–820.
3. Патент РФ № 2485194 от 20.06.2013г., «Способ получения титаноалюминиевого сплава из оксидного титансодержащего материала», ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Красиков С.А., Надольский А.Л., Ситникова О.А., Пономаренко А.А.
4. Патент РФ № 2560391 от 20.08.2015 г., «Способ получения алюминиевого сплава с содержанием циркония более 30% из оксидного цирконийсодержащего материала (варианты)» ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Красиков С.А., Агафонов С.Н., Пономаренко А.А., Тимофеев А.И., Надольский А.Л.

THERMODYNAMIC STUDIES OF THE DOUBLE SYSTEM OF MAGNESIUM WITH BERYLLIUM AND THE CREATION OF NEW SPECIAL PURPOSE ALLOYS BASED ON THE DATA OBTAINED

*S.A. Trebukhov, V.N. Volodin,
R.A. Abdulvaliev, A.V. Nitsenko*

Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, JSC
Satbayev University, Almaty, Republic of Kazakhstan

e-mail: s.trebukhov@satbayev.university

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ МАГНИЯ С БЕРИЛЛИЕМ И СОЗДАНИЕ НА ОСНОВАНИИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ НОВЫХ СПЛАВОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*С.А. Требухов, В.Н. Володин,
Р.А. Абдулвалиев, А.В. Ниценко*

АО «Институт металлургии и обогащения»
Satbayev University, Алматы, Республика Казахстан

Abstract

The partial pressures of magnesium over a double alloy with beryllium were determined using the boiling point method. Based on certain partial values of the vapor pressure of the components, the boundaries of the melt and vapor coexistence fields of Mg – Be systems at atmospheric pressure and in a vacuum of 1.33 kPa are calculated and plotted on the state diagrams. Technological tests for the production of a special Be-based alloy have been proposed and implemented, which include the preliminary preparation of an Mg alloy with Be (5-10% Be) followed by distillation of Mg in vacuum and enrichment of the initial Be alloy.

Keywords: *magnesium, beryllium, double alloy, vapor pressure, state diagram, vacuum*

Аннотация

Методом точек кипения определены парциальные давления магния над двойным сплавом с бериллием. На основании определенных парциальных величин давления пара компонентов рассчитаны и нанесены на диаграммы состояния границы полей сосуществования расплава и пара систем Mg – Be при атмосферном давлении и в вакууме 1,33 кПа. Предложены и реализованы технологические испытания по получению специального сплава на основе Be, которые включает предварительное приготовление сплава Mg с Be (5-10 % Be) с последующей отгонкой Mg в вакууме и обогащением исходного сплава Be.

Ключевые слова: *магний, бериллий, двойной сплав, давление пара, диаграмма состояния, вакуум*

Магниевые сплавы в последние годы находят широкое применение в промышленности, особенно с развитием электронной и аэрокосмической техники [1]. При этом, с увеличением количества используемых изделий [2], произведённых из магния или его сплавов [3], возрастает количество отработанных или вышедших из строя изделий и механизмов, нуждающихся в специальной переработке [4]. Данные материалы являются вторичным сырьём для извлечения ценных компонентов, в том числе и магния [5]. Переработка подобного вторичного сырья, содержащего редкие легирующие металлы [6], является актуальным.

К настоящему времени способ рециклинга легких сплавов, с малым содержанием тугоплавких легирующих элементов на основе магния, мало изучен. Полученные новые фундаментальные сведения по

термодинамическим исследованиям двойной системы магния с легирующими металлом: бериллием является основой для создания новых сплавов специального назначения.

Введение бериллия в магний и его сплавы затруднено, поскольку магний испаряется при температуре, более низкой, чем точка плавления бериллия. Твердый бериллий не растворяется в магнии при атмосферном давлении. Известно, что бериллий, погруженный в кипящий магний, не взаимодействует с ним. Точка кипения магния может быть повышена до температуры выше точки плавления бериллия, если поместить магний в атмосферу водорода и создать давление 100-120 атм. Магний образует с бериллием интерметаллическое соединение $MgBe_{13}$, которое, как и $CaBe_{13}$, изоморфно с хорошо изученной фазой соединения $NaZn_{13}$. Период элементарной ячейки $MgBe_{13}$ равен $10,166 \pm 0,005$ А. По-видимому, основную роль в

образовании данной структуры играет объемный фактор.

Экспериментально методом точек кипения определены величины давления пара магния. На основании парциальных величин давления пара рассчитаны границы полей парожидкостного равновесия при атмосферном давлении и в вакууме. На рисунке приведена диаграмма состояния бериллий – магний с границами полей парожидкостного равновесия при атмосферном давлении и в вакууме 1,33 кПа.

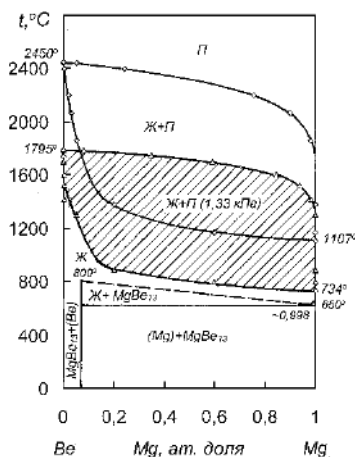


Fig. 1. Phase diagram of the magnesium – beryllium system

В связи с отсутствием процесса кипения жидких халькогенидных растворов из-за высокой плотности образующих их составляющих, температуру кипения определяли равной температуре, при которой сумма парциальных давлений пара компонентов, составляющих систему, в соответствии с законом Дальтона равна атмосферному (101,3 кПа) или другому давлению, соответствующему условиям вакуумных технологий. Состав паровой фазы определен как доля парциального давления компонента в суммарном давлении над сплавом.

При анализе дополненной фазовой диаграммы видно, что поля сосуществования расплавов и паровой фаз при атмосферном и низком давлениях накладываются друг на друга. При этом разделение сплавов системы магний – бериллий не предполагает технологических затруднений.

В связи с тем, что температура плавления бериллия равна 1289 °С, а температура кипения магния при атмосферном давлении – 1107 °С, получение сплавов на основе бериллия прямым

сплавлением металлов с учетом высокой химической активности их по отношению к компонентам газовой фазы технологически является весьма затруднительным. В этой связи нами предложено предварительное получение сплавов магния с содержанием 5-10 мас. % бериллия (12,43-23,06 ат. %), температура плавления которых не превышает 700 °С и последующим испарением магния в вакууме с получением сплава на основе бериллия – более 50 мас. % Ве. Средняя скорость удаления магния из сплава удовлетворяет условиям при реализации процесса получения сплавов магния с высоким содержанием (более 61,07 масс. %, 83,21 ат. %) бериллия.

Таким образом, получен специальный сплав с высоким содержанием бериллия, который может быть использован в качестве модификатора при получении жаропрочных легких сплавов на основе магния. При этом бериллий будет представлен в сплаве в виде соединения $MgBe_{13}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, проект ИРН: BR18574018.

Список литературы

1. Переработка и использование магниевое лома [Электронный ресурс]. 2019. URL: <http://fccland.ru/magnievye-splavy/6228-pererabotka-i-ispolzovanie-magnievogo-loma.html> (дата обращения 18.11.2023)
2. B. Trink, I. Weißensteiner, P. Uggowitz, et al. *Scripta Materialia*, 2022. Vol. 2151. Id:114701. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114701>
3. D. Wang, H. Zhang, H. Nagaumi, et al. *Advanced Engineering Materials*. 2020. Vol.22, Iss.10. Id: 2000517. <https://doi.org/10.1002/adem.202000517>
4. Yu.N. Mansurov, J.U. Rakhmonov, A.A. Aksyonov. *Non-ferrous Metals*. 2020. Vol.49, Iss.2. pp.56-62. <https://doi.org/10.17580/nfm.2020.02.07>
5. И.А. Баранник, Д.Е. Свиридов. *Цветные металлы*. 2010. №5. С.113-118. <https://www.rudmet.ru/journal/41/article/2373/>
6. Лом и отходы цветных металлов и сплавов: Магний и магниевые сплавы [Электронный ресурс]. 2018. URL: http://pressmax.ru/klassifikator_othodov/Cvetmet/lom_magnesium.php (дата обращения 07.08.2023)
7. V.N. Volodin, R.A. Abdulvaliyev, S.A. Trebukhov, et al. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra*. 2024; 331(4):90-100. <https://doi.org/10.31643/2024/6445.42>

DEVELOPMENTS OF BOCHVAR INSTITUTE IN THE FIELD OF RARE METAL TECHNOLOGY

A.A. Semenov, A.V. Lizunov, I.M. Abdyuhanov, A.M. Safiulina, I.G. Lesina

Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (SC «VNIINM»), Moscow, Russia

e-mail: aasemenov@bochvar.ru

Abstract

The report outlines the main interests of the Bochvar institute in the field of rare metal technology: nuclear energy materials science, superconducting materials, magnetic materials, capacitor powders, lithium and beryllium technologies.

Keywords: *rare metals, nuclear energy, structural materials, functional materials, zirconium alloys, fuel rods, tritium technology, superconducting materials, tantalum powders, vanadium alloys, magnets neodymium-iron-boron, liquid salt reactor, zirconium, hafnium, titanium, tantalum, niobium, lithium, scandium, vanadium, molybdenum, tungsten, rare earth elements, erbium, gadolinium, beryllium*

Аннотация

В докладе излагаются основные интересы ВНИИНМ им. академика А.А.Бочвара в области технологии редких металлов: материаловедение атомной энергетики, сверхпроводящие материалы, магнитные материалы, конденсаторные порошки, литиевые и бериллиевые технологии.

Ключевые слова: *редкие металлы, атомная энергетика, конструкционные материалы, функциональные материалы, циркониевые сплавы, твэлы, тритиевые технологии, сверхпроводящие материалы, танталовые порошки, ванадиевые сплавы, магниты неодим-железо-бор, жидко-солевой реактор, цирконий, гафний, титан, тантал, ниобий, литий, скандий, ванадий, молибден, вольфрам, редкоземельные элементы, эрбий, гадолиний, бериллий*

Акционерное общество «ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара» исторически и юридически является базовой организацией Госкорпорации «Росатом» в области материаловедения ядерных и специальных неядерных материалов для ядерного оборонного комплекса и атомной энергетики. В сферу научных интересов ВНИИНМ входит технология конструкционных и функциональных материалов на основе таких редких и рассеянных элементов как цирконий, гафний, титан, тантал, ниобий, литий, скандий, ванадий, молибден, вольфрам, РЗМ и бериллий.

Экстракционные технологии, разработанные во ВНИИНМ, нашли применение не только при переработке отработавшего ядерного топлива, но также и в гидрометаллургии редких и цветных металлов. Специалисты ВНИИНМ составили наиболее полную базу данных по экстракции металлов.

РАЗРАБОТКИ АО «ВНИИНМ» ИМ. АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

A.A. Семенов, A.B. Лизунов, И.М. Абдюханов, А.М. Сафиулина, И.Г. Лесина

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия

Под руководством ВНИИНМ разработана технология металлического циркония и его сплавов для атомной энергетики. Нашли применение в транспортных реакторах подводных лодок и ледоколов разработанные ВНИИНМ твэлы из дисперсии оксида урана в матрице на основе циркониевых сплавов. Его специалисты разработали экстракционную технологию получения сверхчистого циркония и гафниевого концентрата в одном цикле. ВНИИНМ освоил технологию получения гафния сортов ГФИ-1 и ГФЭ-1 и изделий из него. Титан и сплавы на его основе во ВНИИНМ использовали для изготовления оболочек облучательных устройств, эндопротезов для медицины. Из молибденовых подложек с титановым покрытием, содержащим тритий, ВНИИНМ много лет производил мишени нейтронных генераторов и опытные партии

источников бета-излучения для «атомных батареек».

В 90-е годы специалистами ВНИИНМ была разработана технология получения особо-чистого металлического скандия, который в настоящее время поставляется за рубеж.

Металлургия тантала представлена созданными на предприятии опытными производствами специальных тиглей и танталовых порошков конденсаторного класса с удельной емкостью до 150 тыс. мкКл/г.

Несколько десятилетий ВНИИНМ занимается разработкой сверхпроводящих материалов, в частности, многоволоконных низкотемпературных сверхпроводников; высокотемпературных сверхпроводников 1-го и 2-го поколения. Под руководством специалистов ВНИИНМ около 15 лет назад было создано производство проводов «ниобий-олово» и «ниобий-титан» на АО «ЧМЗ» (г. Глазов). За последнее десятилетие ВНИИНМ разработал несколько серий сверхпроводящих проводов для отечественных и зарубежных экспериментальных установок включая международный термоядерный реактор ИТЭР, коллайдер НИКА, ускоритель FAIR. Ведутся разработки сверхпроводников для ракетных двигателей и квантовых компьютеров.

Долгое время ВНИИНМ производил по собственной технологии магниты «неодим-железо-бор». Оксиды эрбия и гадолиния используются предприятием в разработках выгорающих поглотителей для ТВЭЛов.

Во ВНИИНМ были разработаны сплавы на основе ванадия, обладающие повышенной радиационной стойкостью для термоядерных установок и реакторов на быстрых нейтронах.

Специалисты ВНИИНМ разработали ряд промышленных и экспериментальных электролизеров для получения металлического лития, ВНИИНМ также является разработчиком отечественной технологии гидрида лития. Им был разработан метод бездефектной заливки гидридом лития устройств теневой защиты

космических аппаратов от реакторного излучения. В настоящее время ВНИИНМ является научным руководителем работ по созданию Исследовательского жидко-солевого реактора (ИЖСР) для дожигания минорных актинидов (Np, Am, Cm), в котором в качестве несущей соли и теплоносителя будут использованы расплавы фторидов лития и бериллия.

В 2023 году ВНИИНМ успешно реализовал аванпроект по теме «Выделение урана и тория при производстве редкоземельных металлов». Были найдены экстрагенты, обеспечивающие отделение РМ, содержащихся в минеральном сырье и техногенных отходах, от эманулирующих компонентов (уран, торий и продукты их распада) с фактором разделения до 10 000. Эти экстрагенты могут быть успешно применены для выделения РМ из рудного эвдиалитового концентрата и крупнотоннажного отхода производства фосфорной кислоты из апатита – фосфогипса.

ВНИИНМ совместно с ВНИИХТ более 50 лет руководит разработкой отечественных бериллиевых технологий. ВНИИНМ внедрил в производство на УМЗ (г. Усть-Каменогорск) несколько десятков сортов металлического бериллия и изделий из них, принял участие в создании бериллиевого производства на ФГУП «Базальт». ВНИИНМ владеет уникальными технологиями получения гидрида бериллия, нанокристаллического бериллия, освоил производство рентгеновских бериллиевых окон и линз из бериллия для фокусировки рентгеновского и синхротронного излучения.

В настоящее время АО «ВНИИНМ» им. академика А.А. Бочвара совместно с АО НПО «Луч» и АО «ВНИИХТ» им. Б.Н. Ласкорина ведет проект по созданию в России стратегически важного производства металлического бериллия и материалов на его основе из отечественного рудного сырья.

TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION AND TREATMENT OF POWDER MATERIALS IN THERMAL PLASMA OF ELECTRIC ARC DISCHARGE

Samokhin A.V., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Fadeev A.A., Astashov A.G., Kirpichev D.E., Dorofeev A.A.

A.A. Baikov Institute of metallurgy and material science (IMET RAS), Moscow, Russia

e-mail: samokhin@imet.ac.ru

Abstract

Results of studies for plasma processes are summarized for production of powder materials of specified composition in realization of processes of plasma-chemical synthesis of nanopowders and plasma spheroidization of micropowders. The equipment developed at IMET RAS using an electric arc plasmatron with energy power up to 40 kW shows the ability of spheroidization process for powders of various metals and alloys with output up to 10 kg/h and the ability of producing nanopowders of various metals and compounds with output up to 0.5 kg/h.

Keywords: *thermal plasma, plasma-chemical synthesis, plasma spheroidization, spherical micropowders, nanopowders*

Аннотация

Обобщены результаты исследований плазменных процессов, обеспечивающих получение порошковых материалов заданного состава при реализации процессов плазмохимического синтеза нанопорошков и плазменной сфероидизации микропорошков. На разработанном в ИМЕТ РАН оборудовании при использовании электродугового плазматрона мощностью до 40 кВт показана возможность проведения процесса сфероидизации порошков различных металлов и сплавов с производительностью до 10 кг/ч и возможность получения нанопорошков различных металлов и соединений с производительностью до 0.5 кг/ч.

Ключевые слова: *термическая плазма, плазмохимический синтез, плазменная сфероидизация, сферические микропорошки, нанопорошки*

The report summarizes the results of many years of research on jet-plasma processes that ensure the production of powder materials of a specified dispersed, chemical and phase composition.

Two types of processes are considered:

- plasma-chemical processes for producing metal nanopowders and their inorganic compounds;
- plasma processes of spheroidization of powder materials for modern additive technologies.

Technologies for nanopowders production of elements, metals and compounds are considered on specific examples by methods of plasma reduction and synthesis in controlled high-temperature gas medium - inert, reducing and oxidizing, created by electric-arc plasma generators.

В докладе обобщены результаты многолетних исследований струйно-плазменных процессов, обеспечивающих получение порошковых материалов заданного дисперсного, химического и фазового состава.

Рассмотрены два вида процессов:

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Фадеев А.А., Асташов А.Г., Кирпичев Д.Е., Дорофеев А.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (ИМЕТ РАН), Москва, Россия

- плазмохимические процессы получения нанопорошков металлов и их неорганических соединений;

- плазменные процессы сфероидизации порошковых материалов для современных аддитивных технологий.

Рассмотрены на конкретных примерах технологии производства нанопорошков элементов, металлов и соединений методами плазменного восстановления и синтеза в контролируемой высокотемпературной газовой среде – инертной, восстановительной и окислительной, создаваемой электродуговыми генераторами плазмы.

Promising areas of application of the obtained nanopowder materials are considered.

Currently, IMET RAS conducts intensive research and development of processes and equipment for the production of spheroidized powders in thermal plasma flow, including metals (Ti, Ta, Ni, Mo, W), alloys (stainless, heat-resistant,

refractory) and metal matrix compositions. When the powder particles reach the spherical shape, it ensures the achievement of high fluidity and bulk density values, necessary for their use in additive technologies.

The ability of powder spheroidizing for metals and alloys obtained by various methods over a wide range of melting points, particle sizes and morphology has been demonstrated.

Special attention is paid to the design of plasma equipment and technological scheme of plasma processes. Plasma technologies for producing nanopowders with output up to 0.5 kg/h and spherical micron powders with output up to 10 kg/h are realized at IMET RAS setups with capacity up to 40 kW. These setups provide the ability for producing powders of metals and compounds (oxides, carbides, nitrides, borides, etc.) and can be used both for conducting research and for producing experimental batches of spherical microparticles and nanopowders.

References

1. Samokhin A.V., Alekseev N.V., et al // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2013. – 33. – 605-616.
2. Samokhin A.V., Sinayskiy M.A., et al // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015, 528.
3. Samokhin A. V., Kirpichev D. E., et al. // *High Energy Chemistry*, 2016, 466.
4. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., et al // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – 27. – 1669–1676.
5. Vitaliy V. Sanin, Yury Yu. Kaplansky, et al // *Materials*. - 2021, 14, 3144.
6. Samokhin A.V., Alekseev N.V., et al // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. - 2021, 100, 105618.
7. Samokhin, A.; Alekseev, et al // *Materials*. - 2021, 14, 4258.
8. Gryaznov, M.; Samokhin, et al // *Metals*. - 2022, 12, 1715.

Рассмотрены перспективные области применения получаемых нанопорошковых материалов.

В настоящее время ИМЕТ РАН проводит интенсивные исследования и разработки процессов и оборудования для получения сфероидизированных порошков в потоках термической плазмы, включая металлы (Ti, Ta, Ni, Mo, W), сплавы (нержавеющие, жаропрочные, тугоплавкие) и металломатричные композиции. Приобретение частицами порошка сферической формы обеспечивает достижение высоких значений текучести и насыпной плотности, необходимых для их использования в аддитивных технологиях.

Продемонстрирована возможность сфероидизации порошков металлов и сплавов, полученных различными методами, в широком диапазоне температур плавления, размеров и морфологии частиц.

Особое внимание уделяется проектированию плазменного оборудования и технологических схем плазменных процессов. Плазменные технологии получения нанопорошков с производительностью до 0.5 кг/ч и сферических микронных порошков с производительностью до 10 кг/ч осуществляются на установках ИМЕТ РАН мощностью до 40 кВт. Установки обеспечивают возможность получения порошков и могут использоваться как для проведения НИР, так и для изготовления опытных партий сферических микропорошков и нанопорошков.

Список литературы

1. Samokhin A.V., Alekseev N.V., et al // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2013. – 33. – 605-616.
2. Samokhin A.V., Sinayskiy M.A., et al // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2015, 528.
3. Samokhin A. V., Kirpichev D. E., et al. // *High Energy Chemistry*, 2016, 466.
4. Krasovskii P.V., Samokhin A.V., et al // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – 27. – 1669–1676.
5. Vitaliy V. Sanin, Yury Yu. Kaplansky, et al // *Materials*. - 2021, 14, 3144.
6. Samokhin A.V., Alekseev N.V., et al // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. - 2021, 100, 105618.
7. Samokhin, A.; Alekseev, et al // *Materials*. - 2021, 14, 4258.
8. Gryaznov, M.; Samokhin, et al // *Metals*. - 2022, 12, 1715.

OBTAINING EXPERIMENTAL SAMPLES OF ZIRCONIUM POWDERS

O.N. Budin, A.M. Chapygin, P.M. Pokushalov, N.S. Bunits, I.M. Melnikova

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: olnbudin@rosatom.ru

Abstract

Currently, there is no industrial production of zirconium powders in the territory of the Russian Federation that meets the requirements of TU 48-4-376-76. Under the conditions of sanctions, import substitution and restoration of technological capacities for the production of these products is an extremely important task. The paper presents the results of studies of the physico-chemical properties of zirconium powders obtained using the technology developed by JSC Giredmet, including hydrogenation, charging, dehydrogenation, leaching and drying operations.

Keywords: HDH, hydrogenation, dehydrogenation, powder, zirconium

Аннотация

В настоящее время на территории РФ отсутствует промышленное производство порошков циркония, соответствующего требованиям ТУ 48-4-376-76. В условиях санкций крайне важной задачей является импортозамещение и восстановление технологических мощностей по производству данной продукции. В работе представлены результаты исследований физико-химических свойств порошков циркония, полученных по разработанной АО «Гиредмет» технологии, включающей операции гидрирования, шихтования, дегидрирования, выщелачивания и сушки.

Ключевые слова: HDH, гидрирование, дегидрирование, порошок, цирконий

Порошки циркония предназначены для изготовления пиротехнических изделий, в частности взрывчатых и воспламеняющихся смесей. Низкая температура вспышки и высокая скорость горения обусловили использование порошкообразного циркония в качестве воспламенителя в смесях для капсулей детонаторов, в тонкослойных пиронагревателях для источников тока с твердым электролитом и в других изделиях пиротехнического назначения. Производство данных порошков, организованное в 1960-е годы по проекту института АО «Гиредмет» в единственном варианте в СССР на Донецком химико-металлургическом заводе, в настоящее время приостановлено.

С целью импортозамещения и восстановления технологических мощностей по получению стратегически важного материала на территории РФ, сотрудниками АО «Гиредмет» в инициативном порядке начата работа по разработке технологии получения порошков циркония, по физико-химическим свойствам

ПОЛУЧЕНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ

О.Н. Будин, А.М. Чапыгин, П.М. Покушалов, Н.С. Бунит, И.М. Мельникова

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сагина Москва, Россия

соответствующего требованиям ТУ 48-4-376-76 [2]. Основные контролируемые параметры порошков представлены в таблице 1.

Сотрудниками ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» опробован способ получения порошков циркония методом HDH с использованием в качестве исходного сырья порошка электролитического циркония [1]. В результате анализа исследований физико-химических свойств полученных порошков отмечено:

- сходство их внешнего вида с внешним видом частиц порошков, полученных методом натриетермического восстановления,
- более высокие значения содержания общего и активного циркония по отношению к физико-химическим свойствам порошков марок ПЦрН- А, Б и В,
- несоответствие гранулометрического состава полученных порошков.

Для получения порошков циркония методом HDH в АО «Гиредмет» разработана технология, позволяющая регулировать гранулометрический состав, содержание активного и общего

циркония, а также другие физические свойства порошков, в процессе их получения, с обеспечением пожаробезопасности процесса. В качестве исходного материала был использован электролитический цирконий марки ПЦЭ-ЗР, производства АО «ЧМЗ» (г. Глазов) [3].

Разработанный способ включает в себя процессы гидрирования циркониевого материала, измельчения гидрида циркония, изготовления шихты, стабилизирующей активность циркониевых порошков и предотвращающей спекание частиц, дегидрирование шихты, а также процессы выщелачивания, сушки и фасовки циркониевых порошков.

Исследование физико-химических свойств полученного материала проводилось как в АО «Гиредмет», так и в АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии». В таблице 1 приведены показатели одной из партий порошков циркония.

Результаты анализа показали соответствие физико-химических свойств полученных порошков требованиям ТУ 24.45.30-079-00198396-2023 и ТУ 48-4-376-76.

Резюмируя, отметим следующие выводы:

- разработан способ получения циркониевых порошков, позволяющий корректировать физико-химические свойства материала;

- разработаны технические условия ТУ 24.45.30-079-00198396-2023 на порошки циркониевые, дегидрированные;

- получены опытные партии циркониевых порошков, отвечающие требованиям ТУ 24.45.30-079-00198396-2023 и соответствующие по физико-химическим свойствам требованиям ТУ 48-4-376-76;

- создана экологически чистая, безотходная технология производства порошков циркония, обеспечивающая пожаробезопасность процессов;

- созданы реальные предпосылки для организации многотоннажного производства порошков циркония на производственных площадях АО «Гиредмет», по качеству соответствующих потребностям ВПК

Список литературы

1. Вертей Е.Н. Диспергирование порошка электролитического циркония для использования в пиротехническом составе СЦМ. *Сборник докладов 17-й научно-технической конференции* – г. Саров, 2019. - с.314-319.
2. ТУ 48-4-376-76 Порошок циркония натриетермический.
3. ТУ 95-259-88 Порошок циркония электролитический.
4. ТУ 24.45.30-079-00198396-23 Порошок циркония, дегидрированный.

Таблица 1 – Сравнительные показатели порошков циркония

Контролируемые параметры		Требования ТУ 48-4-376-76			Значение АО «Гиредмет»
		ПЦрН-А	ПЦрН-Б	ПЦрН-В	
Внешний вид		Темно-серый порошок, однородный по цвету и без посторонних включений			соответствует
Гранулометрический состав, %	менее 10 мкм	44-58	44-50	43-47	47
	от 10 до 20 мкм	20-47	29-39	31-38	36
	от 20 до 50 мкм	10-22	17-21	19-22	17
Температура воспламенения, °С		295-325	310-345	340-385	310
Массовая доля Zr общ., %		93,0-94,0	92,5-93,1	91,0-92,5	93,8
Массовая доля Zr акт., %		73,0-76,9	71,1-73,5	65,5-71,1	74,6
Доля примесей, % не более	Железо	0,3	0,3	0,3	0,040
	Хлорид растворимый	0,003	0,003	0,003	<0,001
	Фторид растворимый	0,01	0,01	0,01	< 0,001
	Углерод	0,25	не норм.	0,1-0,3	0,0098
	Водород	0,2	не норм.	0,1-0,3	0,014
	Кальций	0,15	0,15	0,15	< 0,005
	Магний	0,15	0,15	0,15	< 0,001
Сера	0,7	0,7	0,7	0,013	
Массовая доля влаги, %, не менее		14	14	14	18
Реакция водной вытяжки (рН)		нейтральная	нейтральная	нейтральная	нейтральная

PRODUCTION OF METAL NEODYMIUM FROM OXIDE BY LITHIUM THERMIC REDUCTION METHOD

S.A. Vasilenko, V.E. Polkin, A.M. Chapygin, N.S. Bunits, O.N. Budin

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: VEPolkin@rosatom.ru

Abstract

Neodymium is one of the most necessary rare earth metal. Its key application is permanent magnets. The purity of the metal obtained by lithium thermic reduction is higher than methods of calcium thermic reduction and electrolysis, which will have a positive effect on the quality of magnets.

Keywords: *Neodymium, anhydrous neodymium chloride, chlorination, lithium thermal reduction, magnets*

Аннотация

Неодим – один из самых востребованных редкоземельных металлов. Ключевое его применение – постоянные магниты. Чистота полученного металла методом литийтермии выше, чем классическими методами кальцетермии и электролиза, что позитивно скажется на качестве магнитов.

Ключевые слова: *Неодим, безводный хлорид неодима, хлорирование, литийтермическое восстановление, магниты*

Магниты на основе неодима крайне востребованы. Помимо Китая, оксид неодима производится в России, в Индии и ряде других стран. АО «Гиредмет» обладает различными технологиями получения металлических редкоземельных металлов (РЗМ) из оксидов, в том числе, технологией литийтермического восстановления хлоридов РЗМ. При использовании данного способа, параллельно с конверсией оксида в металл происходит очистка от ряда элементов, имеющих легколетучие хлориды (Ti, Nb, Si, Fe и др.) на стадии хлорирования и от элементов, хлориды и металлы которых летучие под вакуумом при температуре ниже 1000 °С на стадии литийтермии (Ca, Mg, Na и др.). Также достоинством метода является отсутствие существенного загрязнения конструкционными материалами и металлом восстановителем продукта и возможность рецикла лития, что делает метод практически безотходным. Повышение чистоты редкоземельных металлов, используемых для магнитов, повышает качество конечных изделий [1]. Использование стандартных технологий получения металлического неодима – электролиз расплава фторидов или кальцетермическое восстановление фторидов, без использования

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОДИМА ИЗ ОКСИДА МЕТОДОМ ЛИТИЙТЕРМИИ

С.А. Василенко, В.Э. Польшкин, А.М. Чапыгин, Н.С. Буниц, О.Н. Будин

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

дополнительных операций, позволяют получать металл чистотой не выше 98-99% масс. % ввиду загрязнения его конструкционными материалами, фторид-ионом или остаточным кальцием. Целью данной работы была проверка применимости способа литийтермии хлорида неодима к оксиду неодима, произведенного в Индии, для возможной диверсификации сырьевой базы.

Экспериментальная часть

Получение безводного хлорида неодима

Хлорид аммония использовали марки ХЧ (ГОСТ 3773-72). Оксид неодима был получен из Индии, проанализирован методом ICP-MS на приборе ICPAR-9000 по аттестованной методике в ИАСЦ Гиредмет (таблица 1). Потери при прокаливании до 900 °С составили 1,2 масс. %. Оксид неодима существенно загрязнен примесями других РЗМ. Известно [2], что хлориды РЗМ, имеющие устойчивое двухвалентное состояние (Sm, Eu, Yb), не восстанавливаются до металла литием, поэтому можно ожидать очистку от них в процессе синтеза.

Навеску оксида неодима массой 50 г смешали равномерно в ступке с двойным избытком хлорида аммония и поместили в кварцевую лодочку, а ее, затем, поместили в

кварцевую ампулу в трубчатую печь. Печь разогрели до температуры 250-300 °С. Реакция хлорирования сопровождается выделением аммиака и воды, для ускорения реакции ампулу продували инертным газом. Реакцию вели до полного прекращения выделения аммиака. Образовавшееся комплексное соединение хлорида неодима и хлорида аммония – рыхлый, пористый материал.

Далее лодочку прогрели до температуры 500-600 °С в токе инертного газа и выдерживали до полного прекращения реакции разложения комплексного соединения, сопровождающегося выделением белого дыма – хлорида аммония.

Проверка пробы полученного безводного NdCl_3 на растворимость в воде, а также гравиметрический анализ показали степень хлорирования близкую к 100%.

Получение металлического губчатого неодима

В перчаточном боксе с инертной сухой средой в тугоплавкий тигель поместили полученный безводный NdCl_3 и литий марки ЛЭ-1. Литий брали в избытке 5-7 масс. %.

Тигель переместили в реторту, расположенной в печи, закрыли крышкой реторту и понизили давление до 10^{-4} мм. рт. ст. в ней, затем в атмосфере инертного газа плавно нагревали реторту до 800-1000 °С и затем вновь откачивали вакуум. Хлорид лития конденсировался внутри реторты в охлаждаемой водой зоне, металлическая неодимовая губка оставалась в тигле. Реторту заполнили инертным газом и охлаждали до комнатной температуры. Губку извлекали из тигля титановым буром.

Разгрузка была осложнена прилипанием губки к дну тигля из-за приближения к температуре плавления неодима. Гравиметрический анализ показал выход реакции 99,9 %, выгрузить удалось 92,3 %. Губка была проанализирована методом ICP-MS (таблица 1).

Получение слитка неодима

Металлическую губку помещали в вакуумного-дуговую печь и переплавляли электрической дугой в вакууме в металлический слиток массой 39,05 г (рисунок 1), выход процесса составил 99,9%



Fig. 1. Neodymium metal ingot

Слиток неодима проанализирован методом ICP-MS (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав исходного оксида неодима, металлической губки и слитка неодима (количество остальных элементов менее 0,01 масс. %)

Element	Weight Fractation, %		
	Nd_2O_3	Nd sponge	Nd ingot
Si	0,0023	0,0022	0,0021
Ca	0,0018	0,0007	0,0005
Y	0,0061	0,0042	0,0042
Pr	0,51	0,50	0,52
Sm	0,16	0,13	0,12
Eu	0,011	0,0101	0,0098
Ho	0,039	0,038	0,034
Yb	0,0012	0,0008	0,0008
Cu	<0,0002	<0,0002	0,023
Li	<0,0003	0,022	<0,0003

Как видно, содержание РЗМ примесей осталось на том же уровне, что и в исходном оксиде. Примеси лития и меди (материал изложницы) не существенны. Наблюдается очистка от кальция.

Таким образом, металлический неодим может быть получен способом литийтермии хлорида неодима из индийского сырья с высоким выходом без существенного загрязнения.

Список литературы

- И. В. Беляев, К. В. Григорович, Н. Б. Кольчугина, С. С. Шибаяев, Влияние чистоты исходных веществ на структуру и свойства постоянных магнитов. *Неорганические материалы*, 2010, Т.46, № 3, с. 341 – 344.
- John L. Moriarty Jr., The industrial preparation of the rare earth metals by metallothermic reduction. *Journal of metals*, 1968, Vol. 20, Issue 11, pp.41-45

APPLICATION OF METAL-POWDER COMPOSITIONS OF VZhl718 ALLOY MADE BY PREP METHOD IN SELECTIVE LASER MELTING

A.E. Knyazev

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: AEKnyazev@rosatom.ru

Abstract

In this work were produced metal powder compositions (MPC) by the method of plasma melting and centrifugal spraying of rotating billet (PREP), their technological characteristics before and after selective laser fusion (SLM), including particle size distribution, particle size distribution (PSD), flowability, avalanche angle, bulk density, humidity and content of gas impurities, evaluated degradation of MPC after SLM. Conclusions and inferences about further possibility of reuse of PREP IPC after SLM are made.

Keywords: *Plasma Rotating Electrode Process, PREP, powder, properties, particle size distribution (PSD), additive manufacturing, selective laser melting (SLM)*

Аннотация

В изготовленных по методу плазменной плавки и центробежного распыления вращающейся заготовки (PREP) партии металлопорошковых композиций (МПК), исследованы характеристики до и после селективного лазерного сплавления (SLM) в т.ч. гранулометрический состав, параметр распределения (PSD), текучесть, насыпная плотность, угол естественного откоса, содержание влаги и газовых примесей. Оценена деградация МПК после SLM. Сделаны выводы о дальнейшей возможности повторного использования МПК PREP после SLM.

Ключевые слова: *плазменная плавка и центробежное распыление вращающейся заготовки, гранулы, свойства, аддитивное производство, селективное лазерное сплавление*

SLM - наиболее распространенная технология аддитивного производства (АП) для изготовления металлических деталей из материалов, со стабильными показателями механических характеристик и технологическими параметрами переработки [1]. Синтезированный по SLM материал обладает повышенными механическими характеристиками по сравнению с традиционными технологиями [1, 2].

Исходным материалом в SLM являются МПК [1, 2]. Качество порошка, используемого для создания рабочего слоя, оказывает решающее влияние на технологический процесс, его производительность, свойства и стоимость конечной детали [3].

Одним из наиболее востребованных в технологии SLM, в том числе в качестве модельного, является сплав IN718 (ВЖЛ718) и его аналоги [4, 5], также используемый в качестве модельного в данной статье [1].

Метод PREP широко известен и позволяет получать порошки высочайшего качества с высокой сферичностью, отсутствием пор,

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛО- ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СПЛАВА ВЖЛ718, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ PREP В СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЛАВЛЕНИИ

A.E. Князев

АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

минимальным количеством дефектных частиц и высоким уровнем технологических свойств, однако недостаточно широко применяется в технологии SLM [1, 2].

Цель работы состояла в сравнении уровня характеристик МПК PREP до и после SLM, оценке деградации МПК после SLM и возможность ее повторного применения.

По технологии PREP при частоте вращения заготовки 19000 об/мин изготовлены три партии порошка сплава ВЖЛ718. Из полученных порошков посредством последующей физико-механической обработкой получены три партии МПК сплава ВЖЛ718 с фракции менее 63 мкм для использования в процессах SLM. Средний выход годного составил 55 % от массы заготовок [1, 2], что превышает аналогичные средние значения для МПК изготавливаемых по технологии вакуумной индукционной плавки и газового распыления расплава (VIGA).

Исходные характеристики МПК приведены в Таблице 1. Показано [2], что их уровень превышает значения для МПК VIGA.

Три полученные партии МПК использованы

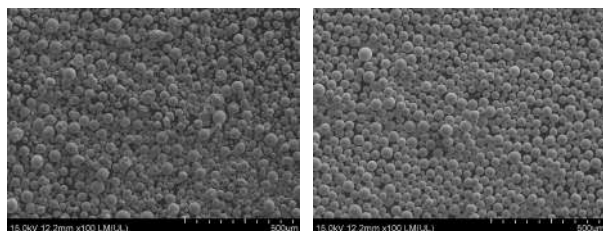
Таким образом, в процессе SLM МПК

Таблица 1. Характеристики и свойства МПК до и после SLM.

№ п/п	№ партии МПК	Состояние	Основная фракция, %	Параметры распределения МПК (D ₁₀ /D ₅₀ /D ₉₀), мкм	Текучесть, сек	Насыпная плотность, %	Утряски плотность, %	Угол естеств. откоса, °
1	2021/1-PREP	после SLM	92,1	33/44,9/61	12,0	60,0	63,28	26,0
		до SLM	96,48	34,2/44,1/56,9	12,4	57,43	63,3	21,5
2	2021/2-PREP	после SLM	91,1	35,3/46,6/62,2	12,4	60,3	63,28	23,0
		до SLM	95,93	36,8/46,4/57,8	12,2	57,80	63,3	23,5
3	2021/3-PREP	после SLM	89,73	35,8/47,4/62,2	12,0	60,6	63,28	21,0
		до SLM	95,28	37,2/47,0/58,3	12,2	57,80	63,3	22

в процессах SLM которые производили на установке Concept Laser M2 (generation 3), Плотность энергии (volumetric energy density, VED) на всех процессах SLM составляла около 60,93 Дж/мм³. Во время процесса SLM выращивали 12 образцов на механические испытания (направление XY), три образца для проведения контроля газовых примесей, 11 кубических образцов для исследования структуры, 2 образца для исследования шероховатости. Суммарная масса выращенных образцов для каждого процесса SLM составляла 1,0 кг.

Технологические характеристики МПК после SLM приведены в Таблице 1. Внешний вид МПК до и после SLM приведены на Рис. 1.



А) MPC in the original condition/ Б) MPC in post-SLM condition/

Fig. 1. Appearance of MPC in the original and post-SLM condition

Анализ внешнего вида частиц МПК после SLM (рисунок 1, Б) показывает, что в исследуемом поле практически отсутствуют агломераты, встречаются единичные оплавления, частицы сохраняют сферическую форму [1, 2]. Технологические характеристики и средний размер (D₅₀) остались на прежнем высоком уровне (Таблица 1).

Уровень содержания кислорода на всех стадиях был меньше требований нормативной документации (не более 0,020 % масс.): в исходных МПК 0,0038-0,0090 % масс., в синтезированных образцах 0,0043-0,0044 % масс., в МПК после 0,0025-0,008, % масс.

испытывают минимальную деградацию, что не требует корректировки параметров SLM при повторном использовании МПК.

Выводы:

1. МПК PREP, имеют высокие технико-экономические показатели для их применения в технологии SLM;

2. МПК PREP для SLM имеют уровень высокие уровни технологических свойств как в исходном состоянии, так и после однократного использования в SLM.

3. МПК PREP не имеют значимого уровня деградации после SLM - параметра формы, технологических свойств, параметра D₅₀, уровня газовых примесей.

Список литературы

1. Князев А.Е., Мин П.Г. Сравнение характеристик металлопорошковых композиций сплава ВЖЛ718, изготовленных методами PREP и VIGA после селективного лазерного сплавления // *Металлург.* - 2024. - №3.
2. Князев А.Е., Мин П.Г. Техничко-технологические аспекты металлопорошковых композиций, изготовленных методом PREP для применения в селективном лазерном сплавлении. // *Журнал «Электромеханик».* 2023. №27, декабрь 2023. С. 23-28.
3. Liu, Bochuan, Ricky D. Wildman, Christopher John Tuck, Ian A. Ashcroft and Richard J. M. Hague. "Investigation the Effect of Particle Size Distribution on Processing Parameters Optimisation in Selective Laser Melting Process." (2011).
4. Мин П.Г., Сухов Д.И., Вадеев В.Е., Роголев А.М. Влияние режима термической обработки на структуру и механические свойства коррозионно-стойкого жаропрочного сплава ВЖЛ718, полученного методом селективного лазерного сплавления. // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2022. №12. С. 52-61.
5. Qi, H., Azer, M. & Ritter, A. Studies of Standard Heat Treatment Effects on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Net Shape Manufactured INCONEL 718. *Metall Mater Trans A* 40, 2410–2422 (2009).

METALLURGY AND INFLUENCE OF RARE EARTH METALS ON PROPERTIES OF METAL HYDRIDE ALLOYS OF AB and AB5 TYPE

V.V. Sanin¹, A.A. Rzhetsky¹, S.A. Melnikov² I.D. Shamov³, Solntseva E.B.²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² VNIИТ JSC, Moscow, Russian

³ Federal research center of problems of chemical physics and medicinal chemistry.

ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ И ВЛИЯНИЕ РЗМ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СПЛАВОВ ТИПА АВ и АВ5

В.В. Санин¹, А.А. Ржеуцкий¹, С.А. Мельников², И.Д. Шамов³, Солнцева Е.Б.²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² АО "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии" им. Б.Н. Ласкорина

³ ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии

e-mail: vivsanin@rosatom.ru

Abstract

Metallurgical methods for producing metalhydride alloys of the AB&AB5 (+REM)-type have been researched. The properties of hydrogen sorption/desorption were researched. The main direction of research was to obtain the required practical properties of metal hydride alloys. Optimal technological production modes have been obtained using AB type alloys using different methods (VIP, VAR, SHS). Alloy samples were made. The dependences of hydrogen sorption properties on the methods of producing alloys have been establish.

Keywords: metal hydride alloys, hydrogen, titanium alloys, VIP, metallurgy, ilmenite, SHS, AB5 AB alloys.

Аннотация

В работе рассмотрены различные металлургические подходы к получению качественных металлогидридных сплавов типа АВ&АВ5 (+РЗМ). Изучены свойства сорбции/десорбции водорода. Основным направлением исследований было достижение требуемых практических свойств металлогидридных сплавов. На примере сплавов системы АВ установлены оптимальные технологические режимы получения по разным методикам (ВИП, ВДП, СВС). Изготовлены экспериментальные образцы сплавов и установлены зависимости водородосорбционных свойств от методов получения сплавов.

Ключевые слова: металлогидридные сплавы, водород, титановые сплавы, ВИП, металлургия, ильменит, СВС, сплавы АВ5 и АВ

Выбор шихтовых материалов и разработка технологических основ металлургического производства металлогидридных (МГ) сплавов являются актуальными в настоящий момент.

В настоящей работе проведены исследования по двум основным направлениям. Первое – методы традиционного плавления из чистых шихтовых компонентов: вакуумноиндукционная плавка (ВИП), вакуумно-дуговая плавка (ВДП) в контролируемой атмосфере. Далее проведено дополнительное микролегирования сплавов Мишметаллом МЦ50ЖЗ (Мм: Се36La вес. %), Мп и V с варьированием химическим составом сплава. Второе – центробежная СВС-

металлургия. Из оксидного сырья (TiO₂, FeO, Fe₃O₄, Al₂O₃ и др.) получены и исследованы образцы сплавов на основе FeTi. Дополнительно синтезированы образцы из ильменитового концентрата (FeO·TiO₂). После синтеза при 2100-3500 °С осуществление фазоразделение целевого продукта от шлаковой фазы происходит за счет приложения центробежных сил [2].

Первичным фактором оценки ВИП- сплавов было взаимодействие расплава с тиглем, в котором проводилась выплавка. Использование корундовых тиглей не рекомендовано для выплавки данных типов материалов, однако нанесение покрытия (AlN), во время подготовки

правильного узла позволило исключить фактор взаимодействия сплава с тиглем. Вторым и третьим типом используемых футеровочных материалов были периклазовые и цирконатокальцевые типы тигли. Общим фактором сравнения, полученных материалов был выбран показатель содержания кислорода.

Для ВИП и ВДП варьировались параметры использования футеровочных, шихтовых материалов и методик выплавки. Для СВС варьировали – элемент восстановитель и исходное сырье.

Оценивая ВИП технологию, можно отметить, что введение добавки $X = Y_2O_3$ в смесь $MgCO_3 + X$ и получая тигель $MgO + Y_2O_3$ не вносит значительный вклад в содержание O_2 . При одинаковых условиях выплавки наблюдаются схожие значения содержания O_2 : $0,04 \pm 0,002$ вес. %. На примере использования более чистого ШМ - иодидного титана (ТИ-1) показано снижение значений содержания O_2 , до: $0,02 \pm 0,002$ вес. %. Для сравнения проведена выплавка сплава в корундовом тигле (Al_2O_3) O_2 : $0,12 \pm 0,005$ вес. %. За счет обработки внутренней поверхности корундового тигля покрытием AlN удалось снизить содержание кислорода до $0,08 \pm 0,002$ вес. %.

В сплавах, полученных по технологии ВДП наблюдаются более высокие содержания кислорода (O_2 : $0,2 \pm 0,02$ вес. %) за счет технологических особенностей выплавки сплавов и отсутствия возможности рафинирования ШМ во время плавки. Тем не менее использование более чистого титана (ТИ-1) демонстрирует снижение кислорода с 0,2 до $0,1 \pm 0,002$ вес. %.

В СВС-сплавах без микролегирования наблюдаются схожие показатели с ВИП и ВДП-сплавами: O_2 : $0,1 \pm 0,05$ вес. %, что свидетельствует о возможности применения данных технологических подходов для получения Fe-Ti сплавов.

На втором этапе работы проведены исследования дополнительного

микролегирования ВДП-сплавов РЗМ с варьированием химическим составом сплава. Изучаемые образцы сплавов в разной степени загрязнены кислородом.

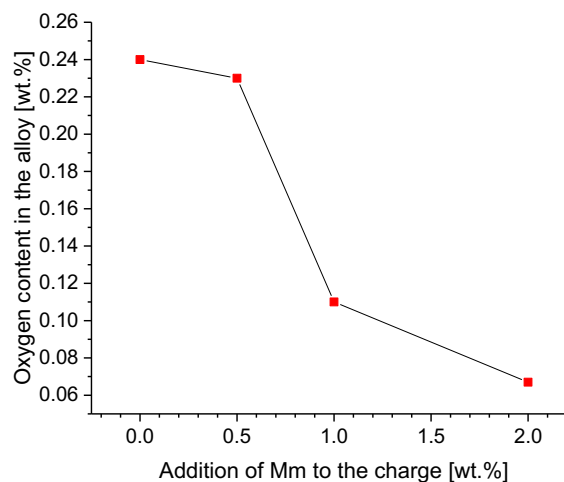


Fig. 1. Influence of addition REM(Mm) to the oxygen content in the VAR TiFe-alloy

Ввод добавки Мишметалла (Mm) в сплав FeTi до 2,0 вес.% способствует снижению содержания кислорода с 0,24 до 0,06 вес. % (Fig.1). На финальном этапе все полученные сплавы были изучены на водород-сорбционные свойства. Построены диаграммы зависимости изучаемых технологических режимов на сорбционно-десорбционные свойства сплавов.

Список литературы

1. S. Fashu, M. Lototsky, M.W. Davids, L.Pickering, V. Linkov, S. Tai, T. Renheng, X. Fangming, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov, A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. *Materials and Design*, 2020, Vol. 186, pp. 108-295
2. В.И. Юхвид, Получение новых керамических и композиционных материалов методами СВС-металлургии. Коллективная монография. Технологическое горение / Под общей редакцией академика С.М. Алдошина. – М.: 2018, 612

MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION KINETICS OF NICKEL SHS-ALLOYS WITH DOPANT RM AND REM

V.V. Sanin^{1,2}, M.I. Aheiev², V.N. Sanin³, E.A. Levashov²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

³ Institute of Structural Macrokinetics, Russian Academy of Sciences (ISMAN)

e-mail: vivsanin@rosatom.ru

Abstract

Using the technology of centrifugal SHS metallurgy, cast alloys based on NiAl-Cr-Co (base) with complex alloying of Mo, La, Ce, Y, Re, Ta, Ti, Zr, Ru. The structure, phase composition, strength properties and high-temperature oxidative resistance of the alloys were studied. An alloy with optimal strength and heat-resistant properties was obtained - base+2.5Mo-1.5Re-1.5Ta-0.2Ti (wt.%).

Key words: heat-resistant nickel alloys, NLS, SHS-metallurgy, VIP, heat resistance, NiAl, REM

Аннотация

По технологии центробежной СВС-металлургии получены литые сплавы на основе NiAl-Cr-Co (base) с комплексным легированием Mo, La, Ce, Y, Re, Ta, Ti, Zr, Ru. Изучены структура, фазовый состав, прочностные свойства и высокотемпературная окислительная стойкость сплавов. Определен сплав с оптимальными прочностными и жаростойкими свойствами – base+2,5Mo-1,5Re-1,5Ta-0,2Ti (вес%).

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, НЖС, СВС-металлургия, ВИП, жаропрочность, NiAl, РЗМ, легирование

Сплавы на основе моноалюминиды никеля являются альтернативой никелевым жаропрочным сплавам (НЖС), обладают хорошими высокотемпературными свойствами и пониженным удельным весом. Их недостаток – низкая трещиностойкость, прочность и пластичность при 20 °С.

Целью работы являлось получение сплавов на основе моноалюминиды никеля методом центробежной СВС-металлургии и исследования влияния легирующих элементов на свойства сплавов.

В работе исследовали влияние легирующих элементов на сплавы *base+X*, где *X* – La, Zr, Mo, Re, Ta, Ti, Ru в различном сочетании. Синтез заготовок осуществляли на радиальной центробежной установке при воздействии высокой гравитации 150±5g. В качестве базового сплава на основе моноалюминиды никеля выбран отечественный сплав CompoNiAl-M5-3 [1] (в дальнейшем *base*), обладающий иерархической

ВЛИЯНИЕ РМ И РЗМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ СВС-СПЛАВОВ

V.V. Sanin^{1,2}, M.I. Aheiev², V.N. Sanin³, E.A. Levashov²

¹ АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

³ ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, г. Черноголовка, Россия

трехуровневой структурой и рабочей температурой до 900 °С.

На 1-ом этапе исследовали влияние La, Mo, Zr, Ta и Re [2]. Лучшие механические свойства имел сплав 15Mo-1,5Re: $\sigma_b = 1800 \pm 30$ МПа, $\sigma_{0.2} = 1618 \pm 30$ МПа. Вакуумная ТО при 1250 °С повысила свойства: $\sigma_b = 2267 \pm 30$ МПа, $\sigma_{0.2} = 1740 \pm 30$ МПа. Однако сплав имел низкую жаростойкость. Привес массы, на единицу площади поверхности, при отжиге в течении 30 ч при 1150 °С составил 82 г/м². Кривая окисления (Fig.1, a) соответствует логарифмическому закону окисления, и характеризуется разрушением внешнего оксидного слоя из-за внутренних напряжений.

Сплав с 0,5Zr показал низкие значения предела прочности без пластической деформации $\sigma_b = 1099 \pm 16$ МПа, но лучший уровень жаростойкости 21 г/м² (Fig. 1, b) [3]. За счет образования верхнего защитного слоя

Al_2O_3 , допированного включениями $Zr_3Al_3O_{0,5}$, блокируется внешняя диффузия газов в сплав.

На 2-ом этапе получены сплавы $base+X$, где X – Mo, Re, Ta, Ti, Zr, La, Ru, легированные в различном соотношении [4]. В ходе работы получен сплав $base+2,5Mo-1,5Ta-1,5La-0,5Ru$ с рекордными значениями жаростойкости, и привесом массы $2,8 \text{ г/м}^2$ (Fig. 1, c). Но сплав имеет низкие значения механических свойств без области пластической деформации: $\sigma_B = 1241 \pm 21$ МПа.

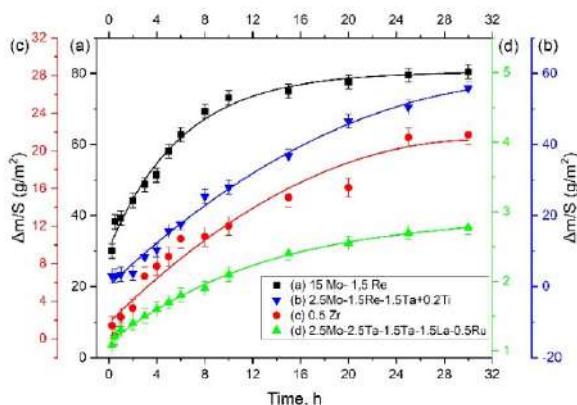


Fig. 1. Kinetic curves of oxidation at 1150 °C for the samples of $base-X$ alloys

Достичь оптимального уровня прочностных и жаростойких свойств удалось в системе легирования $2,5Mo-1,5Re-1,5Ta-0,2Ti$. Механические свойства: $\sigma_B = 1644 \pm 56$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 29$ МПа. В сплаве образуется многокомпонентная эвтектика. Фаза $Ni(Al,Ti)$ обеспечивает рост сопротивления пластической деформации и прочности сплава. В междендритной прослойке находится твердый раствор на основе (Cr), а в матрице – строчечные включения $\alpha-Cr$ (Fig. 2).

Кривая окисления характеризуется параболическим законом, с образованием сплошного оксидного слоя в первые часы (Fig. 1, d). Привес массы за 30 часов – 52 г/м^2 .

Таким образом, по технологии центробежного СВС- литья получены сплавы $base-X$. В сплавах с Mo и Re, формируется ячеистая эвтектическая структура, а свойства достигают уровня: $\sigma_B = 2267 \pm 30$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1740 \pm 30$ МПа. Сплав $base+2,5Mo-1,5Ta-1,5La-0,5Ru$ показал рекордные значения жаростойкости, и привес массы $2,8 \text{ г/м}^2$. Оптимальные свойства имеет сплав $base+2,5Mo-1,5Re-1,5Ta-0,2Ti$ с

прочностными свойствами $\sigma_B = 1644 \pm 56$ МПа, $\sigma_{0,2} = 1518 \pm 29$ МПа и суммарным привесом массы при окислении 52 г/м^2 .

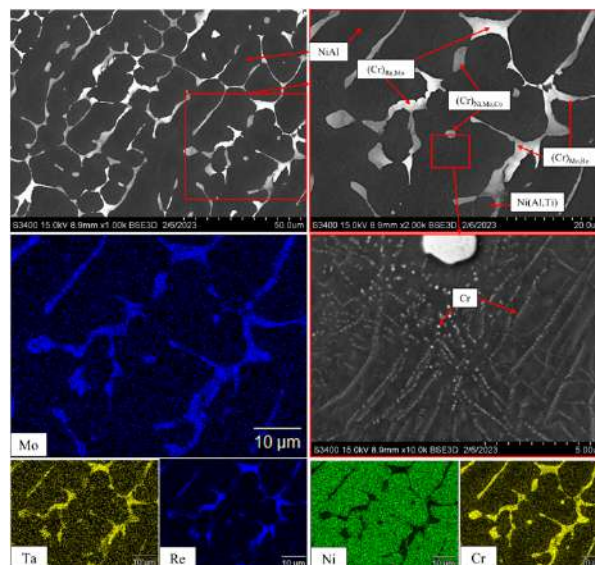


Fig. 2. A SEM image of the $base+2,5\%Mo-1,5\%Re-1,5\%Ta-0,2\%Ti$ alloy

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект государственного задания № 0718-2020-0034)

Список литературы

- Zaitsev A.A., Sentyurina Zh.A., Levashov E.A., Pogozhev Yu.S., Sanin V.N., Loginov P.A., Petrzhik M.I. Structure and properties of NiAl-Cr(Co,Hf) alloys prepared by centrifugal SHS casting. Part 1 – Room temperature investigations. *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 690, 6 April 2017, p. 463–472.
- Sanin V.V., Kaplansky Y.Y., Aheiev M.I., Levashov E.A., Petrzhik M.I., Bychkova M.Y., Samokhin A.V., Fadeev A.A., Sanin V.N. Structure and Properties of Heat-Resistant Alloys NiAl-Cr-Co-X (X = La, Mo, Zr, Ta, Re) and Fabrication of Powders for Additive Manufacturing / *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – No 12. – P. 3144.
- Агеев М.И., Санин В.В., Швындина Н.В., Капланский Ю.Ю., Левашов Е.А. Кинетика и механизм окисления никелевых сплавов // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. – 2022. – №3. – С.4-23.
- Sanin V.V., Aheiev M.I., Kaplanskii Y.Y., Loginov P.A., Bychkova M.Y., Levashov E.A. The Effect of Dopants on Structure Formation and Properties of Cast SHS Alloys Based on Nickel Monoaluminide. *Materials* **2023**, *16*, 3299.

IMPROVING THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ARAMID FABRIC-BASED COMPOSITES THROUGH THE USE OF HIGHLY DISPERSED TUNGSTEN-CONTAINING POWDERS

V.M. Gavrish¹, Yu.O. Shagova¹,
N.V. Sabirov², E.F. Kharchenko²

¹ Federal State Educational Institution of Higher Education "Sevastopol State University" Sevastopol, Russia

² Federal State Budgetary Institution "Russian Academy of Rocket and Artillery Sciences", Moscow, Russia

e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Abstract

The presented abstracts show the results of testing composites based on Rusars fabric with a modified binder based on highly dispersed powders of tungsten carbide (WC), tungsten oxide (WO₃) and a mixture of tungsten carbide and titanium carbide (TTC). According to the test results, WC was found to be the optimal modifier in a concentration of 1% by weight relative to the mass of the epoxy binder; significant increases in indicators were obtained.

Keywords: tungsten carbide, tungsten oxide, a mixture of tungsten carbide, titanium carbide, aramid fabric, increased toughness, destructive shear stress

Аннотация

В представленных тезисах показаны результаты испытаний композитов на основе ткани Русарс модифицированным связующим на основе высокодисперсных порошков карбида вольфрама (WC), оксида вольфрама (WO₃) и смеси карбида вольфрама и карбида титана (ТТК). По результатам испытаний оптимальным модификатором выявлен WC в концентрации в 1% масс. по отношению к массе эпоксидного связующего, получены существенные приросты показателей.

Ключевые слова: карбид вольфрама, оксид вольфрама, смесь карбида вольфрама, карбида титана, арамидная ткань, прирост ударной вязкости, разрушающее напряжение при срезе

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) нового поколения с использованием перспективных материалов является одним из приоритетных направлений современной науки и передовых отраслей промышленности [1, 2].

Одним из наиболее развиваемых направлений производства полимеров является способ физико-химической модификации полимерной матрицы нанонаполнителями [3, 4]. Перспективность направления определяется теоретической возможностью воздействия на свойства ПКМ на уровне атомов и молекул, что, несомненно, может послужить толчком к созданию новых материалов, оборудования, механизмов и технологий [5, 6].

В данной работе исследовано влияние наночастиц карбида вольфрама (WC), оксида

УЛУЧШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАМИДНОЙ ТКАНИ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ

В.М. Гавриш¹, Ю.О. Шагова¹,
Н.В. Сабиров², Е.Ф. Харченко²

¹ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь, Россия

² ФГБУ «Российская академия ракетных и артиллерийских наук», Москва, Россия

вольфрама (WO₃), а также смеси карбида вольфрама и карбида титана (ТТК) на их эксплуатационные параметры.

Для испытаний изготавливались образцы на основе арамидной ткани из отечественной нити Русарс. Метод изготовления: прессование заготовок под давлением 10±2 кг/см² с добавлением в связующее высокодисперсных порошков: карбида вольфрама (WC), смеси карбида вольфрама и карбида титана (ТТК), оксида вольфрама (WO₃). Содержание наночастиц варьировалось от 1 до 5% по отношению к связующему. Для каждой исследуемой концентрации изготавливалось 5 образцов.

Компоненты связующего: ЭПЛАТ-5 (100 м.ч.) + ПЭПА (14,5 м.ч.). Наночастицы вносились в состав отвердителя, затем отвердитель

подвергался воздействию ультразвука, с целью деагломерации. Смесь обрабатывалась в течение 30 с. при частоте 22 Гц и мощности 800 Вт., затем, отвердитель механически смешивался со смолой на протяжении 3 мин.

Для обработки ультразвуком применялся диспергатор УЗД-22/44. Для прессования образцов использовался гидравлический пресс ИП 500-1.

Полимеризованные пластины были нарезаны и протестированы стандартными методами на следующие параметры: разрушающее напряжение при изгибе; модуль упругости при изгибе; разрушающее напряжение при сдвиге; разрушающее напряжение при срезе; ударная вязкость; разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси армирования; плотность.

Показатели не модифицированного материала. Разрушающее напряжение при изгибе - 191 МПа. Модуль упругости при изгибе - 22,9 ГПа. Разрушающее напряжение при сдвиге - 16,8 МПа. Разрушающее напряжение при срезе - 206 МПа. Ударная вязкость - 272 кДж/м². Разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси армирования - 109 МПа.

Модификация высокодисперсными порошками карбида вольфрама (WC), оксида вольфрама (WO₃), а также смеси карбида вольфрама и карбида титана (ТТК) в диапазоне концентраций от 1 до 5% масс. по отношению к связующему показали лучшие результаты для карбида вольфрама (WC) см. таблицу 1.

Таблица 1. Результаты модификации арамидной ткани Русарс связующее ЭПЛАТ-5 (100 м.ч.) + ПЭПА (14,5 м.ч.) высокодисперсными порошками карбида вольфрама (WC).

Показатель	WC				
	1%	2%	3%	4%	5%
Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	206	212	174	160	180
Модуль упругости при изгибе, ГПа	23,5	22,7	22,2	22	23,8
Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа	19,4	15,7	16,9	14,2	16,1
Разрушающее напряжение при срезе, МПа	204	209	207	211	216
Ударная вязкость, кДж/м ²	405	373	354	240	253
Разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси армирования, МПа	118	122	117	99,4	94,8

Наиболее эффективной и комплексной добавкой является карбид вольфрама, показавший прирост значений во всех показателях, кроме разрушающего напряжения при срезе составившее около 1%.

В ходе проведенного комплекса испытаний было зафиксировано оптимальное содержание наночастиц карбида вольфрама (WC) в составе композита, которое составило 1% масс. от массы связующего. Для данной концентрации были получены следующие показатели: разрушающее напряжение при изгибе - прирост 8%; модуль упругости при изгибе - прирост 3%; разрушающее напряжение при сдвиге - прирост 15%; разрушающее напряжение при срезе - убыль 1%; ударная вязкость - прирост 49%; разрушающее напряжение при сжатии вдоль оси армирования - прирост 8%.

Полученные данные позволяют судить о высоком потенциале применения наночастиц такого рода в составе ПКМ, для обеспечения более высоких механических характеристик различных изделий, испытывающих ударные воздействия, например, судовые композиты, лопасти ветрогенераторов, детали БПЛА и т.д.

Список литературы

1. Е.Н. Каблов, Г.С. Кулагина, Г.Ф. Железина, С.Л. Лонский, Е.В. Куршев Исследование микроструктуры однонаправленного органопластика на основе арамидных волокон Русар-НТ и эпоксидно-полисульфонового связующего. Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). с. 19–26.
2. Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов. Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. с. 24–42.
3. Р.О. Шитов, Н.С. Китаева, Ю.М. Ширякина, Е.В. Куршев. Исследование влияния модифицирующих добавок различной природы на термоокислительную устойчивость модельного кремнийорганического связующего. Труды ВИАМ. 2020. № 6–7 (89). с. 03.
4. F.C. Campbell. Structural Composite Materials. ASM International; Materials Park; Ohio, 2010, 500 p.
5. N.P. Singh, V.K. Gupta, A.P. Singh. Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review. Polymer. 2019. Vol. 180..
6. P.Smoleń, T.Czujko, Z.Komorek et al. Mechanical and electrical properties of epoxy composites modified by functionalized multiwalled carbon nanotubes. Materials. 2021. Vol. 14. No. 12. P. 3325–3340.

HIGHLY DISPERSED CHROME(III) MOLYBDATE POWDERS OBTAINED BY SOLID-PHASE SYNTHESIS

M.N. Miroshnichenko, V.N. Kolosov

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ МОЛИБДАТА ХРОМА(III), ПОЛУЧЕННЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ

М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

e-mail: m.miroshnichenko@ksc.ru

Abstract

Highly dispersed powders of chromium(III) molybdate $Cr_2(MoO_4)_3$ with a specific surface area of 15-30 m^2/g were obtained by solid-phase synthesis. The distribution of powder particles by size has been studied. Using nitrogen desorption using the BJH model, the volume, diameter, and pore size distribution were investigated. It has been shown that the powders are characterized by a mesoporous structure and have two types of pores - intra-aggregate pores with a size of 2-3 nm and inter-aggregate pores in the range of 15-30 nm.

Keywords: powder, oxide, chromium, molybdate, pores, specific surface, bimodal distribution

Аннотация

Твердофазным синтезом получены высокодисперсные порошки молибдата хрома(III) $Cr_2(MoO_4)_3$ с удельной поверхностью 15-30 m^2/g . Изучено распределение частиц порошков по крупности. С использованием десорбции азота при помощи модели ВЖН исследованы объем, диаметр и распределение пор по размерам. Показано, что порошки характеризуются мезопористой структурой и имеют два типа пор – внутриагрегатные поры размером 2-3 нм и межагрегатные – в интервале 15-30 нм.

Ключевые слова: порошок, оксид, хром, молибдат, поры, удельная поверхность, бимодальное распределение

Молибдат хрома(III) $Cr_2(MoO_4)_3$ проявляет высокую каталитическую активность и может использоваться в качестве катализатора в реакциях органического синтеза [1-3]. Для его получения используют, механосинтез, золь-гель метод, совместное разложение смеси бихромата и парамолибдата аммония и другие способы. Однако они имеют существенные недостатки, которые обусловлены длительностью процесса, необходимостью поддерживать постоянную величину pH растворов реагентов и наличие гидролитических процессов в растворах.

В работе исследовались возможности получения высокодисперсных порошков молибдата хрома(III) твердофазным синтезом и исследование их пористой структуры.

В качестве прекурсоров использовали оксиды MoO_3 и Cr_2O_3 . Их взвешивали в соответствии со стехиометрическим отношением хрома и молибдена в соединении $Cr_2(MoO_4)_3$ и затем тщательно перемешивали в

воде (т:ж=1:5) с помощью верхнеприводной мешалки. Скорость вращения мешалки 320 мин^{-1} в течение 3 ч. Затем шихту сушили на воздухе при температуре 80–85°C и спекали в муфельной печи сначала при температуре 600°C, а затем в температурном интервале 700-800°C. Фазовый анализ реагентов и продуктов реакции проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (CuK_{α} -излучение) Средний размер частиц D порошка оценивали в предположении, что они имеют сферическую форму, по формуле:

$$D = \frac{6}{S_{\text{ВЕТ}} \cdot \rho} \quad (1)$$

где $S_{\text{ВЕТ}}$ – удельная поверхность порошка, ρ – плотность $Cr_2(MoO_4)_3$. Для определения площади поверхности и пористости порошков использовали анализатор поверхности TriStar II 3020. Удельную поверхность определяли методом БЭТ. Объем, диаметр и распределение пор по размерам рассчитывали при помощи

модели ВЖ с использованием изотерм адсорбции-десорбции азота. Распределение частиц порошков по крупности анализировали с помощью фотометрического седиментометра ФСХ-6К.

Были получены рентгеночистые порошки молибдата хрома(III) с удельной поверхностью 15-29 м²/г. Интегральное распределение частиц в порошках по размерам приведено на рисунке 1.

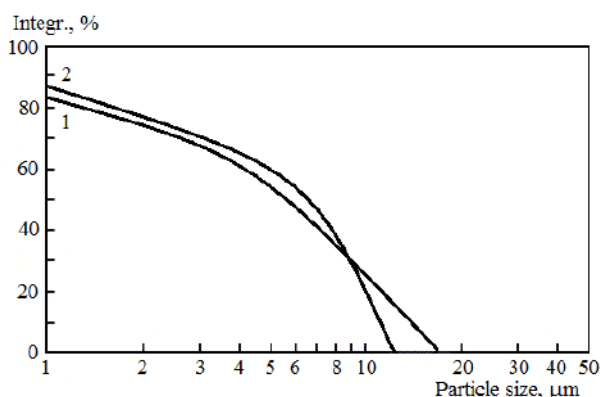


Fig. 1. Particle size distribution for Cr₂(MoO₄)₃ powders having a specific surface area of (1) 15 and (2) 29 м²/g

Из данных рисунка 1 видно, что, несмотря на значительную разницу в величине удельной поверхности, порошки практически не различаются по гранулометрическому составу. Согласно формуле (1) средний размер частиц Cr₂(MoO₄)₃ лежит в интервале 60-115 нм. Таким образом, частицы порошка значительно агломерированы, что приводит к образованию пористого материала. Вид изотерм адсорбции-десорбции порошков демонстрирует изотермы IV типа по классификации IUPAC с петлями гистерезиса НЗ. Такие изотермы характерны для мезопористых веществ, представляющих собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы [4].

Для полученных порошков молибдата хрома(III) в мезопористой области характерно бимодальное распределение пор (рисунок 2). Наноразмерные материалы с таким распределением пор в настоящее время привлекают все большее внимание. Так, например, при их использовании в качестве катализаторов они эффективно снижают диффузионное сопротивление и повышают каталитическую эффективность гетерогенных реакций [5]. Бимодальное распределение пор обусловлено наличием в порошках твердых агрегатов. При этом отчетливо выделяются два типа пор – мелкие поры, являющиеся

внутриагрегатными, и более крупные – межагрегатные. Для полученных порошков Cr₂(MoO₄)₃ внутриагрегатные поры составляют 2-3 нм, в то время как межагрегатные поры имеют более широкое распределение 15-30 нм. С увеличением удельной поверхности порошков объем пор обоих типов увеличивается.

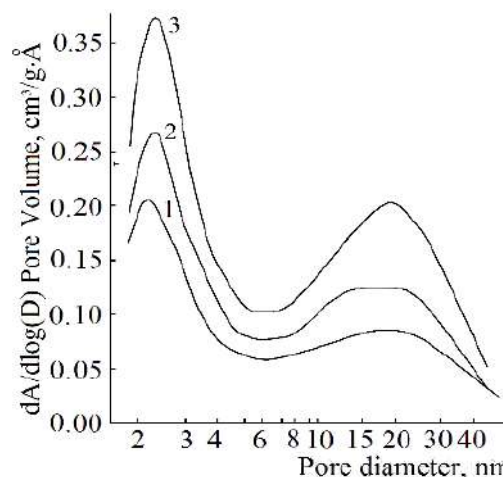


Fig. 2. Distribution of pores by volume in Cr₂(MoO₄)₃ powders. Specific surface, м²/g: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 29

Полученные мезопористые порошки молибдата хрома(III) могут быть использованы в качестве прекурсоров при создании катализаторов для реакций органического синтеза.

Список литературы

1. M. Yadagiri, S. Ramakrishna, G. Ravi, et al. Preparation, characterization and photocatalytic studies of Cr₂(MoO₄)₃ and nitrogen-doped Cr₂(MoO₄)₃, *Chem. Chem. Technol.*, 2015. Vol. 9, pp. 391–399.
2. H. Oudghiri-Hassani. Synthesis, characterization and application of chromium molybdate for oxidation of methylene blue dye, *J. Mater. Environ. Sci.*, 2018. Vol. 9, pp. 1051–1057.
3. H. Bandaru, A.S. Mahomed, S. Singh, H.B. Friedrich. The effect of varying the metal ratio in a chromium molybdate catalysts for the oxidative dehydrogenation of *n*-octane, *Mol. Catal.*, 2018. Vol. 460, pp. 74–82.
4. J. Yu, G. Wang, B. Cheng, et al. Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders, *Appl. Catal., B: Environmental*, 2007, Vol. 36, pp. 171–180.
5. L. Yang, M. Guo, F. Zhang, et al. Controllable preparation of γ -alumina nanoparticles with bimodal pore size distribution in membrane dispersion microreactor. *Particuology*, 2018, Vol. 41, pp. 1–10c

TITANIUM HAFNIUM NITRIDE PROTECTIVE COATINGS FOR MEDICAL MATERIALS

*M.M. Grebenshchikova, M.M. Mironov,
V.V. Kostylev*

Kazan National Research Technological University, Kazan,
Russia

e-mail: grebenshchikova.marina@yandex.ru

Abstract

The resistance of hafnium nitrides to active liquids of the body allows to use the protective coatings from hafnium compounds in the production of medical materials. Using the ion-plasma method in a vacuum in a two-discharge plasma excitation system, a multilayer nanostructured coating was obtained on metal implants with the composition by weight (%): Ti – 10-27; Hf – 70-80; N – 3-10. The titanium hafnium thin film coating has a layered nanostructure with a nanodroplet phase on the surface and exhibits high resistance to corrosion in water based on the rate of ion migration.

Keywords: *titanium, hafnium, implants, nanophase, ion-plasma method, bactericidal coating, multilayer coating*

Аннотация

Устойчивость нитридов гафния к активным средам организма позволяет использовать защитные покрытия из соединений гафния в производстве материалов медицинского назначения. Ионно-плазменным способом в вакууме в двухразрядной системе возбуждения плазмы получено многослойное наноструктурированное покрытие на металлических имплантатах с составом по массе (%): Ti – 10-27; Hf – 70-80; N – 3-10. Титаногафниевое тонкопленочное покрытие имеет слоистую наноструктуру с нанок капельной фазой на поверхности и проявляет высокую стойкость к коррозии в водных средах по скорости миграции ионов.

Ключевые слова: *титан, гафний, импланты, нанофаза, ионно-плазменный метод, бактерицидное покрытие, многослойное покрытие*

Гафний, как элемент четвертой группы имеет ряд особенных свойств и отличий от титана и циркония. Пять стабильных изотопов, высокая плотность электронной оболочки, стремление к интенсивному поглощению нейтронов и повышенная энтальпия образования химических соединений определяют его востребованность в критических сферах промышленности и ядерной энергетике. Повышенная стойкость нитридов гафния к активным средам живого организма позволяет использовать покрытия из соединений гафния в производстве имплантатов [1]. В связи с освоением промышленного производства металлического гафния можно рассчитывать на надежную отечественную базу при его поставках в производство изделий медицинского назначения, а именно биоинертных и бактерицидных защитных покрытий имплантатов травматологии и ортопедии [2]. Тонкопленочное титаногафниевое нитридное покрытие, конденсируемое в виде наноструктур обладает рядом

ТИТАНОГАФНИЕВЫЕ НИТРИДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*M.M. Гребенщикова, M.M. Миронов,
B.B. Костылев*

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»
Казань, Россия

уникальных свойств, включая барьерные, биосовместимые и препятствующие развитию болезнетворной микрофлоры в биопленках на костных имплантатах. Зарубежные имплантаты не имеют таких свойств. [3].

Покрытие на металлических имплантатах формируется наноструктурированным многослойным по ионно-плазменному способу в вакууме в двухразрядной системе возбуждения плазмы. Покрытие конденсируется из пароплазменной фазы двух дуговых испарителей гафния и одного титана при опорном напряжении в 220 В и давлении азота 10^{-3} Торр. Электродуговой разряд электрода из гафния продуцирует пароплазменную фазу металла, дополненную нанок капельной фазой. Нанофаза конденсируется из паровой фазы гафния при температуре ниже 5300 К и осаждается на поверхность покрытия. Образуется столбчатая наноструктура кристалла внедрения нитрида. Молекулы нитрида титана и гафния имеют кубический гранецентрированный кристалл внедрения, который проявляет

металлоподобные свойства [4]. Имплантаты с нитридным титаногафниевым покрытием допущены к длительному контакту с тканями живого организма. [5]. Покрытия проявляют барьерные свойства для ионов ванадия и хрома из металлов для имплантатов – нержавеющей стали и титанового сплава ВТ6. Покрытие толщиной 3-5 мкм уменьшает концентрацию ионов ванадия в жидкости на два порядка, а ионов хрома в 35 раз с поверхности полимерного материала. Определение проводили на масс-спектрометре «NexION 300D» «PerkinElmer» с чувствительностью до диапазона 0,1 ppt ($1:10^{13}$). Выход ионов титана и гафния с покрытия и самого образца находится в области следовых концентраций, причем скорость коррозии нитрида гафния составляет на уровне $6 \cdot 10^{-16}$ моль/(см² час) (Таблица 1).

Идентификацию состава покрытия и нанокapельной фазы с поверхности нитридного титаногафниевого покрытия проводили на вакуумной станции Auriga и спектрометром с режимом SE (вторичных электронов) и InLens SE (высокоразрешающий режим вторичных электронов). Спектрограммы состава покрытия и капли показывают примерно равный состав капли и плоской поверхности. Состав укладывается в рамки диапазона по химическим элементам в процентах по массе: Ti – 10-27; Hf – 70-80; N – 3-10. На покрытие такого состава получен патент на изобретение [6]. Поперечный разрез покрытия во вторичных электронах REM с маркером размера и толщины слоя приведен на рисунке 1. Толщина нанослоя определяется в 14 нм. Наноструктура покрытия способствует повышению эксплуатационных характеристик покрытия: повышенной плотности, коррозион-

ной стойкости, прочности и твердости, достигающей 30-40 ГПа.

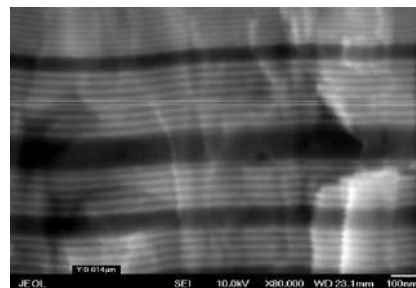


Fig. 1. Layered structure of nitride titanium hafnium coating and surface relief

Список литературы

1. М.М. Mironov et al. PVD barrier coatings with antimicrobial function for medical implants / *Journ. of Physics: Conf. Series*. 2020, в.1588, с.12032
2. Е.С. Капарулина, А.Г. Зиганшин, В.В. Кучин и др. Получение особо чистого гафния. 2-я Международная НПК «РЕДМЕТ-22» Сборник тезисов. Москва. 23–25 ноября 2022 г. – Москва: АО «Гиредмет», 2022, .124 с.
3. Aescular®AS. Совершенное покрытие. Передовая технология защиты, www.bbraun.ru
4. Л. И. Гречихин [и др.] Упрочнение конструкционных материалов наноразмерными многослойными покрытиями *Упрочняющие технологии и покрытия*. – 2010. – № 9. – С. 7-11.
5. И.Ф. Ахтямов, М.М. [и др.] Оценка маркеров крови на остеосинтез имплантатами с покрытиями сверхтвердыми металлами. *Практическая медицина*, 2016, № 3. стр.121-124.
6. Патент № 2554773 С1 РФ. Материал бактерицидного покрытия: № 2014108433/15: заявл. 25.02.2014; опубл. 27.06.2015 / М. М. Миронов, И. Ф. Файзрахманов, И. И. Васильев [и др.]

Таблица 1- Скорость миграции гафния и титана в воду

Номер состава	Состав покрытия/ выдержка, час	Скорость миграции Ti, г/(см ² ·ч)	Скорость миграции Ti, моль/(см ² ·ч)
1	(Ti+Hf)N ₂ /24	$1,33 \cdot 10^{-11}$	$2,80 \cdot 10^{-13}$
2	(Ti+Hf)N ₂ /72	$2,75 \cdot 10^{-12}$	$5,75 \cdot 10^{-14}$
3	(Ti+Hf)N ₂ /240	$0,29 \cdot 10^{-12}$	$0,61 \cdot 10^{-14}$
4	(Ti+Hf)N ₂ /240	$1,72 \cdot 10^{-12}$	$3,59 \cdot 10^{-14}$
5	HfN/240	$0,49 \cdot 10^{-12}$	$1,01 \cdot 10^{-14}$
6	(Ti+Hf)N ₂ /240	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$3,14 \cdot 10^{-14}$
7	(Ti+Hf)N ₂ /720	$0,19 \cdot 10^{-12}$	$0,4 \cdot 10^{-14}$
	Состав покрытия/ выдержка, час	Скорость миграции Hf г/(см ² ·ч)	Скорость миграции Hf моль/(см ² ·ч)
8	(Ti+Hf)N ₂ /24	$6,23 \cdot 10^{-12}$	$3,50 \cdot 10^{-14}$
9	(Ti+Hf)N ₂ /72	$2,32 \cdot 10^{-12}$	$1,30 \cdot 10^{-14}$
10	(Ti+Hf)N ₂ /240	$0,1 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-16}$
11	(Ti+Hf)N ₂ /240	$1,55 \cdot 10^{-12}$	$8,71 \cdot 10^{-15}$
12	HfN/240	$0,47 \cdot 10^{-12}$	$2,64 \cdot 10^{-15}$
13	(Ti+Hf)N ₂ /240	$0,06 \cdot 10^{-12}$	$3,70 \cdot 10^{-16}$
14	(Ti+Hf)N ₂ /720	$0,1 \cdot 10^{-12}$	$5,62 \cdot 10^{-16}$

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS Pb_3Ln_5 (Ln – LANTHANIDES) AND THE PATTERNS OF THEIR CHANGE

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СОСТАВА Pb_3Ln_5 (Ln – ЛАНТАНОИДЫ) И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

S.A. Gadoev¹, B.Sh. Rahmonov¹, B.B. Eshov², A. B. Badalov¹

С.А. Гадоев¹, Б.Ш. Рахмонов¹, Б.Б. Эшов², А.Б. Бадалов¹

¹ Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, Dushanbe, Tajikistan

¹ Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

² Center for Innovative Technology of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe

² Центр инновационной технологии НАН Таджикистана, Душанбе

e-mail: sgadoev@gmail.com

Abstract

The melting temperature and enthalpy of Pb_3Ln_5 intermetallic compound were determined and refined by semi-empirical methods. It has been established that the patterns of their change depending on the nature of lanthanides have a complex character with the manifestation of the "tetrad effect". There is a deviation from the general pattern for europium and ytterbium alloys. Mathematical equations of regularities have been compiled.

Keywords: semi-empirical methods, melting temperature and enthalpy, intermetallic compound, lead – lanthanides

Аннотация

Полуэмпирическими методами определены и уточнены температура и энтальпия плавления интерметаллида состава Pb_3Ln_5 . Установлено, что закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов имеет сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а. Наблюдается отклонение от общей закономерности для сплавов европия и иттербия. Составлены математические уравнения закономерностей.

Ключевые слова: полуэмпирические методы, температура и энтальпия плавления, интерметаллид, свинец – лантаноиды

Бинарные [1,2] и поликомпонентные (типа фазы Цинтя) [3, 4] сплавы на основе лантаноидов, в частности со свинцом, проявляют важные прикладные характеристики, необходимые для наукоемких отраслей промышленности.

Обобщённые сведения [5] показывают, что в системах Pb-Ln образуются многочисленные интерметаллиды (ИМ). Данные по температуре плавления ИМ взаимно отличаются. Наиболее полные сведения по температуре плавления, теплоёмкости и энтальпии образования ИМ состава Pb_3Ln_5 приведены в [6].

В данной работе приведены результаты системного анализа определённых и/или уточнённых нами значений температуры и энтальпии плавления ИМ систем Pb_3Ln_5 . Системный анализ проведён полуэмпирическим методом (расчёт 1), приведённым в работе [7], по корреляционному уравнению

$$A_{Pb(x)Ln(y)} = A_{Pb(x)La(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}), \quad (1)$$

где коэффициенты уравнения (1) учитывают влияние: α – $4f$ – электронов, β - и γ – спин (S) – и орбитальных (L) – моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину (A) – температуры или энтальпия плавления (Т пл.) ИМ. Коэффициенты γ относятся: γ' – к лантаноидам цериевой, а γ'' – к иттриевой подгрупп. Значения коэффициентов равны $\alpha=3,571$; $\beta=0$; $\gamma'=-24,684$ и $\gamma''=2,887$. Результаты расчётов приведены в таблице 1.

Определённые и/или уточнённые значения температуры плавления (по урав. 1) позволили рассчитать энтальпию плавления ИМ (Расчет-2) по уравнению (2), приведённому в работе [8]:

$$\Delta H_{пл., Pb_x Ln_y}^0 = T_{пл., ИМ} (n \Delta H_{пл., Ln} / T_{пл., Ln} + m \Delta H_{пл., Pb} / T_{пл., Pb}) / n + m \quad (2)$$

Таблица 1. Температура плавления ($T_{пл.}$, К) и энтальпия плавления ($\Delta H_{пл.}$, кДж/моль-атомов) ИМ

Pb ₃ Ln ₅	T _{пл.} , К		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
	Расчёт		1918	1851	1805	1784	1788	1816	1620
	Литература		1918	-	1768	-	-	1853	-
	T _{пл.} , К	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Расчёт	1943	1959	1968	1975	1978	1979	1820	1968
	Лит-ра	1943	-	1968	-	-	-	-	1968
Pb ₃ Ln ₅	$\Delta H_{пл.}$		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
	Расчёт (1)		21,45	19,87	18,79	18,30	18,39	19,08	17,96
	Расчёт (2)		21,45	19,51	19,78	18,26	18,43	19,18	17,96
	$\Delta H_{пл.}$	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Расчёт(1)	22,12	22,35	22,48	22,58	22,66	22,72	19,19	22,69
	Расчёт(2)	22,12	22,65	22,63	22,76	22,84	21,79	19,19	22,69

Таблица 2. Уравнения закономерности изменения температуры и энтальпии плавления ИМ состава Pb₃Ln₅ от природы лантаноидов (по подгруппам)

Pb ₃ Ln ₅	T _{пл.} , К	цериевая	$y=12.054x^2-1454.9x+45689$	Полином	1.0
		иттриевая	$y=-1.7679x^2+242.1x-6309.4$	Полином	0.997
Pb ₃ Ln ₅	Энтальпия плавления	цериевая	$y=0.2862x^2-34.536x+1060.2$	Полином	1.0
		иттриевая	$y=-0.0186x^2+2.5884x-67.376$	Полином	0.995

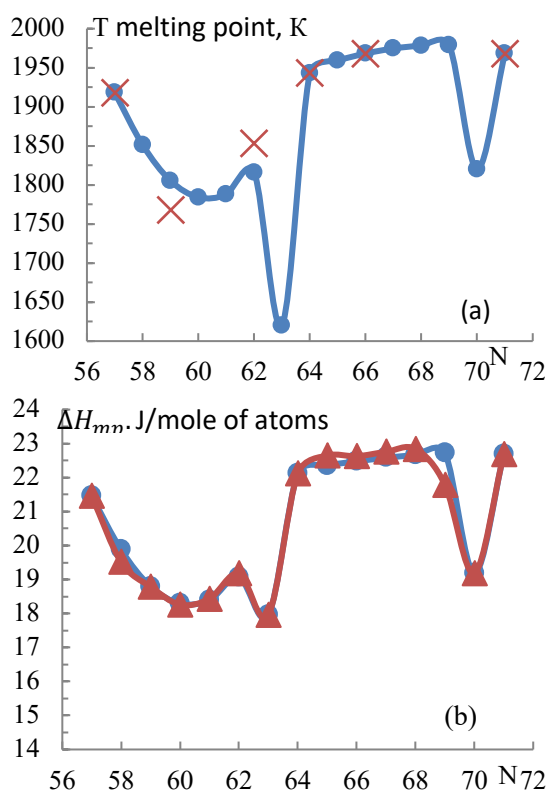


Fig. 1. Graphs of the dependence of temperature (a) and enthalpy of melting (b) Pb₃Ln₅ on the nature of lanthanides: X – literature; ● - calculation (1); Δ - calculation (2)

Графики зависимости изменения температуры и энтальпии плавления Pb₃Ln₅ от природы лантаноидов имеет сложный характер с проявлением «тетрад-эффект» -а. Кривые

делятся по подгруппам – цериевой и иттриевой. Отклонение характеристик ИМ европия и иттербия от общих закономерностей обусловлено частичным и полным заполнением электронами 4f- орбиталей атомов этих элементов.

Математическое моделирование результатов проведено по стандартной программе MICROSOFT EXCEL (таблица 2). Обработка данных проведена отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов, за исключением данных для европия и иттербия.

Список литературы

- S.V.Meschel, P.Nash, Q.N.Gao, J.C.Wang, Y.Du.. *J of Alloy and Compd.*, 2013, V. 554, p.232-239.
- M.D. Donne, S. Dorner, D.F. Lupton. *J. Nucl Mater*, 1986, V.141-143, p.369-372.
- J. Y. Chan, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich.. *Chem. Mater.*, Vol. 10, No. 11, 1998, pp. 3583-3588.
- М.Н. Абдусалымова, Ф.А. Махмудов, Х.Б. Кабгов. *Докл. АН Респ. Таджикистан*, 2012, Т.55, №12, с.989-992.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001, т.1-3, 1320 с.
- S.V.Meschel, P. Nash, Yong Du, J.C.Wang., *J of Alloy and Compd.*, 2016, V. 656, pp.88-93.
- Мешков З.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. *Коорд. химия*, 1986, т. 12, вып. 4, с. 481 – 484.
- Баянов А.П. *Изв. АН СССР, Неорган. матер.*, 1973, т. 9, № 6, с. 959-963.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF MICRODISPENSED TUNGSTEN OXIDE POWDER IN AMMONIUM CARBONATE SOLUTIONS

*O.G. Kuznetsova, A.M. Levin,
M.A. Sevostyanov, O.M. Levchuk,
A.O. Bolshikh, V.G. Leontyev*

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials
Science of Russian Academy of Sciences, Moscow,
Russian Federation

e-mail: olyakolya@mail.ru

Abstract

The process of tungsten electrochemical oxidation in ammonium carbonate solutions was studied using the methods of cyclic voltammetry in galvanodynamic mode and electrolysis under the influence of sinusoidal alternating current of industrial frequency. Electrochemical processing of metal tungsten industrial waste under the influence of alternating current was carried out to produce microdisperse powder based on tungsten (IV) oxide.

Keywords: *tungsten, tungsten oxide, ammonium carbonate, sinusoidal alternating current, microdispersed powder*

Аннотация

Процесс электрохимического окисления вольфрама в растворах карбоната аммония исследован методами циклической вольтамперометрии в гальванодинамическом режиме и электролиза под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты. Проведена электрохимическая переработка техногенных отходов металлического вольфрама под действием переменного тока с получением микродисперсного порошка на основе оксида вольфрама (IV).

Ключевые слова: *вольфрам, оксид вольфрама, карбонат аммония, синусоидальный переменный ток, микродисперсный порошок*

Электрохимическая переработка отходов металлического вольфрама и сплавов на его основе применяется как с использованием постоянного, так и переменного тока преимущественно в щелочных электролитах с переводом вольфрама в раствор в виде вольфрамат-ионов [1, 2].

Настоящие исследования посвящены исследованию процесса электрохимического окисления металлического вольфрама под действием синусоидального переменного тока промышленной частоты (50 Гц) в растворах карбоната аммония, которые позволяют получать паравольфрамат аммония путем упаривания вольфрамсодержащего электролита и имеют достаточную электропроводность [3, 4].

Для изучения процессов, протекающих на вольфрамовом электроде под действием переменного тока применяли метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) в

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ

*О.Г. Кузнецова, А.М. Левин,
М.А. Севостьянов, О.М. Левчук,
А.О. Больших, В.Г. Леонтьев*

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия

гальванодинамическом режиме с помощью импульсного потенциостата-гальваностата "Р-45Х". Сканирование начинали от наиболее электроотрицательного значения плотности тока. Скорость изменения тока варьировали от 100 до 400 А/с с целью создания частоты 50 Гц. ЦВА приведены в установившемся через 15 минут режиме. Исследуемый материал с фиксированной площадью поверхности 1 см² применяли в качестве рабочего электрода, измерения проводили относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения с платиновым противоэлектродом при температуре 20°С.

Исследование электрохимического окисления вольфрама под действием синусоидального переменного тока осуществляли при следующих параметрах процесса и интервалах их варьирования: плотность тока 0,5 ÷ 2,0 А/см², температура 20 ÷

50 °С, концентрация карбоната аммония $0,5 \div 1,0$ М.

Было установлено, что рост плотности тока при уменьшении концентрации карбоната аммония и температуры электролита вызывает снижение скорости растворения вольфрама и сопровождается образованием мелкодисперсного шлама.

На рис.1 представлены характерные ЦВА вольфрама при изменении плотности тока в интервале от $-0,5$ до $+0,5$ А/см² (рис.1а), а также от $-2,0$ до $+2,0$ А/см² (рис.1б) на примере концентрации карбоната аммония в электролите $0,75$ М и температуры 20°C .

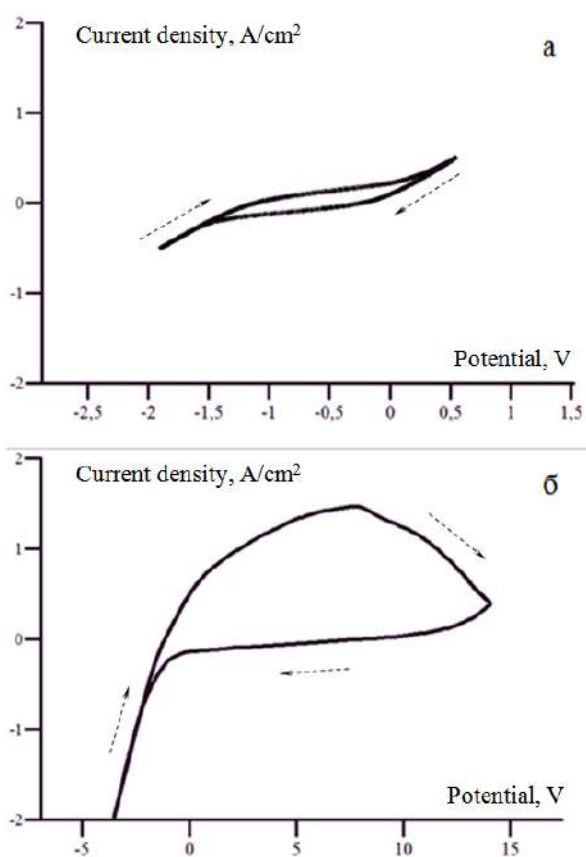


Fig. 1. The CVA of tungsten in the current density ranges:
a - from $-0,5$ to $+0,5$ А/см²;
b - from $-2,0$ to $+2,0$ А/см².

Видно, что при увеличении плотности тока от $0,5$ А/см² до $2,0$ А/см² на вольфрамовом электроде происходит значительный сдвиг анодного потенциала от $\sim +0,6$ В (рис. 1а) до \sim

$+14,0$ В (рис. 1б). При этом наблюдается пассивация вольфрама и увеличение напряжения на ванне, процесс сопровождается образованием мелкодисперсного электролизного шлама.

Рентгенофазовый анализ шлама, прокаленного при температуре 900°C в инертной атмосфере показал, что порошок преимущественно состоит из фазы WO_2 , также было обнаружено присутствие металлического вольфрама в образце и незначительное содержание фазы $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$.

Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что порошок является микродисперсным, с размером частиц преимущественно $3 \div 10$ мкм, и обладает развитой структурой поверхности.

Таким образом, в результате электрохимического окисления отходов металлического вольфрама под действием переменного тока был получен микродисперсный порошок на основе оксида вольфрама (IV), а также электролит, содержащий вольфрамат аммония. Степень извлечения вольфрама в порошок оксидов вольфрама составила $\sim 40\%$.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00320-24-00.

Список литературы

1. А.Г. Касиков, А.М. Петрова Рециклинг рения: монография. М.: РИОР, ИНФРА-М, 2017. 95 с
2. B. Zeiler, A. Bartl, W. Schubert Recycling of tungsten: Current share, economic limitations, technologies and future potential *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, Vol.98, 105546.
3. O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, S.V. Konushkin, O.I. Tsybin, A.O. Bol'shikh Electrochemical Processing of the Wastes of Heavy Tungsten Alloys in Ammonium Carbonate Solutions *Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2023 DOI 10.1134/S003602952301007X
4. О.Г. Кузнецова, А.М. Левин Получение паравольфрамата аммония в процессе электрохимической переработки отходов W и сплавов W-Re *XIV Межд. науч.-техн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (3-7 июля 2023 г.)* / Ин-т химии растворов им. Г.А. Крестова РАН - Иваново, 2023. с. 104.

SYNTHESIS OF CRYSTAL POWDERS OF LITHIUM TANTALATE DOPED WITH RARE EARTH ELEMENTS

S.M. Masloboeva, L.G. Arutyunyan, M.N. Palatnikov

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

e-mail: s.masloboeva@ksc.ru

Abstract

A method has been developed for obtaining tantalum pentoxides doped with rare earth elements (TR = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) in the concentration range from 0.1 to 3 wt% TR in Ta₂O₅ from high-purity extraction solutions. Ta₂O₅:TR were used in the synthesis of charge LiTaO₃:TR. The products were studied by X-ray phase analysis, IR spectroscopy, and inductively coupled plasma-laser ablation mass spectrometry. LiTaO₃:TR powders can be used in the technology of growing single crystals by the Czochralski method and in the production of functional ceramics based on LiTaO₃.

Keywords: *Lithium tantalite, rare earth elements, doping, nitrate synthesis, crystals, ceramics*

Аннотация

Разработан способ получения из высокочистых экстракционных растворов пентаоксидов тантала, легированных редкоземельными элементами (TR = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er) в диапазоне концентраций от 0.1 до 3 мас.% TR в Ta₂O₅. Ta₂O₅:TR использованы в синтезе шихты LiTaO₃:TR. Продукты исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией. Порошки LiTaO₃:TR могут быть использованы в технологии выращивания методом Чохральского монокристаллов и при получении функциональной керамики на основе LiTaO₃.

Ключевые слова: *танталат лития, редкоземельные элементы, легирование, нитратный синтез, кристаллы, керамика*

Создание технологий оптических материалов на основе активно-нелинейных кристаллов, активированных редкоземельными и другими элементами, которые сочетают в себе одновременно активные (лазерные) и нелинейные свойства, в настоящее время является задачей большой практической значимости. Танталат лития (ТЛ) относится к наиболее перспективным сегнетоэлектрическим материалам, интерес к которым вызван сочетанием уникальных электрооптических, нелинейно-оптических и лазерных свойств [1–3]. Известно, что направленное легирование ТЛ позволяет воздействовать на упорядочение структуры, а также на наличие собственных и примесных дефектов, способствуя тем самым

СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

С.М. Маслобоева, Л.Г. Арутюнян, М.Н. Палатников

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» Апатиты, Россия

изменению оптических и электрофизических свойств кристаллов. До настоящего времени не решена проблема получения легированных кристаллов высокого оптического качества с однородным распределением примеси и отсутствием протяженных внутренних дефектов. Исследования кристаллов показали, что на их характеристики влияют не только тип и концентрация примеси, но и способ легирования [4], от которого зависят внутренняя структура, дефектность и физические свойства кристаллов.

Целью работы является разработка технологических подходов к получению из высокочистых фторидных танталосодержащих растворов (реэкстрактов) монофазных порошков танталата лития, легированных в различных

концентрациях редкоземельными элементами (TR = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er), с однородным распределением примеси в LiTaO_3 .

Порошки LiTaO_3 :TR заданного состава получали в одном цикле в соответствии с технологической схемой, приведенной на рисунке. В исследованиях использовали высокочистые танталсодержащие реэкстракты состава, г/л: Ta_2O_5 133.2, F⁻ 65.0, которые были получены на стадии экстракционной переработки фторидно-серноокислых растворов, образующихся при разложении танталовых отходов. Концентрацию TR в порошках Ta_2O_5 варьировали в диапазоне 0.1-3 мас.%. Для синтеза шихты LiTaO_3 :TR прекурсор Ta_2O_5 :TR предварительно подвергали отжигу при 1300°C в течение 3 ч, чтобы стабилизировать структуру пентаоксида тантала. Шихту LiTaO_3 :TR получали, исходя из мольного отношения $[\text{Li}]/[\text{Ta}] = 0.9417$.

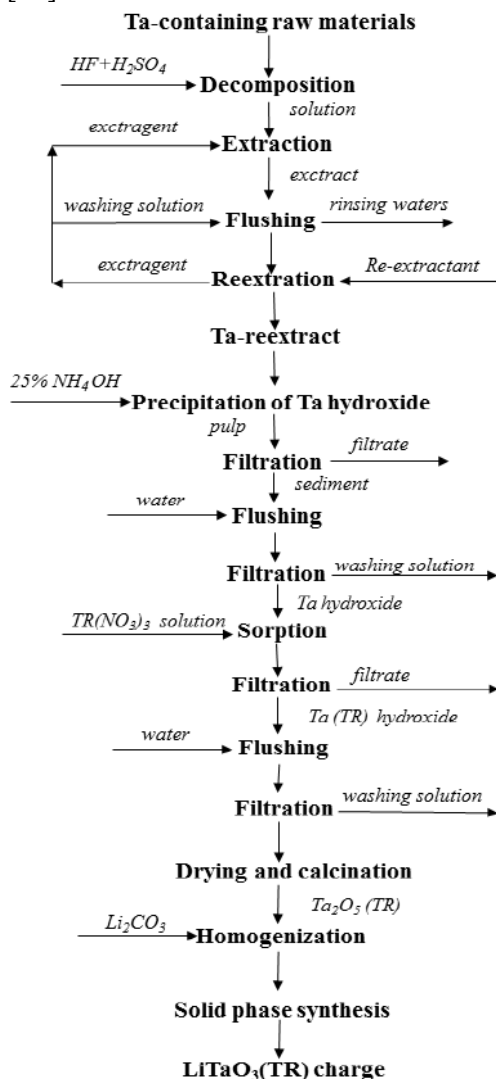


Fig. Technological scheme for the synthesis of lithium tantalate powders doped with rare earth elements

Анализ экспериментальных данных по определению содержания TR в прекурсорах Ta_2O_5 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой показал, что допирующая примесь TR практически количественно переходит из нитратных растворов в Ta_2O_5 . По данным спектрального анализа концентрация примесных элементов в порошках Ta_2O_5 :TR и LiTaO_3 :TR позволяет отнести их к высокочистым. Результаты химического анализа показали, что содержание лития и тантала в различных образцах LiTaO_3 :TR соответствует заданным значениям.

Методами рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии в исследуемых областях концентраций TR изучен фазовый состав Ta_2O_5 :TR. Установлено, что при концентрациях TR более 1.5 мас.%, наряду с основной фазой Ta_2O_5 , происходит образование новых фаз; что важно при использовании Ta_2O_5 :TR в качестве компонента при синтезе шихты LiTaO_3 :TR. Данные РФА подтвердили монофазность шихты LiTaO_3 :TR, синтезированной из прекурсоров Ta_2O_5 : \leq 1.5 мас.%TR и Li_2CO_3 при температуре 1200°C.

Статистическая обработка результатов измерений аналитических сигналов легирующей примеси TR, проведенная с использованием метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией, показала, что параметр S_r (среднеквадратичное отклонение) для порошковых образцов Ta_2O_5 :TR составляет 2–6%, для шихты LiTaO_3 :TR – 4–7%, что свидетельствует о химической однородности полученных образцов по TR.

Результаты работы важны для развития наукоемких технологий промышленного выращивания оптически высокосовершенных кристаллов танталата лития, а также для получения керамических материалов.

Список литературы

1. Ю.С. Кузьминов, Ниобат и танталат лития – материалы для нелинейной оптики, М.: Наука, 1975, 224 с.
2. М. Лайнс, А. Гласс Сегнетоэлектрики и родственные им материалы, М.: Мир, 1981, 736 с.
3. В.Т. Калинин, М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Ниобат и танталат лития: фундаментальные аспекты технологии, Апатиты: КНЦ РАН, 2005, 108 с.
4. С.М. Маслобоева, М.Н. Палатников, Л.Г. Арутюнян, Д.В. Иваненко Методы получения легированной шихты ниобата лития для выращивания монокристаллов / *Известия СПбГТИ(ТУ)*, 2017, 38(64), С. 34-43.

STUDY OF THE POROSITY OF CALCIOTHERMIC AND MAGNESIOTHERMIC TANTALUM AND NIOBIUM POWDERS

V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals (separate subdivision), Kola Scientific Center (Federal Research Center), Apatity, Russia

e-mail: v.orlov@ksc.ru

Abstract

Adiabatic temperature of reduction reactions of Nb_2O_5 , $Mg_4Nb_2O_9$, Ta_2O_5 and $Mg_4Ta_2O_9$ with calcium is defined by means of thermodynamic modelling. The analysis of porosity of niobium and tantalum powders, produced by means of reduction of the mentioned oxide compounds with calcium and magnesium vapors, was conducted. The features of the porous structure of powders of these metals depending on the reducing agent have been established.

Keywords: *niobium, tantalum, powder, magnesiothermic reduction, calciothermic reduction, porosity*

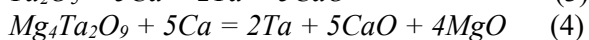
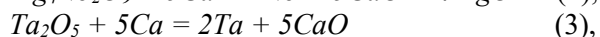
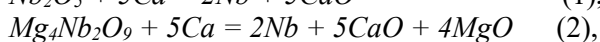
Аннотация

При помощи термодинамического моделирования определена адиабатическая температура реакций восстановления кальцием Nb_2O_5 , $Mg_4Nb_2O_9$, Ta_2O_5 и $Mg_4Ta_2O_9$. Проведен анализ пористости порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением указанных оксидных соединений парами кальция и магния. Установлены особенности пористой структуры порошков этих металлов в зависимости от восстановителя.

Ключевые слова: *ниобий, тантал, порошок, магниетермическое восстановление, кальциетермическое восстановление, пористость*

Порошки ниобия и тантала из их оксидных соединений, как правило, получают восстановлением парами магния или кальция при 973-1273 К [1-6]. Разница в давлении паров восстановителя в температурном интервале процесса должно отражаться на характеристиках получаемых порошков.

В данной работе при помощи программного комплекса TERRA согласно методике, изложенной в работе [7], проведено термодинамическое моделирование восстановления оксидных соединений ниобия (Nb_2O_5 , $Mg_4Nb_2O_9$) и тантала (Ta_2O_5 , $Mg_4Ta_2O_9$) кальцием согласно реакциям



и выполнено сравнение пористой структуры порошков Ta и Nb, полученных восстановлением

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

В.М. Орлов, М.В. Крыжанов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

этих оксидных соединений парами магния и кальция.

Рассчитанная адиабатическая температура (T_a) кальциетермического восстановления превышает T_a восстановления данных соединений магнием [3, 7, 8] и составляет соответственно для реакций (1) и (2) 3020 и 2525 К, для реакций (3) и (4) – 2900 и 2362 К.

Полученные расчётные данные по составу продуктов реакций свидетельствуют, что при стехиометрическом соотношении реагентов реакции (1-4) протекают без образования промежуточных продуктов.

Восстановлению подвергали порошки Nb_2O_5 и Ta_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ) с удельной поверхностью 2,6 м²/г, а также порошки $Mg_4Nb_2O_9$ и $Mg_4Ta_2O_9$ с удельной поверхностью 0,4-0,7 м²/г, синтезированные спеканием смеси пентаоксида соответствующего металла с MgO. Восстановителем служил магний МГ 95 (ОАО «СМЗ») или слитки кальция, полученные

плавлением стружки производства АО «Чепецкий механический завод».

Процесс вели в герметичной реторте из нержавеющей стали. Реактор вакуумировали, заполняли аргоном, нагревали до 973-1123 К и выдерживали 1-6 ч. Восстановление проводили в вакууме 10 Па при непрерывном вакуумировании или давлении аргона 5-10 кПа при использовании Mg. После окончания восстановления реакционную массу обрабатывали раствором кислоты для удаления образовавшихся оксидов, затем полученный порошок промывали и сушили. Подробное описание методики эксперимента и принципиальная схема установки приведены в работах [2, 3, 5, 6].

Проведённые эксперименты показали, что аналогично магнетермическим порошкам Nb и Ta [2, 3] порошки, полученные восстановлением парами кальция, также характеризуются мезопористой структурой [5, 6]. Основной отличительной особенностью кальциетермических порошков является меньший объем пор (0,03-0,08 см³/г (Nb и Ta)) по сравнению с магнетермическими (0,12-0,18 и 0,04-0,13 см³/г соответственно) и преобладание пор с размерами более 10 нм.

В связи с близкими значениями T_a восстановления оксидных соединений Nb и Ta кальцием и магнием локальный перегрев в зоне реакции не должен служить причиной отличия в пористой структуре порошков.

Наблюдаемый эффект, вероятно, обусловлен разницей в объеме продуктов реакции (ΔV) при восстановлении парами Mg или Ca (табл. 1).

Таблица 1 – Увеличение объема продуктов реакции при восстановлении парами Mg и Ca

Me	Прекурсор			
	Ta ₂ O ₅	Mg ₄ Ta ₂ O ₉	Nb ₂ O ₅	Mg ₄ Nb ₂ O ₉
	$\Delta V, \%$			
Mg	44	26	34	24
Ca	96	54	83	52
$\frac{\Delta V_{Ca}}{\Delta V_{Mg}}, \%$	216	209	242	216

В случае восстановления кальцием частицы оксида восстановителя занимают примерно в 2 раза больший объем, чем при восстановлении магнием. После их выщелачивания остаются более крупные поры, вследствие чего

образующиеся кальциетермические порошки, полученные, прежде всего, восстановлением Mg₄Me₂O₉ (Me – Nb, Ta), характеризовались меньшей поверхностью (52 м²/г (Nb) и 41 м²/г (Ta)) по сравнению с магнетермическими (154 м²/г (Nb) и 62 м²/г (Ta)).

Ещё одной особенностью кальциетермического восстановления, является существенная зависимость удельной поверхности порошков от температуры процесса и длительности выдержки. В первую очередь это относится к порошкам, полученным восстановлением Mg₄Nb₂O₉, удельная поверхность которых с увеличением температуры от 1073 до 1123 К уменьшилась примерно на 38 % с 52 до 32 м²/г. Поверхность порошков тантала, полученных в аналогичных условиях восстановлением Mg₄Ta₂O₉, составила 11-14 м²/г.

Основной причиной такого отличия является ускоренная, по сравнению с магнетермическим восстановлением, диффузия при одинаковой температуре процесса.

Список литературы

1. Т.Н. Okabe, N. Sato, Y. Mitsuda et al. *Mater. Transactions*, 2003, Vol. 44, pp. 2646-2653.
2. В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов. *Металлы*, 2015, № 4, с. 93-97.
3. В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнетермических порошков ниобия. *Металлы*, 2016, № 4, с. 20-26.
4. S.J. Park, S.M. Hwang, J. Wang et al. *Mater. Transactions*, 2021, Vol. 62, pp. 34-40.
5. В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция. *Неорган. материалы*, 2023, № 5, с. 501-507.
6. М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, Восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция. *Неорган. материалы*, 2023, № 11.
7. В.М. Орлов, М.В. Крыжанов, Термодинамическое моделирование процесса магнетермического восстановления танталатов магния и лития. *Неорган. материалы*, 2015, № 6, с. 680-684.
8. М.В. Крыжанов, В.М. Орлов, В.В. Сухоруков, Термодинамическое моделирование магнетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов. *ЖИХ*, 2010, вып. 3, с. 381-385.

SYNTHESIS OF CRYSTAL-LIKE ZIRCONIUM HYDROXIDE FROM OXONITRATE BY HETEROPHASE CONVERSION

A.V. Zhukov, S.V. Chizhevskaya,
V.O. Idrisov

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical
Technology, Moscow, Russia

e-mail:zhukov.a.v@muctr.ru

Abstract

The influence of conditions for the synthesis of crystal-like zirconium hydroxide from oxonitrate and its heat treatment at 750 °C on the characteristics of the resulting zirconium dioxide has been studied. It was found that during heat treatment of zirconium hydroxide synthesized with the participation of an ammonia solution, a predominantly monoclinic phase is formed, whereas in the case of using alkali solutions, it is predominantly tetragonal.

Keywords: crystal-like zirconium hydroxide, zirconium oxonitrate, heterophase conversion, zirconium dioxide

Аннотация

Изучено влияние условий синтеза кристаллоподобного гидроксида циркония из оксонитрата и его термообработка при 750 °C на характеристики полученного диоксида циркония. Установлено, что при термообработке гидроксида циркония, синтезированного с участием раствора аммиака образуется преимущественно моноклинная фаза, тогда как в случае использования растворов щелочи – преимущественно тетрагональная.

Ключевые слова: кристаллоподобный гидроксид циркония, оксонитрат циркония, гетерофазная конверсия, диоксид циркония

Гидроксид циркония является прекурсором диоксида циркония, широко применяемого в различных областях науки и техники, в частности, в производстве функциональной и конструкционной керамики, пленочных покрытий. Независимо от области применения, порошки диоксида циркония должны обладать определенным фазовым составом, дисперсностью, морфологией и некоторыми другими специфическими характеристиками [1].

При получении гидроксида циркония осаждением из водных растворов солей циркония растворами оснований образуются объёмные гелеобразные осадки, загрязнённые примесями маточного раствора. Получить хорошо фильтрующийся (кристаллоподобный) осадок гидроксида циркония позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), в основе которого лежит взаимодействие твёрдой соли (как правило, кристаллогидрата) с раствором основания. Ранее нами было изучено взаимодействие оксохлорида, комплексных фторидов [2-5] с растворами аммиака и щелочей.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОПОДОБНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ОКСОНИТРАТА МЕТОДОМ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ

A.B. Жуков, С.В. Чижевская,
В.О. Идрисов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

В настоящей работе представлены результаты синтеза кристаллоподобного гидроксида из оксонитрата циркония (ОНЦ) и последующей термообработки гидроксида в условиях, позволяющих получить метастабильный тетрагональный диоксид циркония.

В качестве исходного соединения циркония использовали реактивный оксонитрат циркония марки «ч», который циркония был представлен призматическими кристаллами с длиной 4÷10 мкм и толщиной 1÷4 мкм. Согласно химическому анализу состав оксонитрата циркония был близок к $ZrO_{0,5}(OH)(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Синтез кристаллоподобного гидроксида циркония проводили в термостатируемом реакторе, снабжённом мешалкой, с использованием в качестве оснований растворов щелочей и аммиака различной температуры. После завершения процесса фазы разделяли фильтрованием и промывали осадок 1%-ным раствором аммиака. Фильтрат и промывные воды анализировали на содержание нитрат-

ионов методом потенциометрии с использованием ионоселективного электрода.

Порошки диоксида циркония получали термоллизом синтезированных гидроксидов циркония (750°C , скорость нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, $\tau_{\text{лив}} = 2$ ч).

Фазовый состав образцов устанавливали методом РФА (D2 PHASER). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных JCPDS-PDF2. Содержание фаз и размер кристаллитов оценивали с использованием программы TOPAS 5.

Измерение удельного кажущегося объема осадков, полученных обработкой ОНЦ растворами оснований разной концентрации, показало, что кристаллоподобные гидроксиды образуются при использовании растворов с концентрацией более 2 моль/л (Fig. 1).

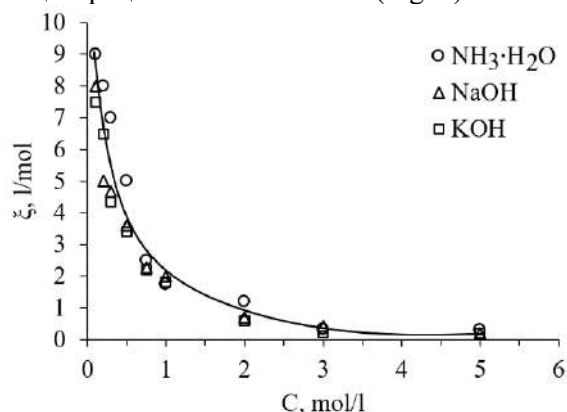


Fig. 1. Dependence of the apparent volume of sediment on the concentration of the base

Эксперименты по установлению кинетических закономерностей показали, что процесс ГК ОНЦ протекает достаточно быстро: уже через 1 мин продукты ГК – рентгеноаморфные вещества.

Эксперименты по влиянию температуры синтеза на характеристики гидроксида циркония, в частности, на его удельную площадь поверхности, показали, что с увеличением температуры растворов оснований удельная поверхность высушенных гидроксидов возрастает.

Известно, что условия синтеза гидроксида циркония влияют на фазовый состав и свойства получаемого из него оксида.

Дифрактограммы порошков диоксида циркония, полученных при 750°C из гидроксида циркония, синтезированного при с участием 3М раствором KOH при различных температурах представлены на Fig.2.

Можно видеть, что с повышением температуры гетерофазной конверсии, при

дальнейшей термообработке продуктов реакции, доля моноклинной фазы диоксида циркония уменьшается. В образцах, полученных ГК 3М раствором KOH, при температуре свыше 70°C и последующем термоллизе при 750°C , получается исключительно тетрагональная модификация диоксида циркония.

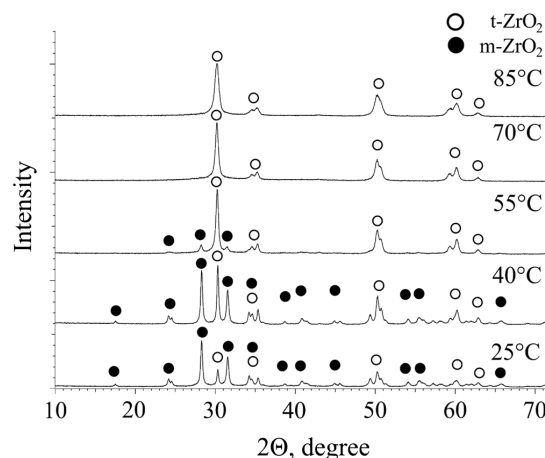


Fig. 2. Zirconium oxide XRD

Анализ результатов, полученных с использованием растворов аммиака показал, что с увеличением температуры раствора содержание тетрагонального диоксида циркония не изменяется, тогда как при использовании 3М растворов щелочей – содержание t-ZrO₂ растёт. При этом размер кристаллитов уменьшается с 40 до 20 нм.

Список литературы

1. Fedorov P.P., Yarotskaya E.G. Zirconium dioxide. Review // *Condensed Matter and Interphases*. 2021. V. 23. P. 169-187.
2. Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей гафния и циркония // *Ж. неорган. химии*. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2298.
3. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазная конверсия K₂ZrF₆ в гидроксид циркония // *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. №. 7. С. 762-768.
4. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо, Панов В.А. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55. №. 10. С. 1051-1058.
5. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазный синтез гидроксидов циркония как альтернатива осадительным методам // *Химическая промышленность сегодня*. 2020. №. 3. С. 42-47.

STUDY OF HETEROGENEOUS REACTION OF REDUCTION OF METALLIC TANTALUM BY LITHIUM IN ORGANIC SOLVENT

R.O. Medvedev¹, V.I. Sachkov¹,
G.A. Baigonakova¹, D.I. Leonov¹,
R.R. Dimukhamedov²

¹ National Research Tomsk State University,
Tomsk, Russia

² Institute for Problems of Chemical and Energetic
Technologies, SB RAS, Biysk, Russia

³ Solikamsk Magnesium Plant OJSC,
Solikamsk, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА ЛИТИЕМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Р.О. Медведев¹, В.И. Сачков^{1, 2},
Г.А. Байгонакова¹, Д.И. Леонов¹,
Р.Р. Димухамедов³

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

Томск, Россия

² ФГБУН «Институт проблем химико-
энергетических технологий» СО РАН, Бийск, Россия

³ ОАО «Соликамский магниевый завод», Соликамск,
Россия

e-mail: mail@rodionmedvedev.ru

Abstract

In this work a new method of obtaining metallic tantalum by its reduction by lithium in organic solvent from TaCl₅ is considered. The possibility of obtaining finely dispersed metallic tantalum by reduction of TaCl₅ in organic solvent using lithium suspension has been established.

Keywords: tantalum chloride, reduction, lithium, heterogeneous reaction, tantalum

Аннотация

В настоящей работе рассмотрен способ получения металлического тантала восстановлением его литием в органической среде из TaCl₅. Установлена возможность получения мелкодисперсного металлического тантала методом восстановления TaCl₅ в органической среде с использованием суспензии лития.

Ключевые слова: хлорид тантала, восстановление, литий, гетерогенная реакция, тантал

Применение редких тугоплавких металлов, например тантала, является ключевым фактором для развития современной техники. Электронный сектор активно использует тантал, в основном, в виде порошков для производства анодов объёмно-пористых конденсаторов [1, 2].

Высококачественные танталовые порошки применяются для производства высоконадёжных конденсаторов с большим удельным зарядом, низким током утечки и продолжительным сроком службы. Из-за высокой стоимости тантала они преимущественно используются в ключевых компонентах электронной и радиотехнической аппаратуры [3, 4].

В свете современных тенденций к миниатюризации возникает потребность использовать порошки тантала с высокой удельной ёмкостью и, как следствие, с большой удельной поверхностью. [5, 6].

Цель работы: исследование возможности восстановления металлического тантала из хлорида тантала литием в органической среде.

В качестве исходного материала для восстановления использовали TaCl₅ (ОАО СМЗ) с содержанием основного компонента 99,9 масс.%. В качестве восстановителя использовали суспензию металлического лития. В качестве растворителя применяли сухой толуол. Толуол предварительно высушен безводным сульфатом меди и отогнан. Загружали навеску 12,02 г суспензии лития в 2х литровую коническую колбу и добавляли в неё 500 мл толуола. Собирали установку, состоящую из магнитной мешалки с нагревом, колбы, насадки Клайзена, холодильника и хлоркальциевой трубки. Включали подачу воды в холодильник. Через насадку Клайзена подавали постоянно аргон. Раствор постоянно перемешивали. Через вторую муфту насадки подавали порционно TaCl₅ массой 122,9 г, смывая остатки на насадке сухим толуолом.

Затем постепенно нагревали колбу до 130 °С. Процесс длился в течение 6 часов. На выходе получали черный тяжелый порошок металлического тантала. Порошок на воздухе окисляется. Фильтровали через нутч фильтр с использованием в качестве фильтра нетканый материал с размерами пор менее 1 мкм. Фильтрацию проводили с подачей аргона на поверхность фильтра. Белого порошка LiCl в растворе визуально не обнаружено. Раствор бесцветный и прозрачный.

Микроструктура тантала исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Axia ChemiSEM.

Исследование микроструктуры (fig.1) подтверждает получение порошка тантала с размером частиц менее 15 мкм, полученного в гетерогенной реакции восстановления тантала металлическим литием. По результатам EDAX анализа (fig.2) на поверхности тантала образовалась пленка из оксидов.

Проведенный эксперимент по восстановлению тантала в гетерогенной системе толуол-TaCl₅-Li показал, возможность получения мелкодисперсного порошка тантала. Однако необходима разработка условий по защите порошка тантала от окисления.

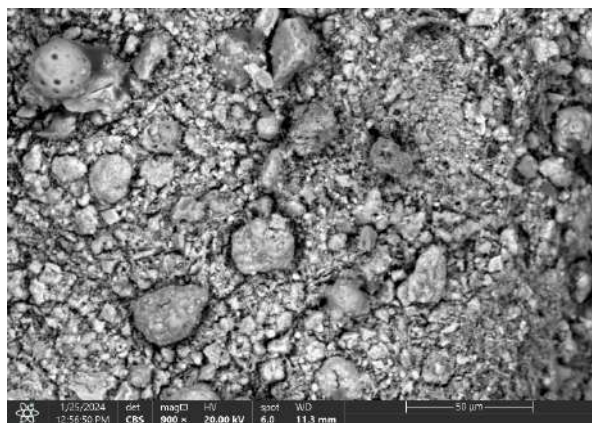


Fig. 1. SEM image of finely dispersed tantalum powder

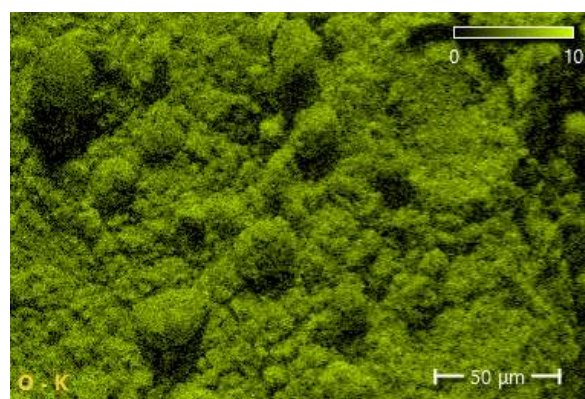
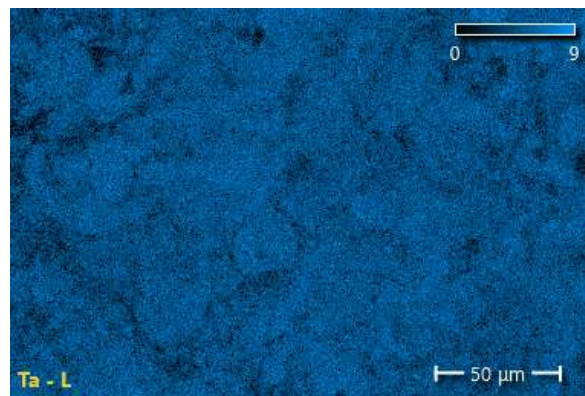


Fig. 2. EDS mapping of finely dispersed tantalum powder

Список литературы

1. Barr J. L., Axelbaum R. L. and Macias M. E. Processing Salt-encapsulated Tantalum Nanoparticles for High Purity, Ultra High Surface Area Applications // *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, V.8(1), P. 11 – 22.
2. Орлов В.М. Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники. – Автореферат дис. на соиск. уч.ст. д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2000 г.
3. Рюнгенен Т.И., Орлов В.М. Реализация поверхности порошка в объемнопористых анодах // *Порошковая металлургия*, 1988, № 11, с. 71 – 76.
4. Balaji T., Govindaiah R., Sharma M.K. et al. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications // *Mater. Lett.*, 2002, V. 56, №. 4, P. 560 – 563.
5. Purushotham Y., Ravindranath K., Kuma A. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system // *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.*, 2009, V. 27, № 3, P 571 – 576.
6. Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Влияние условий получения танталовых конденсаторных порошков на тангенс угла диэлектрических потерь анодов // *Неорган. матер.*, 2014, Т. 50, № 2, с. 161 – 165.

DYNAMIC SYNTHESIS OF NEW CHEMICAL ELEMENTS IN SUPER DEEP PENETRATION ZONES

S.M. Usherenko, Y.S. Usherenko
Belarusian National Technical University, Minsk,
Belarus

e-mail: osher_yu@mail.ru

Abstract

Under the conditions of dynamic impact of high-velocity clots of powder particles on the volume of the welding zone between manganese steel plates and C10 carbon steel, longitudinal strengthening channel elements are formed, and rare-earth elements lanthanum and cerium are detected.

Keywords: *Super-deep penetration, welding zone, steels, synthesis, rare-earth elements, lanthanum, cerium*

Аннотация

В условиях динамического воздействия высокоскоростных сгустков порошковых частиц на объем зоны сварки между пластинами из стали 110Г13 и стали 10 формируются продольные упрочняющие канальные элементы, а также синтезируются редкоземельные элементы лантан и церий.

Ключевые слова: *Сверхглубокое проникание, зона сварки, синтез, редкоземельные элементы, лантан, церий.*

Качественным отличием процесса сверхглубокого проникания (СГП) от обычного (классического) удара являются условия, в рамках которых реализуются процессы динамического переноса массы и генерации дополнительной энергии. Перенос массы и энергии в закрытой системе приводит к тому, что достигаемая плотность энергии в зоне взаимодействия всегда выше, чем плотность энергии при классическом ударе. Скорость отвода энергии из закрытых зон ограничена. Только массоперенос со скоростями в сотни – тысячи метров в секунду, кумуляция ударных волн, импульсный характер захлопывания канальных элементов (полостей), а также электромагнитное излучение из зон кумуляции влияют на параметры СГП в режиме реального времени. Именно этот комплекс эффектов позволяет управлять процессом СГП (прошивки) массивного металлического тела. При СГП реализуются многочисленные факторы, включающие ударные волны, интенсивная пластическая деформация и динамическое легирование, одновременно воздействующие на материал.

Такие результаты предполагают возможность эффекта подвода дополнительной энергии к движущейся частице. Скорость подвода энергии к ударнику должна быть выше, чем скорость движения частицы по траектории внедрения внутри твердого тела. Такая особенность связана с тем, что значительная

ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНАХ СВЕРХГЛУБОКОГО ПРОНИКАНИЯ

С.М. Ушеренко, Ю.С. Ушеренко
УО «Белорусский государственный технический
университет», Минск, Беларусь

часть энергии затрачивается на преодоление сопротивления материала преграды внедрению частицы. Только соотношение скоростей подвода и отвода энергии в закрытой системе предопределяет достигаемую плотность энергии в единичном объеме.

Как правило, наличие значительного градиента плотности в матричном материале позволяет управлять процессом динамического массопереноса в автотельном режиме. Перепад плотности по объему матричного материала позволяет пропускать или отражать ударные волны. За счет фокусировки ударных волн в преграде формируются зоны высокого и сверхвысокого давления. В режиме реального времени процесса СГП, например, происходит размывание вводимого вещества по стенкам формируемого канального элемента.

При захлопывании каналов со скоростями 800-3000 м/с вводимый и матричный материалы соударяются между собой, т. е. реализуется динамический массоперенос. Сгустки дискретных порошковых частиц соударяются с твердотельными преградами. Трение приводит к появлению внутри преграды множества движущихся зарядов. Движение миллионов заряженных частиц инициирует формирование электромагнитного поля. Излучение такого поля происходит с высокой скоростью. Излишки генерируемой энергии при СГП можно излучать из преграды в свободное пространство. Пульсация вещества внутри матричного

материала происходит в форме «солитонов» высокого давления.

Пульсации совмещаются в пространстве с канальными структурами (траекторией движения частиц). Это приводит к пульсациям плотной плазмы в канальных зонах. Интенсивные ударно-волновые процессы перемещают в металлах ионы и обобществленные электроны. За счет интенсивного массопереноса и синтеза, реализуемого в канальных зонах, меняется химический состав волокон.

Исследования проводились на образцах комбинированных материалов. Была выполнена ручная дуговая сварка из пластин сталей 110Г13 и сталь 10. Образцы из сваренных материалов обрабатывали в режиме сверхглубокого проникания ступками микрочастиц Si и SiC (исходные размеры частиц менее 100 мкм) в диапазоне скоростей 800 - 1000 м/с. Данные частицы являются ударниками, проникают на всю глубину вдоль зоны сварки и тем самым реализуется эффект СГП.

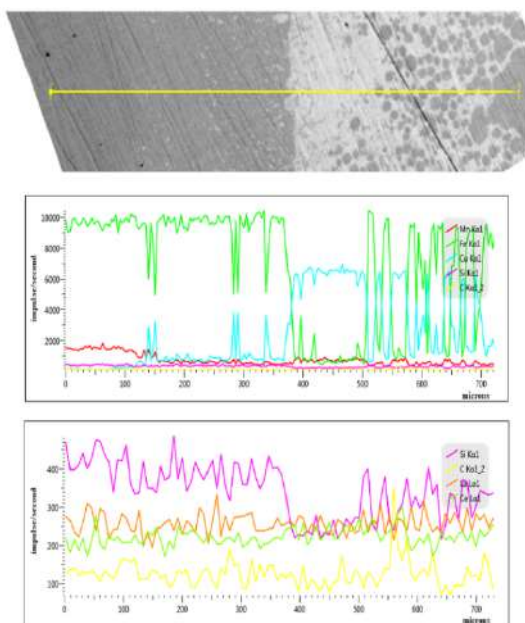


Fig. 1. Qualitative analysis of the weld zone of manganese steel and C10 carbon steel after super-deep penetration treatment

Был выполнен анализ зон сварки пластин. На рисунке 1 показан качественный анализ состава обработанного материала из стали 110Г13 и стали

10. Структура синтезируемого материала существенно отличается от исходной матрицы. Зафиксирован необычный набор химических элементов: La, Ce, которые отсутствовали в матрице и в порошке. Максимальная концентрация исходного материала (Fe) – 5000 импульсов в секунду. Минимальная концентрация в зоне сварки сталей составляет от 100 импульсов в секунду кремния до 1500 импульсов в секунду меди. Максимальная интенсивность синтезируемых химических элементов (лантаноидов) La – 200 импульсов в секунду и Ce – 150 импульсов в секунду после обработки в режиме СГП и выдержки образцов в течение 1 месяца. Таким образом, концентрация лантана в обработанной зоне сварки может достигать 4%, а церия – 3%.

В зоне сварки стальных пластин после обработки в режиме сверхглубокого проникания зафиксировано наличие лантана и церия. В зонах сварки концентрация лантана достигает 4 масс%, а церия - 3 масс%, что демонстрирует реализацию высокоэнергетических эффектов вплоть до термоядерного синтеза во время сверхглубокого проникания. Такие эффекты требуют дальнейшего изучения в области возможности практического применения для получения ряда редкоземельных элементов.

Список литературы

1. Oi, C., Chen, J. Physical mechanism of super-deep penetration of solid microparticles into solid targets. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials.*, 2014, Vol. 23(1-2), pp. 21-26.
2. Е.И. Марукович, Ю.С. Ушеренко, С.М. Ушеренко. Динамическая модификация металлических сплавов. *Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны: материалы Междунар. конф. XIX Харитоновские научные чтения*, Саров, 2017, с. 167-169.
3. Е. И. Марукович, Ю. С. Ушеренко, С. М. Ушеренко, Динамическая модификация металлов. Минск: Беларуская навука, 2021, 153 с
4. Kashchenko M., Kashchenko N. Synthesis of elements with superdeep penetration of particles on the example of penetration of silicon carbide into brass. *Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики*, 2023, №. 19, с. 43-44.

INFLUENCE OF VACUUM ANNEALING ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT MICROWIRES PrDyFeCoB

ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ PrDyFeCoB

E.V. Dvoretzkaya¹, R.B. Morgunov¹

Е.В. Дворецкая, Р.Б. Моргунов

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: dvoretzkaya95@yandex.ru

Abstract

Under the action of vacuum annealing in homogeneous amorphous PrDyFeCoB microwires, a polycrystalline structure is formed and chemical elements are redistributed with the formation of dark regions with an increased content of Fe and Co and a decreased content of Pr and Dy. The lattice structure of dark inclusions is body-centered cubic Fe BCC, in areas outside the dark inclusions the lattice structure is tetragonal Pr₂Fe₁₄B. Vacuum annealing leads to an increase in coercive force from 8 Oe to 10 kOe, while the magnetization does not reach saturation even in fields of ~50 kOe

Keywords: magnetic microwire, Kikuchi pattern, PrDyFeCoB, magnetic hysteresis, diffraction pattern

Аннотация

Под действием вакуумного отжига в однородных аморфных микропроводах PrDyFeCoB происходит образование поликристаллической структуры и перераспределение химических элементов с образованием темных областей с повышенным содержанием Fe и Co и пониженным содержанием Pr и Dy. Структура решетки темных включений – кубическая объемноцентрированная Fe BCC, в областях вне темных включений – структура решетки тетрагональная Pr₂Fe₁₄B. Вакуумный отжиг приводит к увеличению коэрцитивной силы с 8 Oe до 10 kOe, при этом намагниченность не достигает насыщения даже в полях ~ 50 kOe.

Ключевые слова: магнитный микропровод, картина Кикучи, PrDyFeCoB, магнитный гистерезис, картина дифракции

Обширная область применения ферромагнитных микропроводов на основе переходных и редкоземельных металлов в качестве датчиков различного типа обусловлена уникальными магнитными свойствами и возможностью их модификации различными методами [1,2]. Для понимания свойств микропроводов, предсказания их поведения в различных условиях и адаптации микропроводов под различные области применения требуется их изучение на наноуровне. Наиболее детальные представления о наноструктуре материалов способен дать метод трансмиссионной дифракции Кикучи (TKD - transmission Kikuchi diffraction) [3]. TKD-анализ широко применяется в области исследования наноструктур, ультрамелкозернистых функциональных и нанокристаллических материалов [4].

В работе исследовано влияние термического отжига на наноструктуру и магнитные свойства микропроводов PrDyFeCoB.

Микропровода PrDyFeCoB были получены методом экстракции висящей капли расплава. В экспериментах применялись две партии образцов: исходные аморфные микропровода (микропровод 1) и эти же микропровода, но после вакуумного отжига (микропровод 2) при 900 °С в течение 2 часов. Для изучения структуры микропроводов 1 и 2 на микроскопе FIB-SEM TESCAN AMBER были изготовлены микрошлифы их поверхности и ламели. Интегральные магнитные свойства изучались методом SQUID-магнитометрии.

На Fig.1a,b представлены срезы микропроводов 1 и 2. Как видно, образцы имеют разное строение внутреннего объема (fig.1). На BSE изображениях поверхности среза микропровода 2 видно большое количество

темных включений. На поверхности среза микропровода 1 таких особенностей не наблюдается, на BSE-изображениях поверхность среза выглядит однородной.

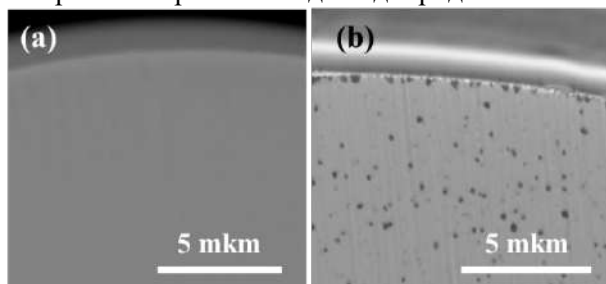


Fig. 1. SEM images of microsections of microwire 1 (a) and microwires 2 (b)

На EDX-картах, полученных для ламели из микропровода 1 распределение химических элементов однородное, а в микропроводе 2 в области темных включений установлено повышенное содержание железа и пониженное содержание празеодима и диспрозия.

На небольшом участке ламели из микропровода 2 было зарегистрировано несколько картин Кикучи на просвет из темных включений (Fig.2a) и несколько картин Кикучи на просвет вне включений (Fig.2b).

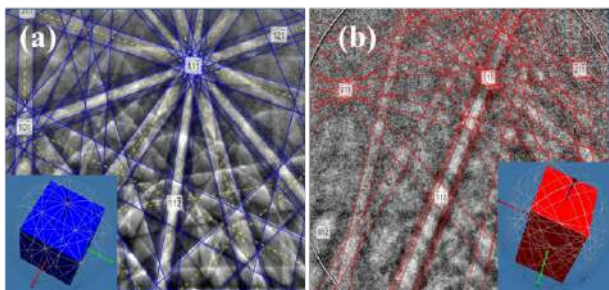


Fig. 2. Transmission Kikuchi paintings obtained in the area of dark inclusions (a) and outside the area of dark inclusions (b)

В области темных включений структура решётки определена как кубическая объемноцентрированная Fe BCC (Fig.1a, Fig.2a). В узлах этой решётки помимо атомов железа могут быть атомы Co. В области вне темных включений структура решётки определена как тетрагональная $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Возможно, что в этой решётке часть атомов празеодима замещена атомами диспрозия (Fig.1b, Fig.2b).

На Fig.3 представлены петли гистерезиса аморфного микропровода 1 до отжига (синие символы) и поликристаллического микропровода после вакуумного отжига 2 при 900 °C (красные символы).

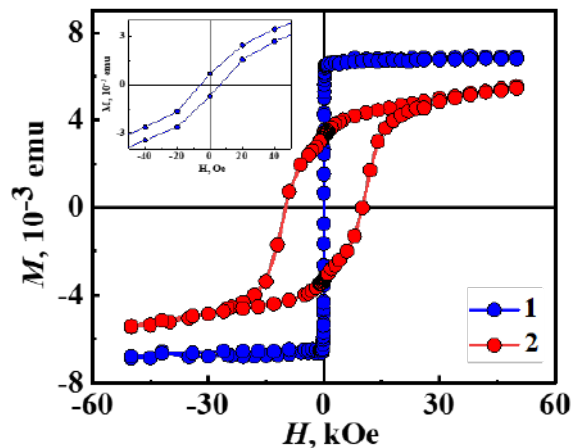


Fig. 3. Hysteresis of magnetization of amorphous microwire 1 before annealing (blue symbols) and polycrystalline microwire 2 after vacuum annealing (red symbols)

Аморфные микропровода характеризуются узкой прямоугольной петлей гистерезиса с насыщением в малых полях ~ 150 Oe. Вакуумный отжиг вызывает значительное увеличение коэрцитивной силы с 10 Oe для аморфных микропроводов до 20 kOe для поликристаллических микропроводов, в которых намагниченность не достигает насыщения даже в полях ~ 50 kOe.

Работа выполнена при поддержке программы Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Список литературы

1. R.V. Morgunov, O.V. Koplak, V.P. Piskorskii, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, Vol. 497, pp. 166004.
2. M. Vazquez, H. Chiriach, A. Zhukov, L. Panina, et al. *Phys. Status Solidi A*, 2011, Vol. 208, pp. 493–501.
3. J. Liu, S. Lozano-Perez, A. J. Wilkinson. *Ultramicroscopy*, 2019, Vol. 205, pp. 5–12.
4. P. W. Trimby. *Ultramicroscopy*, 201, Vol. 120, pp. 16–24.

PRODUCTION OF NANODISPERSED MOLYBDENUM POWDERS FOR THE CREATION OF NEW GENERATION MICRO- AND OPTOELECTRONICS DEVICES

*E.E. Edrennikova¹, M.V. Vorob'eva²,
V.E. Kartsev¹, V.V. Ivanov¹*

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² State FSBI TISNCM, Moscow, Troitsk, Russia

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИБОРОВ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

*Е.Е. Едренникова¹, М.В. Воробьева²,
В.Е. Карцев¹, В.В. Иванов¹*

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

² ГНЦ РФ ФГБУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ), Москва, Троицк, Россия

e-mail: EEEedrennikova@rosatom.ru

Abstract

The parameters of micro- and optoelectronics devices depend on the quality of the targets for magnetron sputtering, which in turn is determined by the characteristics of the initial molybdenum powder. A comparison of the processes for the production of molybdenum powders with a nanoscale structure, which fundamentally differ in physico-chemical bases, has been performed to select the most appropriate materials for the manufacture of sprayed targets used in the formation of layers with specified properties and the creation of new generation devices.

Keywords: powder, molybdenum, hydrogen reduction, hydrogen-nitrogen steam-gas

Аннотация

Параметры приборов микро- и оптоэлектроники зависят от качества мишеней для магнетронного распыления, которое в свою очередь определяется характеристиками исходного порошка молибдена. Выполнено сравнение процессов получения порошков молибдена с наноразмерной структурой, принципиально различающихся физико-химическими основами, для выбора наиболее отвечающих требованиям к материалам для изготовления распыляемых мишеней, используемых при формировании слоев с заданными свойствами и создании приборов нового поколения.

Ключевые слова: порошок, молибден, восстановление, водородно-азотная атмосфера

Уникальные свойства наноразмерных высокочистых порошков тугоплавких металлов обуславливают выделение их в отдельный класс материалов. Так, применение наноразмерных высокочистых порошков молибдена позволяет методами порошковой металлургии получать изделия с более совершенной структурой, повышенной плотностью и прочностными характеристиками. В частности, характеристики микро- и оптоэлектронных приборов нового поколения, функциональные слои которых формируют магнетронным распылением мишеней, зависят от качества мишеней, которое в свою очередь определяется параметрами исходного порошка (чистота, дисперсность). Следовательно, наиболее перспективным направлением, расширяющим функциональные

свойства приборов и микросхем, является формирование их функциональных слоев распылением мишеней, изготовленных из нанопорошков молибдена.

Целью настоящей публикации является сравнение методов получения порошков молибдена с наноразмерной кристаллической структурой, принципиально различающихся физико-химическими основами протекающих процессов [1-5], для установления способов, наиболее отвечающих вышеназванным требованиям к материалам для изготовления распыляемых мишеней.

Одним из известных способов получения наноразмерного порошка молибдена авторами выбран метод электровзрыва проволоки металла в среде аргона с последующим прокаливанием

при температуре 500°C в течение 4 часов. В результате процесса [3] порошок молибдена имеет средний размер частиц 250-350 нм и удельную поверхность 1,88 м²/г, при этом ожидаемая низкая производительность и высокое энергопотребление приводят к выводу о затруднении реализации его в укрупненном масштабе.

Другой известный способ получения наноразмерного порошка молибдена путем перекомденсации исходного порошка молибдена в электродуговом плазмотроне включает подачу порошкового сырья газовым потоком на срез плазмотрона в плазменную струю, испарение порошка в реакционной камере в струе горячего газа и конденсацию порошка на выходе из камеры путем резкого охлаждения струями холодного газа в закалочном узле и в трубчатом холодильнике [4]. Полученный порошок разделяют на фракции в классификаторе инерционного типа, а наноразмерные частицы улавливают в фильтре. Очевидными недостатками внедрения и масштабирования такого способа являются низкий выход целевой фракции и высокая энергозатратность.

Авторы считают важным упомянуть об уникальной технологии электролитического получения порошков молибдена различной дисперсности, созданной в институте Гиредмет (к.т.н. Карцев В.Е., к.т.н. Ковалев Ф.В.), внесшей вклад в развитие технологий порошкового молибдена – электролиз в хлоридно-фторидном расплаве при температуре 700-750°C (расходным компонентом использован хлорид молибдена высшей степеней валентности), - энергоемкой и сложной в аппаратурном оформлении.

Способ получения порошка молибдена наноразмерной структуры в виде квазидвумерных кристаллитов, разработанный авторами [5], выбран как наиболее подходящий для вышеописанных целей применения. Получение порошков молибдена с требуемыми целевыми характеристиками достигается восстановлением парамолибдата аммония при нагревании в две стадии: получение на первой стадии промежуточного оксидсодержащего соединения молибдена и последующее его

восстановление до металла газообразным водородом на второй стадии. Способ прост в осуществлении, не требует сложной аппаратуры и обеспечивает высокую степень преобразования исходного парамолибдата в молибден с выходом целевой фазы с нанокристаллической структурой не менее 80%.

Ни один из известных методов, принципиально различающихся основами физико-химических процессов и приведенных в настоящей публикации в целях сравнения со способом, разработанным авторами [5], не дает такой совокупности достигаемых качественных параметров получаемого порошка молибдена (чистота, дисперсность и однородность фракционного состава, насыпной вес), позволяющих существенно улучшить работу приборов микро- и оптоэлектроники.

Список литературы

1. Е.Е. Едренникова, М.В. Воробьева, В.В. Иванов, Н.Н. Ракова. Изучение кинетики и особенностей механизма восстановления парамолибдата аммония в водородно-азотных средах. *Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2011, № 1, с. 26 – 31.
2. Е.Е. Едренникова, М.В. Воробьева, В.В. Иванов, В.Е. Карцев. Изучение роли промежуточных оксидных фаз в процессах получения порошковых функциональных наноматериалов на основе молибдена и вольфрама. *II-я Международная научно-практическая конференция РЕДМЕТ-2022*. Москва, Изд-во «Научные технологии», 2023, с. 87-90.
3. А.В. Восмерилов, Н.В. Арбузова, Л.Л. Коробицына, Г.В. Ечевский, Е.Г. Коденев. Способ получения молибденсодержащих цеолитных катализаторов неокислительной конверсии метана // Патент РФ № 2271863, МПК С07С 2/00, 20.03.2006, – 4 с.
4. В.И. Капустин. Высокочистые ультрадисперсные порошки оксидов: оборудование, технология, применение. *Перспективные материалы*, 1998, № 5, с. 54 – 57.
5. М.В. Воробьева, Е.Е. Едренникова, В.В. Иванов, др. Способ получения нанодисперсных порошков молибдена // Патент РФ № 2367543 МПК В22F 9/22 В82В 3/00 С22В 34/34, 20.09.2009, – 5 с.

ALIPHATIC ALCOHOLS AND EXTRACTANT MIXTURES BASED AS SELECTIVE EXTRACTANTS OF SOME RARE METALS FROM SULPHURIC ACID

A.G. Kasikov, A.M. Dvornikova

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Center of RAS, Apatity, Russia

e-mail: A.Dvornikova@ksc.ru

Abstract

A brief overview of our own and alternative developments in the field of extraction of some rare elements (Re, V, Ta, Nb, Ti, W, Mo) with high molecular weight aliphatic alcohols and mixtures based on it is presented. The promise of using such extractants for the selective extraction of strategically important metals from sulfuric acid solutions has been shown.

Keywords: *SX, high-molecular aliphatic alcohols, rhenium, vanadium, tantalum, niobium, titanium, tungsten, molybdenum*

Аннотация

Представлен краткий обзор разработок в области экстракции редких элементов (Re, V, Ta, Nb, Ti, W, Mo) высокомолекулярными алифатическими спиртами и смесями на их основе. Показана перспективность применения подобных экстрагентов для селективной экстракции стратегически важных металлов из сернокислых растворов.

Ключевые слова: *жидкостная экстракция, высокомолекулярные алифатические спирты, рений, ванадий, тантал, ниобий, титан, вольфрам, молибден*

Высокомолекулярные алифатические спирты имеют длительную историю применения в качестве индивидуальных экстрагентов или смесей на их основе в процессах жидкостной экстракции. Высшие спирты, как доступный и относительно недорогой реагент, первоначально использовали с целью разделения элементов в аналитической химии. В дальнейшем спирты стали использовать и в различных технологиях. Например, начиная с середины XX в в промышленном масштабе работали экстракционные технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты на изоамиловом спирте (Германия, Израиль, Индия, Китай, Япония) [1], извлечения бора высокомолекулярными спиртами и их смесями с диолами из рассолов солевых озер (США), разделения ниобия/тантала из фторидных растворов экстракцией вторичным октиловым спиртом (Китай) [2].

С появлением специализированных высокоэффективных технических экстрагентов различных классов (аминов, оксимов, ТБФ и т.д.)

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ И СМЕСИ НА ИХ ОСНОВЕ КАК СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ РЯДА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

А.Г. Касиков, А.М. Дворникова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, КНЦ РАН, Апатиты, Россия

интерес к алифатическим спиртам несколько ослаб, однако они нашли альтернативное применение в качестве фазовых модификаторов / солюбилизаторов / разбавителей в системах с техническими экстрагентами, что позволило продолжать исследование их экстракционных свойств. Алифатические спирты как нейтральные экстрагенты способны извлекать некоторые элементы из кислых растворов в виде гидратированных и сольватированных анионов комплексных кислот. На сегодняшний день накоплено большое количество данных по экстракции спиртами как минеральных кислот (HCl, HF, HBr, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, H₃BO₃, H₃AsO₃, H₃AsO₄) [1], так и ряда металлов, в том числе редких, в составе комплексных металлокислот: Au, Re, V, Nb, Ta, Mo, W, Zr, Hf, Pa, Sb из кислых растворов.

Несмотря, в основном, на более низкие значения коэффициентов распределения, спирты могут быть полезны для решения некоторых технологических задач разделения элементов. В частности, обращает на себя внимание

достаточно высокая селективность экстракции некоторых элементов из серноокислых сред.

В отличие от хлоридных систем, алифатические спирты из серноокислых растворов способны эффективно извлекать ограниченное количество металлов. В частности, нами изучена возможность селективной экстракции рения(VII) и ванадия(V) алифатическими спиртами C7-C10 различного строения. Установлена более высокая эффективность и селективность вторичных спиртов, а также их смесей с алифатическими кетонами для выделения рения из концентрированных серноокислых растворов (4-6 моль/л H_2SO_4) в присутствии основных технических примесей (Мо и др.). На основе полученных данных разработана и запатентована экстракционная технология извлечения рения из отходов жаропрочных сплавов с применением экстрагента на основе вторичных алифатических спиртов [3,4]. Показано, что синергетические экстракционные смеси спиртов с кетонами проявляют еще большую селективность, поскольку для молибдена наблюдается антисинергетный эффект при экстракции такими смесями.

Особенностью экстракции ванадия(V) алифатическими спиртами является возможность его извлечения как из концентрированных (7-8 моль/л H_2SO_4), так и из слабокислых растворов (pH~2-4). Установлено, что процесс в слабокислой области интенсифицируется при повышении температуры и достигает максимума при pH~2.5; предложен механизм экстракции, основанный на изменении ионных форм V(V), объясняющий наблюдаемые эффекты; установлено, что наиболее эффективными и селективными экстрагентами ванадия являются вторичные спирты [5].

Кроме того, в присутствии некоторых комплексообразующих ионов из серноокислых растворов возможна селективная экстракция алифатическими спиртами тантала и ниобия (в присутствии фторид- и оксалат- ионов), титана (в присутствии фторид-ионов), а также вольфрама

и молибдена (в присутствии фосфат-ионов) в виде гетерополианионов (ГПА). Использование оксалатных систем для переработки Nb/Ta-сырья и экстракция ГПА являются актуальными направлениями в разработке новых более экологических и комплексных процессов химической технологии [7, 8].

Таким образом, высокомолекулярные алифатические спирты и их смеси с алифатическими кетонами являются перспективными реагентами для селективного извлечения ряда стратегически важных элементов при переработке сырья по серноокислотным технологиям.

Список литературы

1. А.Г. Касиков, А.М. Дворникова, Е.А. Щелокова и др. Жидкостная экстракция минеральных кислот алифатическими спиртами и смесями на их основе. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2023. 145 с.
2. Н. Jiling et al. Hydrometallurgical extraction of tantalum in China // *T.I.C. Bulletin*, 1993, № 93, pp.1-6.
3. Пат. РФ № 2412267. Способ извлечения рения из металлических отходов никельсодержащих жаропрочных сплавов / А.Г. Касиков, А.М. Петрова, Е.Г. Багрова и др.: №2009145364/02: заявл. 07.12.2009; опубл. 20.02.2011. Бюл. №5.
4. А.Г. Касиков, А.М. Петрова Рециклинг рения Издательство: "Инфра-М, РИОР" (2014),96 с.
5. Пат. РФ 2492254 Способ извлечения ванадия из кислых растворов / А.Г. Касиков, В.Н. Петров, А.М. Петрова: №2012127321/02: заявл. 29.06.2012; опубл. 10.09.2013. Бюл. №25.
6. Н.В.Мудрук, И.В.Зиновьева, П.А.Лодыгина и др. Изучение экстракции титана и ниобия из серноокислых растворов с использованием бинарных экстрагентов // *Труды КНЦ РАН. Сер. Технические науки*, 2023, Т.14, №1, с.180-187.
7. M.N. El-Hazek et al. Liquid-liquid extraction of tantalum and niobium by octanol from sulfate leach liquor // *Arabian Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 5, № 1, pp. 31-39.
8. Y. Li et al. Recovery of tungsten from a sulfuric-phosphoric acid leaching solution by solvent extraction with 2-octanol // *JOM*, 2019, Vol. 72, № 1, pp. 1-6.

STUDY OF THE EFFECT OF TUNGSTEN ANHYDRIDE GRINDING ON GRANULOMETRIC COMPOSITION OF TUNGSTEN METAL POWDER

S.F. Kolegov¹, S.A. Melnikov¹,
E.B. Solntseva²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² Leading Research Institute of Chemical Technology, JSC, Moscow, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО АНГИДРИДА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА

С.Ф. Колегов¹, С.А. Мельников²,
Е.Б. Солнцева²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сагина Москва, Россия

² Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» им. Б.Н. Ласкорина, Москва, Россия

e-mail: SeFeKolegov@rosatom.ru

Abstract

The object of research of the present work is the tungsten metal powder obtained by hydrogen reduction of the crushed tungsten anhydride powder. The effect of tungsten anhydride grinding time on particle size and the effect of hydrogen reduction process on characteristics of metal powder were studied.

The phase composition and the grain-size distribution of initial tungsten oxides from different manufacturers as well as the grain-size distribution of tungsten powders obtained from them were investigated. As a result of the studies, the relationship was established between the grain-size distribution of tungsten anhydride (WO_3) ground under different modes and the particle-size distribution of tungsten metal powder (W).

Keywords: powder, tungsten metal, tungsten anhydride, grain-size distribution, planetary ball mill, hydrogen reduction

Аннотация

Объектом исследования настоящей работы является металлический порошок вольфрама, полученный водородным восстановлением измельченного порошка вольфрамового ангидрида. Исследовано влияние времени измельчения вольфрамового ангидрида на размер частиц процесса водородного восстановления на характеристики металлического порошка. Исследован фазовый, гранулометрический состав исходных оксидов вольфрама от разных производителей и гранулометрический состав полученных из них порошков W . В результате исследований установлены связи между гранулометрическим составом измельченного при разных режимах вольфрамового ангидрида (WO_3) и гранулометрического состава порошка металлического вольфрама (W).

Ключевые слова: порошок, металлический вольфрам, вольфрамовый ангидрид, гранулометрический состав, шаровая планетарная мельница, водородное восстановление

В последние десятилетия значимость порошковой металлургии существенно возрастает, поскольку на ее основе создаются принципиально новые материалы с уникальной структурой: микрокристаллической, наноразмерной и аморфной, которая позволяет значительно повысить физико-механические и функциональные свойства изделий [1,2].

Целью работы являлось установление связи между гранулометрическим составом

измельченного при разных режимах вольфрамового ангидрида (WO_3) и гранулометрического состава порошка металлического вольфрама (W), полученного водородным восстановлением.

Для проведения работы были отобраны экспериментальные образцы оксида вольфрама WO_3 разных производителей. Были исследованы формы частиц исходных порошков

вольфрамового ангидрида при разном увеличении.

Тонкое измельчение материала (оксид WO_3) проводилось в шаровой планетарной мельнице фирмы «Retsch». Подготовленный порошок оксида WO_3 , загружался в металлические стаканы, засыпался мелющими телами (шары из стали ШХ15) и заливался изопропиловым спиртом (протектор окисления). Для отработки режимов тонкого измельчения была выбрана частота вращения 250 об/мин и варьировалось время измельчения: 30, 60, 90 минут. Для подготовки к измерению среднего размера частиц проводилась операция вакуумной сушки для удаления спирта из порошкового материала. Пульпа (порошковый материал со спиртом) помещались в вакуумный шкаф в металлической таре и проводился процесс вакуумной сушки порошка при температуре $90^\circ C$, контроль степени осушения материала каждые 2 часа. По окончании процесса порошок изымался из вакуумного шкафа при атмосферном давлении и после охлаждения до комнатной температуры. Далее проводили размол высушенного материала, так как он представляет из себя крупные куски размером более 2 мм. После измельчения порошок WO_3 отдавался на гранулометрический, рентгенофазовый анализ и ИК Фурье спектроскопию.

Для получения порошка вольфрама из вольфрамового ангидрида, применялся метод восстановления водородом. Процесс восстановления проводили в две стадии по следующему режиму:

- вакуумирование установки с загруженной шихтой до остаточного давления не менее 10 -1 мм рт.ст. (133,3 Па) и напуск в металлическую

реторту водорода до избыточного давления 0,5 атм. (49,03 кПа);

- низкотемпературный нагрев до температуры $500^\circ C$ со скоростью нагрева $10^\circ C/мин.$ и выдержка в течение 180,0 минут;

- высокотемпературный нагрев до $900^\circ C$ со скоростью нагрева $5^\circ C/мин.$ и выдержка в течение 360,0 минут;

- естественное охлаждение садки с печью.

Вся обработка от начала нагрева до начала охлаждения проходила при условии постоянного протока водорода со скоростью 100,0...150,0 л/час.

Установлено, что:

- по мере увеличения времени помола происходит уменьшение размера частиц WO_3 . При этом, на кривой распределения появляется несколько максимумов, появление которых можно объяснить образованием конгломератов частиц в результате измельчения;

- основная масса частиц полученного порошка W по своему размеру вписывается в интервал 3,0...15,0 мкм. Частицы имеют форму выпуклых многогранников с четко выраженными гранями. Эта величина в 2..3 раза меньше среднего размера частиц исходного вольфрамового ангидрида WO_3 , который характеризуется набором частиц от 0,5 до 100 мкм со средним размером частиц 29,0...57,0 мкм.

Список литературы

1. С.С. Коровин, В.И. Букин, П.И. Федоров, А.М. Резник, Редкие и рассеянные элементы/под общ. ред. Коровина С.С. - Химия и технология. - М.: МИСиС. 2003. - Т.3.
2. А.Н. Зеликман, Б.Г. Коршунов, Металлургия редких металлов. Учебник для ВУЗов, 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Metallurgia. 1991. 432 с.

FEATURES OF THE PATTERN OF CHANGES IN THE MELTING TEMPERATURE OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF ALUMINUM - LANTHANIDE SYSTEMS

Sh.I. Mirzaev¹, B.B. Eshov², Sh.A. Akhmedov¹, M.Ch. Chamanova³, A.B. Badalov³

¹ Tajik agrarian University named Sh. Shotemur, Dushanbe, Tajikistan

² Center innovation technology National academy of sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan

³ Tajik technical University named after academician M.S. Osimi, Dushanbe, Tajikistan

e-mail: sharafjon_89@mail.ru

Abstract

The melting point of intermetallics of Al-Ln systems was determined and/or refined using a semi-empirical method. It has been established that the patterns of their changes, depending on the nature of the lanthanides and the composition of the IM, are complex in nature with the manifestation of the "tetrad-effect" with distinctive characters in the subgroups of the lanthanides.

Keywords: melting point, intermetallic compounds, aluminum – lanthanide systems, patterns of change

Аннотация

Полуэмпирическим методом определены и/или уточнены температура плавления интерметаллидов систем Al-Ln. Установлено, что закономерности их изменения в зависимости от природы лантаноидов и состава ИМ имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а с отличительными характеристиками в подгруппах лантанидов.

Ключевые слова: температура плавления, интерметаллиды, систем алюминий – лантаниды, закономерности изменения

Обобщённые сведения по диаграммы состояния систем Al-Ln (Ln – лантаниды), приведённые в фундаментальном справочнике [1] указывают об образовании ряда интерметаллидов (ИМ) составов $AlLn_3$, $AlLn_2$, Al_2Ln_3 , $AlLn$, Al_2Ln , Al_3Ln , $\alpha-Al_{11}Ln_3$ и $\beta-Al_{11}Ln_3$. Данные по температуре плавления ИМ взаимно отличаются, что, возможно, связано со степенью чистоту исходного Ln. Наиболее полные сведения по температуре плавления, теплоёмкости и энтальпии образования ИМ систем Al-Ln, с использованием уточнённых значений температуры плавления Ln, приведены в работах [2, 3].

В данной работе приведены результаты системного анализа определённых и/или уточнённых нами значений температуры плавления ($T_{пл.}$, К) Ln и ИМ систем Al-Ln всех составов (таблица). Системный анализ проведён полуэмпирическим методом, приведённым в работах [4], по корреляционному уравнению $T_{пл. Al(x)Ln(y)} = T_{пл. Al(x)La(y)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' S_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)})$, где

ОСОБЕННОСТИ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ

Ш.И. Мирзоев¹, Б.Б. Эшов², Ш.А. Ахмедов¹, М.Ч. Чаманова³, А.Б. Бадалов³

¹ Таджикский аграрный университет им. Ш.Шотемур, Душанбе, Таджикистан

² Центр инновационной технологии Национальная академия наук Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

³ Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

коэффициенты уравнения (1) учитывают влияние: α – $4f$ – электронов, β - и γ – спин (S) – и орбитальных (L) – моментов движения атомов и ионов лантаноидов на определяемую величину $T_{пл.}$ ИМ. Коэффициенты γ относятся: γ' - к лантаноидам цериевой, а γ'' – к иттриевой подгрупп.

На основе уточнённых и/или определённых значений температуры плавления интерметаллидов, образующихся в системах Al - Ln (таблица, а - расчёт, б – литература), установлена закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов (рисунок 1) и от состава ИМ (рисунок 2).

Рисунки наглядно иллюстрируют сложный характер закономерностей с проявлением известного «тетрад-эффекта». Общим для них является четкое разделение графика с отличительным характером в подгруппах лантанидов – цериевой и иттриевой. Максимальную $T_{пл.}$ имеют ИМ состава Al_2Ln .

Ln		Тпл., Ln	AlLn ₃	AlLn ₂	Al ₂ Ln ₃	AlLn	Al ₂ Ln	Al ₃ Ln	α-Al ₁₁ Ln ₃	β-Al ₁₁ Ln ₃
La	a	1193	873	984	1065	1146	1678	1443	1188	1513
	б	1191	823	-	-	1146	1678	1443	1188	1513
Ce	a	1198	909	1016	1085	1146	1721	1405	1221	1510
	б	1071	928	-	-	1118	1753	1408	1293	1508
Pr	a	1208	927	1025	1089	1174	1749	1382	1229	1510
	б	1204	903	-	-	1178	1753	1348	1238	1513
Nd	a	1245	950	1047	1104	1184	1771	1368	1234	1507
	б	1294	948	1008	-	1213	1733	1478	1223	1508
Pm	a	1301	978	1081	1131	1202	1788	1361	1228	1501
	б	1315	-	1068	-	-	-	-	-	-
Sm	a	1385	1012	1128	1169	1232	1800	1363	1209	1491
	б	1347	-	-	-	-	1773	1393	-	1723
Eu	a	1099	971	1095	1124	1246	1703	1297	1116	1394
	б	1095	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	a	1585	1098	1223	1253	1348	1798	1398	1143	1468
	б	1586	-	1223	1253	1348	1798	1398	-	-
Tb	a	1629	1098	1251	1273	1368	1784	1373	1166	1465
	б	1629	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	a	1683	1103	1259	1277	1372	1769	1364	1184	1463
	б	1685	-	1413	1286	-	1773	1363	-	-
Ho	a	1722	1116	1280	1292	1388	1762	1354	1189	1456
	б	1747	-	1291	1267	1388	1803	1360	-	-
Er	a	1770	1133	1314	1320	1417	1763	1348	1193	1447
	б	1802	-	1303	1333	1338	1718	1343	-	-
Tm	a	1830	1156	1361	1357	1457	1772	1344	1164	1439
	б	1818	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	a	1094	1092	1295	1387	1424	1663	1263	1090	1378
	б	1092	-	-	-	-	1633	1253	-	-
Lu	a	1928	1193	1412	1441	1548	1803	1353	1098	1413
	б	1936	-	-	-	-	-	1353	-	-

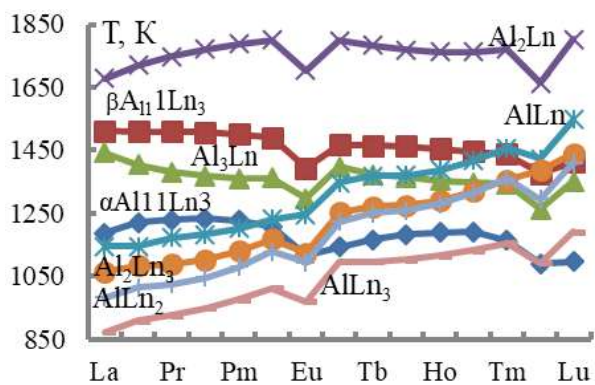


Fig. 1. Curves of the dependence of T_{melt} IM of Al – Ln systems on the nature of Ln

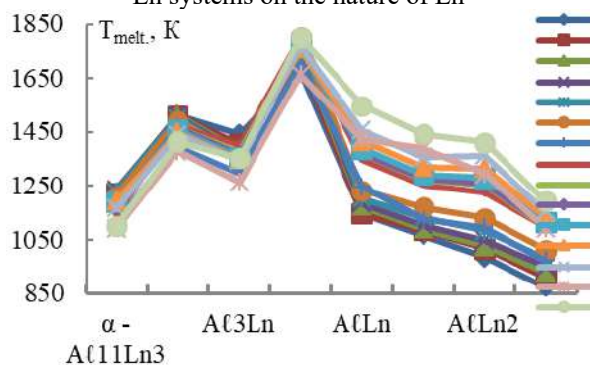


Fig. 2. Graphs of the dependence of the T_{melt} of IM systems of Al-Ln on their composition

Список литературы

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001, т.1-3, 992, 1024, 1320 с.
2. Чаманова М., Ахмедов Ш.А., Нажмуудинов Ш.З., Бадалов А. Установление закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды составов $\text{Al}_{11}\text{Ln}_3$ и Al_3Ln . *Горные науки и технологии*. Россия, Москва, МИСиС, нац. иссл. технол. универс. 2018; (2): 42-50. <https://doi.org/10.17073/2500-0632-2018-2-42-48>.
3. Мешков З.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Данилкович М.М. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов. *Коорд. химия*, 1986, т. 12, вып. 4, с. 481 – 48

STUDY OF THE POSSIBILITY OF PROCESSING SUBLIMATES OF HAFNIUM-NICKEL ALLOY

A.N. Pochtarev, A.M. Chapygin,
O.N. Budin, N.S. Gorbacheva, V.S. Kalimulin,
I.A. Chapygin, V.V. Malkov, I.M. Melnikova

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: ANPochtarev@rosatom.ru

Abstract

The paper considers the possibility of processing hafnium-nickel alloy sublimates to produce metal powder and hafnium oxide in order to return them to the process of obtaining ligatures.

Keywords: vacuum arc melting, hafnium, nickel, hafnium oxide, leaching, sublimations, hydrometallurgy

Аннотация

В работе рассмотрена возможность переработки возгонов сплава гафний-никель с получением металлического порошка и оксида гафния с целью их возврата в процесс получения лигатур.

Ключевые слова: вакуумно-дуговая плавка, гафний, никель, оксид гафния, выщелачивание, возгоны, гидрометаллургия

При изготовлении лигатур на основе Hf-Ni в вакуумно-дуговых печах образуются возгоны, оседающие на внутренней поверхности стенок и поддонах печей.

Возгоны представляют собой мелкодисперсную пыль и капли разбрызганного металла и сплава, а также соединений, присутствующих в исходном сырье.

Химический состав возгонов приведен в таблице 1, а дифрактограмма на рисунке 1.

Таблица 1 Состав возгонов, мас%

Элемент	Содержание, %
Hf	78,0 – 84,0
Mn	0,5 – 0,6
Fe	1,0 – 1,5
Ni	2,0 – 2,5
Ca	4,0 – 4,5
K	10,0 – 11,0
Nb	0,4 – 0,5

Задачей работы является извлечение гафния из возгонов, в виде металла или его оксида с последующим возвратом материала в процесс получения лигатур.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗГОНОВ СПЛАВА ГАФНИЙ-НИКЕЛЬ

А.Н. Почтарев, А.М. Чапыгин,
О.Н. Будин, Н.С. Горбачева,
В.С. Калимулин, И.А. Чапыгин,
В.В. Мальков, И.М. Мельникова

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

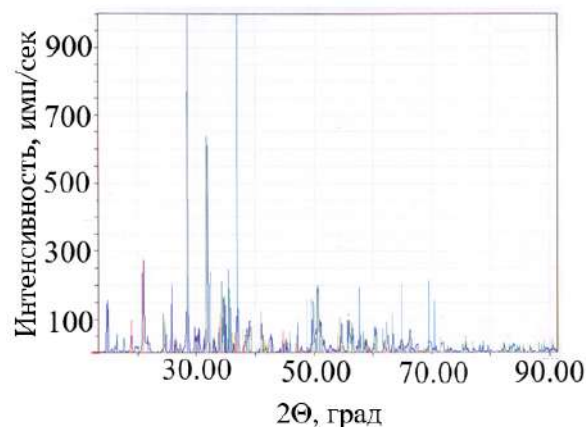


Fig 1. Diffraction pattern of a sample of sublimates

Анализ дифрактограммы показал наличие металлического гафния, оксидов гафния, марганца, кальция, ниобия, а также комплексного оксида калия и никеля.

В рамках исследований возгоны разделили по фракциям. Первую часть (крупную – более 1 мм) обработали в растворе соляной кислоты (3% HCl), промыли дистиллированной водой и после сушки направляли на элементный анализ. Степень извлечения в металл составила 85%. Химический состав полученного материала приведен в таблице 2.

Таблица 2 Состав порошка, мас%

Элемент	Содержание, %
Hf	98,3
Ni	1,2
Mn	0,2
Nb	0,3

Порошок отходов фракцией менее 1 мм растворяли в соляной кислоте (0,5 – 20% HCl) с расходом 0,05 – 2,00 г HCl на 1 г порошка, при этом в раствор переходило от 20 до 80 мас.% навески. Отмытый порошок, в зависимости от концентрации и расхода хлористого водорода содержал 94 – 98 % гафния с небольшим количеством (около 0,5 – 1,5 мас. %) никеля и кальция. Полученный продукт использовался при изготовлении лигатуры марки ГФН-10, соответствующей требованиям ТУ 48-4-419-80.

Маточные растворы нейтрализовали раствором аммиака до $\text{pH} = 4 - 5$ [1], выпавший осадок гидроксида гафния после промывки и прокалики содержал более 99 мас.% HfO_2 .

Показана возможность переработки возгонов после вакуумно-дугового сплавления лигатуры Hf-Ni с получением металлического гафния и его оксида. Для возвращения в процесс получения лигатур, оксид гафния может быть восстановлен кальцием.

Данная разработка после внедрения может снизить себестоимость получаемой лигатуры.

Список литературы.

1. К.А. Большаков. Химия и технология редких и рассеяных элементов. Ч.2, Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: «Высш. школа, 1976, 360 с.

SALT HYDROLYSIS OF CHLORINE-CONTAINING TITANIUM COMPOUNDS TO PRODUCE NANOSCALE ANATASE POWDERS

A.N. Pochtarev, D.I. Kushniruk

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry., Moscow, Russia

e-mail: ANPochtarev@rosatom.ru

Abstract

The results of the anatase powder synthesis by salt hydrolysis of titanium tetrachloride, with an average particle size of 1-3 micrometers and crystallite sizes of 6-7 nanometers, are presented. The conditions for the transition of the rutile phase into the anatase phase have been determined.

Keywords: *titanium dioxide, anatase, separating agent, salt hydrolysis*

Аннотация

Представлены результаты синтеза порошков анатаза методом солевого гидролиза тетрахлорида титана со средним размером частиц 1-3 мкм и размерами кристаллитов 6-7 нм. Определены условия процесса перехода фазы рутила в фазу анатаза.

Ключевые слова: *диоксид титана, анатаз, разделяющий агент, солевой гидролиз*

Низкая химическая активность TiO_2 затрудняет получение из него наноразмерных частиц керамики методом твердофазного синтеза. Для повышения химической активности прекурсора целесообразно получение его свежим из раствора в наиболее термодинамически неустойчивой форме. Остаточные водородные связи и полиморфное превращение в процессе синтеза увеличивают химическую активность TiO_2 и уменьшают размер зерна конечного продукта.

Настоящая работа посвящена адаптации ранее разработанной технологии солевого гидролиза хлорсодержащих соединений циркония, предусматривающей утилизацию хлор-иона в виде соляной кислоты [1], для получения диоксида титана в виде монофазного анатаза.

Процесс получения титанового прекурсора проводили в обогреваемом кварцевом реакторе с раствором хлорида магния при температурах кипения 120-170 °С с шагом в 5 °С. В реактор при заданной температуре подавали водный раствор тетрахлорида титана с концентрацией 5-21,5 % TiO_2 .

После фильтрации, промывки и сушки гидратированного оксида титана определяли его физико-химические свойства (РФА, размер

СОЛЕВОЙ ГИДРОЛИЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АНАТАЗА

А.Н. Почтарев, Д.И. Кушнирук

АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

первичных кристаллитов, гранулометрический состав, насыпную плотность).

Свойства прекурсоров, полученных в процессе солевого гидролиза зависят от параметров процесса: температуры, концентрации раствора тетрахлорида титана и мольного отношения Ti^{4+} к Mg^{2+} .

На рис. 1 представлена зависимость фазового состава прекурсоров от температуры процесса, которая показывает, что для концентраций водного раствора 11,5 % и 15,3 % TiO_2 , с увеличением температуры гидролиза содержание рутила в образцах уменьшается, а анатаза возрастает. Содержание брукита сначала растёт, а затем убывает, при максимуме в области температур 130-140 °С (рис. 1а и 1б).

При концентрации водного раствора 21,5 % TiO_2 (рис. 1с) наблюдается та же тенденция, однако фаза брукита обнаружена только в образцах, полученных при температуре 135 °С. При температурах выше 150 °С обнаружена только фаза анатаза.

При увеличении концентрации раствора тетрахлорида титана, содержание анатаза в образцах увеличивается, а концентрации рутила и брукита уменьшается.

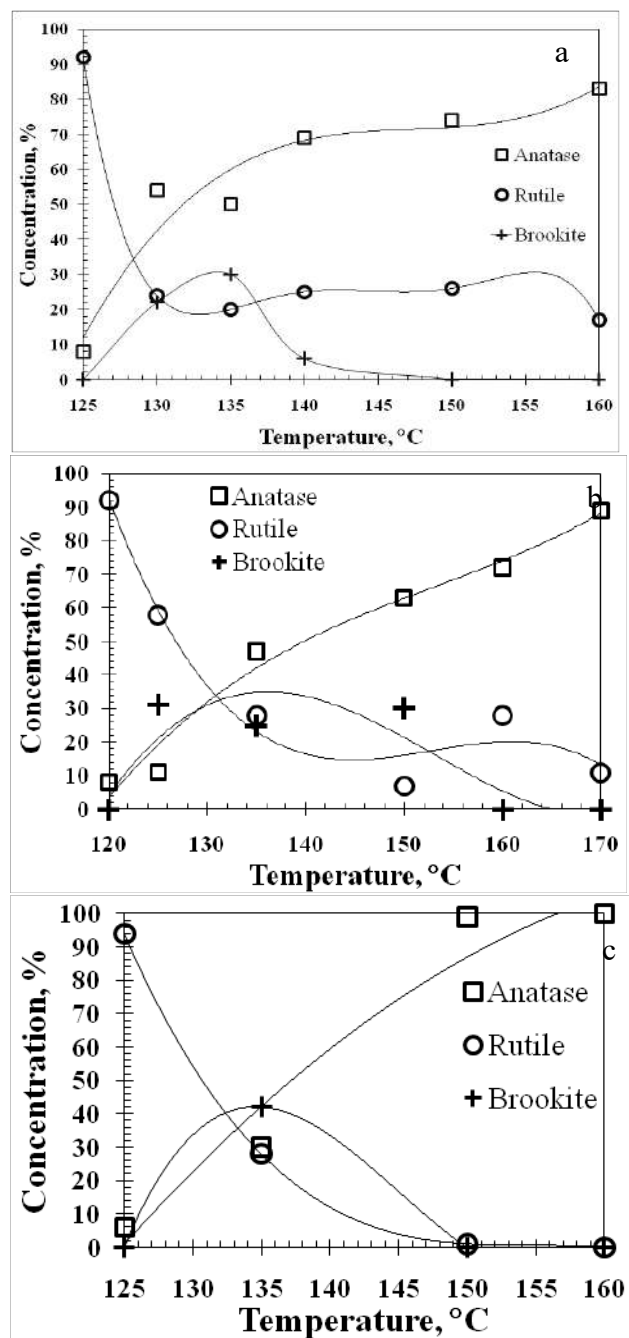


Fig. 1. The dependence of the precursor phase composition on process temperature $Ti^{4+}:Mg^{2+}$ mol. ratio

= 0,2 concentration of $TiCl_4$ (TiO_2 mas.%): a-11,5, b-15,3, c-24,5

Мольное отношение $Ti^{4+}:Mg^{2+}$ определяет производительность процесса и время нахождения гидролизованых частиц титана в солевой ванне.

При увеличении мольного отношения содержание фазы анатаза в прекурсор немного уменьшается, а фаз рутила и брукита немного увеличивается.

Вне зависимости от параметров процесса гидролиза размеры первичных частиц (кристаллитов) изменяются незначительно и лежат в узких пределах: для анатаза 6-7 нм, брукита 10-16 нм и рутила 14-20 нм.

При определённых условиях проведения процесса солевого гидролиза наблюдался переход частиц со структурой рутила в частицы со структурой анатаза. Возможность такого перехода предсказана в работе [2], в которой термодинамическими расчётами показано, что при критическом размере частиц рутил (менее 15 нм) может переходить в анатаз.

Список литературы

1. Почтарев А. Н., Солевой гидролиз хлорсодержащих соединений циркония // ЖПХ. - 1983. - № 9. - С. 1948 — 1952.
2. Альмяшева О. В., Василевская А. К., Гусаров В. В., Роль неавтономных состояний в структурных превращениях нанокристаллов // Сб. Трудов конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы — 2016», Екатеринбург. 2016. С. 7

NEW APPROACHES TO PRODUCTION OF STRONTIUM HEXAFERRITE PERMANENT MAGNETS

B.D. Chernyshev^{1,2}, I.V. Schetinin²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: BDmChernyshev@rosatom.ru

Abstract

The possibility of producing strontium hexaferrite permanent magnets using PIM-technology and stereolithography is considered. 10x10x5 mm size permanent magnets were obtained by using of PIM-technology method and performed comparison of their magnetic properties with values of hexaferrite magnets manufactured by traditional technology. The microstructure of samples at all technological stages of the PIM process and the magnetic parameters of the sintered samples were studied.

Keywords: *PIM-technology, stereolithography, hard-magnetic material, strontium hexaferrite, ball-milling, green body, brown body*

Аннотация

Рассмотрена возможность получения постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция методами PIM-технологии и стереолитографии. Методом PIM-технологии получены постоянные магниты размерами 10x10x5 мм и проведено сравнение магнитных свойств со значениями, характерными для магнитов, изготовленных по традиционной технологии. Исследована микроструктура материала на всех технологических этапах процесса PIM-технологии и магнитные параметры образцов после спекания

Ключевые слова: *PIM-технология, стереолитография, магнитотвердый материал, гексаферрит стронция, механоактивация, зеленая деталь, коричневая деталь*

В настоящее время методы аддитивного производства активно внедряются в существующие технологические процессы предприятий. Применение таких технологий, как послойное наплавление (FDM), стереолитография (SLA), лазерная наплавка металла (DMD) позволяет в кратчайшие сроки моделировать будущие конструкции и изготавливать изделия сложной геометрии на основе функциональных материалов с высоким уровнем физических и механических свойств [1]. Кроме того, развиваются и совершенствуются технологии для выпуска крупносерийных партий изделий с высоким уровнем сложности конфигурации деталей. Потенциальными методами производства постоянных магнитов являются технологии SLA и Powder Injection Molding (PIM), которые позволяют изготовить

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Б.Д. Чернышев^{1,2}, И.В. Щетинин²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

деталь со сложным форм-фактором в единичном и серийном исполнении соответственно [2, 3]. Для обеих технологий характерна возможность контроля микроструктуры, состава и свойств изделий на каждом технологическом этапе.

Начальным технологическим этапом, характерным для обеих технологий, являлось изготовление порошка гексаферрита стронция. Данный материал синтезировали путем механоактивации карбоната стронция, гематита и специальных технологических добавок с последующим высокотемпературным отжигом в окислительной атмосфере [4]. Далее полученный материал просеивали и классифицировали для получения порошка с размерами частиц не более 20 мкм.

На основе полученного порошка был изготовлен гранулят (фидсток) для PIM-

технологии, а также фотополимерная смола, содержащая магнитный материал.

Получение «зеленых» заготовок из гранулята высоконаполненного порошком гексаферрита стронция проводили методом инъекционного прессования на термопласт-автомате при температуре размягчения органического связующего. Далее «зеленые» детали подвергали операции удаления связующего раствором методом для получения «коричневых» заготовок.

Спекание заготовок на основе гексаферрита стронция было выполнено в окислительной атмосфере с целью формирования однофазного состояния.

Недостаточно высокие магнитные свойства образцов постоянных магнитов на основе гексаферрита стронция, полученных методом РИМ-технологии, обусловлены низкой плотностью образцов и наличием дефектов в виде трещин и пор. Таким образом, для увеличения плотности и, как следствие, уровня магнитных свойств постоянных магнитов

требуется доработка процесса синтеза, рецептуры фидстока и режимов спекания.

Список литературы

1. A. S. Zhukov, A. V. Kamynin, I. S. Gavrikov, et al., Multifractal Analysis and Magnetic Properties of Magnetically Hard Fe–Cr–Co Alloy Produced by Selective Laser Melting. *Russ. Engin. Res.*, 2020, № 41, p. 325 – 328.
2. С.Ю. Байдаров, А.В. Камынин, В.С. Крапошин и др., Проблемы развития МИМ-технологии в России в области производства постоянных магнитов. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2019 № 771, с. 34 – 37.
3. B. D. Chernyshev, A. V. Kamynin, E. S. Khotulev et al., A Study of the Microstructure and Magnetic Properties of Fe-Cr-Co Alloys with Reduced Content of Co obtained by the MIM Technology. *Metal Science and Heat Treatment*, 2020, № 61, p. 704 – 708.
4. G. González, J.R. Pargab, H.A. Moreno et al. Synthesis and characterisation of strontium hexaferrite using an electrocoagulation by-product. *Journal of chemical research*, 2016, № 40, p. 110 – 114.

PRODUCTION OF METALLIC YTTRIUM BY LITHIUM-THERMAL REDUCTION

*N.S. Bunits, O.N. Budin, A.M. Chapygin,
G.A. Zhukov, V.E. Polkin, S.A. Vasilenko*

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: ITHEWALL1@gmail.com

Abstract

The paper considers the possibility of obtaining metallic yttrium in the form of a sponge by the method of lithium thermal reduction of anhydrous yttrium (III) chloride.

Key words: *reduction, yttrium, lithiothermy, metal sponge, metallothermy, rare earth metals, yttrium(III) chloride*

Аннотация

В работе рассмотрена возможность получения металлического иттрия в виде губки методом литийтермического восстановления безводного хлорида иттрия (III).

Ключевые слова: *восстановление, иттрий, литийтермия, металлическая губка, металлотермия, редкоземельные металлы, хлорид иттрия (III)*

Иттрий является важным компонентом в производстве высокотехнологичных материалов, таких как магниты [1], катализаторы [2], лазерные кристаллы [3-5], а также играет ключевую роль в развитии современной энергетики, включая производство аккумуляторов [6] и других энергетических систем. В связи с возрастающим спросом на иттрий, изучение восстановления РЗМ литийтермией представляет научный интерес.

К основным способам получения РЗМ стоит отнести металлотермическое восстановление безводных фторидов [7] и хлоридов РЗМ [8, 10], а также электролиз расплава солей [9].

Цель работы заключалась в получении двух килограмм высокочистого металлического иттрия в виде губчатого материала за один цикл и определение температуры начала реакции, ее протекания и окончания, а также степени извлечения и стабильности получения РЗЭ.

Анализ литературных источников показал, что для получения наиболее чистых РЗМ по примесному составу используется металлотермическое восстановление безводных хлоридов. Известен способ [8] получения порошка иттрия, включающий литийтермическое восстановление двойного комплексного хлорида иттрия и калия в

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЯ ЛИТИЙТЕРМИЧЕСКИМ ВОСТАНОВЛЕНИЕМ

*Н.С. Буниц, О.Н. Будин, А.М. Чапыгин,
Г.А. Жуков, В.Э. Полькин, С.А. Василенко*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

инертной атмосфере при повышенном давлении и вакуумную сепарацию.

В настоящей работе рассмотрена возможность литийтермического восстановления хлорида иттрия (III), полученного в АО «Гиредмет», что позволяет отказаться от синтеза комплексного хлорида и увеличить производительность процесса. Аналогичный процесс описан в работе [7], однако не описывается аппаратное оформление.

В рамках эксперимента применялись YCl_3 (производство АО «Гиредмет») и металлический литий марки ЛЭ-1. В качестве основного оборудования использовали шахтную печь с вертикально устанавливаемой ретортой, оснащенной тепловым экраном и кристаллизатором, ниобиевый тигель с крышкой и высоковакуумный пост с азотной ловушкой.

Процесс получения иттриевой губки осуществлялся в интервале температур от 25 до 950 °С. При этом восстановление хлорида иттрия проводилось в инертной атмосфере, а сепарация побочных продуктов реакции и остаточного избыточного лития при разряжении 0,2 – 0,7 Па.

Анализ зависимостей синхронного изменения температуры и давления от времени позволил предположить, что температура начала процесса восстановления хлорида иттрия

составляет 301 °С. Температурный интервал проведения основной части реакции восстановления хлорида иттрия находится между 301 и 857 °С.

В полученном материале на нижней части губки наблюдались кристаллы иттрия в форме дендритов, шестиугольников и кубов, что свидетельствует о высокой чистоте получаемого металла снизу тигля.

Полученный хлорид лития отправляли на гидрометаллургическую переработку, тем самым получая побочный товарный продукт.

Анализ образца губки методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал содержание металлических примесей (не включающих РЗМ) на уровне не более 0,017 масс.%, при этом основная часть представлена литием (около 120 ppm). В зависимости от дальнейшего использования последний возможно удалить, увеличив продолжительность процесса сепарации или методами дугового переплава, дистилляции.

На основе проведенного эксперимента установлена продолжительность процесса восстановления и сепарации, необходимая производительность насосного оборудования.

В настоящее время рассматривается возможность его использования в качестве исходного сырья для производства сплавов, а также для полупроводниковых материалов.

Список литературы

1. И.В. Чердиченко, О.Г. Оспенникова, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, А.В. Бузенков. Материалы для постоянных магнитов (обзор). *Новости материаловедения. Наука и техника*, 2016, №5, с. 5.
2. Н.В. Маколкин, А.П. Сукнев, В.С. Деревщиков. Исследование Ni/Y₂O₃ катализаторов в реакции метанирования CO₂. *Водород. Технологии. Будущее: Сборник тезисов докладов IV Всероссийской научно-практической конференции*, Новосибирск, 05–06 октября 2023, с. 62–63.
3. С.Г. Казанцев. Лазерные технологии для телекоммуникационной платформы малого

космического аппарата. *Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ*. Т. 163, № 2, 2018, с. 29–47.

4. П.А. Арсеньев, Г.Н. Ткачук. Спектроскопические и лазерные свойства кристаллов титаната иттрия, легированных неодимом. *Журнал прикладной спектроскопии*. Т. 86, №6, 2020, с. 932–935.

5. В.В. Осипов, В.И. Соломонов, А.Н. Орлов, В.А. Шитов, Р.Н. Максимов, А.В. Спирина. Характеристики лазерных керамик на основе оксида иттрия с добавками. *Квантовая электроника*. Т. 43, №3, 2013, с. 276–281.

6. Н.Н. Баталов. Разработки учреждения РАН института высокотемпературной электрохимии УрО РАН в области литиевых источников тока. *Технологии и материалы для экстремальных условий (применительно к химическим источникам тока). Тезисы докладов Всероссийской научной конференции, Звенигород Московской области, 15–19 ноября 2010*, с. 17–18.

7. Патент №2061078. Способ получения сплавов на основе редкоземельных металлов, скандия и иттрия: № 94021086/02: заявл. 07.06.1994: опубл. 27.05.1996 / В. Т. Готовчиков, Е. А. Филиппов, О. И. Князев [и др.]; заявитель Министерство Российской Федерации по атомной энергии, Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии.

8. Патент №2361699. Способ получения микрокристаллического порошка иттрия №2007146927: заявл. 20.12.2007: опубл. 20.07.2009 / Ю.Б. Патрикеев, Н.С. Воробьева, Т.Г. Соченкова; заявитель, патентообладатель ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «ГИРЕДМЕТ».

9. Ф. Х. Спеддинг, А.Х. Даан, (Ред.). Редкоземельные металлы. Пер. с англ. К.В. Уколова, И.М. Стернина, А.Б. Логинова; под ред. Е.М. Савицкой. – М.: Металлургия, 1965, 610 с.

10. Патент КНР № 102465210А. Способ получения и оборудование для производства высокочистых РЗМ: заявл. 02.11.2010, опубл. 23.05.2012, патентообладатель «Пекинский НИИ цветных металлов, Grirem Advanced Materials Co Ltd» .

STRUCTURAL AND ELECTRO-MAGNETIC PROPERTIES OF LITHIUM FERRITES MODIFIED BY LANTHANUM OXIDE

Y.S. Elkina, V.A. Vlasov, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov

National Research Tomsk Polytechnic University
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

e-mail: ysm7@tpu.ru

Abstract

The effect of lanthanum oxide on the structural and electromagnetic properties of lithium ferrite was studied. The XRD method established that a two-phase structure ($Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ and $LaFeO_3$) was formed after high-temperature sintering. An increase in the amount of lanthanum oxide additive led to an increase in the concentration of the $LaFeO_3$ phase, also to a decrease in the specific saturation magnetization and initial magnetic permeability.

Keywords: *lithium ferrite, lanthanum oxide, magnetic properties, electrical properties, structure*

Аннотация

Исследовано влияние оксида лантана La_2O_3 на структурные и электромагнитные свойства литиевого феррита, полученного при высокотемпературном спекании. Методом рентгенофазового анализа установлено, что после спекания образуется двухфазная структура, состоящая из литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и $LaFeO_3$. Увеличение количества добавки оксида лантана приводило к увеличению концентрации фазы $LaFeO_3$, повышению электрического сопротивления, а также снижению значений удельной намагниченности насыщения и начальной магнитной проницаемости.

Ключевые слова: *литиевый феррит, оксид лантана, магнитные свойства, электрические свойства, структура*

В последние годы из-за увеличения производств различной техники и потребности в узкоспециализированных магнитных материалах возникла острая необходимость в ферритах с нестандартными свойствами. Литиевый феррит $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, благодаря высокой температуре Кюри и намагниченности насыщения, уже применяется для сердечников трансформаторов, антенн, устройств магнитной записи [1]. Для использования в микроволновой технике, данный феррит модифицируют путем добавления различных ионов (Zn^{2+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}). Но также ведутся исследования и по внедрению редкоземельных элементов (Sm, La, Nd и др.) в различные ферриты [2,3].

Поэтому, в настоящей работе было исследовано влияние добавки оксида лантана La_2O_3 на структурные и электромагнитные свойства литиевого феррита $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$.

Для исследования модификации литиевого феррита оксидом лантана используется смесь

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЛАНТАНА

Ю.С. Елькина, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржигов

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Томск, Россия

исходных порошковых прекурсоров $Fe_2O_3/Li_2CO_3/La_2O_3$ с определенным весовым соотношением 91.5/8.5/0 вес.% (для образца N0), 87.3/8.3/4.4 вес.% (для образца N1) и 78.2/7.9/13.9 вес.% (для образца N2). Порошки механически измельчались в планетарной шаровой мельнице RETSCH при 300 об/мин в течение 15 мин. Полученные смеси были синтезированы в лабораторной печи при 900 °C в течение 240 минут на воздухе [4] и спечены в дилатометре DIL 402C при 1100 °C в течение 120 минут.

Качественный и количественный фазовый состав полученного феррита был исследован на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA. Изучение дифрактограмм методом рентгенофазового анализа (РФА) показало, что происходит образование двух отдельных фаз: шпинельной фазы $\alpha-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ и перовскитовой вторичной фазы $LaFeO_3$ (табл.1). Т.о., было предположено, что реакция твердофазного

взаимодействия между исходными реагентами протекает без внедрения La в кристаллическую структуру литиевого феррита.

Таблица 1. Данные РФА литиевого феррита, модифицированного оксидом лантана La_2O_3

Обр азец	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Концентрация, вес. %
N1	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a=b=c=8.3327$	100
	SmFeO_3	0	0
N2	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a=b=c=8.3275$	95.8
	LaFeO_3	$a=5.5506;$ $b=7.8418;$ $c=5.5838.$	4.2
N3	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$	$a=b=c=8.3304$	83.4
	SmFeO_3	$a=5.5539;$ $b=7.8593;$ $c=5.5535.$	16.6

По результатам термогравиметрического анализа (ТГ), полученного на термоанализаторе STA 449C Jupiter, была измерена температура Кюри (T_K) (табл.2). Она составила ~ 630 – 631 °C, что соответствует значению температуры магнитного перехода для литиевого феррита [2].

Удельная намагниченность насыщения (σ_s) образцов измерялась с помощью импульсного магнитометра Н-04, а начальная магнитная проницаемость (μ_0) индуктивным методом на прецизионном измерителе LCR-819. Исследования показали, что с повышением концентрации оксида лантана в литиевом феррите, происходит снижение данных параметров.

В данной работе были проведены исследования объемной проводимости феррита, с последующим вычислением удельного электрического сопротивления (ρ). Согласно табл. 2, с увеличением содержания La значительно увеличивается ρ .

Таблица 2. Электрические и магнитные свойства ферритов, модифицированных La_2O_3

Образец	μ_0	$\sigma_s,$ Гс·см ³ /Г	$T_K, ^\circ\text{C}$	$\rho,$ Ом·см
N0	41.6	59.4	626	$4 \cdot 10^7$
N1	22.8	58.2	631	$1 \cdot 10^9$
N2	19.5	49.7	630	$1 \cdot 10^{13}$

Микроструктура феррита исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000. Было выяснено (рис.1), что увеличение количества добавки оксида лантана La_2O_3 не оказывает существенного влияния на размер зерна, а происходит лишь увеличение количества фазы LaFeO_3 . (серая фаза – $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, белая фаза – LaFeO_3)

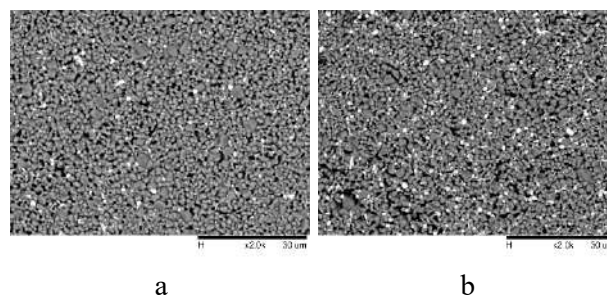


Fig. 1. SEM images N2(a) and N3(b) ferrites

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект FSFW-2023-0011).

Список литературы

1. Dipti, P. Kumar, J. K. Juneja, S. Singh, K.K. Raina, C Prakash. Improved dielectric and magnetic properties in modified lithium-ferrites. *Ceram. Int.*, 2015., Vol. 41, pp. 3293–3297.
2. E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, S. A. Nikolaeva, E. V. Nikolaev. TG, DSC, XRD, and SEM studies of the substituted lithium ferrite formation from milled $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3$ precursors. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2023, Vol.148, pp.1445-1453.
3. M.Mahmoudi, M.Kavanlouei H.Maleki-Ghaleh. Effect of Composition on Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Ferrite $\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Fe}_{2.5-x}\text{O}_4$. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, Vol.54, pp. 31-39.
4. Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Л.М. Летюк. Физико-химические основы получения, свойства и применения ферритов. М.: «Металлургия», 1979, 472 С.

STRAIN ENGINEERING OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT IN Gd FILMS AND MICROWIRES

S.N. Kashin, R.B. Morgunov

Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: SN.Kashin@yandex.ru

Abstract

The paper discusses the effect of mechanical stress on the cooling cycle in gadolinium films and microwires. It has been established that mechanical stresses arising in the structures lead to an increase in cooling capacity, which suggests the possibility of creating a hybrid magnetic refrigeration machine in which, through mechanical stresses and an external magnetic field, a greater value of cooling capacity near room temperature will be achieved in comparison with bulk materials.

Keywords: *microwires, thin films, magnetic entropy, magnetic anisotropy, magnetocaloric effect, spin-reorientation transition, Curie temperature*

Аннотация

В работе обсуждается влияние механических напряжений на охлаждающий цикл в пленках и микропроводах гадолиния. Установлено, что механические напряжения, возникающие в структурах, приводят к увеличению холодопроизводительности, что позволяет говорить о возможности создания гибридной магнитной холодильной машины, в которой посредством механических напряжений и внешнего магнитного поля будет достигаться большая величина холодопроизводительности вблизи комнатной температуры в сравнении с объемными материалами.

Ключевые слова: *микропровода, тонкие пленки, магнитная энтропия, магнитная анизотропия, магнитокалорический эффект, спин-переориентационный переход, температура Кюри*

В настоящее время в мире на охлаждение тратится гораздо больше энергии, чем на обогрев. Химическая опасность фреонов, а также хрупкость каналов в холодильных машинах подталкивают к поиску более экологически чистых материалов. Так, например, сейчас наблюдается развитие технологий охлаждения с помощью механической деформации [1] или магнитного поля [2]. Магнитокалорический эффект (МКЭ) в редкоземельных металлах имеет особенное практическое значение, т.к. он способен проявляться при температурах, близких к комнатной температуре, и обеспечивать значительное снижение температуры рабочего тела на 20-30 К [3,4]. Гадолиний является наиболее актуальным для изучения магнитокалорическим материалом, поскольку он обладает большим магнитным моментом ($M = 7.63 \mu\text{B}$), близкой к комнатной температурой Кюри $T_c = 293 \text{ K}$ и фазовым переходом второго рода, подразумевающим отсутствие потерь энергии при перемагничивании. Открытие аномально высокого изменения магнитной части

ДЕФОРМАЦИОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЛЕНКАХ И МИКРОПРОВОДАХ Gd

С.Н. Кашин, Р.Б. Моргунов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

энтропии ΔS_M в гадолинии и его сплавах позволяет говорить о применении материалов для развития новых технологий магнитных холодильных машин. Для совершенствования магнитокалорических сплавов гадолиния используют их химическую модификацию, а также термообработку, позволяющую добиться оптимального фазового состава. Данные подходы исчерпали себя, поскольку поиск материалов с большим МКЭ продолжается уже длительное время.

Однако, существует современный подход к совершенствованию таких сплавов, который заключается в поиске МКЭ в нано- и микроструктурах сплавов, демонстрирующих наилучшие характеристики в макроскопическом состоянии [5]. Это объясняется следующими дополнительными факторами, способными оптимизировать МКЭ в данных структурах: высокими микронапряжениями, присутствием долгоживущих метастабильных фаз, не существующими в макроскопических образцах, значительным улучшением теплообмена в среде,

состоящей из микро- или наноструктур. Возникающая из-за текстурирования материала анизотропия намагниченности может быть использована для улучшения характеристик магнитных холодильных машин. Изменение кристаллографической ориентации подложки пленки Gd и соответствующих внутренних напряжений, создаваемых подложкой в пленке, способно приводить к значительному изменению МКЭ [6]. В объемных образцах гадолиния анизотропия намагниченности значительно меньше, чем это наблюдается в пленках и микропроводах.

В работе исследовались гетероструктуры W/Gd/W/MgO, полученные методом магнетронного напыления, в которых с целью установления влияния внутренних напряжений на МКЭ варьировалась ориентация подложки MgO (100, 110 и 111). Исследуемые образцы микропроводов Gd были получены методом экстракции висящей капли расплава (ЭВКР) [7]. В результате сверхбыстрого охлаждения расплава в микропроводах Gd возникают внутренние напряжения, влияющие на величину МКЭ.

Наибольшее изменение величины магнитной энтропии в гетероструктурах $-\Delta S_{\max} = 7.7$ J/kgK наблюдалось в поле $H = 5$ Т и при $T = 293$ К для образца с толщиной слоя Gd $t = 100$ nm и ориентацией подложки MgO (111) [6] (рис. 1 а), в то время как в микропроводе Gd изменение магнитной энтропии в поле $H = 5$ Т составляет 12 J/kgK [8] (рис. 1 б), что близко к значению для кристаллического Gd ($-\Delta S_M = 10.2$ J/kgK).

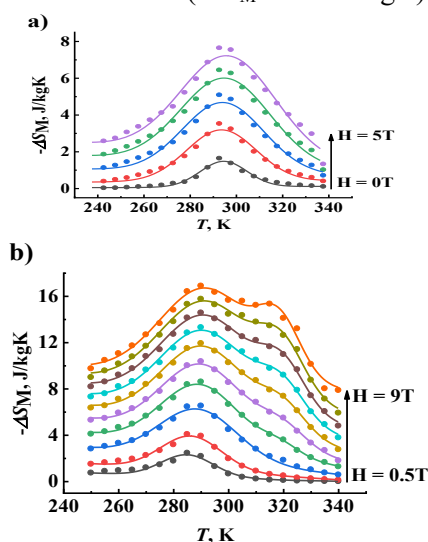


Fig. 1. Temperature dependence of the change in magnetic entropy: (a) Gd heterostructures with a change in the external magnetic field $H = 0 - 5$ T; (b) Gd microwires in an external magnetic field $H = 0.5 - 9$ T. Dots show experimental data. The solid line shows the approximation by the Gaussian function

В гетероструктурах с ориентацией подложки MgO (110) толщина слоя Gd не влияет на максимальное значение изменения энтропии, в то время как в образцах с ориентацией подложки (100) и (111) максимальное изменение энтропии зависит от толщины слоя Gd.

В образце микропровода Gd в слабом магнитном поле максимум изменения магнитной энтропии при температуре 286 К, однако при увеличении внешнего магнитного поля до 9 Т происходит смещение максимума до $T = 293$ К, обусловленное вкладом магнитного поля размагничивания. Внутренние напряжения, возникшие в результате сверхбыстрого охлаждения расплава, приводят к появлению второго максимума энтропии в сильных магнитных полях при температуре 320 К. Максимальное изменение величины магнитной энтропии $-\Delta S_{\max} = 16.9$ J/kgK в поле $H = 9$ Т и температуре 293 К. Вероятной причиной появления высокотемпературного пика является спин-переориентационный переход, смещенный из области низких температур в область высоких температур вследствие высоких внутренних напряжений в микропроводах.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Список литературы

1. L. Mañosa, A. Planes, *Applied Physics Letters*, 2020, Vol. 116, pp. 050501.
2. M. Balli, S. Jandl, P. Fournier, A. Kedous-Lebouc, *Applied Physics Reviews*, 2017, Vol. 4, pp. 021305.
3. T. Gottschall, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, et al. *Physical Review B*, 2019, Vol. 99, pp. 134429.
4. S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, pp. 3478.
5. D.N. Ba, Y. Zheng, L. Becerra, M. Marangolo, M. Almanza, M. LoBue, *Phys. Rev. Applied*, 2021, Vol. 15, pp. 064045.
6. O.V. Koplak, S.N. Kashin, R.B. Morgunov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, Vol. 564, pp.170164.
7. J. Strom-Olsen, *Mater. Sci. Eng. A*, 1994, Vol. 178, pp. 239-243.
8. О.В. Коплак, С.Н. Кашин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Королев, М.В. Жидков, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев, Магнитокалорический эффект в микропроводах Gd. *Физика твердого тела*, 2022, № 64, с. 1774.

THE INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF THE HIGH-ENTROPY ALLOY Fe₃₀Ni₃₀Mn₃₀Cr₁₀

Adham Abuayyash, K.M. Nesterov, R.Islamgaliev

Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

e-mail: adhamabuayyash4@gmail.com, kmnesterov@mail.ru

Abstract

Experimental samples of high-entropy alloy (HEA), subjected to intense plastic deformation using the method of equal-channel angular pressing (ECAP), exhibit an ultrafine-grained (UFG) structure with structural element sizes of 470 nm. Subsequent heat treatment leads to strengthening. Corrosion studies of the samples were conducted using electrochemical tests, the results of which are presented in the form of polarization curves. Calculation of the corrosion parameters of electrochemical tests shows that the corrosion resistance of high-entropy samples is comparable to that of AISI 304 stainless steel.

Keywords: *Thermal stability, heat treatment, corrosion resistance, high-entropy alloy, intense plastic deformation, equal-channel angular pressing, corrosion tests, polarization curve*

Аннотация

Экспериментальные образцы высокоэнтропийного сплава (ВЭС), подвергнутые интенсивной пластической деформацией методом равноканального углового прессования (РКУП), имеют ультрамелкозернистую структуру с размером структурных элементов 470 нм. Последующая термическая обработка ведёт к упрочнению. Коррозионные исследования образцов проведены методом электрохимических испытаний, результаты которых представлены в виде поляризационных кривых. Расчет коррозионных параметров электрохимических испытаний показывает коррозионную стойкость высокоэнтропийных образцов соизмеримую со стойкостью нержавеющей стали AISI 304.

Ключевые слова: *термостабильность, термообработка, коррозионная стойкость, высокоэнтропийный сплав, интенсивная пластическая деформация, равноканальное угловое прессование, коррозионные испытания, поляризационная кривая*

The investigation of the structure of samples subjected to ECAP was conducted using a transmission electron microscope JEM-2100. In the photographs, it is observed that in the sample processed by the ECAP450°C+HT550°C method, there are distinct regions with elongated grains measuring 0.3-0.5 μm in width and 0.5-1.5 μm in length, inside which an increased density of dislocations is revealed [1].

Table 1 Results of structure research

Sample	Avg size of structural element
Original condition+HT 450°C	475
ECAP AT 450C+HT 550°C	0.470

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Fe₃₀Ni₃₀Mn₃₀Cr₁₀

Адхам Абуайяш, К.М. Нестеров, Р.К. Исламгалиев

Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

The analysis of the diffraction patterns of the samples was carried out using the Rietveld method implemented in the MAUD software package. As a result, values of lattice parameter, coherent scattering region (CSR) size, and microstrains of the crystal lattice were calculated for the ECAP samples of the HEA in comparison with the data for the initial cast state (Table 1).

Table 2. Results of X-ray structural analysis

Sample, processing	Lattice parameter, Å	Coherent scattering region, nm	Microstrains, %
Original lited condition	3,61587(5)	96,3 ± 0,1	0,153 ± 0,002
ECAP 450°C + TO 550°C	3,6211(2)	37,8 ± 0,6	0,310 ± 0,002

The analysis of the X-ray diffraction patterns indicates that both in the initial state and after ECAP450+HT550 processing, the main phase FeNiMnCr and the secondary phase MnNi are present in the sample. Additionally, it can be seen that the application of ECAP led to an increase in the lattice parameter due to the dissolution of secondary phase particles, a decrease in the size of the CSR resulting from grain structure refinement, and an increase in microstrains of the crystal lattice compared to the initial cast state. It is worth noting that the increase in lattice parameter, CSR size, and the reduction in the magnitude of microstrains of the crystal lattice are maintained after annealing of the ECAP sample at a temperature of 550°C.

The highest microhardness value in the ECAP-treated sample reached 3500 MPa, which exceeds the initial value by 80%.

In the ECAP450+HT550 sample, the ultimate tensile strength reached 1013 MPa, increasing by more than 2.5 times compared to the initial sample annealed at 450°C, where it was 377 MPa. However, the elongation to failure of the initial sample was 63%, while for the ECAP sample, it was significantly lower, at 3.6%.

The ECAP sample exhibited the best corrosion resistance among the Original samples.

In Figure 1, the results of electrochemical tests are shown in the form of polarization curves. Table 3 presents the results of calculating the corrosion parameters of the samples from the polarization curves.

After additional annealing, the corrosion rate remained lower than in the initial state.

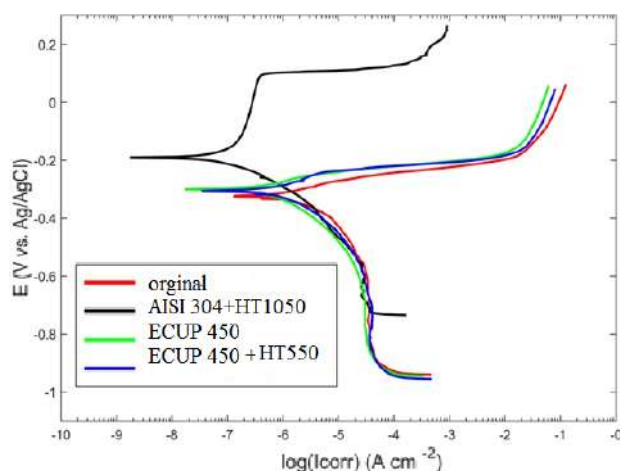


Fig. 1. Polarization curves obtained as a result of electrochemical tests.

The corrosion parameters of AISI 304L steel indicate a more passivated surface compared to the investigated HEA samples [2].

The study confirms that the ECAP method significantly increases the material's strength while maintaining its corrosion resistance at the level of the initial state. (Fig. 2).

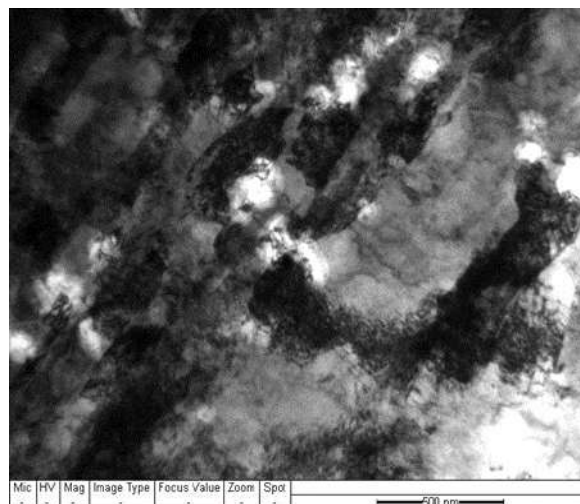


Fig. 2. Various areas in the structure of the alloy after treatment with ECAP450+HT550, observed in a transmission electron microscope

References

1. Kourov N.I., Pushin V.G., Korolev A.V., Knyazev Y.V., Ivchenko M.V., Ustyugov Y.M. Peculiar features of physical properties of the rapid quenched AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 636, pp. 304–309
2. Scully J.R. Polarization resistance method for determine nation of instantaneous corrosion rates. *Corrosion*, 2000, vol. 56, no. 2, pp. 199–217.

THEORETICAL FOUNDATIONS OF THE APPROACH TOWARDS SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY NICKEL ALANINATE

D.D. Semeshkina, V.D. Dolzhenko
Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: semeshkina.d@gmail.com

Abstract

Polynuclear 3d–4f heterometallic complexes of rare earth elements with nickel and alanine $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ form only for lighter REE (La–Nd) and precipitate from the ethanol solution in the presence of any REE nitrates. In the current article the influence of element-precipitator and polynuclear cation stability on the precipitate composition has been shown. The separation scheme based on the investigated complexes was proposed.

Keywords: 3d–4f-complexes, separation, rare earth elements, nickel, amino acids, alanine

Аннотация

Полиядерные 3d–4f-гетерометаллические комплексы редкоземельных элементов с никелем и аланином состава $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ образуются только для элементов начала ряда РЗЭ (La–Nd) и осаждаются из этанольного раствора в присутствии нитратов любых РЗЭ. Показано влияние природы элемента-осадителя и устойчивости полиядерного катиона на состав осадка, предложена схема разделения РЗЭ с использованием изученных комплексов.

Ключевые слова: 3d–4f-комплексы, разделение, РЗЭ, никель, аминокислоты, аланин

Редкоземельные элементы представляют большой интерес для науки и техники благодаря своим уникальным магнитным и фотофизическим свойствам. Из-за близости ионных радиусов и химических свойств РЗЭ встречаются в природе совместно и их разделение представляет собой сложную технологическую задачу. Основным применяемым в настоящее время в промышленности методом разделения является многократная экстракция-реэкстракция азотнокислых растворов с использованием экологически вредных алкилфосфатов [1]. Таким образом, существует потребность в создании новых методов разделения, использующих экологически безопасные реактивы.

Природные аминокислоты образуют с никелем и аминокислотами комплексные полиядерные катионы состава $[LnNi_6(AA)_{12}]^{3+}$. Благодаря наличию жёсткого каркаса такие комплексы устойчивы только для элементов начала ряда РЗЭ, в частности, для аминокислоты аланина они формируются только с Ln = La, Ce, Pr, Nd [2]. Селективность такого комплексообразования открывает перспективы для использования таких соединений для разделения РЗЭ.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДХОДА К РАЗДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ АЛАНИНАТА НИКЕЛЯ

Д.Д. Семешкина, В.Д. Долженко
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
Москва, Россия

Катионы $[LnNi_6(Ala)_{12}]^{3+}$ осаждаются из этанольного раствора при добавлении нитратов любых РЗЭ с образованием кристаллического комплекса состава $[LnNi_6(Ala)_{12}][Ln'_xLn_{1-x}(NO_3)_3(OH)_3(H_2O)]$, причём элемент Ln' в анионной позиции частично замещается на элемент Ln [3]. Показано, что на степень замещения оказывает влияние природа элемента-осадителя, устойчивость полиядерного катионного комплекса и пересыщение при осаждении. В работе также предложена концепция схемы разделения и показана возможность извлечения аланината никеля $Ni(Ala)_2$ для повторного использования в циклах разделения.

Список литературы

1. A.V. Kozhevnikova, I.V. Zinoveva, N.A. Milevskii, et al. *J. of Mol. Liquids.*, 2023., Vol. 390. p. 123073.
2. Bezzubov S. I. et al. *Cryst. Growth and Design.*, 2017., Vol. 17. No. 3. pp. 1166–1172.
3. Semeshkina D. D. et al. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2023., Vol. 68., No. 9., pp. 1273–1281

Section 3 / Секция 3

Технологии лёгких редких металлов (Li, Be, Rb, Cs).

Technologies of light rare metals (Li, Be, Rb, Cs)

TECHNOLOGIES FOR RECOVERING OF LITHIUM FROM DOMESTIC MINERAL AND HYDROMINERAL LITHIUM RAW MATERIALS

A. Nemudry

Institute of Solis State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: nemudry@solid.nsc.ru

Abstract

The results of research carried out at the ISSCM SB RAS on the development of technologies for the extraction of lithium from both mining and hydromineral raw materials are presented. In the 1950s, the Institute developed a technology for processing spodumene concentrate to produce lithium compounds. In order to develop a technology for recovering lithium from brines, the processes of intercalation of lithium chloride into aluminum hydroxide with the formation of the chloride form of double aluminum and lithium hydroxide (DHAL-Cl) were studied. It was shown that DHAL-Cl can reversibly deintercalate lithium chloride that forms the basis for the creation of a selective sorbent for the sorption of lithium from brines.

Keywords: lithium, spodumene, lithium-containing brines, intercalation of lithium salts, aluminum hydroxide

Аннотация

Приведены результаты исследований, проведенных в ИХТТМ СО РАН по разработке технологий извлечения лития как из горнорудного, так и из гидроминерального сырья. В 1950-х годах в Институте была разработана технология переработки сподуменового концентрата с получением соединений лития. С целью разработки технологии извлечения лития из гидроминерального сырья были изучены процессы интеркаляции хлорида лития в гидроксид алюминия с образованием хлоридной формы двойного гидроксида алюминия и лития (ДГАЛ-Cl). Показано, что ДГАЛ-Cl может обратимо деинтеркалировать хлорид лития. Данный процесс положен в основу создания селективного сорбента для сорбции хлорида лития из рассолов.

Ключевые слова: литий, сподумен, литийсодержащие рассолы, интеркаляция солей лития, гидроксид алюминия

В последнее время в мире наблюдается стремительный рост потребности в литии, связанный с его использованием в литий-ионных аккумуляторах, которые все шире применяются в распределенной энергетике, в том числе транспорте. Это ставит перед страной задачи по импортонезависимости и технологическому суверенитету; поиску и освоению новых минерально-сырьевых ресурсов для производства соединений лития, созданию новых конкурентноспособных технологий по извлечению лития из отечественного сырья.

История развития литиевого производства в России и использования лития тесно связана с историей Института химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН. Эта тематика уже около 80 лет остается одним из основных направлений Института. В 50-х годах д.т.н. И.С.

ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГОРНОРУДНОГО И ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО ЛИТИЕВОГО СЫРЬЯ

А.П. Немудрый

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Лилеевым был разработан известковый способ переработки сподуменового концентрата с получением моногидрата гидроокиси лития. Технология была освоена на Красноярском химико-металлургическом заводе (ОАО КХМЗ), который поставлял продукт на Новосибирский завод химических концентратов (ОАО НЗХК), где производили металлический литий батарейного качества и его соединения. За разработку комплексной технологии переработки сподуменовых концентратов коллектив авторов во главе с д.т.н. И.С. Лилеевым был удостоен Сталинской премии.

Однако разработка рудных месторождений требует больших капитальных вложений из-за ее высокой энерго- и материалоемкости, затрат на экологические мероприятия. Освоение рассолов хлоридно-натриевого типа в Литиевом

треугольнике (Аргентина, Боливия и Чили) позволило существенно понизить затраты на производство лития. Потребность России в импортонезависимости по литию вызывает интерес к технологиям по извлечению лития из гидроминерального сырья, запасы которого в виде пластовых вод нефтяных месторождений, континентальных подземных вод, геотермальных рассолов в стране достаточно велики. Проблемой их использование является высокое содержание кальция и магния, что при переработке приводит к неизбежному высаливанию солей типа: $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при любых способах концентрирования. Таким образом, вовлечение гидроминерального сырья хлоридно-кальциевого и/или магниевого типа в процессы получения лития возможно только при его концентрировании путем селективной сорбции или экстракции.

В ИХТТМ СО РАН в конце 80-х были проведены фундаментальные работы по изучению процессов взаимодействия кристаллической гидроксида алюминия (гидраргиллит) с растворами солей лития [1-5]. Было показано, что взаимодействие происходит за счет селективной интеркаляции солей лития между алюмогидроксидными слоями гидраргиллита. Образующийся при этом продукт - анионные производные двойного гидроксида алюминия и лития (ДГАЛ -An), имеет область гомогенности по литию и способен претерпевать циклы интеркаляции-деинтеркаляции, при этом реакционная способность алюмогидроксидной матрицы к процессам селективной сорбции резко возрастает. Под руководством д.х.н. Н.П. Коцупало на основе ДГАЛ-Cl был разработан селективный сорбент выделения лития из высокоминерализованных литиеносных рассолов хлоридно-кальциевого и/или магниевого типа. Изучены технологии дальнейшего концентрирования растворов, обогащенных по ДГАЛ-Cl, в том числе путем электродиализного концентрирования. В Институте было создано опытное производство для апробирования в укрупненных условиях переработки природных рассолов, самоизливающихся в карьер трубки «Удачная», Якутия. В результате работ был разработан технологический регламент, в ходе опытно-промышленных испытаний получен вторичный литиевый концентрат - продуктивный раствор

хлорида лития, содержащий 175 г/л LiCl , из которого осаждали карбонат лития. Испытания показали воспроизводимость сорбционного процесса и возможность получения литиевых продуктов. Таким образом, было показано, что источниками сырья для новой технологии могут быть различные месторождения гидроминерального сырья России.

Научные разработки легли в основу технологии сорбционного обогащения, разработанной ЗАО «Экостар-Наутех» (д.х.н. Н.П. Коцупало, д.т.н. А.Д. Рябцев [6]). В 2004 году прошли успешные испытания китайской компанией высокоселективного сорбента ДГАЛ-Cl на китайских рассолах. В дальнейшем этот процесс был промышленно освоен для получения карбоната лития из рассолов оз. Дабсан-Нур (провинция Цинхай, КНР). Предприятие функционирует с 2012 года и выпускает около 10 тысяч тонн карбоната лития в год.

Список литературы

1. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. 1. Исследование продукта взаимодействия гидраргиллита с водными растворами хлорида лития. *Изв. СО АН СССР*, 1984, сер.хим.наук, N11, вып.4. С. 28-32.
2. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. 2. К вопросу о механизме взаимодействия гидраргиллита с водными растворами хлорида лития. *Изв. СО АН СССР*, 1984, сер.хим.наук, вып.5. С. 47-51.
3. Nemudry A.P., Isupov V.P., Kotsupalo N.P., Boldyrev V.V. Reaction of crystalline aluminium hydroxide with aqueous solutions of lithium salts. *Reactivity of Solids*. 1986. v.1. P. 221-226.
4. Немудрый А.П., Исупов В.П., Коцупало Н.П., Болдырев В.В. Взаимодействие кристаллического гидроксида алюминия с водными растворами солей лития. 4. Разупорядочение алюмогидроксидных слоёв в интеркаляционных соединениях на основе гидраргиллита. *Изв. СО АН СССР*, 1987, сер.хим. наук, вып.6. С. 111-114.
5. Nemudry A.P. Influence of stresses arising on intercalation of lithium salts into gibbsite on the reaction progress. *Reactivity of solids*, 1987, v.3.P. 317-327.
6. Н.П. Коцупало, А.Д. Рябцев. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Академическое издательство «Гео», 291 с.

LITHIUM ISOTOPES IN THE FUEL SALT OF RESEARCH MOLTEN SALT REACTOR (RMSR)

N.S. Pitelin, A.A. Semenov,
A.V. Lizunov, D.A. Korobeynikov

Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (SC «VNIINM»), Moscow, Russia

e-mail: nspitelin@bochvar.ru
aasemenov@bochvar.ru

Abstract

An analysis of the neutron spectra of nuclear reactions involving components of the melt of a research molten salt reactor was carried out. The production of tritium during operation of this reactor is affected by the isotopic composition of lithium and neutron energy. The spectra of neutron capture cross sections of lithium with different isotopic compositions are considered. Recommendations were issued for optimizing the lithium isotopic composition for a molten salt reactor.

Keywords: lithium isotope, molten salt reactor, lithium -7, tritium, nuclear cross section, atomic energy

Аннотация

Проведен анализ нейтронных спектров ядерных реакций с участием компонентов расплава исследовательского жидкосолевого реактора. На наработку трития при эксплуатации этого реактора влияет изотопный состав лития и энергия нейтронов. Рассмотрены спектры сечений захвата нейтронов лития с различным изотопным составом. Выданы рекомендации по оптимизации изотопного состава лития для жидкосолевого реактора.

Ключевые слова: изотопы лития, жидкосолевого реактор, литий-7, тритий, сечения захвата нейтронов, атомная энергетика.

Госкорпорация «Росатом» ведет разработку исследовательского жидкосолевого реактора (ИЖСР) для последующего создания реакторных установок, способных трансмутировать минорные актиниды (Am, Np, Cm). Делящиеся и трансмутируемые ядра в ИЖСР растворены в расплаве топливной соли, состоящей из 73 мол. % LiF и 27 мол. % BeF₂, которая носит название флайб (FLiBe). Нейтронные спектры ядерных реакций с участием компонентов флайба: ядрами изотопов литий-6, литий-7, бериллий-9 и фтор-19, приведены на fig. 1. Одним из важнейших вопросов эксплуатации ИЖСР является тритиевая безопасность [1]. Тритий в ИЖСР возникает в результате ядерных реакций на ядрах всех компонентов флайба, но в низкоэнергетической области – только на ядрах лития-6 (fig. 1, fig. 2).

В связи с этим принято считать, что для работы жидкосолевых реакторов пригоден только литий, максимально очищенный от этого

ИЗОТОПЫ ЛИТИЯ В ТОПЛИВНОЙ СОЛИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА (ИЖСР)

Н.С. Пителин, А.А. Семенов,
А.В. Лизунов, Д.А. Коробейников

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия

изотопа, то есть состоящий из одного только лития-7. Однако для нейтронов высоких энергий ситуация меняется, и наработка трития на литии-7 начинает превышать наработку на литии-6 (fig. 2).

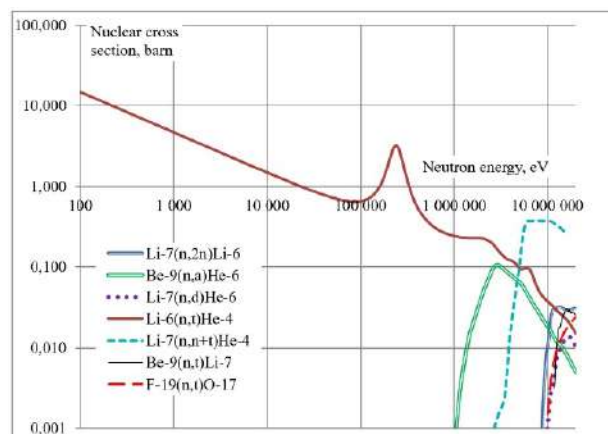


Fig. 1. Spectra of nuclear reactions involving flibe components

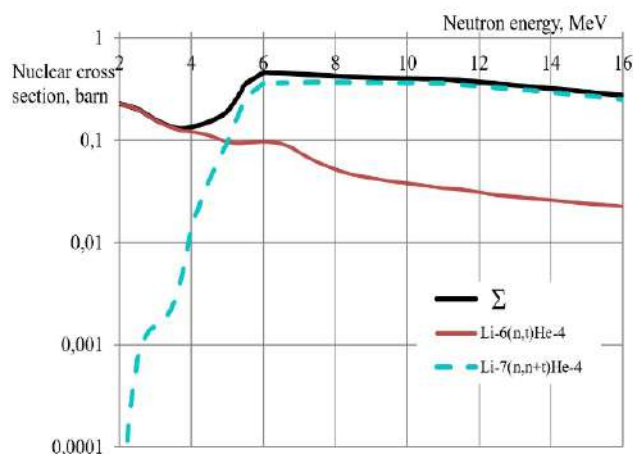


Fig. 2. Spectra of nuclear reactions for lithium isotopes leading to the formation of tritium

Нами были проведены оценки сечений захвата нейтронов различных энергий по ядерным реакциям, ведущим к наработке трития, для лития-7 с различной изотопной чистотой. Изотопная чистота определена как десятичный логарифм выраженного в атомных долях остаточного содержания лития-6, взятый со знаком минус (fig. 3).

Из fig. 3 легко видеть, что для нейтронов с энергией 4 МэВ и выше изотопная чистота лития-7 незначительно влияет на сечение захвата нейтронов.

В связи с низкими сечениями лития-6 в области высоких энергий нейтронов представляется возможным вариант, когда для

приготовления несущей соли жидкосолевого реактора будет использован литий природного изотопного состава, при условии обеспечения необходимой реактивности активной зоны реактора и того, что тритий, нарабатываемый в активной зоне реактора, будет затем достаточно полно выделен и надежно иммобилизован.

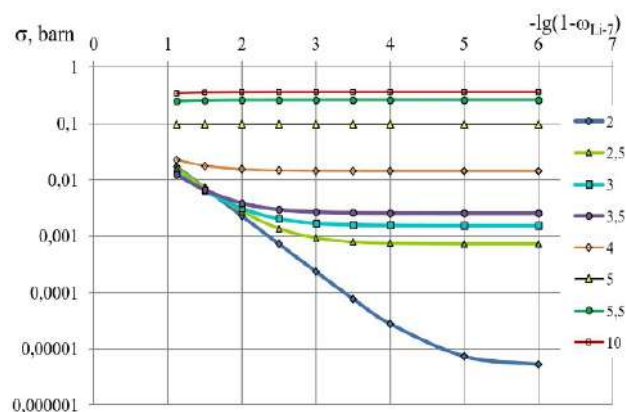


Fig. 3. Cross sections of reactions with tritium production for lithium-7 with different isotopic purities and neutron energy (MeV)

Список литературы

1. Семенов А.А., Аникин А.С., Лизунов А.В., Букин А.Н., Тарасов В.Р., Егоров М.В. Тритий в расплаве жидко-солевого реактора с различной изотопной чистотой лития-7. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2022, № 4 (115), с. 66 – 82.

IMMOBILIZATION OF WASTE CONTAINING BERYLLIUM IN MODIFIED CEMENT CONCRETE

*D.A. Korobeynikov¹, A.A. Semenov¹,
S.P. Zaikin², M.S. Sheverdyayev¹, N.S. Pitelin¹*

¹Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (SC «VNINM»), Moscow, Russia

²Sika LLC, Lobnya, Russia

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛИЙ, В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОБЕТОНАХ

*Д.А. Коробейников¹, А.А. Семенов¹,
С.П. Заикин², М.С. Шевердяев¹,
Н.С. Пителин¹*

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИИМ»), Москва, Россия

²ООО «Зика», Лобня, Россия

e-mail: dakorobeinikov@bochvar.ru

Abstract

Data on the immobilization of beryllium in modified cement concrete matrices are presented. The use of plasticizers from the class of polycarboxylates makes it possible to increase all the operational characteristics of cement concrete and significantly reduce the leaching of beryllium from them.

Keywords: *immobilization, beryllium, highly toxic waste, cementing, cement concrete mixtures, modifying additives, plasticizers, polycarboxylates, beryllium oxide, ammonium fluoroberyllate*

Аннотация

Приведены данные по иммобилизации бериллия в модифицированных цементобетонных матрицах. Использование пластификаторов из класса поликарбоксилатов позволяет увеличить все эксплуатационные характеристики цементобетонов и существенно сократить выщелачивание из них бериллия

Ключевые слова: *иммобилизация, бериллий, высокотоксичные отходы, цементирование, цементобетонные смеси, модифицирующие добавки, пластификаторы, поликарбоксилаты, оксид бериллия, фторобериллат аммония*

Госкорпорация «Росатом» в настоящее время проводит работы по созданию отечественного производства бериллия и материалов на его основе в рамках проекта «Разработка опытно-промышленной технологии получения гидроксида бериллия, оксида бериллия и металлического бериллия с выпуском экспериментальных партий». Бериллий и его соединения являются веществами 1 класса опасности, ПДК Be в питьевой воде, намного жестче чем для Hg, Cd и Pb – 0,2 мкг/л.

В АО «ВНИИИМ» были разработаны новые модифицированные цементобетонные составы для иммобилизации бериллия, отличающиеся высокими удерживающими и эксплуатационными характеристиками [1-3]. Установлено, что суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов не только улучшают физико-механические характеристики бетонов, но и существенно замедляют выход бериллия в выщелачивающие растворы (fig. 1, 2). Максимальная продолжи-

тельность экспериментов по выщелачиванию бериллия составила 4 года. В качестве основной модифицирующей добавки использовали пластификатор Sika ViscoCrete 20 Gold SCC (ООО «Зика») в количестве 1,3 масс. % по отношению к вяжущему, в качестве вспомогательных – воздухововлекающую добавку Sika Aer 200C (Зика Аэр 200С) и стабилизирующую Sika Stabilizer 4R.



Fig. 1. Beryllium leaching

Установлено, что даже использование единственной пластифицирующей добавки обеспечивает надежное удержание бериллия в цементобетоне. Вспомогательные добавки существенно улучшают морозостойкость бетонов. В течении нескольких лет выщелачивания содержание Be, переходящего в раствор из модифицированных бетонов, не превысило ПДК (fig. 2). На выщелачивание Be из модифицированных бетонов не влияет наличие в растворе хлоридов, сульфатов и карбонатов.

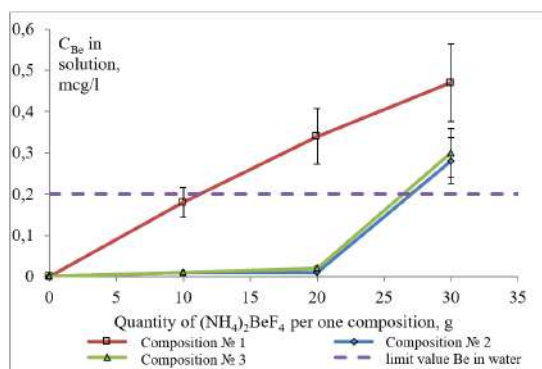


Fig. 2. Be concentration in leaching solutions after a year of aging depending on the concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ in the samples in comparison with the limit value Be.

Compositions: 1 – without additives, 2 – with one additive, 3 – with three additives.

Модифицированные бетоны обладают высокой адгезионной способностью по отношению к оксиду бериллия (fig. 3). Отрыв бетона без добавок от подложки из керамики BeO протекает легко, а модифицированные составы разрушаются при значительно большем усилии, причем без отрыва от подложки.

На основе полученных данных в АО «ВНИИНМ» разработан технологический регламент иммобилизации жидких и твердых отходов, загрязненных бериллием. В соответствии с ним были переведены в безопасную для хранения и захоронения форму текущие и накопленные технологические отходы опытного бериллиевого производства (fig. 4).

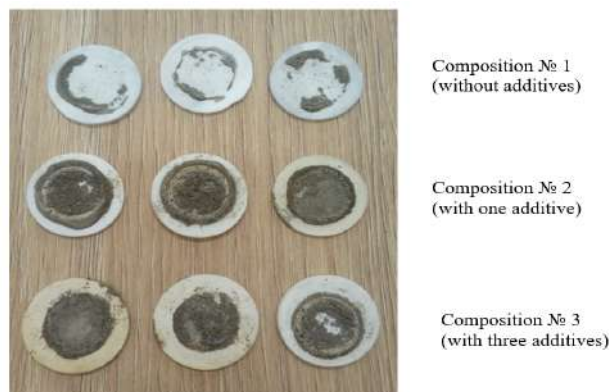


Fig. 3. Adhesion of cement concrete compositions to beryllium oxide



Fig. 4. Waste immobilization

Список литературы

1. А.А. Семенов, Н.И. Шипунов, А.И. Жидёлев и др., Иммобилизация высокотоксичных бериллий-содержащих отходов в цементном компаунде с использованием суперпластификаторов из класса поликарбоксилатов. *Атомная энергия*, 2017, № 122, с. 93–98.
2. Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, Д.М. Хватов, Исследование предельной удерживающей способности модифицированных цементобетонных матриц по отношению к высокотоксичным бериллиевым соединениям. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2021, № 5 (111), с. 42 – 47.
3. Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, В.В. Горлевский, Адгезионные испытания цементобетонных смесей для иммобилизации бериллийсодержащих отходов. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2021, № 4 (110), с. 36 – 41.

EXPERIENCE OF JSC «VNIINM» IN THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF BERYLLIUM AND ITS COMPOUNDS

ОПЫТ АО «ВНИИНМ» В РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

N.S. Pitelin, D.A. Korobeynikov, M.S. Sheverdyae, A.A. Semenov

Н.С. Пителин, Д.А. Коробейников, М.С. Шевердяе, А.А. Семенов

JSC «A.A. Bochvar All-Russian scientific research institute for inorganic materials», Moscow, Russia

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», 123098, Москва, Россия

e-mail: nspitelin@bochvar.ru

Abstract

The article presents the results of development of technology for the production of beryllium and its compounds, which can be used for localization of production in the Russian Federation. The main technological stages are described, products are presented with technical requirements and potential areas of application are indicated.

Keywords: *beryllium, beryllium hydroxide, beryllium fluoride, tetrafluoroberyllate ammonium, rough metal beryllium, beryllium oxide, hydrometallurgy*

Аннотация

В работе представлены результаты по разработке технологии получения бериллия и его соединений, которые могут быть использованы для локализации производства в РФ. Описаны основные технологические передель, представлена продукция с указанием технических требований и обозначены потенциальные области применения.

Ключевые слова: *бериллий, гидроксид бериллия, фторид бериллия, тетрафторобериллат аммония, черновой металлический бериллий, оксид бериллия, гидрометаллургия*

В настоящее время АО «ВНИИНМ» проводит работу в рамках единого отраслевого тематического плана (ЕОТП), направленную на обеспечение технологического суверенитета в области производства бериллия и его соединений, совместно с предприятиями Росатома (АО «ВНИИХТ» и АО «НИИ НПО «ЛУЧ»). Это обусловлено растущим спросом на бериллий в РФ и сложностями с импортированием определенной номенклатуры бериллийсодержащей зарубежной продукции.

Основное усилие научной и технологической деятельности ученых института сконцентрировано на получении чернового металлического бериллия и технического оксида бериллия из его гидроксида, а также разработке способов аналитического контроля на каждом этапе производства. Для этих целей были созданы соответствующие участки:

- гидрометаллургический – для синтеза и очистки кристаллов тетрафторобериллата

аммония, полученного из гидроксида бериллия [1];

- пирометаллургический участок, предназначенный для термического разложения тетрафторобериллата аммония и получения фторида бериллия, который далее направляется на магнийтермическое восстановление до чернового металлического бериллия (или же может быть реализован самостоятельно, например, для целей атомной промышленности);

- участок дробления и переработки шлаков [2] необходим для извлечения бериллия из образующегося в процессе металлотермии фторида магния;

- термический участок, на котором получают технический оксид бериллия;

- лабораторный аналитический участок является неотъемлемой частью всего технологического процесса, где проводится анализ с целью корректировки технологических режимов и контроль качества продукции.

В 2023 году после проведения исследований и отработки технологических режимов были получены первые опытные партии технического оксида бериллия, полностью соответствующие требованиям ТЗ. Такой материал в дальнейшем может быть использован для производства медно-бериллиевых лигатур [3], используемых в бериллиевых бронзах, литейных и деформируемых медно-бериллиевых сплавах, а также для получения оксида бериллия керамического сорта марки Н-4.

Список литературы

1. Матясова В.Е. Бериллий: Технология и производство // ООО «Винпресс». 2020. С. 163 – 166.
2. Патент РФ № 2493101. Способ переработки отходов металлического бериллия и спецкерамики на основе оксида бериллия // Матясова В.Е., Коцарь М.Л., Борсук А.Н., Никонов В.И., опубл в 2013 г.
3. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов // Учеб. пособие для вузов, ч. 1. 1976. С. 186-188.

MOLTEN-SALT RESEARCH REACTOR DEMAND FOR BERYLLIUM-CONTAINING FEED. REQUIREMENTS FOR THE FEED PURITY

P.V. Aksyutin, G.A. Apalkov, V.O. Gromov

Federal State Unitary Enterprise «Mining and Chemical Complex», Zheleznogorsk, Russia

e-mail: sibghk@rosatom.ru

Abstract

A molten-salt research reactor (MSRR) serves to demonstrate the technology for utilizing highly radiotoxic fission products (minor actinides) when implementing the concept of closing the nuclear fuel cycle. The salt system chosen as fuel for the MSRR is 72.2 mol.% LiF – 26.7 mol.% BeF₂ – 1 mol.% AcF₃ (where Ac are Pu, Am, Np). To initially load the reactor core with fuel and bring the reactor to normal operational mode, there is a need for up to 1,150 kg of beryllium.

Keywords: molten-salt reactor, beryllium, impurities, salt system, carrier salt, fuel additive, fuel composition

Аннотация

Исследовательский жидкосолевого реактор (ИЖСР) — элемент для демонстрации технологии утилизации высокорadioтоксичных продуктов деления (младших и минорных актинидов) при реализации концепции замыкания ядерного топливного цикла. В качестве топлива для ИЖСР выбрана солевая система 72,2 мол. % LiF – 26,7 мол. % BeF₂ – 1 мол.% AcF₃ (где Ac – Pu, Am, Np). Для стартовой загрузки активной зоны реакторной установки топливом и вывода ИЖСР на штатный режим работы потребуется до 1150 кг бериллия.

Ключевые слова: жидкосолевого реактор, бериллий, примеси, солевая система, несущая соль, топливная добавка, топливная композиция

В настоящее время Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» реализует проект по созданию исследовательского жидкосолевого реактора (ИЖСР), который в концепции замыкания ядерного топливного цикла предназначен для демонстрации практической реализуемости жидкосолевого топливной технологии и технологии утилизации посредством реакторов-сжигателей высокорadioтоксичных продуктов деления (младших или минорных актинидов Am, Np) от переработки ОЯТ энергетических реакторов [1].

В качестве топлива для ИЖСР выбрана солевая система состава 72,2 мол. % LiF – 26,7 мол. % BeF₂ – 1 мол.% AcF₃ (где Ac – Pu, Am, Np). С учетом зарубежного опыта, в настоящее время, установлены достаточно жесткие требования по содержанию в топливе катионных примесей (Fe, Cr, Ni – не более 100 ppm; PЗМ – не более 10 ppm) и кислорода (не более 100 ppm).

Существует несколько способов синтеза несущей соли (основа топливной композиции

ПОТРЕБНОСТИ РУ ИЖСР В БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ. ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

П.В. Аксютин, Г.А. Апальков, В.О. Громов

Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат», г. Железногорск, Россия

ИЖСР) 73 мол.% LiF – 27 мол. % BeF₂, где в качестве исходного бериллийсодержащего сырья используют либо стружку металлического Be, либо BeF₂, либо (NH₄)₂BeF₄ [2-4]. С учетом требований, предъявляемых к топливной композиции РУ ИЖСР, исходные реагенты, в том числе соединения бериллия, должны содержать минимально возможное количество примесных элементов. Например, содержание железа в бериллиевых реагентах не должно превышать 0,05 мас. %, никеля – не более 0,02 мас.% по отношению к бериллию.

Процесс получения топливной композиции состоит из трех основных стадий:

- синтез несущей соли 73 мол.% LiF – 27 мол. % BeF₂;

- получение топливной добавки AcF₃ или 20 мол. % AcF₃ – 80 мол.% LiF (где Ac – Pu, Am, Np);

- сплавление несущей соли и топливной добавки.

На площадке ФГУП «Горно-химический комбинат» получена опытная партия топливной композиции состава 72,2 мол. % LiF – 26,7 мол. % BeF₂ – 1 мол.% Pu(Am)F₃. Вид полученного материала представлен на Рисунке 1.



Fig. 1. Type of fuel composition
72,2 mol. % LiF – 26,7 mol. % BeF₂ –
1 mol.% Pu(Am)F₃

Содержание примесных компонентов в полученном материале удовлетворяет требованиям, предъявляемым к топливной композиции реакторной установки ИЖСР, ppm: Fe – 96; Cr – 59; Ni – 26, Σ РЗМ – 10, O – менее 100.

В качестве исходного материала для получения несущей соли использована стружка металлического бериллия.

Для стартовой загрузки активной зоны реактора и вывода ИЖСР на штатный режим работы, оценочно, потребуется до 5 тонн топливной композиции LiF – BeF₂ – AsF₃ или до 400 кг бериллия. Помимо этого, бериллий будет входить в состав соли промежуточного контура (до 600 кг) и промывочной соли (до 150 кг).

При успешной реализации проекта создания ИЖСР потребность в бериллийсодержащем сырье, требуемого качества,кратно возрастет в случае создания промышленного жидкосолевого реактора. Таким образом, необходимы работы по разработке отечественных месторождений, эффективной и экологически безопасной добыче, выделению и аффинажу соединений бериллия для их использования в жидкосолевых технологиях.

Список литературы

1. В.В. Игнатъев, О.С. Фейнберг, А.В. Хаперская и др. Жидкосолевой реактор как необходимый элемент замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам. *Атомная энергия*, 2018, № 5, с. 251 – 255.
2. Патент RU 2 776 111 C1
3. Патент RU 2 778 908 C1
4. Патент RU 2 781 870 C1

SYNTHESIS OF LiF-BeF₂ SALT COMPOSITIONS FOR A RESEARCH MOLTEN SALT REACTOR (RMSR)

*N.S. Pitelin, M.S. Sheverdyayev,
D.A. Korobeynikov, A.A. Semenov*

JSC «A.A. Bochvar All-Russian scientific research institute for inorganic materials», Moscow, Russia

e-mail: nspitelin@bochvar.ru

Abstract

The work carried out a study on the synthesis of flibe salt compositions for research molten salt reactor, the influence of the used components on the quality of the final material through complex chemical analysis. Based on the results of preliminary tests at JSC «VNIINM» an installation for the production and conditioning of fluoride salts of the LiF-BeF₂ system for provision of RMSR.

Keywords: *research molten salt reactor, flibe, lithium, beryllium, fuel salt, high-temperature synthesis, coolant salt*

Аннотация

В работе проведено исследование по синтезу солевых композиций флайба для исследовательского жидкосолевого реактора и установлено влияние используемых компонентов на качество конечного материала посредством комплексного химического анализа. По результатам предварительных испытаний в АО «ВНИИНМ» была разработана установка по получению и кондиционированию фторидных солей системы LiF-BeF₂ для обеспечения ИЖСР.

Ключевые слова: *исследовательский жидкосолевого реактор, флайб, литий, бериллий, топливная соль, высокотемпературный синтез, соль теплоноситель*

Исследовательский жидкосолевого реактор (ИЖСР), работающий на расплаве солей LiF-BeF₂-UF₄-AnF_m, является перспективной разработкой, направленной на уменьшение образующихся радиоактивных отходов [1]. В процессе деления топливной смеси происходит дожигание долгоживущих минорных актинидов (Сm, Np, Am) с образованием отходов, имеющих гораздо меньший период полураспада, что упрощает захоронение таких материалов. Этот проект направлен на замыкание ядерного топливного цикла, и как следствие, приобретает все большую актуальность в рамках концепции зеленой энергетики.

В настоящее время основной технической и научной задачей, стоящей на пути реализации проекта ИЖСР, является обеспечение реактора солевыми композициями. А наиболее предпочтительным вариантом является смесь фторидов бериллия и лития (система LiF-BeF₂), которая получила название «флайб» (FLiBe) [2].

Существует несколько вариантов солевых композиций флайба, которые отличаются по

СИНТЕЗ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СОСТАВА LiF-BeF₂ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА (ИЖСР)

*Н.С. Пителин, М.С. Шевердяев,
Д.А. Коробейников, А.А. Семенов*

АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

химическому составу и выполняемым функциям в процессе работы ИЖСР:

- Несущая соль — содержит 73 % мол. LiF и 27 % мол. BeF₂, с отклонением по концентрации не более 0,1 % мол. и является растворителем фторидов радиоактивных элементов, циркулирующих в расплавленном состоянии по первому контуру;

- Промывочная соль — имеет тот же химический и изотопный состав, что и промывочная соль, которая необходима для предварительного удаления кислорода и других примесных элементов с внутренней поверхности активной зоны реактора и трубопроводов перед его заполнением основной топливной композицией;

- Соль промежуточного контура или промежуточный теплоноситель — представляет собой эвтектический расплав солей фторидов лития и бериллия состава 66 % мол. LiF – 34 % мол. BeF₂.

В работе исследованы два способа проведения высокотемпературного синтеза солевых композиций. В первом случае использовали фторид лития и фторид бериллия, проводя их прямое сплавление с образованием тетрафторобериллата лития, а во втором – взамен фторида бериллия предложено использовать тетрафторобериллат аммония.

Исходя из результатов анализа мольного отношения LiF-BeF₂ (табл. 1), можно сделать вывод, что использование фторида бериллия обеспечивает меньший уровень технологических потерь по сравнению с вариантом, в котором используется (NH₄)₂BeF₄ (на 5,05 % для промежуточного теплоносителя и на 1,52 % для несущей соли). Увеличение технологических потерь в опытных плавках с использованием LiF-(NH₄)₂BeF₄ и дестабилизация химического состава в несущей соли на 0,12 % мол. связаны с образованием возгонов фторида аммония и интенсивной дегазацией расплава, вследствие которых происходит частичный унос бериллия и снижается эффективность использования компонента [3].

В дополнение к этому было исследовано влияние используемых материалов на макро- и микроэлементный состав солей флайба, подобраны технологические режимы

Таблица 1. Химический состав опытных плавков флайба

проведения высокотемпературного синтеза и способы кондиционирования, и предложена оптимальная методика по пробоподготовке для проведения комплексного химического анализа основных и примесных элементов исходных реагентов и солевых композиций, так же разработан проект укрупненной установки для получения флайба.

Список литературы

1. LeBlanc, D., Molten salt reactors: A new beginning for an old idea. Nucl. Eng. Des. (2010), pp. 1–3.
2. Sabharwall P., Ebner M., Manohar S., Sharpe P., Anderson M., Sridharan K., Ambrosek J., Olsen L., and Brooks P. Molten Salts for High Temperature Reactors: University of Wisconsin Molten Salt Corrosion and Flow Loop Experiments - Issues Identified and Path Forward. Technical Report INL/EXT-10-18090, Idaho National Laboratory, 2010.
3. Получение композиций LiF-BeF₂ для исследовательского жидкосолевого реактора из различных исходных материалов. Н.С. Пителин, М.С. Шевердяев, Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, О.Я. Виткина (АО "ВНИИИМ", Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2023. ВЫП. 2 (118). с. 18-2

Исходные компоненты		Доля компонентов, % мольн.		Отклонение хим. состава от заданного, % мольн. не более	Технологические потери η, %
		LiF	BeF ₂		
Теплоноситель	LiF-BeF ₂	66,6	33,4	0,60	5,79
Несущая/Промывочная		73,05	26,95	0,05	3,28
Теплоноситель	LiF-(NH ₄) ₂ BeF ₄	66,70	33,30	0,70	10,84
Несущая/Промывочная		73,22	26,78	0,22	4,80
Технич. требования	теплоноситель	66,0	34,0	0,70	фактически
	несущая	73,0	27,0	0,10	
	промывочная				

Section 4 / Секция 4

Технологии рассеянных элементов (In, Ga, Sb, Ge, Re)

Technologies of scattered elements (In, Ga, Sb, Ge, Re)

ALTERNATIVE RAW MATERIALS SOURCES OF GERMANIUM IN RUSSIA

A.A. Semenov¹, S.A. Ukhov², V.V. Vakhryn³,
K.V. Ivanovskikh³, A.V. Lizunov¹,
A.M. Safiulina^{1,4}

¹ A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials, JSC (JSC «VNIINM»), Moscow, Russia

² Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russia

³ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

⁴ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) Moscow, Russia

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ГЕРМАНИЯ В РОССИИ

A.A. Семенов¹, С.А. Ухов², В.В. Вахрин³,
К.В. Ивановских³, А.В. Лизунов¹,
А.М. Сафиулина^{1,4}

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва, Россия

² Калужский филиал ФГБОУ ВПО НИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Россия, Москва

⁴ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), Москва, Россия

e-mail: aasemenov@bochvar.ru; ukhov-s@mail.ru

Abstract

The situation with the production of germanium in Russia is considered, promising sources of germanium raw materials and ways of processing it are indicated, with it is possible to increase the production of germanium.

Keywords: germanium, scattered elements, coal, caustobiolite, copper production, zinc production, direct reduction iron, complex processing of raw materials

Аннотация

Рассмотрена ситуация с производством германия в России. Указаны перспективные источники германиевого сырья и способы его переработки, с помощью которых можно увеличить производство германия.

Ключевые слова: германий, рассеянные элементы, угли, каустобиолиты, медное производство, цинковое производство, железо прямого восстановления, комплексная переработка сырья

Интерес ученых к германию появился 75 лет назад вместе с полупроводниковыми технологиями, в которых он играет одну из важнейших ролей. Кроме того, Ge имеет высокую пропускающую способность по отношению к ИК-излучению и незаменим в оптических системах тепловизоров. Широко применяются соединения Ge в волоконной фотонике, в катализаторах поликонденсации и при получении синтетических волокон. Из Ge изготавливают подложки для многослойных солнечных панелей, которые широко используются в космических программах [1].

Нами была поставлена задача оценить состояние российской производственной базы по германию, рассмотрев его перспективные сырьевые источники,

способные в случае их использования существенно увеличить производство германия в России.

Сродство германия с другими химическими элементами в виде так называемой «геохимической звезды Ферсмана» наглядно отражено на fig. 1.

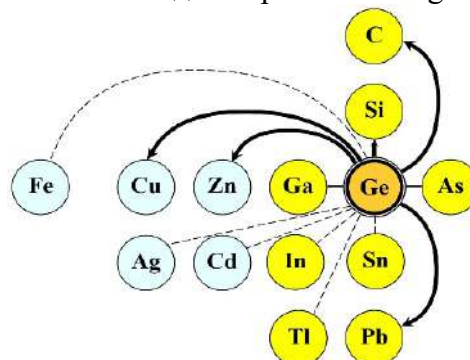


Fig. 1. Geochemical star of Ge

Для расширения сырьевой базы России по германию необходимо в первую очередь ориентироваться на разведанные отечественные месторождения богатых по германию каустобиолитов, в частности бурых углей. По данным Госрезерва РФ на конец 1990-х годов, в них было заключено около 91 % от всех отечественных запасов германия [3]. На одном только Абрамовском участке Павловского месторождения угля в Приморье находится 956,7 тонн Ge, а на Тарбагатайском месторождении Читинской области – 350 тонн. Запасы Шкотовского бурогоугольного месторождения, расположенного на 30 км северо-восточнее Владивостока, оценивается в 844,2 тонны и характеризуются аномально высоким содержанием Ge (до 943 г/т в углях и 1170 г/т в углистых породах), но обременены сложными условиями разработки [2]. Переработка отходов от сжигания углей с получением германиевого концентрата – отработанный технологический процесс. Однако сжигание бурых углей сопряжено с загрязнением окружающей среды токсичными V, Be, B, W, F и требует использования выделяемого тепла и электроэнергии, что не всегда возможно. В связи с этим масштабная переработка отечественных германиеносных углей и разработка их месторождений наверняка потребует поддержки со стороны государства.

Исторически важным источником германия для нашей страны явились сульфидные медные руды и продукты их переработки [3]. Переработка содержащих Ge полупродуктов медеплавильных производств может быть возобновлена на Медногорском медно-серном комбинате по технологии, разработанной в советский период. В качестве перспективного сырьевого источника этого типа в [2] названы медно-никелевые концентраты Норильского ГМК.

Полупродукты цинкового производства также интересны как альтернативный сырьевой источник германия в связи с большим объемом перерабатываемого рудного материала. По комплексной схеме переработки можно совмещать получение германиевого концентрата с получением концентратов индия и галлия [4].

Помимо Ge-содержащего сырья, стоящего на учете Госбаланса РФ, существуют также источники забалансовые, наибольший интерес из которых представляют железные руды. Свыше 60 % российских запасов железных руд сосредоточено на месторождениях Курской магнитной аномалии, характеризующихся повышенным содержанием германия. Особый интерес представляют отходы газоочистки производства железа прямого восстановления (ЖПВ), в которых согласно [5] может накапливаться Ge. В начале 90-х годов прошлого века произошел стремительный рост объемов производства ЖПВ, продолжающийся до нынешнего времени. В частности, представляет интерес оценить содержание германия в отходах газоочистки Оскольского ЭМК.

Список литературы

1. А.В. Наумов, В.В. Старцев, Германий как материал фотоники – от линз до бездислокационных подложек. *Фотоника*, 2023, том 17, № 2, с. 114 – 132.
2. Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. Том 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. Под ред. Д.В. Дробота, М.: Издательство РАЕН, 1999, 391 с.
3. А.И. Окунев, Л.Д. Кирип, Г.В. Скопов, Извлечение германия и других элементов-спутников из пыли медеплавильного производства. *Цветные металлы*, 2011, № 10, с. 54 – 58.
4. А.А. Семенов, С.А. Ухов, А.В. Лизунов и др., О возможности попутного производства галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, № 4 (120), с. 67 – 82.
5. М.А. Коленкова, О.Е. Крейн, Металлургия рассеянных и легких редких металлов. М.: Металлургия, 1977, 360 с.

ASSOCIATED EXTRACTION OF GALLIUM AND INDIUM FROM ZINC RAW MATERIALS

A.A. Semenov¹, S.A. Ukhov², A.V. Lizunov¹,
A.M. Safiulina^{1,3}

¹ Joint Stock Company A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute of Inorganic Materials (SC «VNIINM»), Moscow, Russia

² Kaluga Branch of the Bauman Moscow State Technical University, Kaluga, Russia

³ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (MUCTR) Moscow, Russia

e-mail: aasemenov@bochvar.ru; ukhov-s@mail.ru

Abstract

Schemes for the associated production of gallium with indium recovery from by-products of zinc production by liquid extraction have been proposed.

Keywords: gallium, indium, dispersed elements, zinc works, Waelz-oxide, sphalerite, complex processing of raw materials, solvent extraction

Аннотация

Предложены схемы попутного получения галлия при извлечении индия из полупродуктов цинкового производства методом жидкостной экстракции.

Ключевые слова: галлий, индий, рассеянные элементы, цинковое производство, вельц-оксиды, сфалерит, комплексная переработка сырья, жидкостная экстракция

Галлий и индий как типичные рассеянные элементы добываются попутно при переработке руд других металлов или полиметаллического сырья. Они играют ключевую роль в современной электронике. Без Ga и In невозможно современное производство компьютеров, чипов, микросхем и сверхвысокочастотных транзисторов. Мировым лидером в производстве Ga (около 94 %) в настоящее время является КНР. Министерство торговли Китая 3 июля 2023 года объявило о введении ограничений на экспорт галлия и германия, что вызвало ажиотаж на мировом рынке этих металлов.

В качестве перспективной сырьевой базы Ga рассмотрена возможность его попутного извлечения при комплексной переработке крупнотоннажного цинкового сырья [1].

При переработке цинкового сырья галлий ведет себя большей частью подобно

ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ИЗ ЦИНКОВОГО СЫРЬЯ

A.A. Семенов¹, С.А. Ухов², А.В. Лизунов¹,
А.М. Сафиулина^{1,3}

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИИМ»), Москва, Россия

² Калужский филиал ФГБОУ ВПО НИУ МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калуга, Россия

³ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева (РХТУ), Москва, Россия

e-mail: aasemenov@bochvar.ru; ukhov-s@mail.ru

индию, но есть и существенные отличия. В частности, бóльшая часть галлия в цинково-свинцовом производстве при переработке цинкового кека концентрируется не в вельц-оксидах, как индий, а в цинковом клинкере. Сернокислые растворы цинкового производства, которые идут на экстракцию индия, в частности, после сульфатизации вельц-оксидов и выщелачивании продукта серной кислотой, как правило содержат от 10 до 25 г/л H₂SO₄. Их типичный состав (г/л): 70-110 Zn, 0,05-1,5 In, 0,2-2,5 Fe, 0,8-1,5 Cd, 0,05-0,2 Ga, 0,2-1,0 Cu, < 0,1 Sb и 0,3-1,5 As.

На отечественном предприятии ПАО «Челябинский цинковый завод» (ЧЦЗ) из сернокислых растворов цинкового производства, в частности, растворов выщелачивания вельц-оксидов, методом жидкостной экстракции выделяют индий, используя такой экстрагент как Д2ЭГФК. В качестве экстрагента используют смеси Д2ЭГФК с синтетической жирной кислотой

(СЖК) фракции С7-С9 и нефтяным парафином (НП) фракции С13. По данным работы [2] индий и галлий при переработке растворов цинкового производства с использованием Д2ЭГФК могут быть выделены и разделены как на стадии экстракции, так и при их реэкстракции.

Наиболее приемлемой можно считать схему с отдельным извлечением In и Ga из сульфатных цинковых растворов экстрагентом, содержащим 0,5 М Д2ЭГФК в СЖК и НП (fig. 1) [1]. Количественному улучшению экстракции этих металлов благоприятствует добавка в экстрагент 0,25–0,3 М триалкиламина (ТАА). Остаточное содержание индия в рафинате – до 0,005 г/л, степень его извлечения как правило выше 98 %. При совместном извлечении галлия и индия ожидаемая концентрация галлия в рафинате – до 0,005 г/л при степени его извлечения, близкой к 90 %. Реэкстракцию галлия проводят раствором 150–200 г/л H_2SO_4 Индий почти на 100 % может быть реэкстрагирован из экстракта 0,5 М Д2ЭГФК в СЖК и НП водным раствором состава: 300 г/л H_2SO_4 + 20–30 г/л NaCl, а из экстракта 0,5 М Д2ЭГФК в СЖК и 0,3 М ТАА требуется более эффективный реэкстрагент состава: 200–300 г/л H_2SO_4 + 150–300 г/л H_3PO_4 .

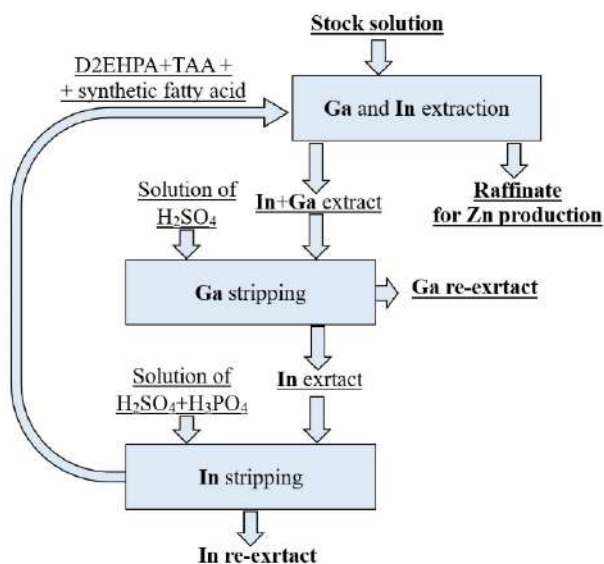


Fig. 1. Processing scheme with extraction of Ga and In and their separation at the re-extraction stage

Альтернативным вариантом попутного выделения галлия при получении индия

является схема, представленная на fig. 2, составленная по данным работы [2]. В этом случае предварительно проводят экстракцию индия с его отделением от галлия, который остается в рафинате, а на второй стадии экстрагируют уже галлий из рафината с остаточным содержанием индия 0,002–0,005 г/л. При этом требуется точный контроль и корректировка кислотности. Рекомендуемое отношение объемов фаз при экстракции галлия $V_{орг}:V_{водн} = 1:4$ при числе ступеней равно 4. Реэкстракция галлия может быть проведена раствором, содержащим 150–200 г/л H_2SO_4 , при $V_{орг}:V_{водн} = (10-15):1$ и числе ступеней равно 4–5. Степень реэкстракции Ga^{3+} близка к 100 %. Из полученных кислых реэкстрактов после сульфидной очистки их от As(III) и Sb(III) методом цементации можно получить в черновом виде как индий, так и галлий.

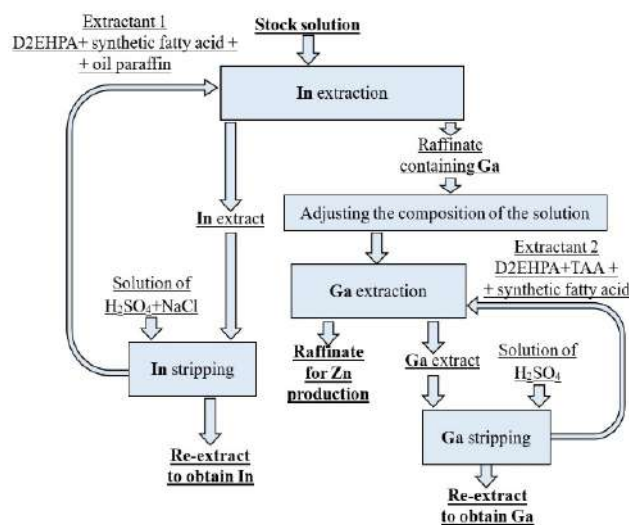


Fig.2. Processing scheme with extraction of Ga and In and their separation at the extraction stage

Список литературы

1. А.А. Семенов, С.А. Ухов, А.В. Лизунов и др., О возможности попутного производства галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, № 4 (120), с. 67 – 82.
2. Г.Л. Пашков, И.Ю. Флейтлих, А.И. Холькин, В.В. Сергеев, Извлечение редких металлов из техногенного сырья с применением экстракционных процессов. *Цветные металлы*, 2004, № 3, с. 21 – 24.

ADVANTAGES AND DRAWBACKS OF EXTRACTANTS FOR INDIUM

S.A. Semenov, S.A. Ukhov

M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571, Russia

e-mail: ukhov-s@mail.ru, srg.semenov@gmail.com

Abstract

A review of extraction reagents for the extraction and purification of indium from aqueous solutions is carried out. Ways to improve the extractant based on D2EHPA as a basic industrial reagent are presented. An alternative extraction reagent based on the alkylphenolamine-formaldehyde oligomer “Yarrezin-B” or “YaRB” has been proposed. Using mixtures of YaRB and octanoic acid, effective extraction and concentration of indium from model zinc sulfate solutions of heap leaching of zinc production waste was achieved.

Keywords: indium, solvent extraction, D2EHPA, extractant mixtures, antagonism, synergism, alkylphenolamine-formaldehyde oligomer

Аннотация

Проведен обзор экстракционных реагентов для извлечения и очистки индия из водных растворов. Представлены пути совершенствования экстрагента на основе Д2ЭГФК как базового промышленного реагента. Предложен альтернативный экстракционный реагент на основе алкилфеноламиноформальдегидного олигомера «Яррезин-Б» («ЯРБ»). С использованием смесей ЯРБ и октановой кислоты достигнуто эффективное извлечение и концентрирование индия из модельных цинковых сульфатных растворов кучного выщелачивания отходов цинкового производства.

Ключевые слова: индий, жидкостная экстракция, Д2ЭГФК, смеси экстрагентов, антагонизм, синергизм, алкилфеноламиноформальдегидный олигомер

Экстракция – один из самых важных методов в технологии индия, наряду с цементацией и электрохимией. На основе известных исследований [1, 2] проведен обзор экстрагентов. Для экстракции индия из растворов выщелачивания, после сульфатизации или непосредственно, вельцо-оксидов, других возгонов, пылей и отходов цинкового, свинцово-цинкового или медного производств, используют ди-2-этилгексил-фосфорную кислоту (Д2ЭГФК).

Главный недостаток индивидуальной Д2ЭГФК – затрудненность реэкстракции, а для некоторых катионов, например, для Fe(III), Sn(IV), Ti(IV) – практически необратимость экстракции. Кроме этого, Д2ЭГФК не отличается селективностью по отношению к In в слабокислой области (рН от 2 до 4) [2, 3].

Развитие методов экстракции возможно по двум основным направлениям:

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЭКСТРАГЕНТОВ ИНДИЯ

С.А. Семенов, С.А. Ухов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571, Россия

– модификация Д2ЭГФК путем добавки различных реагентов;

– поиск новых, более совершенных (эффективных и доступных) чем Д2ЭГФК реагентов, в том числе катионообменных.

Рассматриваются как подобные фосфорорганические кислоты, так и реагенты других классов, например, трибутилфосфат. В ряду таких добавок – антагонистов как алкил-фенолы > спирты > жирные карбоновые кислоты экстракция индия как правило ухудшается [3], что позволяет легче реэкстрагировать элемент.

Предложен экстрагент, лишенный недостатков Д2ЭГФК – алкил-феноламиноформальдегидный олигомер «Яррезин-Б» или «ЯРБ» (ТУ 6-10-1036-76), полученный поликонденсацией паратретбутилфенола с формальдегидом в присутствии аммиака и являющийся катионообменным хелато-образующим

Рассматриваются как подобные фосфорорганические кислоты, так и реагенты других классов, например, трибутилфосфат. В ряду таких добавок – антагонистов как алкил-фенолы > спирты > жирные карбоновые кислоты экстракция индия как правило ухудшается [3], что позволяет легче реэкстрагировать элемент.

Предложен экстрагент, лишенный недостатков Д2ЭГФК – алкил-феноламиноформальдегидный олигомер «Яррезин-Б» или «ЯРБ» (ТУ 6-10-1036-76), полученный поликонденсацией паратретбутилфенола с формальдегидом в присутствии аммиака и являющийся катионообменным хелато-образующим

Рассматриваются как подобные фосфорорганические кислоты, так и реагенты других классов, например, трибутилфосфат. В ряду таких добавок – антагонистов как алкил-фенолы > спирты > жирные карбоновые кислоты экстракция индия как правило ухудшается [3], что позволяет легче реэкстрагировать элемент.

реагентом [2, 4]. Использование ЯРБ позволяет реэкстрагировать индий в мягких условиях и избежать необратимости экстракции Fe(III).

По активному компоненту ЯРБ (АК ЯРБ) экстрагируются координационно-ненасыщенные комплексы индия. Поэтому добавка карбоновых кислот, например, октановой кислоты (ОК) приводит к синергетному эффекту.

Смесями ЯРБ и ОК удается из цинкового сернокислого раствора с содержанием цинка 0,1–1,16 моль/л и исходном рН от 2,2 до 2,8, экстрагировать In за одну ступень на 90–99 % и реэкстрагировать его 0,25–1,0 М серной кислотой на 90–99 %.

Комплекс АК ЯРБ и ОК с Fe(III) легко разрушается 0,77–1,0 М H₂SO₄.

В то же время в системе ЯРБ–триизобутилфосфат (ТиБФ) не наблюдается синергетный эффект. Однако ТиБФ не проявляет также свойства антагониста, то есть экстракция не подавляется.

Некоторое ухудшение экстракции наблюдается при использовании вместо толуола такого разбавителя как октанол-1.

При определенных условиях возможно отделение индия от цинка, кадмия, галлия, железа, и его концентрирование для дальнейшего выделения цементацией.

Список литературы

1. T.H. Nguyen, M.S. Lee. A Review on Separation of Gallium and Indium from Leach Liquors by Solvent Extraction and Ion Exchange. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019, Vol.40, №4, pp. 278-291. doi: 10.1080/08827508.2018.1538987
2. А.А. Семенов, С.А. Ухов, А.В. Лизунов и др. О возможности попутного производства галлия при извлечении индия из растворов цинкового производства. *ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, № 4 (120), с. 67–82.
3. N.A. Grigorieva, I.Yu. Fleitlikh, A.Ya. Tikhonov, et al. Recovery of indium from sulfate solutions with D2ЕНРА in the presence of organic proton-donor additives. *Hydrometallurgy*, 2022, Vol. 213, p. 105925. doi: 10.1016/j.hydromet.2022.105925
4. С.А. Ухов, В.И. Букин, А.Г. Смирнова. Экстракционное извлечение индия из сульфатных растворов смесями олигомерного алкилфенола и октановой кислоты. *Известия вузов. Сер.: Цветная металлургия*, 2006, №3, с. 33-40 .

DESCRIPTION OF THE STATE OF RARE AND DISPERSED ELEMENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

S.A. Semenov, S.A. Ukhov

M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119571, Russia

e-mail: ukhov-s@mail.ru, srg.semenov@gmail.com

Abstract

The use of the modified Brønsted–Guggenheim–Scatchard specific ion interactions theory (SIT BGS) is proposed as a tool for calculating the activity coefficients of ions. Using indium(III) as an example, models of chloride, sulfate and perchlorate aqueous solutions were created and realized in a wide range of electrolyte concentrations. The superiority of the SIT BGS model compared to the Pitzer model for describing the state of ions of rare and dispersed elements is shown.

Keywords: indium(III), modeling of aqueous electrolyte solutions, activity coefficient, complexes formation constants, specific ion interaction theory (SIT), emf.

Аннотация

Предложено использование модифицированной теории специфических ионных взаимодействий Брэнстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда (SIT БГС) как инструмента для расчета коэффициентов активности ионов. На примере индия(III) созданы и реализованы модели хлоридных, сульфатных и перхлоратных водных растворов в широких диапазонах концентраций электролитов. Показано превосходство модели SIT БГС по сравнению с моделью Питцера для описания состояния ионов редких и рассеянных элементов.

Ключевые слова: индий(III), моделирование водных растворов электролитов, коэффициент активности, константы образования комплексов, теория специфических ионных взаимодействий (SIT), ЭДС

Модель Брэнстеда–Гуггенгейма–Скэтчарда, более известная как модель SIT (Specific Ion Interaction Theory) или SIT БГС, успешно используется для расчета коэффициентов активностей (КА) частиц (в т.ч. ионов) в водных растворах в широких диапазонах концентраций фоновых электролитов [1, 2]. Без этого невозможно корректное моделирование большинства электрохимических и гидрометаллургических процессов.

По сути SIT основана на расширенном уравнении Дебая–Хюккеля для электростатического и короткодействующего взаимодействия ионов в третьем приближении.

В соответствии с SIT БГС выражение для логарифма моляльного КА частицы i при

ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С.А. Семенов, С.А. Ухов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571, Россия

$T=25$ °С и давлении 1 атм (0.101325 МПа) имеет следующую форму:

$$\lg \gamma_i = -z_i^2 \cdot D(i, I_m) + \sum_j \varepsilon(i, j, I_m) \cdot m_j = -z_i^2 \cdot \frac{0.51 \cdot \sqrt{I_m}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{I_m}} + \sum_j \varepsilon(i, j, I_m) \cdot m_j$$

где z_i – заряд частицы i ; D – функция Дебая–Хюккеля; $\varepsilon(i, j, I_m)$ – эмпирический параметр модели, коэффициент специфического взаимодействия (КСВ) частицы i с частицей j при ионной силе I_m (при этом $\varepsilon(i, j) = \varepsilon(j, i)$, $i \neq j$, для нейтральных частиц возможно $i = j$); m_j – моляльная концентрация растворенной частицы j ; $I_m = 0.5 \cdot \sum_i m_i \cdot z_i^2$ – моляльная ионная сила раствора, моль/кг H_2O (в англоязычной литературе принято обозначение моль/кг \equiv m). При этом проводится суммирование по

всем ионам и молекулам в растворе, однако в классической SIT для ионов одного знака заряда $\varepsilon(i,j) = 0$ (принцип Брэнстеда).

По сравнению с моделью SIT Питцера [3, 4] SIT БГС – это упрощенная модель с линейным КСВ, что позволяет непосредственно осуществлять априорную, или по минимуму данных, оценку КСВ и достаточно точно рассчитывать КА в сложных многокомпонентных растворах. Кроме этого, как показывают расчеты, модель Питцера неадекватна даже в случае относительно простых систем и при высокой ионной силе ($I_m > 1$ моль/кг) в смесях электролитов.

На примере растворов, содержащих индий(III), проведено моделирование его состояния в хлоридных, сульфатных и перхлоратных водных растворах.

С учетом всех равновесий в соответствии с законом действующих масс, т.е. активностей ионов, созданы и реализованы в среде пакета программ Mathcad [2, 5] математические модели растворов.

Можно говорить о хорошем предсказании (воспроизведении) ЭДС электрохимических ячеек: $\text{In}|\text{InCl}_3(m_B)|\text{HCl}(m_A)|\text{AgCl}|\text{Ag}$ и $\text{In}|\text{In}_2(\text{SO}_4)_3(m_B)|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$. При этом отличие расчетных значений от экспериментальных не превышает 10 мВ до $I_m = 6$ моль/кг. В то же время модель Питцера [4] дает неадекватную ЭДС, завышение составляет от ~100 до 400 мВ при концентрации индия $> 0,1$ моль/кг или при концентрации $\text{HCl} > 1$ моль/кг.

Таким образом, показана возможность предсказания поведения катионов металлов в водных растворах, в двухфазных экстракционных системах, в электрохимических системах, в том числе амальгамных, и вообще в металлургических процессах с участием водных растворов. SIT БГС может быть использована в моделировании как технологических процессов, так и в аналитике.

Подход SIT БГС опробован на примере других рассеянных редких элементов, таких как кадмий, таллий, галлий.

Список литературы

1. С.А. Ухов. Химическая термодинамика и расчет параметров ионных равновесий индия(III) в перхлоратных, хлоридных и сульфатных водных растворах. *Тонкие химические технологии. [Fine Chemical Technologies]*, 2019, Т. 14, № 3, с. 5–32. doi: 10.32362/2410-6593-2019-14-3-5-32
2. С.А. Ухов, С.А. Семенов. Химия и химическая термодинамика хлоридных и перхлоратных водных растворов хлорида индия(III). *Вопросы атомной науки и техники. Сер: Материаловедение и новые материалы*, 2021, № 2(108), с. 72-101.
3. К.С. Питцер. Термодинамическая модель плотных водных растворов. В кн.: Термодинамическое моделирование в геологии: минералы, флюиды и расплавы. Под ред. И. Кармайкла и Х. Ойгстера. Пер. с англ. М.: Мир, 1992. с. 110–153.
4. K.S. Pitzer, R.N. Roy, P. Wang. Thermodynamics of the System $\text{InCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ at 25° C. *J. Phys. Chem. B.*, 1997, Vol. 101, № 20, pp. 4120–4126. <https://doi.org/10.1021/jp964026h>
5. Д.Г. Нарышкин, М.А. Осина, В.Ф. Очков. Равновесия в растворах электролитов. Расчеты с Mathcad: Учебное пособие. СПб.:Лань, 2018. 180 с.

Section 5 / Секция 5

**Полупроводниковые и оптические материалы, материалы радиационной и ИК фотоники на основе соединений редких металлов.
Особо чистые материалы на основе редких металлов.**

Semiconductor and optical materials, radiation and IR photonic materials based on rare metal compounds. High purity materials based on rare metals.

FUNCTIONAL MATERIALS VIA IONIC LIQUIDS

P. Ghosh

Department of Chemistry, School of Chemical Science and Technology, Dr. Harisingh Gour University (A Central University) Sagar, 470003, M.P., India

e-mail: (e-mail address of the corresponding author)

Abstract

Lanthanide (Ln^{3+}) ion(s)-doped or rare-earth ion(s) doped nanomaterials have been considered as a very important class of nanophosphors for various photonic and biophotonic applications. This talk will outline novel approach in synthesis of quantum cutting, down-shifting and up-converting (nano-)materials using ionic liquid (ILs) assisted “green” synthesis where ILs are used not only as solvent, templating agent but also as a reaction partner too; i.e. ‘all three in one’. It will be demonstrated that luminescence dynamics of dopant lanthanide (Ln^{3+}) ions can be tuned by changing the basic properties of the host materials like crystal phase, morphology, lattice strain etc. which can be eventually tuned by various properties of ILs like cation/anion combination, alkyl chain length, viscosity etc.

Keywords: rare earth ions, fluorides, luminescence nanomaterials, ionic liquid, photonics

Almost 20% of the world’s energy is consumed for lighting and today we have almost replaced incandescent lamps in lieu of Compact Fluorescent Lamps (CFLs), light emitting diodes (LEDs), etc. [1]. Like others, in CFLs also, mercury is employed as a sensitizer which is highly toxic and has a harmful effect on the environment. Now it is necessary to prepare mercury-free sensitizing nanomaterials which are not only environmentally benign but also energy efficient. From this perspective, rare-earth ion (Gd^{3+} , Eu^{3+}/Tb^{3+}) doped quantum cutting down-converting (QCD) nanomaterials can be alternative candidates to the mercury-free light emitting sources. An interesting feature of these QCD nanomaterials is not only their non-toxicity, they also enhance the energy efficiency by converting a high-energy single photon into two lower energy visible photons. Therefore, it is theoretically predicted that approximately 200% quantum efficiency of nanomaterials can be achieved [2-4]. Like quantum cutting materials, upconverting nanoparticles has a significant

potential to work as ‘spectral converter’. In this lecture it will be shown how up-converting $BaGdF_5:Er^{3+}/Yb^{3+}$ doped nanocrystals can be combined with TiO_2 to apply as absorption layer in a dye-sensitized solar cell (DSSC) as a potential technology to harvest solar energy [5].

In this lecture, I will also focus on how quantum cutting and up-converting materials can be prepared by using ionic liquid assisted “green” synthesis where ILs are not only used as a solvent, templating agent but also as a reaction partner i.e. ‘all three in one’. In addition, the effect of ‘secondary nucleation’ on luminescence properties; understanding the role of defects or trap states on luminescence will also be discussed [6,7]. To understand the biomedical applications of lanthanide doped nanomaterials, a nano-bio interaction between rare-earth doped BaF_2 nanoparticles and zebrafish larvae are studied [8].

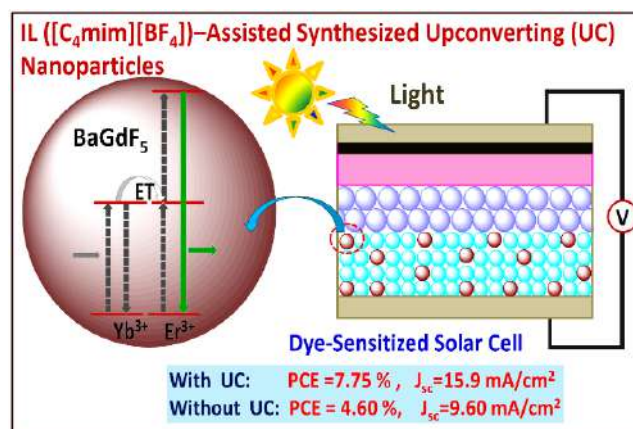


Figure 1. Upconverting materials for increasing efficiency in DSSC devices

In addition, novel approaches to prepare Ln^{3+} doped binary/ternary fluoride-GO nanocomposites using ILs, adsorption driven catalysis using nontoxic semiconducting nanomaterials will also be highlighted [9,10].

References

6. R.K. Sharma, P. Ghosh, *Front. Chem*, 9 (2021) 715531
7. Y. N. Chouryal, R. K. Sharma, K. V. Ivanovskikh, A. V. Ischenko, Q. Shi, V. Yu. Ivanov, S. Nigam, A. Pandey, P. Ghosh, *New J. Chem.* 45 (2021) 1463.
8. P. Ghosh, A.V. Mudring, *Nanoscale*, 8 (2016) 8160.
9. P. Ghosh, S. Tang and A.V. Mudring, *J. Mat. Chem.*, 21(2011) 8640
10. Y. N. Chouryal, R. K. Sharma, N. Tomar, N. Yadav, H. L. Kewat, S. Nigam, P. K. Surolia,*S. Sivakumar, and P. Ghosh* *ACS Applied Energy Materials*, 6, (2023), 4934.
11. R. K. Sharma, S. Nigam, Y.N. Chouryal, S. Nema, S.P. Bera, Y. Bhargav and P. Ghosh, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2 (2019) 927.
12. R. K. Sharma, Y. N. Chouryal, A. I. Slesarev, K. V. Ivanovskikh, I. I. Leonidov, S. Nigam P. Ghosh, *New J. Chem.*, 44 (2020) 200.
13. Y. N. Chouryal, S. Nema, R. K. Sharma, H. Kewat, A. Pandey, P. Ghosh and Y. Bhargav, *Biomater. Sci.*, 8 (2020) 6730.
14. R. K. Sharma, M. Ghora, Y. N Chouryal, T. Ganguly, D. Acharjee, D. J. Mondal, S. Konar, S. Nigam, P. Ghosh, *ACS Omega*, 20 (2022), 16906–16916.
15. R. K. Sharma, Y. N. Chouryal, S. Chaudhari, J. Saravanakumar, S. R. Dey and P. Ghosh, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017), 11651

RARE-EARTH DOPED $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ PHOSPHORS FOR LIGHT EMITTING DISPLAY, LIGHT HARVESTING AND BIOLOGICAL APPLICATIONS

Ruchi Agrawal^{1,2}, Manas Srivastava¹, Raghmani Singh Ningthoujam^{1,2}

¹Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai-400085, India

²Homi Bhabha National Institute, Mumbai 400094, India

e-mail: rsn@barc.gov.in; nraghu_mani@yahoo.co.in

Abstract

We have prepared Ln^{3+} doped semiconducting materials, which are able to show emission in visible as well as NIR range through down-conversion and up-conversion processes. Under 980 nm laser excitation, $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb-Li}$ up-conversion nanoparticles show the bright green emission and its emission intensity is more than that of $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb}$ by 25 times. The bio-imaging properties were investigated in different cell-lines. In addition, optical display, temperature sensing, light harvesting, photothermal therapy and optical switching were investigated using various nanoparticles.

Keywords: Luminescent nanoparticles, lanthanides, down-conversion, up-conversion; applications

Most semiconducting nanoparticles have large absorption cross sections and their emission bands are also broad [1-3]. However, lanthanide ions (Ln^{3+}) show very low absorption cross-section, but their absorption and emission transitions are sharp due to f-f transitions [2]. When a few percentages of Ln^{3+} ions are doped in the host semiconductors, there is a possibility for energy transfer from host to Ln^{3+} and thus enhanced emission intensities of Ln^{3+} occur [1,4].

In this article, we have prepared Ln^{3+} doped semiconducting materials, which are able to show emission in visible as well as NIR range. $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$ up-conversion nanoparticles have been prepared using thermolysis method and they are investigated for their emission properties using 980 nm CW laser. The bio-imaging properties were investigated in different cell-lines. In addition, optical display, temperature sensing, light harvesting, photothermal therapy and optical switching were investigated using various nanoparticles [1-5].

Samples ($\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb-Li}$) show the hexagonal crystal structures confirmed by XRD patterns. The crystallinity gets improved significantly by Li-co-doping. Figure 1 shows TEM images of $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb-Li}$ monodispersed particles. The former particles exhibit spherical in shape, whereas the latter exhibits hexagonal in shape. The particle sizes of the former and latter ones

are found to be 20 nm and 100-140 nm, respectively. Increase in particle size is indicating growth in particles by Li-co-doping. Figures 2 and 3 show the upconverted photoluminescence spectra of $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb-Li}$, respectively in UV-visible range after 980 nm laser excitation. These nanoparticles show bright green (540 nm) and red (660 nm) emission. After Li co-doping, the emission intensity of the whole system gets enhanced by 25 times, which makes nanoparticles to be useful in imaging purpose. The nanoparticles were made water dispersible by different methods, so that they can be used in the biological applications. At different laser powers, the green and red emissions arise due to 2 photon absorption process.

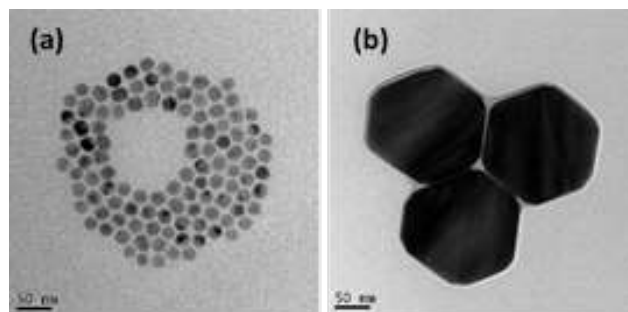


Fig. 1 TEM images of (a) $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb}$ and (b) $\text{NaYF}_4:\text{Ho-Yb-Li}$ monodisperse particles

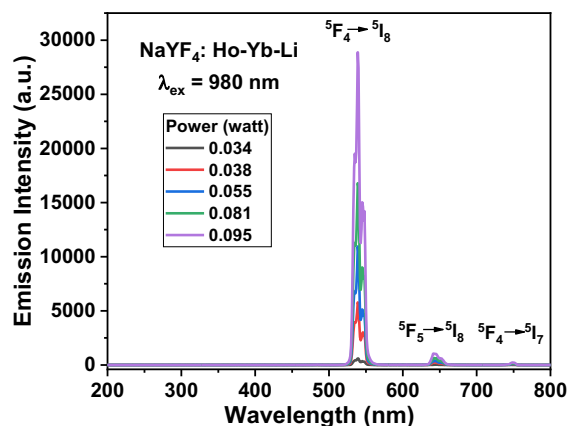


Fig. 2 Photoluminescence spectra of NaYF₄: Ho-Yb-Li in UV-visible range after 980 nm laser excitation at different laser powers

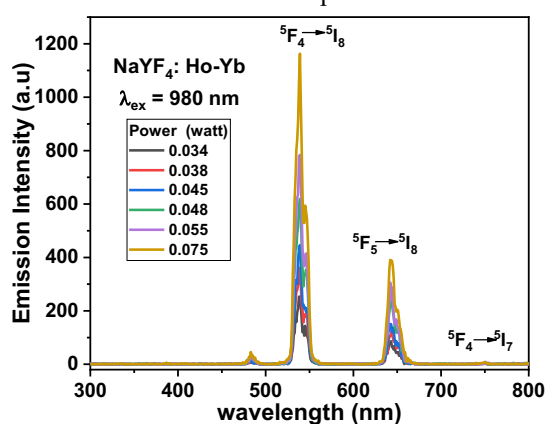


Fig.3. Photoluminescence spectra of NaYF₄: Ho-Yb-Li in UV-visible range after 980 nm laser excitation at different laser powers

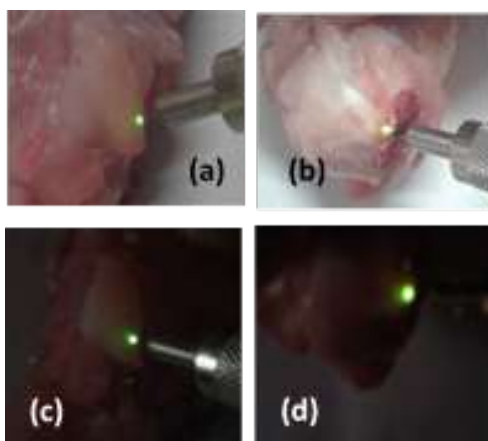


Fig. 4 The ex-vivo imaging in chicken (muscle and bones) using water dispersible nanoparticles in light (upper) as well as dark modes (lower).

Figure 4 shows the ex-vivo imaging (in muscle and bones of chicken) using water dispersible nanoparticles in light as well as dark modes, showing bright green emission under 980 nm laser excitation.

In Conclusions, the lanthanide doped NaYF₄ based nanoparticles were synthesized, where Li co-doping improves the crystallinity as well as enhances the luminescence behavior by 25 times. These nanoparticles show bright green and red emission under 980 nm laser excitation. So, they can be useful for light emitting display devices, light harvesting and biological applications.

This work is a part of Ph. D. Thesis of Ruchi Agrawal. M. S. acknowledge CSIR, New Delhi (9146-A) for providing Senior Research Associate.

References

1. R. Joshi, R. S. Perala, S. B. Shelar, A. Ballal, B. P. Singh, R. S. Ningthoujam, *ACS Applied Materials Interface*, 2021, 13, 3481.
2. M. N. Luwang, R. S. Ningthoujam, S. K. Srivastava, Jaganath, R. K. Vatsa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 2759.
3. M. N. Luwang, R. S. Ningthoujam, S. K. Srivastava, R. K. Vatsa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 2998.
4. R. Joshi, S. B. Shelar, M. Srivastava, B. P. Singh, L. Goel, R. S. Ningthoujam, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2022, 5, 5386.
5. M. Srivastava, S. K. Sahu, A. R. Singh, R. Agrawal, S. Kumar, R. S. Ningthoujam, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2023, 6, 20887.

DEVELOPMENT OF PRECLINICAL PET SCANNER BASED ON LYSO/SiPM DETECTOR

Mohammad Reza Ay

Department of Medical Physics and Biomedical Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

e-mail: mohammadreza_ay@tums.ac.ir

Keywords: *Positron Emission Tomography; Silicone Photo-multiplier; readout electronics; coincidence detection*

We report on development of Xtrim-PET, a prototype low-cost preclinical PET system using high-density analog silicone photomultiplier (SiPM) arrays and pixelated scintillator LYSO:Ce crystals. Channel reduction method is employed to reduce 144 SiPM signals per detector block to 16 energy and 9 fast signals in the detector head. Using these signals, a Digital Front-End (DFE) board calculates energy, position, and time information of incident gamma photon and transmits data packets to a downstream Digital Coincidence Processing Unit (DCPU) in which the coincidence events are extracted in a fully pipelined digital processing fashion for maximum count throughput. The system consists of 10 detector blocks (detector head and DFE board), a DCPU board, and an acquisition computer. Prompt and delayed coincidence events are stored in list mode in the acquisition computer where first hand corrections are applied and 3D sinogram is generated in offline mode. Two-dimensional sinograms are then generated using single-slice rebinning algorithm and iterative image reconstruction methods are employed to generate the 3D image. The developed scanner works in room temperature without additional cooling system and has 180 mm ring diameter.

The volumetric spatial resolution at 5 mm radial offset from the central axis of the scanner is 6.81 μl whereas a peak absolute sensitivity of 2.99% was achieved using a 250-650 keV energy window and a 10 ns timing window. The peak noise-equivalent count rate (NECR) using a mouse-like phantom is 113.18 kcps at 0.34 KBq/cc with 12.5% scatter fraction, whereas the NECR peaked at 82.76 kcps for an activity concentration level of 0.048 KBq/cc with a scatter fraction of 25.8% for rat-like phantom. An excellent uniformity (3.8%) was obtained using NEMA image quality phantom. Recovery coefficients of 90%, 86%, 68%, 40% and 12% were calculated for rod diameters of 5, 4, 3, 2 and 1 mm, respectively. Spill-over ratios for air-filled and water-filled chambers were 35% and 25% without applying any correction for attenuation and Compton scattering effects.

Our findings revealed that beyond compactness, lightweight, affordable price-point, MR-compatibility, easy installation and high energy resolution, the Xtrim-PET prototype presents a reasonable performance/cost ratio making it suitable for preclinical molecular imaging-based research.

RARE EARTH-BASED FUNCTIONAL MATERIALS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

P.H. Borse

International advanced Research Center for Powder Metallurgy and New Materials «ARCI», Opp Balapur, New Airport Road, Hyderabad, Telangana, India, 500005

e-mail: phborse@arci.res.in

Keywords: *Optical, rare-earth, imaging, sensing, photonic, electronic, quantum, photodetector*

Rare earth (RE) based materials systems containing elements as Y, Sc and lanthanide (Ln) series with, 14 elements exhibit unique physical and chemical properties due to their specific electronic configuration. They find several critical applications in modern life from bio-medical, communication, energy, transportation, space like in luminescent materials, permanent magnets, metallurgy, batteries, catalysts, ceramics, pigments, phosphors, nuclear industry, medicine, and quantum photonics. We present here an overview of synthesis methodologies, and their

functional applications with specific focus on their opto-electronic properties.

The specific interest in RE sulfide semiconductors will be discussed wrt. progress in development and potential applications in today's scenario. The recent advancement and implication wrt. technological development in opto-electronics devices as photodetectors and application in imaging will analyzed with in scope of commercial outcome in upcoming era of photonics and possible quantum technology keeping track of the evolution.

ENERGY TRANSFER CHANNELS IN FLUORIDES WITH RARE-EARTH CATIONS UNDER EXCITATION BY VUV RADIATION

A.N. Vasil'ev¹, K.V. Ivanovskikh^{2,3}, I.N. Shpinkov⁴

¹ Skobel'syn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry JSC, Moscow, Russia

³ Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

⁴ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: anv@sinp.msu.ru

Abstract

The processes of energy transfer from the host to luminescence centers in Ce^{3+} -doped wide-gap fluoride crystals of $LiYF_4$, $LiLuF_4$ and their solid solutions under excitation by synchrotron radiation with photon energies from 4 to 20 eV have been studied. Analysis of decay kinetics recorded for cerium luminescence provides identification of the energy transfer mechanisms upon direct intracenter excitation, in the range of cerium ionization, and at higher energy that gives rise to interband transitions with the creation of charge transfer excitons and Frenkel $Lu^{3+} 4f^4-5d^1 4f^3$ excitons, as well as impact excitation of cerium.

Keywords: scintillators, synchrotron radiation, Ce, Lu, luminescence kinetics, energy transfer, excitons.

Аннотация

В докладе рассматриваются процессы переноса энергии на центры свечения в активированных церием широкозонных фторидных кристаллах $LiYF_4$, $LiLuF_4$ и их твердых растворах при возбуждении синхротронным излучением с энергией фотонов от 4 до 20 эВ. Анализ кинетики люминесценции церия позволяет выявить механизмы переноса энергии при прямом возбуждении активаторов, при возбуждении в области ионизации церия, в области межзонных переходов с созданием экситонов с переносом заряда и экситонов Френкеля при $4f^4-5d^1 4f^3$ возбуждении лютеция, а также в области ударного возбуждения церия.

Ключевые слова: сцинтилляторы, синхротронное излучение, Ce, Lu, кинетика люминесценции, перенос энергии, экситоны

Rare earth (RE) elements are the key components of many luminescence and scintillator materials where they serve as dopants or form host materials. Scintillation as a detectable consequence of high energy (x- or gamma-ray) excitation arise from a cascade of secondary electronic excitations which relax with formation luminescence centers in excited state. More specifically, electronic transitions in RE-based wide bandgap materials include formation and relaxation of e-h pairs, excitonic processes, charge exchange or charge transfer transitions, ionization of and transitions within a localized

КАНАЛЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВО ФТОРИДАХ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ КАТИОНАМИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВУФ ИЗЛУЧЕНИЕМ

А.Н. Васильев¹, К.В. Ивановских^{2,3}, И.Н. Шпиньков⁴

¹ НИИ ядерной физики им. Д.В.Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия

³ Физико-технологический институт, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

⁴ Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

RE ion. Mechanisms of energy transfer governs the most important functional characteristics of scintillators such as efficiency, characteristic lifetime, contribution of after-glow, and risetime of the luminescence response. Understanding the interplay between the above-mentioned fundamental processes as well as electronic structure of the host and 4f and 5d states of RE ions may lead to better engineered materials for applications as scintillators or phosphors for lighting and dosimetry applications.

To get insight into the nature of different energy transfer mechanisms we found it inspiring

to test UV-VUV spectroscopic and time-domain properties of Ce^{3+} -doped fluorides LiYF_4 , LiLuF_4 and their solid solutions $\text{Li}(\text{Lu}_{1-x}, \text{Y}_x)\text{F}_4$. These materials were previously well studied in terms of spectroscopic properties [1].

Samples for this study were single crystals of grown from melt by the Bridgman–Stockbarger method at Kazan State University. Time-resolved VUV spectroscopic studies were carried out at SUPERLUMI setup of HASYLAB (DESY, Germany) upon excitation with synchrotron radiation in the range of 4–20 eV.

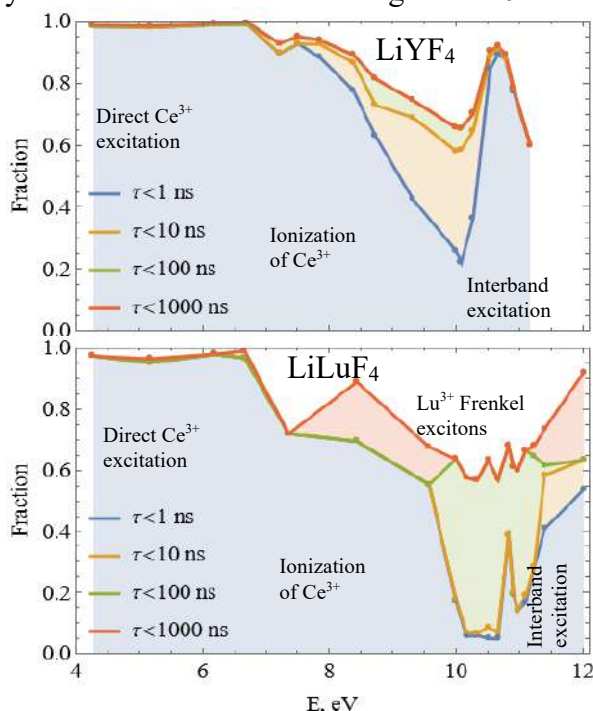


Fig. 1. Fractions of deconvolution of transfer function $P(t)$ with different characteristic times τ_i for different photon excitation energies

The crystals studied in this work are characterized by bandgap exceeding 10 eV that is typical for fluorides. This suggests that excitation spectra recorded within the host transparency range would demonstrate all five crystal field components of $\text{Ce}^{3+} 4f^1-5d^14f^0$ transitions along with transitions arisen from ionization of $\text{Ce}^{3+} 5d$ states accompanied by delocalization of the 5d electron within the conduction band. A kinetic energy of an electron selectively excited within the host transparency range may reach up to about 6 eV that allows to probe either the bottom of conduction band formed by Y 4d or Lu 5d states or the states due to Li 2s states. It was previously shown that an electron thermalization length can be estimated depending on electron energy [2]. The latter is than considered to be

critical for characterization of host-to-impurity energy transfer upon excitation with ionizing radiation.

Upon excitation at fundamental absorption edge electron and holes directly create excitons via charge transfer from F 2p states to Y 4d or Lu 5d states of the bottom of CB. The latter in turn further transfer energy to 5d states of Ce^{3+} ions.

In addition, the crystals containing Lu demonstrate formation of Frenkel excitons due to $4f^1-5d^14f^1$ transitions. As long as transitions involving the lowest energy $\text{Lu}^{3+} 5d^14f^1$ states are of spin-forbidden character [3], the energy transfer from these states towards Ce^{3+} is noticeably delayed. An experimentally recorded decay kinetics of Ce^{3+} emission $I(t)$ is determined by convolution of (i) instrumental response $IRF(t)$, that accounts the width of radiation pulse, response of registration system and periodic character of excitation events; (ii) cerium decay kinetics $I_{Ce}(t)$ as a result of instantaneous excitation of Ce^{3+} ; and (iii) $P(t)$ function that describes the transfer of electronic excitation from host to Ce^{3+} impurity:

$$I(t) = IRF(t) \otimes P(t) \otimes I_{Ce}(t).$$

Analysis of the energy transfer kinetics is performed via decomposition of function

$$P(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$$

into a big number of basic functions which account different types of energy transfer processes with characteristic time domains ranging from 100 ps to 10 μs (Fig.1). Apart from the processes directly or indirectly taking effect on the host-to-impurity energy transfer the approach also accounts processes related to reabsorption of Ce^{3+} luminescence which lead to extension of cerium decay $I_{Ce}(t)$ with lifetime exceeding cerium radiation lifetime. The results obtained in this work can be applied for studying energy transfer processes in wider range of scintillator crystals including novel promising oxide crystals containing Gd as a matrix component.

Список литературы

1. N.Yu. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, et al. *J. Lumin.*, 2004, Vol. 110, pp.135-145.
2. A. Belsky, K. Ivanovskikh, A. Vasil'ev, et al. *J. Phys. Chem. Letters*, 2013, Vol. 4, pp. 3534-3538.
3. M. Kirm, G. Stryganyuk, S. Vielhauer, et al. *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 75, p. 075111.

THE ROLE OF RARE EARTH IONS IN THE DEVELOPMENT OF A NEW GENERATION OF SCINTILLATION MATERIALS

M.V. Korzhik

Institute for Nuclear Problems, Belarus State University,
Minsk, Belarus

e-mail: korjik1064@tut.by

Abstract

Rare earth ions are well-known activator ions for creating inorganic luminescent materials. If activation with Nd, Er, Ho, and Yb ions is used in laser materials, then Ce, Pr, Tb, Eu, and Yb ions are used to create scintillation media. In this report, the consideration of compositionally disordered gadolinium-based compounds activated by these ions to create multi-purpose scintillation materials whose properties can be tuned to detect different types of ionizing radiation is in focus.

Keywords: *rare earth ion, luminescent center, scintillation material, single crystal, ceramics, light yield, scintillation kinetics, tolerance to irradiation*

Аннотация

Редкоземельные ионы являются распространёнными активаторными ионами для создания неорганических люминесцентных материалов. Если активация ионами Nd, Er, Ho, Yb применяется в лазерных материалах, то ионы Ce, Pr, Tb, Eu, Yb используются для создания сцинтилляционных сред. Особый акцент сделан на рассмотрении композиционно разупорядоченных соединений на основе гадолиния, активированных перечисленными ионами, для создания многоцелевых сцинтилляционных материалов, чьи свойства могут быть настроены для регистрации различных видов ионизирующего излучения.

Ключевые слова: *редкоземельный ион, люминесцентный центр, сцинтилляционный материал, монокристалл, керамика, световыход, кинетика сцинтилляций, стойкость к облучению*

Наиболее важным элементом ядерно-физической измерительной аппаратуры является детекторный материал, принцип действия которого основан на обнаружении эффекта ионизации в рабочей среде. Электромагнитное излучение взаимодействуют непосредственно с электронами атомов рабочей среды, а при высоких энергиях и с ядрами. Нейтральные и заряженные частицы при взаимодействии со средой детектора создают вторичное излучение, которое также регистрируется в материале детектора. Детекторные материалы условно разделяются на три типа. Материалы для детекторов с прямым преобразованием энергии ионизирующего излучения в электрический заряд. К ним относятся газы для газонаполненных детекторов, на основе которых создаются ионизационные камеры, газоразрядные и пропорциональные счетчики, а также полупроводники и многочисленные полу-

РОЛЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В РАЗРАБОТКЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

M.B. Коржик

НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета,
Минск, Беларусь

проводниковые детекторы на их основе. Эффект Вавилова-Черенкова может наблюдаться во всех прозрачных средах при движении заряженных частиц. Ввиду низкого выхода генерируемого электромагнитного излучения, используется преимущественно в измерениях в физике высоких энергий. Наконец, сцинтилляционные материалы, использующие эффект преобразования ансамбля неравновесных носителей, возникших при ионизации, в ансамбль возбужденных люминесцентных центров. В таких детекторах используется люминесценция рабочего вещества с последующим преобразованием энергии световых фотонов в электрический сигнал фотоприемником.

Исследования неорганических кристаллических материалов получило мощный стимул в связи с поиском и созданием лазерных материалов в шестидесятых годах прошлого века на основе фторидных и кислородных неорганических соединений. В

это время исследования в области сцинтилляционных материалов были, практически, побочной линией при поиске новых лазерных сред. И лишь с открытием тригерманата висмута и его принятием для широкого применения в медицинской диагностике и экспериментах по физике частиц и высоких энергий более 40 лет назад, стало очевидным, что сцинтилляционные детекторы имеют долгосрочную перспективу.

Отличительной особенностью методик детектирования на основе сцинтилляционных материалов является недостижимый для других методов диапазон размеров исследуемых объектов, возможность разделения процессов во времени и определения их внутренней структуры: от физики частиц и высоких энергий до неразрушающего контроля и медицинской диагностики. С помощью детекторов ионизирующего излучения измеряются параметры объектов от частей Вселенной и их эволюции, до элементарных частиц и квантов различных взаимодействий.

При всем многообразии люминесцентных центров они должны отвечать определенным требованиям для создания сцинтилляторов. Основные требования - стабильность зарядового состояния люминесцентного центра при взаимодействии сцинтиллятора с ионизирующим излучением и высокий квантовый выход люминесценции при внутрицентровом возбуждении. Им отвечают редкоземельные ионы, поэтому они являются наиболее часто применяемыми активаторными ионами. Внутриконтинуальные люминесцентные переходы $4f^n \rightarrow 4f^n$ трехвалентных ионов Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb широко используются в флуоресцентных лампах, катодных трубках и лазерах. Медленно затухающие сцинтилляции в видимой и ИК области ионов Tb^{3+} и Yb^{3+} обуславливают высокий световыход, более 100000 ph/MeV.

Быстро затухающие сцинтилляции могут быть получены при их активации редкоземельными ионами, излучающими межконфигурационную $4f^{n-1}5d \rightarrow 4f^n$ люминесценцию. Межконфигурационные переходы в

трехвалентных редкоземельных ионах являются разрешенными как по мультиплетности, так и по четности, что и обуславливает их быструю кинетику затухания, лежащую в диапазоне 5-100 нс. Количество таких активаторных ионов ограничено шестью элементами: Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{2+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} . Однако межконфигурационная люминесценция ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} локализована в диапазоне $\nu > 45000 \text{ см}^{-1}$, и наблюдается лишь во фторидных соединениях, в которых сцинтилляционный эффект слабо выражен. По существу, лишь Ce^{3+} и Pr^{3+} могут быть использованы для создания быстрых сцинтилляторов. Помимо рассмотренных трехвалентных редкоземельных ионов, двухвалентный ион Eu^{2+} также обладает интенсивной межконфигурационной люминесценцией, однако время высвечивания этой люминесценции лежит вблизи 1 мкс.

Ионы Gd, в сформированных с их использованием неорганических соединениях, формируют энергетические подзоны в запрещенной зоне, сформированные нижними возбужденными состояниями $\{^6I_J, ^6P_J, J= 7/2\}$ ионов Gd^{3+} . Такие соединения обладают высоким потенциалом для подстройки свойств. Автор вовлечен в разработку сцинтилляционных материалов на протяжении более чем тридцати лет [1-3]. Особый акцент в докладе сделан на рассмотрении композиционно разупорядоченных соединений на основе гадолиния, активированных перечисленными ионами, для создания многоцелевых сцинтилляционных материалов, чьи свойства могут быть настроены для регистрации различных видов ионизирующего излучения.

Список литературы

1. М.В. Коржик, Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов, Мн. : БГУ, 2003.-263 с.-ISBN 985-485-061-7.
2. Lecoq, P., Annenkov, A., Gektin, A., Korzhik, M., Pedrini, C., Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering., 251 p. ISBN: 3-540-27766-8. Springer, 2006.
3. M Korjik, P Lecoq, A Gektin. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Springer, 2016, p.408.

SYNCHROTRON RADIATION AND FEMTOSECOND LASERS IN THE STUDY OF RARE-EARTH BASED LUMINESCENT MATERIALS

*A.N. Vasil'ev¹, K.V. Ivanovskikh²,
I.A. Kamenskikh³, M.V. Korzhik^{4,5},
V.N. Makhov⁶, V.M. Retivov⁵, E.D. Rubtsova³,
I.N. Shpinkov³*

¹ Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

³ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

⁴ Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, 11 Bobruiskaya, Minsk, Belarus

⁵ National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

⁶ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

e-mail: ikamenskikh@bk.ru

Abstract

The contribution of luminescence spectroscopy using synchrotron radiation and femtosecond laser excitation to our understanding of the excitation and relaxation processes in rare earth (RE) based materials is analyzed. The milestones of some of the most prominent research activities are briefly reviewed, results of the recent measurements are presented and the main tendencies in the field are discussed.

Keywords: *rare earth ions, synchrotron radiation, femtosecond laser radiation, relaxation processes, luminescence kinetics.*

Аннотация

Проанализирован вклад люминесцентной спектроскопии с возбуждением синхротронным излучением и фемтосекундными лазерами в развитие понимания процессов возбуждения и релаксации в материалах на основе редкоземельных ионов. Приводится краткий обзор основных результатов, представлены результаты недавних измерений, обсуждаются наиболее перспективные направления будущих исследований.

Ключевые слова: *редкоземельные ионы, синхротронное излучение, фемтосекундное лазерное излучение, процессы релаксации, кинетика люминесценции.*

Introduction of synchrotron radiation (SR) to the field of spectroscopy of rare-earth (RE) ions provided a powerful tool for the solution of different tasks demanding extended excitation energy range, continuous excitation energy tuning and nanosecond time resolution. From the very beginning of the SR spectroscopy its potential was demonstrated by Yen et al. [1]. The first publications dealing with vacuum

СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ФЕМТОСЕКУНДНЫЕ ЛАЗЕРЫ В ИССЛЕДОВАНИИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*А.Н. Васильев¹, К.В. Ивановских²,
И.А. Каменских³, М.В. Коржик^{4,5},
В.Н. Махов⁶, В.М. Ретивов⁵, Е.Д. Рубцова³,
И.Н. Шпиньков⁴*

¹ НИИЯФ им. Д.В.Скобелевца МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

² АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

³ Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

⁴ НИИ ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

⁵ Курчатовский комплекс химических исследований НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁶ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

ultraviolet (VUV) $4f^n \rightarrow 5d$ excitations of RE^{3+} ions were presented by Elias et al. [2] and Heaps et al. [3]. An excellent review of the exciting discoveries that followed is provided in [4]. Among the most prominent contributions we can mention the extension of the famous Dieke diagram of $RE^{3+} 4f^n$ levels [5] that provided "A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions" [6]. The

idea of quantum-cutting triggered the VUV studies of the luminescence of RE³⁺ ions. Another achievement to mention is the discovery and detailed study of spin-allowed and spin-forbidden $5d \rightarrow 4f$ transitions [7].

The role played in this field by HASYLAB (Hamburger Synchrotronstrahlungslabor) from late 1990s to the middle of 2010s can hardly be exaggerated [8]. Modern facilities with improved properties available for the scientists at present are reviewed in [9] and will be discussed in the presentation.

We briefly review the most exciting results of other authors and describe our own experiments dealing with the luminescence of RE ions in more detail.

While VUV $4f^{n-1}5d$ spectroscopy using SR deserves a special presentation, we just mention the discovery of the VUV luminescence of Gd³⁺ and Lu³⁺ by one of the authors (VNM) [10]. It provided a valuable input for the calculation of the the corresponding $4f^{n-1}5d$ configurations as well as the oscillator strength of $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ transitions. In addition, high-resolution measurements revealed many details of the interaction of the excitations with the lattice vibrations.

Charge transfer fluorescence in Yb³⁺-doped materials was the subject of another intensive quest in the hope to develop an Yb-rich fast scintillator for specific task of neutrino detection, which also benefitted from using SR [11]. Yb-doped optical ceramics as the material for thin disc lasers and fast scintillators was presented in [12].

Analysis of luminescence decay kinetics selectively excited over the UV-VUV range allowed to probe the structure of conduction band and estimate the thermalization length of an electron as a function of its kinetic energy in the case of LiYF₄:Ce [13].

Mechanisms responsible for the high luminescence yield of quaternary Tb-doped ceramics were investigated in [14]. Luminescence excitation spectra of GYAGG:Tb demonstrated no migration losses up to 15 eV, while the yield was doubled by 14 eV. SR is also a valuable tool for the study of co-doping. Luminescence quenching in ceramic (Gd,Y,Yb)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce,Tb in a wide excitation energy range at different temperatures was studied in [15].

Time structure of SR is excellent for the study of fast luminescence kinetics. It can provide information on characteristic dimensions and evolution times of regions of secondary electronic excitations created by the interaction of ionizing radiation with matter, which cannot be measured directly. These characteristics are essential for

engineering of nanostructured composite materials. The paper [16] demonstrates how such spatial and temporal data can be extracted from luminescence decay kinetics excited by VUV and X-ray photons at modern sources of synchrotron radiation MAX IV and PETRA III.

When faster timing is inherent to the relaxation processes of interest, femtosecond lasers can do the job. In [17] the relaxation rate between $5d$ cerium states in GYAGG was studied using a femtosecond laser. In [18] the population kinetics of selectively excited Ce³⁺ ions in LSO:Ce and LYSO:Ce scintillators has been studied by means of the optical pump-and-probe technique in picosecond and sub-picosecond domains.

References

1. W.M. Yen, L.R. Elias, D.L. Huber. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, Vol. 24, pp. 1011 – 1015.
2. L.R. Elias, Wm.S. Heaps, W.M. Yen. *Phys. Rev. B*, 1973, Vol. 8, pp. 4989-4995.
3. W.S. Heaps, L.R. Elias, W.M. Yen. *Phys. Rev. B*, 1976, Vol. 13, pp. 94 – 104.
4. G. Stryganyuk, G. Zimmerer. *ФТТ*, 2008, т. 50, вып. 9, с. 1570–1577.
5. G.H. Dieke, in *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, ed. H.M. Crosswhite and H. Crosswhite, Wiley Inter- Science, New York (1968).
6. P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Weigh, et al. *J. Solid State Chem.*, 2005, Vol. 178, pp. 448–453.
7. R.T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink. *Phys. Rev. B*, 1998, Vol. 57, pp. R2025-R2028.
8. G. Zimmerer. *Rad. Meas.*, 2007, Vol. 42, pp. 859-864.
9. S.I. Omelkov, K. Chernenko, J.C. Ekström. *J. Physics: Conf.Ser.*, 2022, Vol. 2380, pp. 1-8.
10. M. Kirm, J.C. Krupa, V.N. Makhov, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, Vol. 70, 241101 (R).
11. I. Kamenskikh, C. Dujardin, N. Garnier, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2005, Vol. 17, pp. 5587–5594.
12. I. Kamenskikh, M. Chugunova, S. T. Fredrich-Thornton, et al. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2010, Vol. 57, pp. 1211-1217.
13. A. Belsky, K. Ivanovskikh, A. Vasil'ev, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, Vol. 4, 3534-3538.
14. M. Korzhik, V. Retivov, G. Dosovitskiy, et al. *Phys. Stat. Solidi*, 2023, Vol. 17, 2200368.
15. V. Dubov, D. Kuznetsova, I. Kamenskikh, et al. *Photonics*, 2023, Vol. 10, 615.
16. I. Kamenskikh, E. Tishchenko, M. Kirm, et al. *Symmetry*, 2020, Vol. 12, 914.
17. S. Nargelas, Y. Talochka, A. Vaitkevičius, et al. *J. Luminescence*, 2022, Vol. 242, 118590.
18. G. Tamulaitis, E. Auffray, A. Gola, et al. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2020, Vol. 139, 109356.

BULK C-Gd₂O₃ CRYSTALS: GROWTH, DOPING AND OPTICAL PROPERTIES

N.G. Naumov¹, R.E. Nikolaev¹, A.A. Pavlyuk¹, V.A. Trifonov¹, M.S. Tarasenko¹, D.A. Tavrunov², V.A. Pustovarov²

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

² B.N. Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia.

e-mail: naumov@niic.nsc.ru

Abstract

This work reports the successful growth of bulk crystals of cubic gadolinium oxide with bixbyite structure from solution-melt Li₆Gd(BO₃)₃. The crystals have a very low absorption coefficient (less than 1 cm⁻¹) in the visible region of the spectrum, indicating a low concentration of point defects and the absence of scattering centers such as microcracks. They can be doped with other rare earth ions such as terbium and europium. This study opens up the possibility of obtaining new scintillation, laser and magneto-optical materials based on REE oxide crystals.

Keywords: rare earth oxides, crystals, optical properties, luminescence.

Аннотация

В работе сообщается об успешном росте объемных кристаллов кубического оксида гадолиния со структурой биксбиита из раствор-расплава Li₆Gd(BO₃)₃. Кристаллы имеют очень низкий коэффициент поглощения (менее 1 см⁻¹) в видимой области спектра, что указывает на низкую концентрацию точечных дефектов и отсутствие центров рассеивания, например, микротрещин. Они могут быть допированы другими редкоземельными ионами, например, тербием и европием. Это исследование открывает возможности к получению новых сцинтилляционных, лазерных и магнитооптических материалов на основе кристаллов оксидов РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные оксиды, кристаллы, оптические свойства, люминесценция

Оксиды редкоземельных элементов – это вещества с высокой температурой плавления (2400-2500 °С). Из-за этого рост таких кристаллов представляет нетривиальную задачу, осложняющуюся наличием нескольких модификаций (кубической, моноклинной и гексагональной) и структурных фазовых переходов между ними. Эти трудности привели к тому, что монокристаллы получены и исследованы только для маленьких РЗЭ (Y и Lu) у которых кубическая модификация является единственной устойчивой модификацией при нормальном давлении.

Найденный растворитель Li₆Ln(BO₃)₃ с температурой плавления 800-850 °С позволяет проводить рост кристаллов оксидов РЗЭ при температурах ниже

ОБЪЕМНЫЕ КРИСТАЛЛЫ C-Gd₂O₃: РОСТ, ДОПИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.Г. Наумов¹, Р.Е. Николаев¹, А.А. Павлюк¹, В.А. Трифонов¹, М.С. Тарасенко¹, Д.А. Таврунов², В.А. Пустоваров²

¹ Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

температуры фазового перехода и избежать растрескивания кристаллов при охлаждении [1].

В настоящей работе мы впервые сообщаем о росте объемных кристаллов C-Gd₂O₃, допированных тербием и европием из раствор-расплава Li₆Gd(BO₃)₃.

Кристаллы имеют очень низкий коэффициент поглощения (менее 1 см⁻¹) в видимой области спектра, что указывает на низкую концентрацию точечных дефектов и отсутствие центров рассеивания, например, микротрещин, что означает высокое оптическое качество выращенных монокристаллов.

На рисунке 1 показан объемный кристалл Gd₂O₃ и прозрачная пластинка, изготовленная из него.

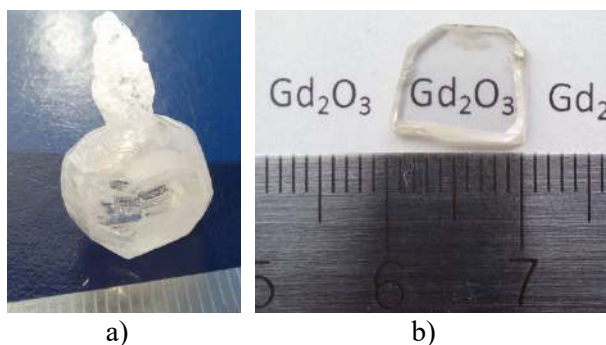


Fig. 1. a) As grown crystal of cubic gadolinium oxide, weight 10.1 g (a) and transparent plate cut from this crystal (b)

На рисунке 2 показан объемный кристалл $Gd_2O_3:Eu$ и элемент для изучения сцинтилляции, вырезанный из него.

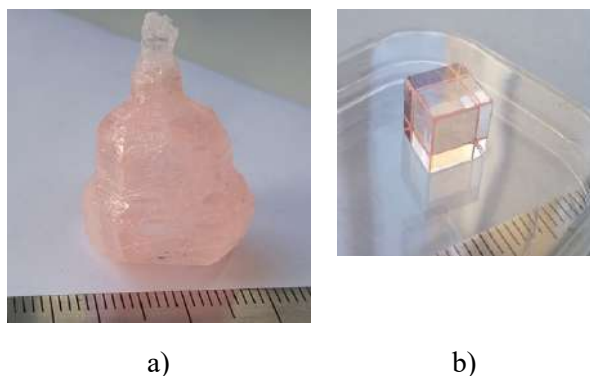


Fig. 1. a) As grown crystal of cubic gadolinium oxide doped with europium, weight 31.9 g (a) and transparent element for scintillation cut from this crystal (b)

Это позволило всесторонне исследовать их оптические и рентгенолюминесцентные свойства и сравнить их с нано- и микропорошками.

Например, в спектре рентгенолюминесценции кристалла $Gd_2O_3:Tb$ преобладает электродипольный переход $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Кроме того, в спектре присутствует группа линий, соответствующих электронным переходам не только из нижнего возбужденного состояния $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, но и излучательным переходам из верхних

возбужденных состояний $^5D_{1-3} \rightarrow ^7F_J$. При этом полностью отсутствуют высокоэнергетические излучательные переходы $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} в области около 315 нм. Этот результат является неожиданным, поскольку в нано- или микропорошках Gd_2O_3 , легированных ионами редкоземельных элементов (например, таких как Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+}), эти $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ переходы отчетливо наблюдались в спектрах и их интенсивность зависела от концентрации как примесных ионов, так и дефектов кристаллической структуры.

Кристаллы оксида гадолиния являются радиационно стойкими: облучение пучком быстрых электронов с поглощенной дозой 105кГр ($T = 295$ К) не приводит к разрушению кристалла, спектр люминесценции при этом практически не меняется.

Это исследование открывает возможности к получению новых сцинтилляционных, лазерных и магнитооптических материалов на основе кристаллов оксидов РЗЭ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02079).

Список литературы

1. P. Veber, M. Velázquez, G. Gadret, D. Rytz, M. Peltz, R. Decourt. *Flux growth at 1230 °C of cubic Tb₂O₃ single crystals and characterization of their optical and magnetic properties* CrystEngComm. 17 (2015) 492–497.
2. V.A. Pustovarov, R.E. Nikolaev, V.A. Trifonov, M.S. Tarasenko, S.J. Dhoble, D. A. Tavrnov, N.G. Naumov, *Gadolinium oxide single crystals: optical properties and radiation resistance*. Optical Materials 141 (2023) 113966
3. V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, R.E. Nikolaev, M.S. Tarasenko, D. A. Tavrnov, V.A. Trifonov, N.G. Naumov, *Locations of the energy levels of lanthanide ions in Gd₂O₃ single crystals*. Optical Materials 143 (2023) 114265

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF HIGH-PURITY MERCURY

L.M. Levchenko¹, A.Yu. Manakov¹,
A.A. Sagidullin¹, S.S. Skiba¹, V.A. Minin²,
V.V. Kosenko³, N.V. Gelfond¹

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

² Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

³ ООО Siberian Mercury Company, Novosibirsk, Russia

e-mail: luda@niic.nsc.ru

Abstract

The environmentally-friendly technology for production of high-purity mercury from the mercury-containing wastes is proposed in this work. Usage of high-pure mercury in the technological cycle of production of heterostructures such as MCT or $Cd_xHg_{1-x}Te$ which are necessary for production of optoelectronic equipment capable to work in IR spectral range determines the necessity of development of the technology for production of high-purity mercury. Currently the mercury available on the market does not correspond to the requirements to be used for production of such heterostructures.

Combination of treatment with chemicals and rectification are used to purify mercury separated from the wastes. The pilot sample of P0 grade mercury has been obtained using the developed technology.

Keywords: the mercury-containing wastes, high-purity mercury, chemical purification methods, distillation

Аннотация

Предлагается экологически безопасная технологическая схема переработки ртутьсодержащих отходов с получением на выходе высокотехнологичного продукта (высокоочищенная ртуть). Необходимость разработки технологии получения высокоочищенной ртути обусловлена использованием ее в гетероструктурах (КРТ или $Cd_xHg_{1-x}Te$), которые являются одним из лидеров среди материалов, используемых для создания современной оптоэлектронной аппаратуры ИК-диапазона спектра.

В настоящей работе используются, как химические методы очистки ртути от примесей металлов, так и методы дистилляции. Получена опытная партия высокоочищенной ртути.

Ключевые слова: технология переработки ртутьсодержащих отходов, высокоочищенная ртуть, химические методы очистки, дистилляция

In recent years, the production of new-generation thermal imagers has greatly increased. $CdHgTe$ (cadmium-mercury-tellurium) solid solutions are the most promising photo-sensitive materials that could be used in such devices and high-purity metals are needed to get these materials of the required quality.

The Minamata Convention on Mercury was signed by Russia in 2014, thereby committing the country to stop the production of mercury from natural sources and to halt both import and export of this metal by the year 2020. In these

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОЙ РТУТИ

Л.М. Левченко¹, А.Ю. Манаков¹,
А.А. Сагидуллин¹, С.С. Скиба¹, В.А. Минин²,
В.В. Косенко³, Н.В. Гельфонд¹

¹ ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

² ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

³ ООО «Сибирская ртутная компания», Новосибирск, Россия

conditions, the only way to produce mercury is by recycling it from the waste.

There are two stages of waste treatment in the proposed approach. In the first step, an artificial gravitational field is used to separate the atomic mercury from the wastes. The waste containing a small amount of mercury that cannot be separated by centrifugation is treated with a solution of calcium polysulfide to form stable compounds that are insoluble in water [1].

The subsequent stage involves the purification of the derived mercury to a high-purity grade.

The subsequent stage involves the purification of the derived mercury to a high-purity grade. Before the technical-grade mercury is treated in this step, it is analyzed for impurities with atomic-adsorption method.

Then, stage-by-stage purification of metal impurities from rue was carried out [2]. Mechanical impurities were removed by filtration, organic impurities were removed with a 10-25% solution of sodium hydroxide.

After that, the mercury is removed with air and treated with a solution of 10-25% NaNO_3 to turn the admixtures into insoluble mercury oxides. The particles of formed oxides are either filtered or removed by dissolving in acids, followed by washing the mercury with hot water.

The most “resistant” to removal impurities of noble metals, as well as tin, copper and partially lead, are extracted only by distillation or rectification of mercury.

As a result of three-fold distillation of mercury at 200°C , a residual pressure of 25 mm hg. art and simultaneous oxidation of impurities by blowing oxygen, no impurities of noble metals were detected in the distilled metal.

В последние годы в мире наблюдается рост производства инфракрасной тепловизионной техники нового поколения. Одними из наиболее перспективных фоточувствительных материалов для такой техники являются твердые растворы CdHgTe (кадмий-ртуть-теллур КРТ), получаемые из особо чистых металлов.

Россия, ратифицировав в 2014 г. конвенцию Минамата, приняла на себя обязательства по прекращению добычи ртути, экспорту и импорту ртутьсодержащих продуктов к 2020 году. В создавшихся условиях единственным источником «сырой ртути» для производства ее высокочистой модификации становятся накопленные и вновь образующиеся ртутьсодержащие отходы.

Предлагается двухстадийная схема вовлечения ртутьсодержащих отходов в процесс переработки. На первом этапе происходит отделение атомарной ртути от

матрицы в искусственно созданном гравитационном поле с последующим переводом не поддающихся гравитационному сепарированию ее соединений в устойчивые нерастворимые формы путем реакции с полисульфидом кальция [1]. На втором – очистка полученной ртути до высокочистого состояния.

В полученных образцах «сырой» металлической ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяются примеси металлов. Затем осуществляется поэтапная очистка ртути от примесей [2]. Механические примеси удаляются фильтрацией, органические примеси 10-25%-ным раствором едкого натра.

Для удаления примесей щелочных металлов, цинка, частично свинца и меди ртуть продувается воздухом и обрабатывается 10—25%-ным раствором NaNO_3 . Под действием воздуха примеси превращались в нерастворимые в ртути окислы, которые затем удаляются фильтрованием или растворением их в кислотах с последующей промывкой ртути горячей водой.

Самые «стойкие» к удалению примеси благородных металлов, а также олова, меди и частично свинца извлекаются дистилляцией.

В результате трехкратной дистилляции ртути при 200°C , остаточном давлении 25 мм рт. ст. и одновременном окислении примесей продувкой кислородом в дистиллированном металле не были обнаружены примеси благородных металлов.

Список литературы

1. Минин В.А., Бабушкин А.В., Левченко Л.М. и др. Результаты промышленных испытаний установки для извлечения металлической ртути из грунтов и твердых отходов / Материалы «Ртуть в биосфере: эколого-геохимические аспекты», Новосибирск, 2015, с.267-271.
2. Л. Ф. Козин Физикохимия и металлургия высокочистой ртути и ее сплавов. М.: Киев: Наукова думка, 1992, 559 с.

«EPI-READY» CdZnTe SUBSTRATES FOR SYNTHESIS A²B⁶ BY MBE

A.A. Trofimov¹, I.A. Denisov², Yu.B. Andrusov²,
M.B. Grishchkin², D.O. Tsaregorodtsev¹,
V.E. Antonova¹, K.A. Gladysheva¹

¹ Orion R&P Association, JSC, Moscow, Russia

² GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

ПОДЛОЖКИ CdZnTe С МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ «EPI-READY» ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A²B⁶ МЕТОДОМ МЛЭ

A.A. Трофимов¹, И.А. Денисов²,
Ю.Б. Андрусов², М.Б. Гришечкин²,
Д.О. Царегородцев¹, В.Е. Антонова¹,
К.А. Гладышева¹

¹Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Орион», Москва, Россия

²АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

Abstract

The molecular beam epitaxy method places high demands on the morphology of the substrate surface. CdZnTe is an isotype material for epitaxial growth of photosensitive HgCdTe layers. However, such substrates, especially those with larger diameters, are difficult to process. JSC NPO Orion managed to achieve a surface roughness of RMS = 0.5 nm on CdZnTe substrates with a diameter of 50.8 mm, measured at a length of 7 μm using atomic force microscopy.

Keywords: CdZnTe, polishing, surface roughness, HgCdTe

Аннотация

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) предъявляет высокие требования к морфологии поверхности подложек. CdZnTe является изотипным материалом для эпитаксиального выращивания фоточувствительных слоев HgCdTe. Однако, такие подложки, особенно увеличенного диаметра, сложны в обработке. В АО «НПО «Орион» удалось достигнуть на подложках CdZnTe диаметром 50,8 мм шероховатости поверхности на уровне RMS=0,5 нм, измеренную на длине 7 мкм методом атомно-силовой микроскопии.

Ключевые слова: CdZnTe, полирование, шероховатость поверхности, HgCdTe

Одними из востребованных фотоприемников в России и мире являются матричные фотоприемные устройства длинноволнового ИК диапазона (ИК ФПУ) на основе HgCdTe [1, 2].

Морфология поверхности выращенных эпитаксиальных слоев HgCdTe определяется, помимо ростовых условий, в том числе и подготовкой поверхности подложки. Метод МЛЭ имеет преимущество перед другими эпитаксиальными методами выращивания слоев HgCdTe благодаря в первую очередь низким температурам роста (~180 °C), что предотвращает диффузию примесей из подложки и снижает фоновое легирование примесями [3]. МЛЭ дает возможность получения многослойных

объектов, что в свою очередь позволяет создавать гетероэпитаксиальные слои HgCdTe для многоцветных ИК ФПУ. При помощи метода МЛЭ получают структуры с эпитаксиальными слоями точностью до единиц ангстрем с заданным химическим составом и концентрацией примесей в пределах долей процента мольного состава, а также с хорошей морфологией и плоскостностью поверхности, максимально пригодной для дальнейших технологических операций.

В АО «НПО «Орион» в рамках развития технологии и освоения производства подложек CdZnTe диаметром 50,8 мм, предназначенных для эпитаксиального выращивания HgCdTe методом МЛЭ [4]

продолжается работа по улучшению технологии подготовки таких подложек.

Подложки CdZnTe изготовлены из слитков, выращенных методом Бриджмена в АО «Гиредмет» [5-7], при этом концентрация цинка составляет 3,9...5,1 %, что обеспечивает номинальное совпадение кристаллических решеток CdZnTe и HgCdTe [8] и позволяет выращивать эпитаксиальные слои HgCdTe с параметрами, соответствующими качеству объемных кристаллов [9].

В настоящее время показатели качества подготовки поверхности подложек CdZnTe кристаллографической ориентации (211)В характеризуются следующими значениями: разнотолщинность (TTV) на диаметре 50,8 мм, составляет $\leq 1,5$ мкм; шероховатость поверхности, измеренная методом атомно-силовой микроскопии, составляет RMS=0,5 нм, на длине 7 мкм. Морфология поверхности подложки CdZnTe представлена на рисунке.

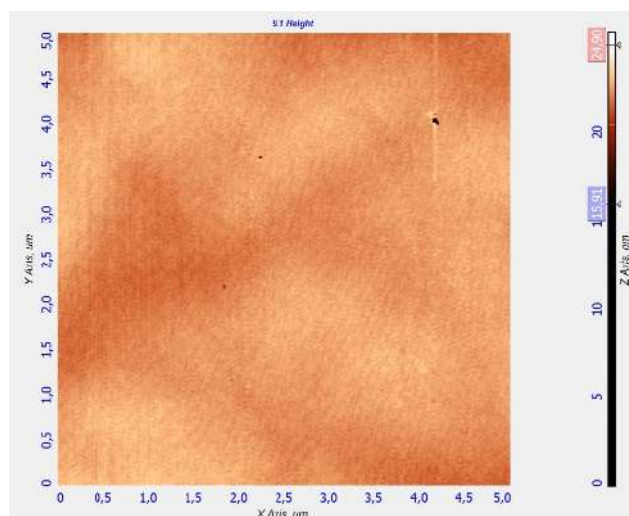


Fig. 1. CdZnTe surface morphology by AFM 5x5 μm area.

Финишное полирование пластин CdZnTe осуществлялось химико-механическим методом с применением полировальной ткани Chemcloth Logitech (Великобритания) и химического полирующего травителя следующего состава — Br: C₂H₆O₂: CH₃OH, где

концентрация брома составляет 0,1 %. Определение технологических условий процесса таких как: нагрузка на обрабатываемый образец, скорость вращения полировальной плиты, тип полировальной ткани, время обработки, концентрация окислителя в составе химического полирующего травителя и, собственно, сам состав и дозировка его подачи — является комплексной научно-технологической задачей, призванной обеспечить равномерный подвод химического полирующего травителя ко всей поверхности обрабатываемого образца, а также равномерный отвод продуктов химической реакции и, по возможности, уравнивание скоростей химического травления и механического воздействия на образец полировального полотна.

В настоящее время совместно с АО «Гиредмет» проводится работа по апробации результатов в ходе эпитаксиального роста HgCdTe методом жидкофазной эпитаксии и оценке влияния подготовки подложки на качество эпитаксиальных слоев.

Список литературы

1. Rogalski, A., Infrared Detectors, USA, CRC Press, 2019.
2. Бурлаков И.Д., Болтарь К.О., Кузнецов С.А., Пономаренко В.П. //Материалы XXVI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, НПО Орион), 2022 г, 475 с.
3. de Lyon T. J., Rajavel R. D., Roth J. A., Jensen J. E. //In book: Handbook of Infrared Detection Technologies, Elsevier Science: 2002, Chpt. 9. P. 309–352.
4. Трофимов А.А., Денисов И.А. и др. // Успехи прикладной физики, 2022, т. 10, № 3, с. 289-300
5. Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Смирнова Н.А., Шматов Н.И., Силина А.А. // Прикладная физика, 2014, №5, с. 510-514.
6. М. В. Grishechkin, I. A. Denisov, A. A. Silina, N. I. Shmatov, Non-Ferrous Metals, No. 2, 23 (2016).
7. Гришечкин М.Б., Денисов И.А., Силина А.А., Шматов Н.И. // Цветные металлы, 2016, № 12.
8. Кульчицкий Н.А., Наумов А., Старцев В. // Электроника: Наука. Технология. Бизнес, 2020, № 6, с. 114-121.
9. Сенченков А.С. // Успехи прикладной физики, 2021, т. 9, № 5, с. 402-409

FABRICATION OF FINE LATTICE CERAMIC STRUCTURES FROM SCINTILLATOR $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ BY DLP 3D PRINTING

P.S. Sokolov¹, L.V. Ermakova¹, V.G. Smyslova¹, P.V. Karpyuk¹, R.R. Saifutyarov¹, D.E. Lelekova¹, A.G. Bondarau², V.A. Mechinsky^{1,2}, M.V. Korzhik^{1,2}

¹ National Research Centre «Kurchatov institute», Moscow, Russia

² Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, Belarus

e-mail: sokolov-petr@yandex.ru

Abstract

Fine powder $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ with garnet crystal structure was obtained by coprecipitation and thermal treatment. A suitable for DLP 3D printing UV-curable slurries with garnet powder loading up to 41 vol.% were developed. High-resolution defect-free lattice ceramics were produced by debinding and subsequent pressureless sintering at 1600-1720 °C in air or oxygen atmosphere. The precision of structural element can reach 200 μm. The main function properties have been measured. Such ceramics can be used as luminescent and scintillation material in atomic industry.

Keywords: scintillator, luminescent ceramics, garnet, chemical technology

Аннотация

Методом соосаждения и термической обработки получены порошки $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ со структурой граната. Разработаны подходящие для DLP 3D печати УФ-отверждаемые суспензии с наполнением до 41 об.%. Бездефектные сетчатые образцы керамики получены путем удаления связующего и спекания при температуре 1600-1720 °C на воздухе или в атмосфере кислорода. Размер конструкционной детали в керамике достигает 200 мкм. Измерены основные функциональные свойства. Такая керамика может быть использована в качестве люминесцентного и сцинтилляционного материала в атомной промышленности.

Ключевые слова: сцинтиллятор, люминесцентная керамика, гранат, химическая технология

Сцинтилляционные материалы находят широкое применение в ядерной физике и в атомной промышленности, в частности в детекторном оборудовании, используемом для регистрации ионизирующего излучения различной природы. Сложные оксиды со структурой граната состава $(\text{Gd},\text{Y},\text{Ce})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ (GYAGG:Ce) обладают комбинацией высокого светового выхода до 52 фот/кэВ и короткого эффективного времени затухания ~65 нс, а также хорошим согласованием спектра излучения с максимумом при ~515 нм со спектрами чувствительности кремниевых фотоумножителей [1,2]. GYAGG:Ce и иные сложные оксиды со структурой граната могут быть

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОНКИХ СЕТЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ СЦИНТИЛЛЯТОРА $(\text{Gd},\text{Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ С ПОМОЩЬЮ DLP 3D ПЕЧАТИ

П.С. Соколов¹, Л.В. Ермакова¹, В.Г. Смыслова¹, П.В. Карпюк¹, Р.Р. Сайфутяров¹, Д.Е. Лелекова¹, А.Г. Бондарев², В.А. Мечинский^{1,2}, М.В. Коржик^{1,2}

¹ ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

изготовлены как в монокристаллической, так и в поликристаллической формах [1,2]. Керамика, в особенности транслюцентная или прозрачная, имеет определенные преимущества перед монокристаллами, прежде всего в диапазоне доступных размеров и цене изделий. Керамика может быть изготовлена в виде изделий сложной формы различными методами, например, с использованием 3D печати [3,4]. Стереолитография по сравнению с другими методами 3D печати, широко распространенными на практике, обеспечивает наиболее высокое пространственное разрешение [3,4], что особенно важно для областей, где требуется создание миниатюрных термически- и

химически стойких керамических изделий со сложной геометрией (архитектурой).

Порошки GYAGG:Ce были синтезированы методом совместного осаждения смесевых азотнокислых растворов Gd, Y, Al, Ga и Ce раствором гидрокарбоната аммония с последующей термообработкой и помолом в шаровой мельнице [5].

УФ-фотоотверждаемые суспензии с наполнением до 41 об.% (до 80 мас.%) были получены из смеси коммерчески доступных акрилатных мономеров, УФ фотоинициатора и диспергирующей добавки. Измеренная динамическая вязкость составила менее 4 Па·с при 20,0°C в зависимости от природы акрилатного мономера и наполнения порошком граната, что является приемлемой величиной. При этом фоточувствительность таких высоконаполненных суспензий достаточная для проведения стереолитографической печати на DLP 3D принтерах простейших конструкций.

На настольном DLP 3D принтере открытой архитектуры Ember (Autodesk, США) успешно проведена печать модельных миниатюрных объектов (сетках с размерами 4,5×4,5×0,3 мм) слоями 25 мкм. Показано, что при этом достижимо пространственное разрешение в вертикальной плоскости до 300 мкм в «сырцах» (диаметр отверстия в пластине) и до 200 мкм в керамике после спекания (Рис. 1). В керамике внешне и на её шлифах отсутствуют трещины и иные дефекты.

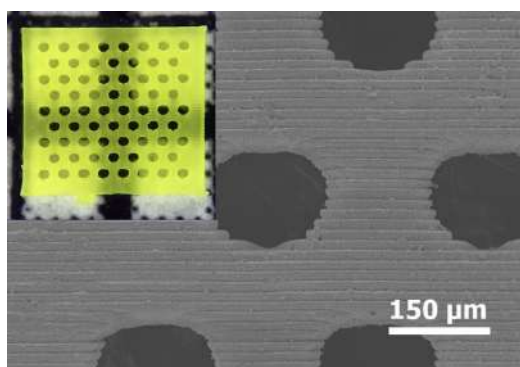


Fig. 1. 3D printed and sintered GYAGG:Ce ceramic lattice with holes with a dia. of 200 μm

Показано, что образцы керамики GYAGG:Ce сетчатой архитектуры с малыми деталями, полученные с использованием

метода трехмерной печати и затем спеченные при $T \geq 1650$ °C, имеют высокую плотность, приближенную к 100% от теоретической, а образцы, спеченные в кислороде – (полу)прозрачные.

Спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции (ФЛ) для всех образцов керамики GYAGG:Ce, полученной 3D печатью, практически совпадают по положению и по форме, что говорит о малом влиянии состава органического связующего на люминесцентные свойства итоговой керамики. Интенсивность ФЛ при спекании в кислороде снизилась, что свидетельствует о большей прозрачности образцов.

Установлено, что примесь фосфора, вводимая на стадии подготовки порошка граната или при приготовлении суспензий, например из диспергирующей (разжижающей) добавки или пеногасителя, приводит к заметному снижению прозрачности и световыхода керамики GYAGG:Ce из-за образования вторичной фазы – фосфатов редкоземельных элементов [5,6].

Синтез и обработка порошков $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$, а также изготовление керамики на их основе выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/> в НИЦ «Курчатовский Институт». Измерения сцинтилляционных свойств полученных керамических материалов производили в ИЯП БГУ. Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт».

Список литературы

1. M. Korzhik et. al., *J. Lumin.*, 2021, Vol. 234, p. 117933.
2. M. Korzhik et. al., *CrystEngComm*, 2020, Vol. 22, p. 2077.
3. G.A. Dosovitskiy et al. *CrystEngComm*, 2017, Vol. 19, pp. 4260-4264.
4. L.V. Ermakova et al. *Ceramics*, 2023, Vol. 6, pp. 43-57.
5. V. Dubov et al. *Photonics*, 2023, Vol. 10, p. 54.
6. L.V. Ermakova et al. *Ceramics*, 2023, Vol. 6, pp. 1478-1489.
7. П.В. Карпюк и пр., *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2024 (принято в печать)

NEW APPROACHES AND THE RELATIONSHIP BETWEEN THE TASKS OF INITIAL MATERIALS PURIFICATION AND GROWTH OF PERFECT CRYSTALS AT THE NIIC

V.N. Shlegel

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,
Novosibirsk, Russia

e-mail: shlegel@niic.nsc.ru

Аннотация

Комплексный подход к проблеме получения кристаллов различного назначения путем дополнительной очистки исходного сырья и использования низких температурных градиентов в зоне роста позволяет решить задачу получения высококачественных функциональных материалов с заданными свойствами. На примере выращивания кристаллов оксидов из раствора в расплаве и расплаве, а также кристаллов германия в условиях малых градиентов температуры показана перспективность данного подхода для получения крупногабаритных кристаллов высокого качества.

Ключевые слова: низкоградиентный метод Чохральского, сцинтилляционные кристаллы, германат висмута, молибдат лития, молибдат цинка, калий гадолиниевый вольфрамат, калий иттриевый вольфрамат, оксид молибдена высокой чистоты, оксид висмута высокой чистоты, криогенные сцинтилляционные болометры

Annotation

An integrated approach to the problem of producing crystals for various applications by additional purification of the starting materials and the use of low temperature gradients in the growth zone makes it possible to solve the problem of obtaining high-quality functional materials with specified properties. Using the example of growing oxide crystals from a solution in a melt and a melt, as well as germanium crystals under conditions of low temperature gradients, the promise of this approach for obtaining large-sized high-quality crystals is shown.

Key words: LTG Cz, scintillation crystals, bismuth germanate, lithium molybdate, zinc molybdate, potassium gadolinium tungstate, potassium yttrium tungstate, high-purity molybdenum oxide, high-purity bismuth oxide, cryogenic scintillation bolometers

В докладе представлен обзор работ по выращиванию различных кристаллов в условиях низких градиентов температуры в зоне роста [1]. Предложенный подход не имеет широкого использования в практике выращивания кристаллов и отличается от традиционных подходов понижением градиентов температуры в рабочей зоне практически на два порядка. Понижение перепадов температуры в расплаве, кристалле и в зоне кристаллизации ниже 1 град/см существенно влияет на механизмы роста кристаллов и как следствие на качество. Понижение термоупругих напряжений в кристалле, которое напрямую связано с величиной градиентов температуры,

НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И РОСТА СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ИНХ СО РАН

В.Н. Шлегель

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева,
СО РАН, Новосибирск, Россия

открывает возможность выращивания больших кристаллов. Пониженное улетучивание компонентов расплава, из-за конфигурации ростовой ячейки и отсутствия больших локальных перегревов, обеспечивает постоянный состав в жидкости на протяжении всего процесса и способствует повышению однородности свойств в объеме кристалла, а также позволяет выращивать кристаллы с высоким коэффициентом использования загружаемого исходного материала. Вес кристалла может быть более 90% от исходной загрузки при выращивании из расплава.

В ИНХ СО РАН разработано уникальное оборудование для выращивания кристаллов

в условиях низких градиентов температуры и успешно применяется как для выращивания кристаллов из раствора в расплаве, так и для выращивания из расплава. Оснащение установки выращивания современными системами автоматизации технологических процессов обеспечило возможность выращивания и полупроводниковых кристаллов с аномальным поведением жидкое/твердое, таких как германий, методом модуляции весового сигнала.

Широкий класс соединений семейства $M^+R^{3+}[\text{Mo}(\text{W})\text{O}_4]_2$ где $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Tl}...$, $R = \text{Ln}, \text{Bi}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}, \text{Gd}, \text{Fe}, \text{Sr}...$ выращиваются из раствора в расплаве. Кристаллы калий гадолиниевого вольфрамата и калий иттриевого вольфрамата выращиваются небольшими партиями и широко используются в приборостроении.

В работе обсуждаются подходы к выращиванию, в условиях низких градиентов температуры, радиационно-устойчивых кристаллов германата висмута ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) весом до 75 килограмм с предельно низкими оптическими потерями.

Особая задача решалась при выращивании кристаллов для регистрации редких событий. В качестве претендентов рабочих элементов рассматривались кристаллы: вольфрамата цинка; молибдата

цинка; молибдата натрия и молибдата лития. Помимо предельно высоких требований к сцинтилляционным и болометрическим характеристикам кристаллов рабочие элементы должны иметь близкий к нулю собственный радиоактивный фон. Таких результатов невозможно достичь, используя коммерчески доступные исходные материалы для выращивания этих кристаллов.

Результаты мирового уровня получены при комплексном подходе к выращиванию сцинтилляционных кристаллов различного назначения из расплава в условиях низких градиентов температуры с одновременным использованием высокочистых исходных веществ методики синтеза и очистки которых ориентированы на выращивание конкретных кристаллов. В выше перечисленных примерах выращивания кристаллов использованы специально синтезированные исходные материалы: оксид висмута; оксид молибдена; оксид вольфрама; карбонат натрия.

Список литературы

1. Я.В. Васильев, Ю.А. Боровлёв и др. Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. Харьков: ИСМА, 2011, 320 с.

THE DETERMINATION OF FREE CHARGE CARRIER CONCENTRATION IN HEAVILY DOPED SEMICONDUCTORS BY REFLECTION SPECTRA

A.G. Belov, I.A. Denisov, V.E. Kanevskii,
Yu.B. Andrusov

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: AGBelov@rosatom.ru

Abstract

The contactless non-destructive method of free carrier concentration determination in heavily doped semiconductor materials has been suggested. The infrared reflection spectrum is analyzed and the value of characteristic wavenumber is obtained. Then with the help of calculated calibration dependence the value of free electron or hole concentration is determined.

Keywords: сильно легированные полупроводники, спектры отражения, концентрация свободных носителей заряда.

Аннотация

Предложен бесконтактный неразрушающий метод определения концентрации свободных носителей заряда в сильно легированных полупроводниковых материалах. Анализируется спектр отражения в инфракрасной области и определяется значение характеристического волнового числа. Далее с помощью расчётной градуировочной зависимости вычисляется значение концентрации свободных электронов или дырок.

Ключевые слова: сильно легированные полупроводники, спектры отражения, концентрация свободных носителей заряда

В АО «Гиредмет» в течение последних лет ведутся разработки бесконтактного неразрушающего оптического метода определения концентрации свободных носителей заряда (КСНЗ) в образцах сильно легированных полупроводниковых материалов. Суть метода состоит в следующем. Записывается спектральная зависимость коэффициента отражения исследуемого образца в средней и дальней инфракрасной областях при комнатной температуре. Полученная спектральная зависимость обрабатывается с использованием соотношений Крамерса-Кронига. Вычисляются зависимости действительной, ε_1 , и мнимой, ε_2 , частей комплексной диэлектрической проницаемости, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, от волнового числа, ν , и строится так называемая функция потерь:

$$LF = \text{Im}(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}.$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ

А.Г. Белов, И.А. Денисов, В.Е. Каневский,
Ю.Б. Андрусов

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

Эта зависимость имеет характерный колоколообразный вид, а её максимум соответствует характеристическому волновому числу, ν_+ , значение которого напрямую связано с концентрацией свободных носителей заряда. Далее с помощью расчётной градуировочной зависимости, связывающей значение характеристического волнового числа со значением КСНЗ, вычисляется концентрация электронов или дырок (в зависимости от типа электропроводности образца). Если в образце присутствуют носители заряда двух типов (например, «лёгкие» и «тяжёлые» электроны в n-GaSb или «лёгкие» и «тяжёлые» дырки в p-GaAs), возможно раздельное определение концентраций этих свободных носителей заряда.

Необходимо отметить, что в полупроводниковых соединениях A^2B^6 и A^3B^5 присутствует заметная доля ионной связи, в связи с чем при построении градуировочной

зависимости необходимо учитывать взаимодействие плазменных колебаний с продольными оптическими фононами (плазмон-фононное взаимодействие). Нами были проведены необходимые вычисления и построены соответствующие градуировочные зависимости для различных полупроводниковых материалов при $T = 295\text{K}$. В принципе, аналогичные расчёты можно выполнить и для других температур (например, 77K), но в сильно легированных полупроводниках значение КСНЗ от температуры не зависит, что существенно упрощает процедуру выполнения измерений.

Локальность описываемого метода определяется диаметром светового пятна (в нашем случае – 4 мм), так что появляется возможность «просканировать» образец, записывая спектры отражения в разных его точках. Таким образом, удаётся получить информацию о распределении КСНЗ по площади исследуемого образца, что важно для ряда прикладных задач. Отметим также, что случайная относительная погрешность определения значения ν_+ обусловлена разрешением спектрального прибора (в нашем случае – 2 см^{-1}); соответственно, погрешность определения КСНЗ не превышает $\pm 1\%$.

В качестве иллюстрации на рисунке представлен типичный спектр отражения, $R(\nu)$, (образец n-GaAs с концентрацией электронов $n = 2.03 \times 10^{18}\text{ см}^{-3}$ (кривая 1), а также отвечающая этому спектру функция потерь (кривая 2); значение характеристического волнового числа ν_+ отмечено вертикальной штриховой линией).

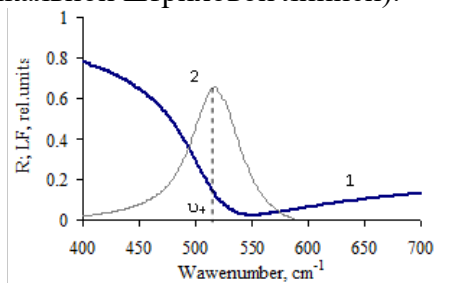


Fig.1. Reflection spectrum of n-GaAs sample (curve 1) and corresponding loss function (curve 2)

Вышеописанный метод опробован на нескольких полупроводниковых материалах: n-GaAs [1,2], n-InAs [3], n-GaSb [4], p-GaAs [5]. Данные, полученные оптическим мето-

дом, сравнивались с результатами традиционных электрофизических измерений, выполненных на тех же образцах по методу Ван дер Пау.

Необходимо отметить, что результаты измерений КСНЗ, полученные оптическим методом, относятся к узкой (не более одного микрометра) приповерхностной области исследуемого образца, в то время, как данные электрофизических измерений – ко всему объёму образца. Иначе говоря, результаты оптических и холловских измерений могут отличаться между собой. Это подтверждается данными, полученными в работах [1-3]. Так, в работе [2] показано, что в образцах n-GaAs концентрация свободных электронов на поверхности образцов меньше, чем в объёме. Наоборот, для образцов n-InAs оптическая концентрация превышает холловскую [3].

Список литературы

1. Т.Г. Югова, А.Г. Белов, В.Е. Каневский, Е.И. Кладова, С.Н. Князев, Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n-GaAs, легированных теллуром. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2020, т.23, №1, с. 27-33.
2. Н.Ю. Комаровский, А.Г. Белов, Е.И. Кладова, С.Н. Князев, Е.В. Молодцова, И.Б. Парфентьева, А.А. Трофимов, Определение концентрации электронов по спектрам ИК-отражения в образцах n-GaAs, легированных теллуром и кремнием. *Прикладная физика. Фотозлектроника*, 2023, №6, с. 54-59.
3. Т.Г. Югова, А.Г.Белов, В.Е.Каневский, Е.И. Кладова, С.Н. Князев, И.Б. Парфентьева, Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации свободных электронов в образцах n-InAs. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2021, т.24, №3, с.153 -161.
4. А.Г. Белов, Е.В. Молодцова, С.С. Кормилицина, Р.Ю. Козлов, Е.О. Журавлёв, С.А. Климин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев, Определение концентрации электронов проводимости в монокристаллических образцах n-GaSb, по спектрам отражения в дальней инфракрасной области при $T=295\text{K}$. *Оптика и спектроскопия*, 2023, т.131, №7, с. 919-925.
5. А.Г. Белов, В.Е.Каневский, Е.И. Кладова, С.Н. Князев, Н.Ю. Комаровский, И.Б. Парфентьева, Е.В. Чернышова, Сравнение результатов оптических и электрофизических измерений концентрации дырок в образцах p-GaAs, легированных цинком. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2023, т.26, №3, с. 171-180.

LIGHT SCINTILLATING MATERIALS FOR IONIZING RADIATION DETECTION

*I.Yu. Komendo¹,
V.A. Mechinsky^{1,2}, A.A. Rastimeshin¹,
D.E. Lelekova¹, A.G. Bondarau²,
P.V. Karpyuk¹, E.A. Litvinovich¹,
M.D. Skorokhvatov^{1,3}, M.V. Korzhik^{1,2}*

¹ NRC Kurchatov institute, Moscow, Russia

² Institute for Nuclear Problems, Minsk, Belarus

³ MEPhI, Moscow, Russia

e-mail: ilia.komendo@cern.ch

Abstract

The scintillation properties of a new light material for detecting neutrons and charged particles: $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ are discussed. The light output of a polycrystalline sample under 5.5 MeV alpha particles excitation equals 21600 photons/MeV, the neutron detection efficiency for a 180 μm thick layer is 14.7%. The sensitivity to gamma quanta of this layer is 14% lower than that of the Scintacor ND screen. The principal possibility of detecting antineutrino with a phoswich detector based on EJ200A plastic and a $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 50 μm thick layer has been demonstrated.

Keywords: scintillator, neutron detection, antineutrino, lithium, europium

Аннотация

Рассмотрены сцинтилляционные свойства нового лёгкого материала для детектирования нейтронов и заряженных частиц: $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$. Световыход поликристаллического образца при возбуждении 5,5 МэВ альфа-частицами составляет 21600 фотон/МэВ, эффективность регистрации нейтронов для слоя толщиной 180 мкм составляет 14,7 %. Чувствительность к гамма-квантам такого слоя на 14 % ниже, чем у экрана Scintacor ND. Показана принципиальная возможность регистрации антинейтринного излучения фосвич детектором на основе пластика EJ200A и слоя $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ толщиной 50 мкм.

Ключевые слова: сцинтиллятор, детектирование нейтронов, антинейтрино, литий, европий

Сульфид цинка применяют для регистрации ионизирующего излучения уже более, чем столетие. Одним из первых его применений была визуальная регистрация количества вспышек от взаимодействия альфа-частиц со сцинтилляционным экраном. Со времён изобретения Круксом спинтарископа прошло уже более 120 лет и всё это время сульфид цинка остаётся одним из самых востребованных сцинтилляторов в тех областях применения, где предполагается регистрация ионизирующего излучения сцинтилляционными экранами. Главным преимуществом сульфида цинка является его чрезвычайно высокий световыход при возбуждении альфа-частицами. Однако,

ЛЁГКИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

*И.Ю. Комендо¹, В.А. Мечинский^{1,2},
А.А. Растимешин¹, Д.Е. Лелекова¹,
А.Г. Бондарев², П.В. Карпюк¹,
Е.А. Литвинович¹, М.Д. Скорохватов^{1,3},
М.В. Коржик¹*

¹ ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

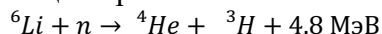
³ НИЯУ МИФИ, Москва, Россия

недостатками этого сцинтиллятора являются высокий эффективный заряд соединения, непрозрачность сульфида цинка к свету собственных сцинтилляций, также сульфид цинка имеет длительную кинетику сцинтилляции.

Недавно нами был описан в качестве сцинтиллятора соединение $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, лишённое недостатков сульфида цинка. Покрытия на его основе обладают прозрачностью, а чувствительность к гамма-квантам покрытия толщиной 180 мкм на 14 % ниже, чем у коммерческого экрана Scintacor ND. Эффективность регистрации нейтронов таким покрытием составляет 14,7 % [1]. Дальнейшие исследования показали, что при оптимизации

концентрации активатора возможно повысить световыход до $\sim 104\,000$ фотон/нейтрон [2]. Также было получено подтверждение того, что частичная замена кремния на алюминий позволяет увеличить интенсивность фотолуминесценции почти в 2 раза [3]. Такие сцинтилляционные свойства вкупе с кинетикой сцинтилляции менее 500 нс, а также возможность улучшения свойств делают сцинтиллятор $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ перспективным кандидатом на замену имеющему вековую историю ZnS .

Недавние исследования сцинтиллятора $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ показали его применимость для регистрации антинейтринного излучения. Поликристаллический $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ наносили слоем 50 мкм на сцинтилляционный пластик EJ200A и облучали источниками альфа и гамма-излучения (^{238}Pu и ^{137}Cs соответственно). В такой постановке эксперимента, сцинтилляционный пластик играл роль мишени, с которой взаимодействует антинейтрино с образованием нейтрона и позитрона. Продуктом реакции нейтрона с ядром атома лития сцинтиллятора $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ является альфа-частица и тритон:



Альфа-частица и тритон взаимодействуют с веществом сцинтиллятора $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$, а аннигиляционные гамма-кванты от реакции позитронов с электронами со сцинтилляционным пластиком. В результате проведённого эксперимента оказалось, что сигналы от регистрации альфа-частиц и гамма-квантов (fig 1.) разделяются по форме сцинтилляционных импульсов (fig 2,3), что даёт возможность регистрировать антинейтрино по схеме совпадений.

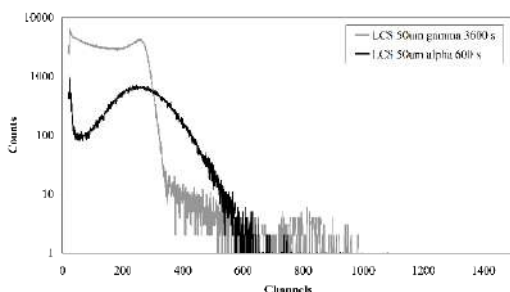


Fig. 1. Pulse height spectra of 5.5 MeV α -particle and 661 keV γ -quanta for 50 μm $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ layer on EJ200A 10 mm plastic

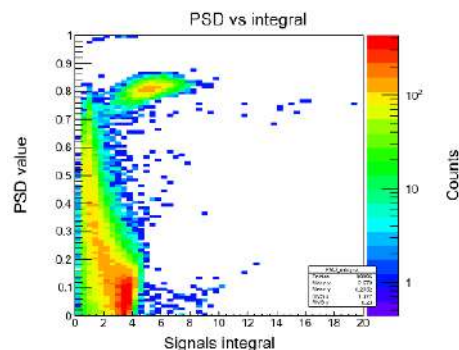


Fig. 2. PSD spectrogram of 50 μm $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ layer on EJ200A 10 mm plastic under 5.5 MeV α -particle and 661 keV γ -quanta excitation

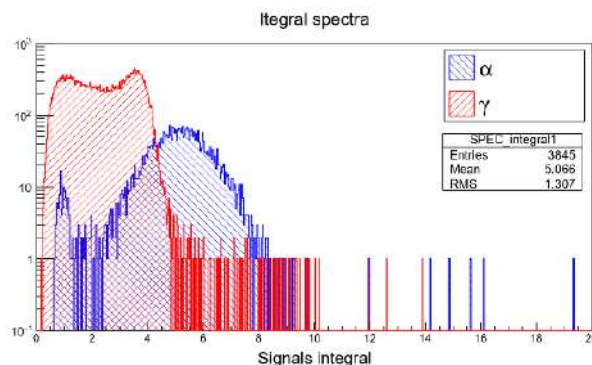


Fig. 3. Signal area spectrum for 50 μm $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ layer on EJ200A 10 mm plastic under 5.5 MeV α -particle and 661 keV γ -quanta excitation. Separation based on PSD value filtering

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Komendo I. et. al. New scintillator ${}^6\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for neutron sensitive screens // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2023. (1045). P. 167637.
2. Komendo I. et. al. Effect of the Synthesis Conditions on the Morphology, Luminescence and Scintillation Properties of a New Light Scintillation Material $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ for Neutron and Charged Particle Detection // Inorganics. 2022. № 9 (10). P. 127.
3. Retivov V. et. al. Compositionally Disordered Crystalline Compounds for Next Generation of Radiation Detectors // Nanomaterials. 2022. № 23 (12). P. 429

TRANSPARENT GYAGG:Ce,Tb CERAMICS WITH HIGH SCINTILLATION EFFICIENCY FOR USE IN CT SCANNERS

P.V. Karpyuk¹, V.G. Smyslova¹, D.E. Lelekova¹, M.V. Korzhik^{1,2}, V.A. Mechinsky^{1,2}, A.G Bondarau²

¹NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

²Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, Belarus

e-mail: kpetr-ldm@mail.ru

Abstract

By sintering in an oxygen atmosphere, a series of ceramic samples of the general composition $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce,Tb$ (GYAGG:Ce,Tb) with density >99% of theoretical and optical transparency about 60% were obtained. The luminescent and scintillation properties of the obtained samples were studied. It has been established that at certain concentrations of Ce^{3+} and Tb^{3+} activator cations, the scintillation light yield of ceramics based on GYAGG:Ce,Tb can reach 90,000 photons/MeV, which makes this material promising for use in CT scanner detectors.

Keywords: *inorganic chemistry, functional materials, ceramics, phosphors, scintillators, rare earth activator atoms, medical imaging*

Аннотация

Путём спекания в атмосфере кислорода была получена серия керамических образцов общего состава $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce,Tb$ (GYAGG:Ce,Tb) с плотностью >99% от теоретической и оптической прозрачностью порядка 60%. Были исследованы люминесцентные и сцинтилляционные свойства полученных образцов. Установлено, что при определённых концентрациях катионов-активаторов Ce^{3+} и Tb^{3+} значение световыхода сцинтилляции керамики на основе GYAGG:Ce,Tb может достигать 90000 фотонов/МэВ, что делает данный материал перспективным для использования в детекторах КТ-сканеров.

Ключевые слова: *неорганическая химия, функциональные материалы, керамика, люминофоры, сцинтилляторы, редкоземельные атомы-активаторы, медицинская визуализация*

Неорганические соединения со структурой граната, активированные редкоземельными элементами, в зависимости от типа атомов-активаторов могут иметь различные функциональные свойства. Так соединение $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ известно, как люминофор белой цветности [1], а при активации Tb^{3+} может иметь спектр излучения в зелёной области видимого спектра [2]. Соединения с более тяжёлыми компонентами, такие как $Gd_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$, могут использоваться в качестве сцинтилляционных материалов в различных областях [3]. В последнее время развивается направление исследований более сложных

ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА GYAGG: Ce,Tb С ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ СЦИНТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КТ-СКАНЕРАХ

П.В. Карпюк¹, В.Г. Смыслова¹, Д.Е. Лелекова¹, М.В. Коржик^{1,2}, В.А. Мечинский^{1,2}, А.Г. Бонадрев²

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета, Минск, Беларусь

составов с общей формулой $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (далее GYAGG), при активации которых редкоземельными элементами можно достигнуть наилучших сцинтилляционных характеристик [4].

Однако, соединения GYAGG трудно получать в форме монокристаллических материалов [5], что мотивирует развитие направления по формированию на основе данного состава поликристаллических материалов (керамика) высокой плотности [6].

В данной работе были получены керамические образцы на основе соединений с общей формулой $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}$,

активированных катионами Ce^{3+} и Tb^{3+} индивидуально и совместно. Все образцы демонстрировали высокую плотность и оптическую прозрачность (Рисунок 1), что было достигнуто за счёт комбинации метода синтеза порошков - обратного совместного осаждения и спекания керамики в атмосфере кислорода при $1700\text{ }^{\circ}C$.

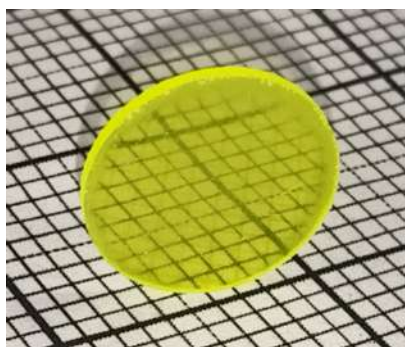


Fig.1. Photo image of GYAGG:Ce,Tb ceramic sample

Были исследованы люминесцентные и сцинтилляционные характеристики образцов. Характер затухания люминесценции содопированных образцов свидетельствует о наличии обменных взаимодействий между Ce^{3+} и Tb^{3+} , что в литературе было ранее описано лишь для более простых составов [7]. Было установлено, что содопированный материал GYAGG:Ce,Tb при определённых концентрациях атомов-активаторов может демонстрировать световыход порядка 90000 фотонов/МэВ, превосходящий световыход индивидуально-допированных материалов. Высокий световыход в совокупности с оптической прозрачностью полученного материала позволяет рассматривать его для потенциального

использования в области медицинской визуализации, в том числе для сканеров компьютерной томографии.

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт»;

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023).

Список литературы

1. Berends A. C., van de Haar M. A., Krames M. R. YAG:Ce³⁺ phosphor: from micron-sized workhorse for general lighting to a bright future on the nanoscale. *Chemical Reviews*, 2020, Т. 120, №. 24, С. 13461-13479.
2. Li G. et al. Photoluminescence properties of YAG:Tb nano-powders under vacuum ultraviolet excitation. *Journal of alloys and compounds*, 2009, Т. 485, №. 1-2, С. 561-564.
3. Zhu Y. et al. Scintillation properties of GAGG: Ce ceramic and single crystal. *Optical Materials*, 2020, Т. 105, С. 109964.
4. Philip O. et al. Scintillation properties of single-crystal and ceramic GGAG (Ce) and ceramic GYGAG (Ce) at temperatures up to 200 C. *2015 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC)*, IEEE, 2015, С. 1-7.
5. Korzhik M. et al. Engineering of a new single-crystal multi-ionic fast and high-light-yield scintillation material (Gd_{0.5}-Y_{0.5})₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce,Mg. *CrystEngComm.*, 2020, Т. 22, №. 14, С. 2502-2506.
6. Karpyuk P. et al. Effect of Sintering Additives on the Sintering and Spectral-Luminescent Characteristics of Quaternary GYAGG: Ce Scintillation Ceramics. *Journal of Electronic Materials*, 2022, Т. 51, №. 11, С. 6481-6491.
7. Zhao Y. et al. Optical performances of YAG: Re³⁺ (Re= Ce, Eu) phosphor films with co-doping Tb³⁺ as energy-transfer sensitizer. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, Т. 99, №. 3, С. 756-759

CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF TIN(II) OXIDE

S.A. Kuznetsova

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

e-mail: katy20.05.2004@mail.ru

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II)

С.А. Кузнецова

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет (НИТГУ), Томск, Россия

Abstract

The surface morphology, crystallographic texture and optical properties of polycrystalline SnO powders obtained by microwave-assisted hydrothermal (MW-Hth) treatments of ammonia and carbonate suspensions of tin(II) oxohydroxide are studied. It is shown that an increase in the number of crystallites oriented in the $hkl(10l)$ plane leads to a shift of the edge of the absorption band to the visible region of the spectrum, an increase in the number of electronic defects on the tin cation and an increase in photocatalytic activity during the decomposition of organic dyes.

Keywords: tin(II) oxide, crystallographic texture, recrystallization, optical properties, photocatalysis, organic pollutants, synthesis of oxides.

Аннотация

Исследованы морфология поверхности, кристаллографическая текстура и оптические свойства поликристаллических порошков SnO, полученных при разложении аммиачной и карбонатной суспензий оксогидроксида олова(II) в условиях гидротермально-микроволновой (ГТ-МВ) обработки. Показано, что увеличение количества кристаллитов, ориентированных в плоскости $hkl(10l)$ приводит к смещению края полосы поглощения в видимую область спектра, увеличению количества электронных дефектов на катионе олова и повышению фотокаталитической активности при разложении органических красителей.

Ключевые слова: оксид олова(II), кристаллографическая текстура, рекристаллизация, оптические свойства, фотокатализ, органические загрязнители, синтез оксидов.

Поликристаллические оксиды, кристаллизующиеся в низших или средних сингониях, проявляют анизотропию скоростей роста монокристаллов (кристаллитов). Особенно это проявляется при формировании слоистых структур, например, TiO₂ (анатаз), SnO, PbO, MoO₃. Анизотропия скоростей роста приводит к формированию поликристаллических порошков с различной кристаллографической текстурой, которая оказывает влияние на оптические свойства оксидов и материалов на их основе. Отличие кристаллографической текстуры можно заметить в изменении морфологии поверхности, применяя такие методы анализа как растровая или просвечивающая микроскопии. Однако для объяснения свойств в поликристаллических веществах требуется знание количественного соотношения кристаллитов, выращенных в разных плоскостях, что локальными методами микроскопии, малоуглового рас-

сеяния нейтронов определить невозможно. Кроме, того, изменение текстуры не всегда приводит к изменению внешнего вида агрегатов. Надежность полученной информации о состоянии кристаллографической текстуры поликристаллических порошков может быть повышена только при использовании комплексного подхода к ее исследованию, где одним из основополагающих методов является рентгеноструктурный анализ. К сожалению, подобный подход не так часто используется.

В настоящем исследовании показано влияние кристаллографической текстуры на оптические и фотокаталитические свойства поликристаллических порошков SnO, полученных из карбонатной и аммиачной суспензий оксогидроксида олова(II) (Sn₆O₄(OH)₄) в условиях ГТ-МВ обработки. Методика приготовления поликристаллического SnO представлена в работе [1]. Кристаллографическую

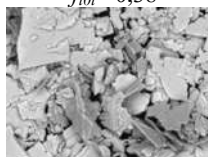
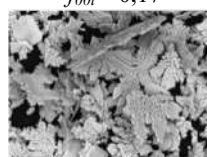
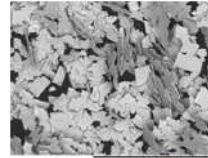
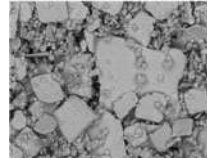
текстуру определяли методом Харриса (рентгенофазовый анализ текстур), сравнивая интегральную интенсивность дифракционных максимумов текстурированного и бестекстурного образцов. Бестекстурным образцом являлся образец, характеризующийся самым низким значением фактора повторяемости (P_{hkl}) в той или ионной плоскости. Изменение содержания кристаллитов, ориентированных в разных плоскостях hkl , оценивали по изменению коэффициента Лотгеринга (f_{hkl}) [2]. Морфологию поверхности образцов исследовали растровой электронной микроскопией, край полосы поглощения определяли из спектров отражения в УФ-видимой области спектра, фотокаталитические свойства изучали на модельной системе с органическим красителем метиленовым оранжевым (МО) [3]. Энергетическое состояние поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллографическая текстура поликристаллического SnO определяется составом дисперсионной среды, в которой происходит синтез оксида, а также временем выдерживания реакционной системы под давлением при МВ нагреве. Формирование SnO из суспензий $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ с разными дисперсионными средами протекает в течение 5 мин. В результате образуются порошки SnO с плоскими частицами разной формы, причем их внешний вид мало отличается друг от друга, лишь наблюдается незначительное отличие в значениях факторов f_{hkl} и P_{hkl} для плоскостей $(00l)$ и $(10l)$ роста кристаллитов (табл. 1), выбор которых обусловлен высокой анизотропией скоростей роста кристаллитов в этих плоскостях, что проявляется в интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах.

Дальнейшее выдерживание суспензий, содержащих уже SnO в разных составах дисперсионной среды, до 15 мин ГТ-МВ обработки, приводит к изменению морфологии агломератов за счет рекристаллизации, направленной на образование кристаллитов, ориентированных в плоскости $(00l)$, которых больше образуется в оксиде, полученном в карбонатной среде ($f_{00l} = 0,47$). Слоистость агломератов в аммиачной среде тоже возра-

стает, но в меньшей степени ($f_{00l} = 0,17$) и практически без изменения форм агломератов.

Несмотря на разную морфологию поверхности, порошки оксида, после рекристаллизации, характеризуются близкими значениями оптической ширины запрещенной зоны 3,48 эВ - с карбонатом натрия. Такие поликри-

Таблица 1. Хар-ка кристаллографической текстуры и морфология поверхности поликристал. порошков SnO

Время ГТ-МВ обработки суспензий	
5, мин	15, мин
Аммиачная среда	
$P_{10l}/P_{00l} = 1,0/1,3$ $f_{10l} = 0,38$  30 мкм	$P_{10l}/P_{00l} = 1,0/1,7$ $f_{00l} = 0,17$  30 мкм
Карбонатная среда	
$P_{10l}/P_{00l} = 1,0/1,0$ $f_{10l} = 0,33$  100 мкм	$P_{10l}/P_{00l} = 1,0/2,4$ $f_{00l} = 0,47$  100 мкм

сталлы SnO не обладают фотокаталитической активностью в реакции разложения МО. Фотокаталитическая активность поликристаллитов SnO, полученных за 5 мин ГТ-МВ обработки, высокая. Степень превращения МО за 60 мин фотокатализа достигает до 95 масс. %. Значения оптической ширины запрещенной зоны таких оксидов составляют: 3,25 эВ – SnO из суспензии с аммиаком; 3,26 эВ – с карбонатом натрия. Повышение количества кристаллов в поликристаллических порошках SnO, выращенных в плоскости $(10l)$ приводит к формированию более дефектной поверхности оксида за счет увеличения электронных дефектов на катионе олова и способствует увеличению фотокаталитической активности. Удельная площадь поверхности всех образцов имеет низкие значения от 0,4 до 5,2 м²/г.

Список литературы

1. S.A. Kuznetsova, A.A. Pichugina. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, Vol. 88(6), pp. 1082–1085.
2. R. Furushima, S. Tanaka et al. *J. of Ceram. Soc. of Japan*, 2010, Vol. 118(10), pp. 921 – 926.
3. S.A. Kuznetsova, A.A. Pichugina, V.V. Kozik. *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50(4), pp. 387–391.

GROWTH AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF CsI:Yb²⁺ SINGLE CRYSTALS*D.O. Sofich, R.Yu. Shendrik*

Vinogradov Institute of Geochemistry, Irkutsk, Russia

*e-mail: sofich@igc.irk.ru***Abstract**

In this work, the spectral characteristics of CsI:Yb²⁺ single crystals grown from a melt by the Czochralski method were studied. These single crystals exhibit radiative 5d-4f transitions in the visible region of the spectrum under ultraviolet and x-ray excitation.

Keywords: scintillation material, halides, luminescence, 5d-4f transitions, ytterbium, cesium iodide, luminescence

Аннотация

В данной работе были исследованы спектральные характеристики монокристаллов CsI:Yb²⁺ выращенных из расплава методом Чохральского. В данных монокристаллах наблюдаются излучательные 5d-4f переходы в видимой области спектра при ультрафиолетовом и рентгеновском возбуждении.

Ключевые слова: сцинтилляционный материал, галоиды, люминесценция, d-f переходы, иттербий, йодид цезия, люминесценция

Йодид цезия – известный и хорошо зарекомендовавший себя кристалл – сцинтиллятор, обладающий высокой плотностью, прозрачностью в видимой области спектра, и, при этом, достаточно простой в изготовлении из доступного сырья. Исследований по активации йодида цезия двухвалентными редкоземельными ионами очень мало, существуют работы по соактивации CsI:Tl ионами самария [1, 2], однако, в данных работах преследовалась цель улучшить характеристики сцинтиллятора CsI:Tl. Работ по активации йодида цезия ионами иттербия до этого времени не проводилось.

Двухвалентный иттербий редко встречается в качестве активатора в галоидных кристаллах, однако, в нескольких работах [3, 4] показано, что кристалл-сцинтиллятор SrI₂, активированный двухвалентным иттербием демонстрирует световой выход около 50000 фотонов/МэВ, с максимумом излучения в области 420-450 нм.

В данной работе мы рассматриваем йодид цезия как потенциально перспективную матрицу для двухвалентного

РОСТ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CsI:Yb²⁺*Д.О. Софич, Р.Ю. Шендрик*

Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск, Россия

иттербия, где могут наблюдаться излучательные 5d-4f переходы в видимой области спектра.

Монокристаллы CsI:Yb²⁺ выращены в Институте геохимии им. А.П. Виноградова методом Чохральского. В качестве исходных компонентов был использован CsI кристаллический, чистотой 99.998% (по металлическим примесям), а также, YbI₂ чистотой 99.99%. Концентрация иттербия в расплаве составила 2 мол.%. Кристаллы выращивались в атмосфере аргона при давлении 1 бар.



Fig. 1. Luminescence of CsI:Yb²⁺ crystal (right) compared to a pure CsI crystal (left) under 395 nm excitation

Полученные монокристаллы CsI:Yb²⁺ при ультрафиолетовом возбуждении излучают в области спектра 400 – 600 нм, и имеют две широких полосы свечения, относящихся к спин-разрешенным и спин-запрещенным переходам между 5d и 4f оболочками двухвалентного иттербия.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-72-01097).

Список литературы

1. Nagarkar V. V., Thacker S. C., Gaysinskiy V., et al. *IEEE transactions on nuclear science*, 2009. Vol 56, № 3, p. 565.
2. Bartram R. H., Kappers L. A., Hamilton D. S., et al. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2008, Vol. 55, № 3, P. 1232.
3. Alekhin, M. S., Biner, D. A., Krämer, K. W., et al. *Optical materials*, 2014, Vol 37, pp. 382-386.
4. Rowe, E., Bhattacharya, P., Tupitsyn, E., et al. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2013, Vol. 60, №2, pp. 1057-1060.

STUDY OF THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF LSO-CE SINGLE CRYSTALS FOR POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY

A.V. Ivanova¹, I.M. Ermochenkova¹
O.V. Yurasova¹, K.V. Ivanovskikh¹,
M.P. Belousov², V.Yu. Ivanov²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

e-mail: IMErmochenkova@rosatom.ru

Abstract

JSC Giredmet has grown a crystal of lutetium oxyorthosilicate doped with cerium. Studies of the optical characteristics of the grown crystal allow us to conclude that this material is suitable for use in PET scanner with time-of-flight technology.

Keywords: scintillators, rare earth metals, PET, nuclear medicine, lutetium oxyorthosilicate

Аннотация

В АО «Гиредмет» выращен кристалл оксиортосиликата лутеция, допированного церием. Исследования оптических характеристик выращенного кристалла позволяет сделать вывод о пригодности использования данного материала в ПЭТ-томографа с времяпролетной технологией.

Ключевые слова: сцинтилляторы, РЗМ, ПЭТ, ядерная медицина, оксиортосиликат лутеция

Позитронно-эмиссионная томография является признанным инструментом ядерно-медицинской диагностики, позволяющим выявлять социально значимые заболевания на ранних стадиях развития. В основе метода лежит регистрация пар гамма-квантов, возникающих при аннигиляции позитронов, образовавшихся в результате распада введенных в организм радионуклидов, с электронами. ПЭТ-сканеры с времяпролетной технологией позволяют получать изображения высокого качества с высокой точностью локализации новообразования за счет анализа временной корреляции совпадений [1]. В качестве материала детектора по совокупности технологических показателей предпочтение в современных ПЭТ-сканерах отдается материалам на основе ортосиликата лутеция. Такие сцинтилляторы как Lu₂SiO₅ (LSO), Lu_xY_(2-x)SiO₅ (LYSO), (Lu-Gd)₂SiO₅ (LGSO) и LFS (Lutetium Fine Silicate) облада-

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ LSO-CE ДЛЯ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ

A.B. Иванова¹, И.М. Ермоchenkov¹,
O.B. Юрасова¹, К.В. Ивановских¹,
M.П. Белоусов², В.Ю. Иванов²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

ют рядом параметров, дающих возможность их применения во времяпролетной ПЭТ: тормозная способность $\mu_{511} = 0.78 - 0.88$ см⁻¹, высокий световыход – от 31 000 до 34 000 фотонов/МэВ, и короткое время затухания $\tau = 36-42$ нс [2, 3].

АО «Гиредмет» решает задачу производства сцинтилляционных кристаллов LSO:Ce для отечественного варианта ПЭТ-сканера. В работе представлены результаты измерений свойств конечной продукции – элементов кристалла размером 3x3x20мм, – в сравнении с аналогами, используемыми в действующих сканерах, с целью определения возможности использования отечественных пикселей в детекторной части ПЭТ. Исследовались сцинтилляционные свойства образцов методами люминесцентной и радиоспектроскопии.

Для исследования были отобраны несколько образцов из разных частей були, выращенной в АО «Гиредмет» методом

Чохральского. В качестве образцов сравнения использовали образцы пикселей, производства Saint Gobain Crystals (Франция).

В результате измерений были выявлены следующие особенности: спектры фотолюминесценции (ФЛ) исследуемого и референсного кристаллов практически идентичны и представлены широкой полосой в диапазоне длин волн 380-600 нм с максимумом вблизи 420 нм, обусловленной излучательными межконфигурационными $4f^05d^1 \rightarrow 4f^1$ переходами с нижайшего состояния 5d-оболочки на мультиплетные уровни $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ основной $4f^1$ конфигурации в ионах Ce^{3+} . Спектры возбуждения ФЛ исследуемого и референсного кристаллов имеют небольшие отличия, что может быть обусловлено различием спектральной зависимости коэффициента поглощения кристаллов в районе 230–400 нм вследствие различной природы и распределения естественных неконтролируемых дефектов кристаллической структуры, обуславливающих наличие дополнительного (конкурентного) канала поглощения в данной спектральной области.

Для определения общей эффективности передачи энергии ионизирующего излучения к центрам свечения (ионам церия) были изучены спектры рентгенолюминесценции (РЛ). Спектры практически идентичны и представлены, как и спектры ФЛ широкой полосой с максимумом в районе 420 нм. Важно отметить, что на спектрах РЛ не наблюдаются какие-либо иные особенности (полосы или линии люминесценции), что свидетельствует о высокой химической чистоте и качестве подготовленной шихты и выращенного кристалла. Измерение спектров термостимулированной люминесценции не выявило фосфоресценции ни у референсного, ни у исследуемого образцов, что свидетельствует об отсутствии примесей и структурных дефектов, которые приводили бы впоследствии к снижению эффективности передачи энергии возбуждающего гамма-излучения центрам свечения.

При анализе спектров поглощения у образцов наблюдаются различия. У образцов АО «Гиредмет» в области 230-320 нм пики возбуждения, четко выраженные у референсного образца, не выделяются. Это может быть

связано с наличием конкурентного канала поглощения фотонов этого волнового диапазона другими примесями или дефектами. Однако основная полоса поглощения в области 360 нм ярко выражена у всех образцов.

Анализ спектров сцинтилляций кристаллов при их возбуждении радиоактивным γ -источником ^{137}Cs позволил установить, что наилучшим энергетическим разрешением среди образцов АО «Гиредмет» обладает образец, взятый из верхней крайней части булы (9,11%). Данные показатели несколько ниже показателей референсного кристалла – 8%. По предварительным оценкам световых выходов образцов отечественного кристалла $LSO:Ce - 25\ 500$ фотонов/МэВ.

Результаты настоящего исследования показывают, что, несмотря на вероятное различие природы и распределения естественных неконтролируемых дефектов кристаллической структуры, элементы кристалла, выращенного в АО «Гиредмет» и образцы сравнения обладают сопоставимой структурой и схожими люминесцентно-оптическими свойствами.

Вместе с тем, более низкие по сравнению с референсным образцом показатели по световых выводу и энергетическому разрешению, вероятное наличие конкурентного канала поглощения фотонов сторонними примесями или дефектами, выявленное в спектрах поглощения, говорит о необходимости дальнейшего совершенствования технологии выращивания и последующей обработки кристалла.

Список литературы

1. M. Conti, The new opportunities for high time resolution clinical TOF PET. *Clinical and Translational Imaging*, 2019, vol. 7, pp. 139–147.
2. D.R. Schaart, Physics and technology of time-of-flight PET detectors. *Physics in Medicine and Biology*, 2021, Vol. 66.
3. S. Surti, Update on latest advances in time-of-flight PET. *European Journal of Medical Physics*, 2020, №80, pp. 251-258.
4. В.А.Теджетов, Особенности механизма люминесценции и эффективного запасаения энергии в монокристаллах $Lu_2SiO_5:Ce^{3+}$. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, 2020, Том 23, № 3, с.177-185.

MIXED LEAD AND ALKALINE EARTH TUNGSTATES - A NEW OLD MATERIAL FOR DETECTING X-RAY AND GAMMA RADIATION

I.Yu. Komendo¹, A.L. Mikhlin¹, E.A. Amelina¹, V.A. Mechinsky^{1,2}, V.N. Shlegel³, A.G. Bondarau², P.V. Karpyuk¹, P.S. Sokolov¹, D.E. Lelekova¹, A.G. Postupaeva³, M.V. Korzhik^{1,2}

¹ NRC Kurchatov institute, Moscow, Russia

² Institute for Nuclear Problems, Minsk, Belarus

³ LLC «CML», Novosibirsk, Russia

e-mail: ilia.komendo@cern.ch

Abstract

It has been shown that the creation of replacement solid solutions makes it possible to increase the light yield of scintillation of the known material $PbWO_4$. The concept of creating composite and disordered materials to improve the properties of the oxide systems $CaO - PbO - WO_3$, $SrO - PbO - WO_3$, $BaO - PbO - WO_3$ presented in the work. The resulting solid solutions increase light scintillation with equivalences of 7000, 8700 and 5500 photons/MeV compared to 200 photons/MeV in pure $PbWO_4$.

Keywords: *scintillator, tungstates, gamma radiation, compositional disorder.*

Аннотация

Показано, что создание твёрдых растворов замещения позволяет существенно повысить световыход сцинтилляций известного материала $PbWO_4$. Концепция создания композиционно-разупорядоченных материалов для улучшения потребительских свойств применима для представленных в работе оксидных систем: $CaO - PbO - WO_3$, $SrO - PbO - WO_3$, $BaO - PbO - WO_3$. Полученные твёрдые растворы демонстрируют световыход сцинтилляций равный 7000, 8700 и 5500 фотон/МэВ по сравнению с 200 фотон/МэВ у чистого $PbWO_4$.

Ключевые слова: *сцинтиллятор, вольфраматы, гамма-излучение, композиционное разупорядочение*

Кристаллы вольфраматов находят своё применение в разных областях науки и техники, где требуется регистрация рентгеновского и гамма-излучения. Например, вольфрамат кадмия $CdWO_4$ используют в медицинских сканерах и досмотровых системах. Вольфрамат кальция применяют с 1948 года для регистрации заряженных частиц и рентгеновских лучей. Наибольшую «славу» среди сцинтилляторов вольфраматов со структурой шеелита снискал вольфрамат свинца $PbWO_4$, который является наиболее используемым материалом в электромагнитной калориметрии и физике высоких энергий — в большом адронном

СМЕШАННЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ СВИНЦА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ — НОВЫЙ СТАРЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

И.Ю. Комендо¹, А.Л. Михлин¹, А.Е. Амелина¹, В.А. Мечинский^{1,2}, В.Н. Шлегель³, А.Г. Бондарев², П.В. Карпюк¹, П.С. Соколов¹, Д.Е. Лелекова¹, А.Г. Поступаева³, М.В. Коржик^{1,2}

¹ ФГБУ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт ядерных проблем Белорусского

государственного университета, Минск, Беларусь

³ ООО «СИЭМЭЛ», Новосибирск, Россия

коллайдере сконструированы электромагнитные калориметры для экспериментов CMS и ALICE с общим количеством сцинтилляционных монокристаллов $PbWO_4$ более 90 000 штук. Именно на монокристаллах вольфрамата свинца был обнаружен бозон Хиггса в 2012 году.

Общим недостатком сцинтилляторов на основе вольфраматов является низкий световыход. Недавно нашей группой была предложена концепция улучшения сцинтилляционных характеристик за счёт создания композиционного разупорядочения в матрице [1]. На РЗЭ-активированных сцинтилляторах со структурой граната удалось

добиться световыхода сцинтилляций $\sim 60\,000$ фотон/МэВ для состава $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ и рекордного световыхода в $200\,000$ фотон/МэВ для $(\text{Gd,Y})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$, которые были получены в виде прозрачной керамики [2, 3].

Композиционно-разупорядоченные вольфраматы получали в системах $\text{CaO} - \text{PbO} - \text{WO}_3$, $\text{SrO} - \text{PbO} - \text{WO}_3$, $\text{BaO} - \text{PbO} - \text{WO}_3$, были изготовлены образцы составов $\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{WO}_4$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{WO}_4$, $\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{WO}_4$ и измерены из сцинтилляционные свойства. Сопоставление сцинтилляционных свойств образцов в сравнении с известными сцинтилляторами, представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Световыход при возбуждении γ -квантами и параметры кинетики сцинтилляций бинарных и тройных вольфраматов [4]

Соединение	Световыход, фотон/МэВ (γ -кванты)	Эффективная константа затухания, нс
PbWO_4	200	3,5
CaWO_4	14 400	8 200
BaWO_4	1 200	522
SrWO_4	>100	>10
$\text{Pb}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{WO}_4$	7 000	263
$\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{WO}_4$	8 700	170
$\text{Pb}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{WO}_4$	5 500	90

Из представленных данных видно, что смешение в соединении ионов Ca/Pb , Sr/Pb и Ba/Pb в равных атомных пропорциях приводит к значительному увеличению выхода сцинтилляций по сравнению с кристаллом

PbWO_4 . В то же время в $(\text{Pb,Ca})\text{WO}_4$ наряду со значительным укорочением кинетики сцинтилляций наблюдается двукратное снижение световыхода по сравнению с CaWO_4 . И $(\text{Pb,Sr})\text{WO}_4$, и $(\text{Pb,Ba})\text{WO}_4$ обладают хорошим потенциалом для получения временного разрешения, лучше, чем у кристалла германата висмута (BGO). Потенциальное использование этих сцинтилляторов может существенно сократить разрыв в качестве изображения между дорогими версиями сканеров позитронно-эмиссионной томографии на основе церий-легированных кристаллов $(\text{Lu,Y})_2\text{SiO}_5$, использующих технологию Time-Of-Flight для регистрации аннигиляционных квантов, и более дешевыми устройствами на базе кристаллов BGO.

Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт»

Список литературы

1. Retivov V. et. al. Compositionally Disordered Crystalline Compounds for Next Generation of Radiation Detectors // *Nanomaterials*. 2022. № 23 (12). P. 4295
2. Korzhik M. [и др.]. Cross-sensitization of Ce^{3+} and Tb^{3+} luminescence in $(\text{Gd,Y})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillation ceramics // *Journal of Luminescence*. 2024. (265). P. 120226.
3. Korzhik M. [и др.]. First Observation of the Scintillation Cascade in Tb^{3+} Doped Quaternary Garnet Ceramics // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2022. P. pssr.202200368.
4. Korzhik M. [и др.]. Compositionally disordered tungstate scintillation materials // *Radiation Measurements*. 2023. (167). P. 106987.

OPTIMIZATION OF KRS-5 SINGLE CRYSTAL GROWTH PROCESS BY CALCULATION OF TEMPERATURE GRADIENT USING FINITE ELEMENT METHOD

*S.V. Erohin, K.S. Zaramenskikh,
M.S. Kuznetsov, S.M. Pilyushko*

Giredmet SRC RF JSC, the Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry (Giredmet), Moscow, Russia

e-mail: erohin.sv@misis.ru

Abstract

Thallium halides (in particular, KRS-5) are among the most promising optical crystals for applications in various fields such as space astrophysics, medicine, and spectrophotometry. However, the high material quality requirements lead to significant difficulties in the production of these monocrystals. Therefore, the work discusses use of computer simulation methods to optimize the growth process of thallium halide single crystals and presents the results of calculations that have improved quality of the grown crystals.

Keywords: *finite element method, temperature gradient calculation, optical crystals, thallium halide, KRS-5*

Аннотация

Галогениды таллия (в частности, КРС-5) являются одними из наиболее перспективных оптических кристаллов для применения в различных отраслях, таких как космическая астрофизика, медицина и спектрофотометрия. Однако высокие требования к качеству материала приводят к существенным сложностям производства данных монокристаллов. Поэтому в работе обсуждается использование методов компьютерного моделирования для оптимизации процесса роста монокристаллов галогенидов таллия, и приводятся результаты расчётов, позволивших улучшить качество выращиваемых кристаллов.

Ключевые слова: *метод конечных элементов, расчёт градиента температур, оптические кристаллы, галогенид таллия, КРС-5*

Среди оптических материалов с широкой полосой пропускания кристаллы КРС-5 (42,5% TlBr - 57,5% TlI) являются одними из наиболее перспективных для применения в космической астрофизике, медицине и спектрофотометрии. Два ключевых свойства данных материалов – чистота и качество – часто оказываются далеки от совершенства [1-3], кроме того, материал является токсичным, что также усложняет технологический процесс получения его монокристаллов.

Галогениды таллия обладают равномерной прозрачностью в очень широком диапазоне длин волн, охватывающем видимую и среднюю инфракрасную области спектра от 0,35 до 50

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА КРС-5 ПУТЁМ РАСЧЁТА ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*С.В. Ерохин, К.С. Зараменских,
М.С. Кузнецов, С.М. Пиллюшко*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

мкм (в зависимости от состава), 0,54 - 50 мкм для КРС-5. Пропускание составляет до 70% при отсутствии полос поглощения.

Кристаллы обладают механической, химической и вибрационной прочностью и влагостойкостью, благодаря чему пригодны для работы в атмосферных условиях без специальной защиты.

Сочетание характеристик кристаллов КРС-5 может позволить улучшить свойства оборудования в диапазоне до 10 мкм и послужить основой создания новых устройств, работающих в диапазоне от 10 до 50 мкм, не имеющих аналогов.

Однако, присутствует ряд проблем в производстве данных кристаллов, особенно

при диаметрах свыше 50 мм. Например, степень блочности кристалла КРС-5 существенно зависит от параметров роста в мультizonной печи. Износ оборудования может приводить к тому, что ранее отработанные режимы не будут давать необходимого качества монокристаллов, а отработка новых условий роста путём проб и ошибок может повлечь за собой неприемлемые затраты как дорогостоящего материала, так и времени.

В таком случае решением может послужить проведение компьютерного моделирования [4]. В данной работе приводятся результаты расчётов градиента температур, положения и формы фронта кристаллизации методом конечных элементов. На основе данных расчётов удалось определить, что ранее использованные параметры роста давали плоский фронт кристаллизации, что в свою очередь способствовало появлению

множественных центров кристаллизации и, как следствие, формированию блочной структуры. Последующие расчёты позволили определить температуры для оптимизации роста и получения высококачественных монокристаллов КРС-5.

Список литературы

1. И.С. Лисицкий, В.Ф. Голованов, М.С. Кузнецов, Г.В. Полякова, Макроскопические дефекты монокристаллов галогенидов таллия, выращенных из расплава методом Стокбаргера, *Цветные металлы*, 2004, № 2, с. 81 - 84
2. V. Kozlov, M. Leskela, T. Prohaska, G. Schultheis, G. Stinger, H. Sipila, *Nucl. Instr. and Meth. A* 531 (2004) 165.
3. V. Kozlov, M. Leskela, H. Sipila, *Nucl. Instr. and Meth. A* 546 (2005) 200
4. П.С. Аронов, А.О. Гусев, А.С. Родин, Моделирование напряженно-деформированного состояния кристалла, выращенного методом Бриджмена, *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша*, 2023, № 008, с 1-2

EFFECT OF CHEMICAL ENVIRONMENT ON CdS STRUCTURE IN POLY (p-XYLYLENE) - CADMIUM SULPHIDE NANOCOMPOSITE FILMS

O.P. Ivanova¹, A.V. Krivandin¹, A. A. Piryazev², S. A. Zav'yalov³

¹Emanuel Institute of Biochemical Physics, RAS, Moscow, Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russia

³National Research Centre "Kurchatov Institute," Moscow, Russia

e-mail: olga@deom.chph.ras.ru

Abstract

The structure and chemical composition of poly(p-xylylene)—cadmium sulphide (PPX—CdS) nanocomposite films with different thicknesses and filler content from 5 to 90 vol.% CdS were studied. There were detected structural and chemical composition changes, PPX and CdS predominant orientation in PPX—CdS films, depending on their thickness and CdS content. The effect of hydroxyl groups on the formation of resulting CdS structure in films was discussed.

Keywords: cadmium sulphide, poly(p-xylylene), nanocomposites, X-ray diffraction, IR-spectroscopy

Аннотация

Исследованы структура и химический состав пленок полимерных нанокмозитов поли-*n*-ксилилена - сульфид кадмия (ППК—CdS) разной толщины с содержанием наполнителя от 5 до 90 об.% CdS. В зависимости от толщины пленок и содержания CdS обнаружены изменения структуры, химического состава и появление преимущественной ориентации ППК и CdS. Обсуждается влияние гидроксильных групп на формирование структуры наночастиц CdS в пленках.

Ключевые слова: сульфид кадмия, поли-*n*-ксилилен, нанокмозиты, рентгеновская дифракция, ИК-спектроскопия

Одним из перспективных подходов при разработке новых материалов с заданными свойствами является использование наноструктурирования. В связи с этим большое внимание исследователей уделяется созданию и исследованиям тонкопленочных материалов с полупроводниковыми наночастицами, иммобилизованными в различных полимерных матрицах. Такие материалы обладают способностью изменять свои свойства в зависимости от размера наночастиц. Уменьшение характерных размеров частиц и расстояния между ними до нанометровых приводит к возрастанию роли размерных эффектов и создает возможности регулирования ширины запрещенной зоны, изменяя тем самым свойства нанокмозитов.

Интерес представляют пленочные полимерные нанокмозиты на основе поли-*n*-

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ CdS В ПЛЕНКАХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН - СУЛЬФИД КАДМИЯ

О.П. Иванова¹, А.В. Кривандин¹, А.А. Пирязев², С.А. Завьялов³

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Московская обл., Черноголовка, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

ксилилена (ППК), содержащие полупроводниковые наночастицы сульфида кадмия (CdS). ППК обладает высокой химической стабильностью, низкими значениями проводимости и диэлектрической проницаемости, а сульфид кадмия - чувствителен к воздействию света видимого диапазона и изменениям оптических, электронных и других свойств в зависимости от размера частиц.

Свойства нанокмозитов ППК—CdS во многом определяются их структурой, которая зависит от природы частиц, их концентрации, размера, формы, ориентации, распределения по размерам и расстояния между ними, от физико-химического состояния матрицы и от способа синтеза. Исследуемые пленки ППК—CdS получены в вакууме методом газофазной полимеризации на поверхности (ГПП-метод). При последу-

ющем контакте с воздухом может происходить частичное окисление полимерных цепей ППК и частиц CdS, что влияет на образование конечной структуры и может значительно изменить свойства пленок ППК-CdS.

Целью настоящей работы было изучение структуры (метод рентгеновской дифракции) и химического состава (метод ИК-спектроскопии) пленок ППК-CdS толщиной ~ 0,2, 0,5, 1 и 1,5 мкм с содержанием наполнителя от ~ 5 до 90 об.% CdS, а также выявление возможных факторов, влияющих на формирование структуры сульфида кадмия в пленках ППК-CdS.

Проведенные исследования показали, что в пленках ППК-CdS разной толщины с ростом содержания наполнителя происходят изменения размеров частиц CdS, приводящие к формированию различных структур CdS - ориентированных кристаллических структур вюрцита в пленках толщиной ~0,2 мкм и СПУ-структуры (**Fig. 1**) в пленках толщиной ~1,5 мкм, а также неориентированных рентгеноаморфных частиц в пленках толщиной ~0,5 и ~1 мкм.

Для выявления возможных причин, влияющих на формирование структуры CdS в пленках ППК-CdS были проведены исследования химического состава пленок, которые показали присутствие полосы валентных колебаний гидроксильных (OH)⁻ групп в составе пленок толщиной ~ 0,5 и 1 мкм, а в пленках толщиной ~ 0,2 и 1,5 мкм - они не были обнаружены.

Полученные результаты показали, что формирование кристаллических структур CdS (структуры вюрцита и СПУ-структуры) наблюдалось в пленках, в составах которых не были обнаружены гидроксильные группы и на дифрактограммах которых отсутствовал дифракционный пик матрицы ППК, а рентгеноаморфные частицы CdS были выявлены в пленках, в которых присутствуют гидроксильные группы и на дифрактограммах которых наблюдается дифракционный пик матрицы ППК. Можно предположить, что при выполнении этих условий в пленках становится возможной агрегация частиц CdS. В дальнейшем

процессе образования кристаллической структуры важную роль начинают играть толщина пленок и содержание наполнителя, которые определяют возможный размер агрегирующих частиц. Известно [1], что при размерах частиц CdS < 3 нм они являются рентгеноаморфными, при размерах от 3 до 9 нм образуется дефектная кристаллическая СПУ-структура, а при размерах > 9 нм образуется кристаллическая структура вюрцита, что также наблюдалось в пленках ППК-CdS разной толщины с ростом содержания наполнителя.

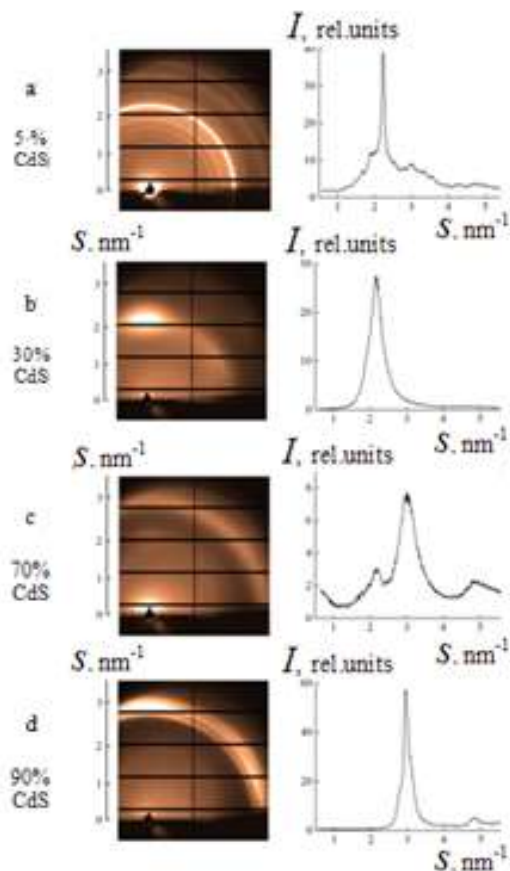


Fig. 1. Diffraction patterns of the PPK-CdS nanocomposite films with a thickness of ~1.5 μm and with different filler contents (a) 5, (b) 30, (c) 70, (d) 90 vol. % CdS

Работа выполнена в рамках государственного задания ИБХФ РАН № 01201253304

Список литературы

1. Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая, Наночастицы сульфида кадмия, полученные методом химического осаждения из растворов. *Успехи химии*, 2015, Т. 84, № 3, с. 225 – 250.

INFLUENCE OF COMPACTING MODES ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF YAG: Ce CERAMICS

V.E. Suprunchuk, F.F. Malyavin,
A.A. Kravtsov, V.A. Tarala

North-Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

e-mail: vsuprunchuk@ncfu.ru

Abstract

In this study, we investigated the impact of compaction modes on the luminescent properties and light characteristics of YAG:Ce³⁺ ceramics. The pressure used to create compacts ranged from 50 to 200 MPa. Our findings indicate that the optimal pressure for producing the ceramic samples was determined to be 150 MPa. **Keywords:** luminescence, luminous efficacy, color temperature, uniaxial pressing, ceramics, YAG: Ce

Аннотация

В рамках данного исследования было осуществлено изучение влияния режимов компактирования на люминесцентные свойства и световые характеристики керамики YAG:Ce³⁺. Значение используемого давления для получения компактов составляло 50, 100, 150 и 200 МПа. В соответствии полученными данными установлено, что оптимальным значением давления одноосного прессования для исследуемых керамических образцов является 150 МПа.

Ключевые слова: люминесценция, световая отдача, коррелированная цветовая температура, одноосное компактирование, керамика, YAG:Ce³⁺

Сегодня осуществляется поиск керамических материалов применимых в качестве преобразователей при создании сверх ярких белых светодиодов. Перспективным материалом для этих целей является керамика YAG:Ce³⁺ благодаря высокой квантовой эффективности, теплопроводности и термической стойкости [1]. Однако технологические особенности получения такого материала остаются малоизученными. В рамках данного исследования было осуществлено изучение влияния режимов компактирования на люминесцентные свойства и световые характеристики керамики YAG:Ce³⁺. Порошок-прекурсор YAG:Ce³⁺ был получен путем распыления смеси растворов хлоридов иттрия и алюминия, нитрата церия в раствор аммиака. Синтез керамического материала осуществлялся без применения спекающих добавок. Керамические порошки прессовали методом одноосного компактирования при варьировании давления прессования, где P_{уд} составляло 50, 100, 150 и 200 МПа с формированием

ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YAG: Ce

В.Е. Супрунчук, Ф.Ф. Малявин,
А.А. Кравцов, В.А. Тарала

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

образцов Ц50, Ц100, Ц150, Ц200 и спекали в вакуумной печи при температуре 1830 °С в течение 10 часов. Спектры люминесценции образцов были получены с помощью спектро радиометра LMS-9000C, Lisun Instruments Limited, при возбуждении лазерным излучением (445 нм, 0,16 Вт). Определение величины световой отдачи (H) проводилось с использованием программы «LMS-9000 CCD Spectroradiometer».

После компактирования керамического порошка YAG:Ce³⁺ было установлено, что рост P_{уд} приводит к ожидаемому последовательному уменьшению толщины компактов и возрастанию их плотности. Так, для образцов Ц50, Ц100, Ц150, Ц200 толщина компактов составила 2,78; 2,59; 2,4 и 2,3 мм, а значение относительной плотности компактов (θ) – 35,8; 39,0; 41,4; 43,2 % соответственно.

На Рисунке 1 представлены спектры люминесценции образцов Ц50, Ц100, Ц150, Ц200. В соответствии с полученными данными установлено, что образец Ц50, полученный при P_{уд} = 50 МПа, обладает наименьшей

интенсивностью люминесценции, что может быть связано с его высокой пористостью.

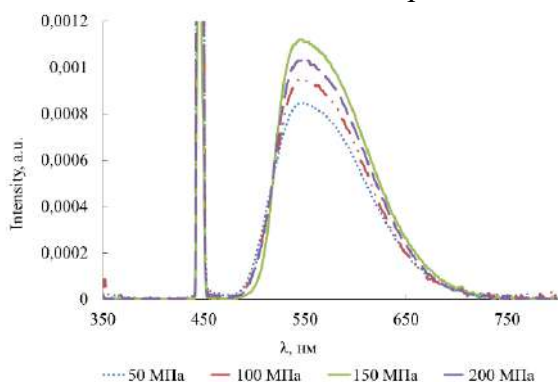


Fig. 1. Luminescence spectra of YAG:Ce ceramic samples obtained at the pressures of 50, 100, 150 and 200 MPa

Интенсивность люминесценции зависит от коэффициента поглощения, а также возможности излучательной рекомбинации с глубоких дефектных и примесных уровней [2]. Известно, что наличие остаточных пор в образце способствует повышению энергоэффективности за счет изменения направления распространения света в керамике [3]. Однако избыток пор увеличивает долю отраженного возбуждающего излучения, что приводит к снижению интенсивности люминесценции [3]. Керамика, полученная из компактов, сформированных при давлении одноосного прессования 150 МПа обладала максимальной интенсивностью люминесценции (Ц150).

Таблица 1. Световые характеристики излучения полученных образцов керамики состава YAG:Ce

Шифр образца	Давление одноосного прессования, $P_{уд}$, МПа	Световая отдача, H , лм/Вт	Коррелированная цветовая температура, ССТ, К
Ц50	50	241,45	6922
Ц100	100	263,04	5596
Ц150	150	300,89	4112
Ц200	200	284,2	4752

В таблице 1 представлены значения световой отдачи (H) полученных образцов, и значения цветовой коррелированной

температуры (ССТ). Уменьшение значения ССТ может быть связано с присутствием примеси ионов Ce^{4+} . Самое высокое значение ССТ выявлено для образца Ц50.

Максимальное значения световой отдачи ~ 300 лм/Вт было получено для образца Ц150 (рисунок 2).

При увеличении давления одноосного прессования до 100 МПа наблюдается заметное повышение интенсивности люминесценции и световой отдачи керамики, а также снижение коррелированной цветовой температуры излучения. Дальнейшее увеличение $P_{уд}$ до 200 МПа привело к снижению интенсивности люминесценции и световой отдачи. Снижение показателей связано с частичным разрушением образца Ц200 в результате перегрева, что свидетельствует о том, что выбранная температура спекания 1830 °С является избыточной для более плотных образцов.

Таким образом, образцы Ц150 обладают наибольшей интенсивностью люминесценции и эффективностью преобразования излучения. В соответствии с чем, можно сделать вывод, что оптимальным значением давления одноосного прессования $P_{уд}$, для исследуемых керамических образцов является 150 МПа.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRN-2022-0015).

Список литературы

1. A.N. Babkina, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, et al. *Opt. Mater.*, 2014, Vol. 36, pp. 773–777
2. M. Raukas, J. Kelso, Y. Zheng, K. Bergeneck, D. Eisert, A. Linkov, F. Jermann, Ceramic Phosphors for Light Conversion in LEDs, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, Vol. 2, pp. R3168–R3176.
3. B. Masenelli, O. Mollet, O. Boisron, B. Canut, G. Ledoux, J.-M. Bluet, P. Mélinon, C. Dujardin, S. Huant, YAG:Ce nanoparticle lightsources, *Nanotech.*, 2013, Vol. 24, pp.165703.
4. Y. Sun, H. Zhao, Z. Qin, M. Zhang, X. Li, X. Sun, Significant enhancement of luminescence properties of YAG:Ce ceramics by differential grain sizes control, *Ceram. Int.* 2023, Vol. 49, pp. 16156–16163

**THERMAL QUENCHING OF
PHOTOLUMINESCENCE IN THE NEAR-IR
REGION OF LITHIUM NIOBATE
CRYSTALS DOPED WITH ZINC UP TO
THE FIRST CONCENTRATION
THRESHOLD**

*M.V. Smirnov¹, N.V. Sidorov¹,
M.N. Palatnikov¹, V.B. Pikulev²*

¹ ICT KSC RAS, Apatity, Russia

² PetrSU, Petrozavodsk, Russia

e-mail: m.smirnov@ksc.ru

Abstract

The dependences of photoluminescence in the near-IR region of LiNbO₃ crystals doped with zinc in the concentration range from 0.04 to 2.01 mol.% were studied in the temperature range of 303-363 K. Monoexponential temperature quenching of the photoluminescence of the bands at ~1.50 and 1.35 eV with their complete quenching above $T > 363$ K. It was found that an increase of zinc concentration in the crystal to the first concentration threshold (ZnO = 4.00 mol.%) does not affect the temperature at which photoluminescence is completely absent.

Keywords: lithium niobate, doping, photoluminescence, polarons, thermal quenching

Аннотация

Исследованы зависимости фотолюминесценции в ближней ИК области кристаллов LiNbO₃, легированных цинком в диапазоне концентрации от 0.04 до 2.01 mol.%, в температурной области 303-363 К. Обнаружено моноэкспоненциальное температурное тушение фотолюминесценции полос излучения при ~1.50 и 1.35 eV с их полным тушением выше $T_q > 363$ К. Обнаружено, что увеличение концентрации цинка в кристалле до первого концентрационного порога (ZnO=4.00 мол.%) не влияет на температуру, при которой полностью отсутствует фотолюминесценция.

Ключевые слова: ниобат лития, легирование, фотолюминесценция, поляроны, температурное тушение

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (LiNbO₃) обладает рядом уникальных физических характеристик, что обуславливает его широкое применение в качестве функционального материала электронной техники различного назначения. Эффект фоторефракции и люминесценция, присутствующие кристаллу LiNbO₃, являются серьезными лимитирующими факторами, ограничивающими применение кристалла в нелинейно-оптических преобразованиях и модуляции лазерного и широкополосного излучения. Одним из способов снижения величины эффекта фоторефракции и изменения особенностей люминесценции является легирование кристалла нефоторефрактивными металлами, не изменяющими свое зарядовое состояние при действии света. Одинарное легирование Mg и Zn, например, позволяет

**ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В
БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ
КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ,
ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ ДО
ПЕРВОГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО
ПОРОГА**

*М.В. Смирнов¹, Н.В. Сидоров¹,
М.Н. Палатников¹, В.Б. Пикулев²*

¹ ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Россия

² ФГБОУ ВО ПетрГУ, Петрозаводск, Россия

уменьшить величину коэрцитивного поля на ~75% и снизить фоторефрактивный эффект относительно кристалла LiNbO₃ конгруэнтного состава (R=Li/Nb=0.946). Причем при определенных концентрациях цинка кристаллы LiNbO₃:Zn по композиционной однородности превосходят кристаллы LiNbO₃:Mg [1]. Последнее важно при создании материалов на основе LiNbO₃ для модуляции лазерного излучения.

Фотоиндуцированные процессы приводят к релаксации электронных возбуждений через излучательные / безизлучательные каналы рекомбинации в запрещенной зоне кристалла. Первые обуславливают люминесцентные свойства кристалла LiNbO₃ и, считается, что электронно-дырочная рекомбинация между дырочными поляронами (O⁻, O⁻V_{Li}) и электронным поляроном, Nb_{Li},

определяет эмиссионные свойства кристалла LiNbO_3 в ближней ИК области. В настоящее время причины проявления люминесценции в ближней ИК области и её связь с фоторефрактивным эффектом и особенностями дефектной структуры кристалла однозначно не установлены и являются дискуссионными [2].

Целью данной работы является исследование температурного тушения фотолюминесценции в ближней ИК области кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ с концентрацией цинка до первого концентрационного порога. Исследуемые кристаллы были выращены в воздушной атмосфере методом Чохральского. Легирующую добавку Zn вносили непосредственно в гранулированную шихту LiNbO_3 конгруэнтного состава перед наплавлением тигля. Концентрация цинка в кристалле составляла 0.04, 0.07, 1.42 и 2.01 mol.%. В качестве образца сравнения был выбран кристалл $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$, выращенный из расплава конгруэнтного состава ($R=0.946$). Особенности выращивания исследуемых кристаллов представлена в работе [3].

Исследования температурного тушения люминесценции в диапазоне от 303 до 363 К проводились при возбуждении исследуемых образцов He-Cd лазером ($\lambda_{\text{возб}}=325$ nm, 15 mW), и регистрация спектров фотолюминесценции проводилась с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором FLI ML 1107 BlackIlluminated (Hamamatsu) в ближней ИК области ($\lambda=700-1050$ nm). Скорость нагрева образца была 4 K/min с шагом 5 К. Каждый фотолюминесцентный спектр исправлялся на фоновый сигнал и проводилось разложение каждого спектра на составляющие согласно работе [4].

На fig. 1 представлены зависимости изменения интенсивности полос излучения при 1.35 и 1.53 eV от температуры. Данные полосы связаны главным образом связаны с излучательной рекомбинацией различных поляронов малого радиуса (Nb_{Li} , O^- и $\text{O}-\text{V}_{\text{Li}}$). Видно, что по мере увеличения температуры кристалла происходит резкое уменьшение интенсивности люминесценции обоих пиков.

Полосы при 1.35 и 1.53 eV полностью затухают при $T_q=348$ и 363 К для всех исследуемых кристаллов, fig. 1. Необходимо, что данная температура ниже температуры сти-

рания оптической наведённой неоднородности. В легированных магнием (до 2 mol.%) кристаллах LiNbO_3 значение последней можно снизить от 453 до 383 К [5]. Следовательно, люминесценция прекращается при температуре $T_q>363$ К, но фоторефракция при этом все не исчезает, поскольку она связана с глубокими и мелкими ловушками электронов, которые не участвуют явно в излучательных процессах в исследуемых кристаллах. При этом изменение концентрации Zn до первого концентрационного порога ($\text{ZnO}=4.00$ mol.%) не влияет на T_q , при которой полностью тушится люминесценция кристаллов. Это связано с тем, что Zn не может участвовать в излучательных процессах за счёт полностью заполненной 3d-орбитали, а только регулирует дефектность кристалла, и значительной перестройки центров свечения не происходит

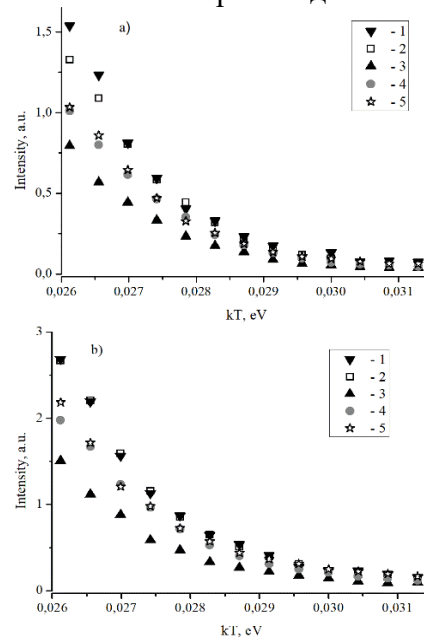


Fig. 1. Kinetics of temperature quenching of luminescence band intensity at 1.35(a) and 1.53(b) eV in $\text{LiNbO}_{3\text{cong}}$ (1) and $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ (0.04 - 2, 0.07 - 3, 1.42 - 4, 2.01 mol.% - 5) crystals

Список литературы

1. S. Kumaragurubaran, S. Takekawa, M. Nakamura, et al. *Conf. on Lasers & Electro-Optics*, 2005, pp. 393-395.
2. M.V. Smirnov, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, *Optics and Spectroscopy*, 2022, Vol. 130, pp. 160-172.
3. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, О.В. Макарова и др. *Фундаментальные аспекты технологии сильно легированных кристаллов ниобата лития: монография*. Апатиты: КНЦ РАН, 2017, 241 с
4. M. Smirnov, D. Manukovskaya, N. Sidorov, et al. *Materials*, 2023, Vol. 16, pp. 255-277.

5. R.L. Byer, Y.K. Park, R.S. Feigelson, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1981., Vol. 1, pp. 17-19.

DEFECT STRUCTURE OF LASER MATERIALS BASED ON $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ SINGLE CRYSTALS

L.A. Bobreva¹, N.V. Sidorov¹,
M.N. Palatnikov¹, A.Yu. Pyatyshev²

¹ Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

² P. N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

e-mail: l.bobreva@ksc.ru

Abstract

Studies of the state of defects in $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0.1\text{--}2.21\text{ wt}\%$) have been carried out using first- and second-order Raman spectra and IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms of OH-groups. Significant changes in the IR and Raman spectra have been detected when the concentrations of doping ions increased. The changes have been interpreted as a manifestation of bound states of optical phonons. Clustering of atoms in the $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ crystal structure, as well as features of the localization of hydrogen atoms in oxygen octahedra O_6 , can play an important role in the formation of optical phonons.

Keywords: lithium niobate, doping, rare-earth ion, second-order Raman spectra, IR spectra, defects, hydrogen bonds.

Recently, single crystals and ceramics of lithium niobate and tantalate (LN, LiNbO_3 and LT, LiTaO_3) doped with rare earth elements (REEs) are being actively studied as promising optical materials for various purposes.

The concentration dependences of first- and second-order Raman spectra and IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of hydrogen atoms of the OH- groups of nonlinear optical LN single crystals with under-threshold concentrations of the doping element Tb: $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ (0.1, 0.48 and 2.21 wt%) were studied. These crystals can be a promising material for creating functional elements capable of both generating laser radiation in the blue region of the spectrum and converting it. For the first time, a change in the type of the second-order Raman spectrum in the frequency range 1000-2000 cm^{-1} and the type of IR absorption spectrum in the frequency range 3100-3700 cm^{-1} was discovered when the concentration of Tb ions in the $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ crystal increases. The detected changes in the Raman spectrum were interpreted as a

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$

Л.А. Бобрева¹, Н.В. Сидоров¹,
А.Ю. Пятышев²

¹ ИХТРЭМС КНЦ РАН Апатиты, Россия

² Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

manifestation of bound states of optical phonons. At the same time, it was shown that structural defects can contribute to the formation of bound states of optical phonons. Structural defects are caused by the peculiarities of the localization of hydrogen atoms in the crystal structure.

The IR absorption spectra in the region of stretching vibrations of OH-groups show that the appearance of absorption bands with frequencies of 3470, 3483 and 3486 cm^{-1} is associated with a violation of stoichiometry (value $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$) in the crystal matrix by the formation of complex defects $V_{\text{Li}}\text{-OH}$). Fewer absorption bands corresponding to stretching vibrations of hydrogen bonds were found in the IR absorption spectrum of $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ crystals (0.1, 0.48 and 2.21 wt%) than in the CLN crystal. This fact was explained by the twofold lower (compared to a nominally pure CLN crystal) concentration of lithium vacancies in $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ crystals due to Tb_{Li} point defects. It was shown that a decrease in the number of point defects in the form of lithium vacancies

and an increase in Tb_{Li} dopant defect centers leads to the appearance of a Tb_{Li} -OH complex defect. It corresponds to an absorption band with a frequency of 3493 cm^{-1} in the IR spectrum. The appearance of absorption bands with frequencies in the ranges of $3100\text{-}3403\text{ cm}^{-1}$ and

$3510\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$ was explained by the formation of oxygen-octahedral clusters in the structure of the doped crystals. The positional symmetry of the dopant Tb cations is C_1 in them. The positional symmetry of the Tb cations is higher, namely C_3 in a nominally pure CLN crystal.

ALUMINUM OXYNITRIDES DOPED WITH RARE-EARTH AND TRANSITION METALS IONS

N.S. Akhmadullina^{1}, A.V. Ishchenko²,
V.P. Sirotkin¹, I.A. Weinstein², Yu.F. Kargin¹*

¹ A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Material Science of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

e-mail: nakhmadullina@mail.ru

Аннотация

В представляемой работе описан синтез, фазовый состав и оптические свойства оксинитридов алюминия (алонов), легированных ионами редкоземельных (Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+}) и переходных ($Ti - Co$) металлов. Показано, что малые (от 0.05 ат. %) добавки ионов широкого ряда металлов эффективно способствуют образованию фазы γ -алона. Определены зарядовые состояния легирующих ионов, пределы их растворимости в алоновой матрице, а также люминесцентные характеристики полученных материалов и зависимость ширины запрещенной зоны от природы легирующего металла и его содержания.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, редкоземельные металлы, переходные металлы, фазовый состав, растворимость, люминесценция

Оксонитрид алюминия $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{(8-3x)}O_{(32-x)}N_x$ (ALON, «алон») – твердый раствор со структурой шпинели с широкой областью гомогенности, – привлекает внимание исследователей как материал с выдающимися физико-механическими свойствами и высокой термической и химической стабильностью. Среди множества применений оксинитрида алюминия особо можно выделить два – получение прозрачной керамики (в т.ч. для прозрачной брони) и использование в качестве матрицы люминофоров для производства светодиодов, в том числе светодиодов белого света (WLED – white light-emitting diodes). На основе ALON могут быть получены люминофоры в широком спектральном диапазоне. Для этого, как правило, γ -ALON (Al_5O_6N) легируется ионами редкоземельных металлов, однако люминофоры зелёного света могут быть получены легированием γ -алона, например, ионами Mn^{2+} . Преимуществами таких люминофоров являются узкая полоса испускания, низкое термическое тушение люминесценции, а также снижение

ОКСИНИТРИДЫ АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.С. Ахмадуллина^{1}, А.В. Ищенко²,
В.П. Сироткин¹, И.А. Вайнштейн²,
Ю.Ф. Каргин¹*

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

Москва, Россия

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

стоимости в сравнении с аналогами, легированными редкоземельными металлами. В представляемой работе нами изучены особенности процесса формирования, структуры и оптических свойства γ -алона, легированного ионами как $4f$ (Eu , Ce и Tb) так и $3d$ -металлов (в ряду от Ti до Co) в широком диапазоне концентраций – от 0.01 ат. % до 5.0 ат. % (относительно Al).

Традиционно легированные γ -алоны получают высокотемпературным обжигом смесей оксида и нитрида алюминия и оксидов, гидроксидов или карбонатов соответствующих металлов. Нами был использован иной подход, основанный на использовании в синтезе оксида алюминия, приготовленного золь-гель методом и легированного на стадии получения. Для этого изопророксид алюминия $Al(iPrO)_3$ подвергается контролируемому гидролизу в смеси изопропанол-вода, содержащей растворённую соль соответствующего металла. Полученный после обжига на воздухе при $900^\circ C$ порошок легированного Al_2O_3 смешивался с порошком AlN , смесь подвер-

галась обжигу в токе N_2 под давлением в 1 атм. при $1750^\circ C$ в течение 2 часов.

Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА. Дифрактограммы демонстрируют, что образцы являются преимущественно однофазными, основной фазой является γ -алон, состав которого может быть в первом приближении описан формулой Al_5O_6N или, более точно, $Al_{2.81}O_{3.56}N_{0.55}$. Типичный вид дифрактограмм приведён на Рис. 1 – на примере алонов, легированного ионами марганца.

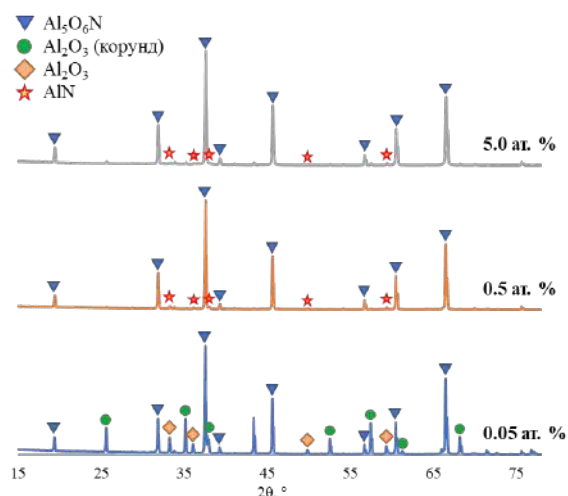


Fig. 1. XRD patterns of AlON:Mn

На основании данных РФА можно сделать вывод, что добавка ионов редкоземельных и переходных металлов способствует образованию фазы алона, поскольку в их отсутствие содержание примесных фаз оказывается существенно выше. При этом переходные металлы, в большинстве случаев, более эффективны в качестве промоторов образования алона – как правило, уже при содержании соответствующих ионов в 0.05 ат. % в образцах практически отсутствуют корунд и нитрид алюминия. Такая картина наблюдается для всех $3d$ -металлов от Ti до Co за исключением Cr, в случае с которым образование чистого алона наблюдается лишь при содержании Cr 1.0 ат. % и выше – вплоть до 5.0 ат. %. Для марганца предел растворимости также не достигается в диапазоне концентраций 0.01–5.0 ат. %. Напротив, для всех прочих металлов в этом ряду предел их растворимости в матрице алона лежит между 0.5 и 1.0 ат. %. При превышении предела растворимости наблю-

дается образование минорных фаз, содержащих соответствующий металл – таких как нитриды (Ti, V) [7] или металлическая фаза (Fe, Co), возможно, частично азотированная. $4f$ -металлы имеют те же пределы растворимости, однако при превышении последних для них характерно образование алуминатов.

Измерения спектров импульсной катодолюминесценции образцов проведены с использованием установки КЛАВИ-Р (производства Института электрофизики УрО РАН). Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью импульсной электронной пушки РАДАН-ЭКСПЕРТ ($U=150$ кэВ, $\tau_{и}=2$ нс, $J=150$ А/см²), регистрация ИКЛ осуществлялась с применением монохроматора Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970 (НОЦ Нанотех, УрФУ).

Образцы алонов, легированных ионами Eu^{2+} , Se^{3+} и Tb^{3+} , а также Cr^{3+} и Mn^{n+} , демонстрируют спектры, характерные для данных ионов в оксинитридных матрицах. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры AlON:Tb³⁺.

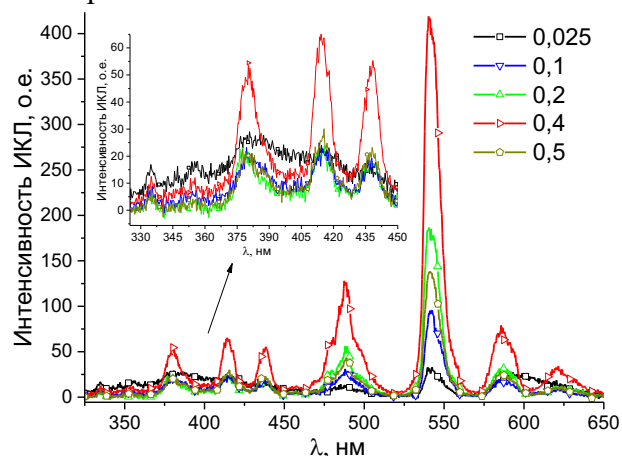


Fig. 2. PCL spectra of AlON:Tb³⁺

Для алонов, легированных ионами прочих $3d$ -металлов спектры обусловлены, в основном, собственными дефектами. По данным спектроскопии диффузного отражения определена оптическая ширина запрещенной зоны, которая демонстрирует сложную, немонотонную зависимость от содержания легирующего иона.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00320-24-00.

MODIFICATION OF THE LUMINESCENT PROPERTIES OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET DOPED WITH RARE EARTH CERIUM IONS

U.A. Marina^{1,2}, B.B. Sinelnikov^{1,2},
G.G. Mehrabyan^{1,2}, I.V. Bosyanov^{1,2},
S.M. Vlasov^{1,2}, D.A. Kataev^{1,2}

¹ LLC SPC "LUM", Stavropol, Russia

² North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

ulyana.lum@mail.ru

Abstract

Ce³⁺-doped yttrium aluminum garnet (YAG) phosphors have a long and rich history of structure modification and luminescence research. The flexibility of the phosphor composition and tunable luminescent properties make it possible to create new luminescent materials for specific tasks. By replacing some of the ions in the phosphor crystal lattice, you can significantly shift the emission range on the electromagnetic spectrum. The work presents some luminescent structures doped with rare earth ions Gd³⁺ and Ga³⁺, as well as their characteristics.

Keywords: yttrium aluminum garnet, LEDs, phosphors, solid phase synthesis

Аннотация

Люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированные Ce³⁺, имеют долгую и богатую историю исследований модификации структуры и люминесценции. Гибкость состава люминофора и настраиваемые люминесцентные свойства позволяют создавать новые люминесцентные материалы под конкретные задачи. Заменяя часть ионов в кристаллической решетке люминофора, можно значительно смещать диапазон излучения на электромагнитном спектре. В работе представлены некоторые люминесцентные структуры, легированные редкоземельными ионами Gd³⁺ и Ga³⁺, а также их характеристики.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, светодиоды, люминофоры, твердофазный синтез

Неорганические соединения со структурой граната и общей формулой A₃B₂C₃O₁₂ встречаются в природе в виде драгоценных камней. Синтез гранатов в лабораторных условиях позволил существенно расширить границы их применения, особенно в оптоэлектронике. В частности, гранатовые люминофоры, легированные редкоземельными ионами Ce³⁺, широко применяются в производстве лазеров, люминесцентных ламп, белых светодиодов (LED), сцинтилляторов для медицинской визуализации.

Физические и химические свойства иттрий-алюминиевого граната тесно связаны со структурой и составом исходных компонентов шихты. Уникальность люминофора A₃B₂C₃O₁₂ в том, что за счет

МОДИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ЦЕРИЯ

У.А. Марьина^{1,2}, Б.Б. Синельников^{1,2},
Г.Г. Меграбян^{1,2}, И.В. Босянов^{1,2},
С.М. Власов^{1,2}, Д.А. Катаев^{1,2}

¹ ООО НПФ «ЛЮМ», Ставрополь, Россия

² ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

ulyana.lum@mail.ru

Abstract

Ce³⁺-doped yttrium aluminum garnet (YAG) phosphors have a long and rich history of structure modification and luminescence research. The flexibility of the phosphor composition and tunable luminescent properties make it possible to create new luminescent materials for specific tasks. By replacing some of the ions in the phosphor crystal lattice, you can significantly shift the emission range on the electromagnetic spectrum. The work presents some luminescent structures doped with rare earth ions Gd³⁺ and Ga³⁺, as well as their characteristics.

Keywords: yttrium aluminum garnet, LEDs, phosphors, solid phase synthesis

Аннотация

Люминофоры на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), легированные Ce³⁺, имеют долгую и богатую историю исследований модификации структуры и люминесценции. Гибкость состава люминофора и настраиваемые люминесцентные свойства позволяют создавать новые люминесцентные материалы под конкретные задачи. Заменяя часть ионов в кристаллической решетке люминофора, можно значительно смещать диапазон излучения на электромагнитном спектре. В работе представлены некоторые люминесцентные структуры, легированные редкоземельными ионами Gd³⁺ и Ga³⁺, а также их характеристики.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, светодиоды, люминофоры, твердофазный синтез

изменения катионной подрешетки {A}, [B] и (C), есть возможность управлять их люминесцентными свойствами. Целью нашей работы было исследование возможных модификаций кристаллической решетки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Ce³⁺, изучение люминесцентных свойств экспериментально полученных образцов.

YAG может рассматриваться как типичный пример структуры граната, обладающего кубической кристаллической решеткой с симметрией Ia3d. Несмотря на то, что структура кубическая, элементарная ячейка не является простой. Общая формула для идеального граната, как уже говорилось выше, равна {A}3 [B]2 (C)3 O₁₂, где A, B и C - катионы в разных местах симметрии.

Именно наличие трех различных катионных центров придает гранатам, легированным Ce^{3+} , замечательную гибкость в настройке и оптимизации люминесцентных свойств для конкретных применений за счет замещения катионов. Додекаэдрический центр А может быть занят ионами редкоземельных элементов, такими как Y^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} или La^{3+} или двухвалентными катионами, такими как Ca^{2+} ; октаэдрический центр В может быть занят Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} , и даже ионами с другим зарядом, например Mg^{2+} или Mn^{2+} . Тетраэдрический центр С обычно занят Ga^{3+} или Al^{3+} , но также может содержать ионы с различным зарядом, такие как Si^{4+} , Ge^{4+} или Mn^{2+} [1].

Для исследования влияния ионов Gd^{3+} и Ga^{3+} на спектры люминесценции YAG, были синтезированы порошки люминесцентных материалов следующих составов: $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_{1-y}\text{Ce}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{Y}_{1-y}\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$.

Синтез осуществляли твердофазным способом при температурах 900 °С 3 часа, затем 1500 °С 19 часов. В качестве активатора использовали ионы Ce^{3+} в количестве 0,015 атомных долей. Концентрация ионов Gd^{3+} и Ga^{3+} изменялась от 0 до 1 атомных долей [2-3].

Спектры возбуждения и люминесценции образцов были исследованы с использованием флуоресцентного спектрофотометра Hitachi 850, который работает в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм. Установлено, что люминофоры возбуждаются в полосах 320-360 нм и 410-500 нм [4].

На рисунке 1 представлены спектры люминесценции трех составов при возбуждении излучением с длиной волны 450 нм. Спектры люминесценции обозначены зеленым, желтым и оранжевым цветом, что соответствует цветовым характеристикам люминесцентных порошков и смещению в красную область при легировании Gd^{3+} , в то время, как ионы Ga^{3+} , напротив смещают полосу излучения в

синюю область. Этот эффект используют при синтезе желтых люминофоров на основе YAG для белых светодиодов. Смещение в красную область эмиссии Ce^{3+} (по сравнению с чистым YAG: Ce^{3+}) можно наблюдать, когда радиус иона, замещающего на додекаэдрическом центре А больше, чем Y^{3+} , а синее смещение происходит с увеличением радиуса ионов, замещающих тетраэдрический центр С.

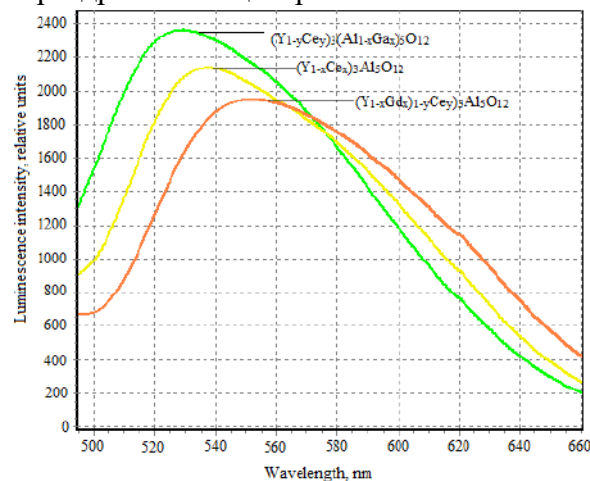


Fig. 1. Luminescence spectra of YAG doped with Gd^{3+} and Ga^{3+} ions when excited by radiation with a wavelength of 450 nm

Регулируя количество легирующей добавки в составе люминофора, можно получить излучение светодиода холодного или более теплого цвета.

Список литературы

1. Z. Xia, A. Meijerink Ce^{3+} -doped Garnet Phosphors: Composition Modification, Luminescence Properties and Applications. *Chemical Society Reviews*. 2016, p.1-23.
2. У.А. Марьина, П.А. Небытов, Н.В. Федоренко, С.Ю. Мурадов. Научный потенциал молодежи и технический прогресс: материалы VI Всероссийской научно-практической конференции. Санкт-Петербург: НИЦ МС. 2023, с. 61-62.
3. Р.Г. Медведев, У.А. Марьина, Б.Б. Синельников, Г.Г. Меграбян. Приоритетные направления развития науки и технологий: доклады XXXIII международной научно-практической конференции. 2023, с. 245-246.
4. С.Ю. Мурадов, У.А. Марьина, Б.Б. Синельников, Н.В. Гуров. Современные проблемы и перспективы развития науки, техники и образования: материалы IV Национальной научно-практической конференции. 2023, с. 140-142.

STUDY OF THE INFLUENCE OF ELECTRON BEAM REMELTING ON THE PRODUCTS OF CARBOTHERMAL REDUCTION OF TANTALUM FROM Ta₂O₅

A.P. Khrustalev¹, E.S. Marchenko^{1,2},
I.A. Zhukov^{1,2}, R.R. Dimukhamedov^{2,3}

¹ National research Tomsk state university, Tomsk, Russia

² Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Biysk, Russia

³ Solikamsk Magnesium Plant OJSC, Solikamsk, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЕРЕПЛАВА НА ПРОДУКТЫ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТАНТАЛА ИЗ Ta₂O₅

А.П. Хрусталёв¹, Е.С. Марченко^{1,2},
И.А. Жуков^{1,2}, Р.Р. Димухамедов^{2,3}

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

² ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия

³ ОАО «Соликамский магниевый завод», Соликамск, Россия

e-mail: khrustalevap@yandex.ru

Abstract

This work examines the effect of electron beam remelting on the production of tantalum metal during carbothermic reduction from tantalum oxide. It has been established that one-stage carbothermic reduction with electron beam remelting makes it possible to obtain metal tantalum with a purity of 99.9 wt.% and an average grain size of 78 μm.

Keywords: tantalum oxide, reduction, carbothermy, electron beam remelting, composition, structure

Аннотация

В настоящей работе рассмотрено влияние электронно-лучевого переплава на получение металлического тантала при карботермическом восстановлении из оксида тантала. Установлено, что однастадийное карботермическое восстановление с электронно-лучевым переплавом позволяет получать металлический тантал с чистотой 99,9 масс. % и средним размером зерна 78 мкм.

Ключевые слова: оксид тантала, восстановление, карботермия, электронно-лучевой переплав, состав, структура

Тантал является уникальным элементом, который широко используется в высокотехнологичных областях науки и техники [1]. При этом большинство уникальных свойств (теплофизические, электрические, коррозионные и др.) тантала являются характерными для металла высокой чистоты, производство которого представляет достаточно сложную технологическую задачу.

Для производства металлического тантала применяют восстановление его из Ta₂O₅ сажей в одну или в две стадии (с предварительным получением TaC из смеси Ta₂O₅ с сажей в атмосфере СО или Н₂ при 1800–2000 °С). Разработка способа синтеза TaC с использованием недорогих процессов

имеет важное значение для повышения производительности [2]. Карбид тантала может быть получен карботермическим восстановлением оксидов тантала, прямой реакцией между танталом и углеродом и газофазными реакциями галогенидов тантала и соответствующих углеводородов [3, 4].

Электронно-лучевая плавка (ЭЛП) в вакууме имеет важное значение для производства чистых материалов и сплавов, а также для переработки металлических отходов (включая тугоплавкие и химически активные металлы, такие как Та) [5, 6].

Цель работы: исследование влияния электронно-лучевой обработки продуктов

карботермического восстановления металлического тантала из Ta_2O_5 .

В качестве исходного материала для восстановления использовали Ta_2O_5 (ОАО СМЗ) с содержанием основного компонента 99,9 % масс. В качестве восстановителя использовали канальную сажу производства ООО «Омсктехуглерод». В качестве связующего применяли насыщенный раствор поливинилового спирта концентрацией 50 г/л. Количество исходных компонентов из расчета на 1 кг чистового тантала составляло: 1,730 кг Ta_2O_5 ; 0,245 кг С; насыщенный раствор ПВС (1,05 кг с концентрацией ПВС 50 г/л). Полученную смесь высушивали и прессовали, а синтез TaC проводили в вакуумной печи Nabertetherm VHT 8/22 Gr. Синтез TaC проводили в графитовом тигле диаметром 140 мм. Образцы Ta_2O_5 +С помещали на графитовую бумагу и накрывали графитовой бумагой.

Продолжительность термообработки составляла 4 часа с учетом времени нагрева с выдержкой при температуре 1600 °С в вакууме (10^{-3} мбар). ЭЛП продуктов проводили на плавильной установке ТЕТА 60Е500.

Микроструктура тантала исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Axia ChemiSEM. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием дифрактометра Наоуан dx 2700bh. Анализ на содержание углерода и сера проведен на анализаторе Leco CS-600, кислорода и азота фирмы на анализаторе Leco TC-600, водорода на анализаторе Leco RHEN-602.

При исследовании микроструктуры тантала, полученного карботермическим методом после ЭЛП, выявлено наличие однородной зеренной структуры со средним размером зерен 78 мкм (fig.1).

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что слиток на 100 % состоит из кристаллического тантала с параметрами решетки близкими к эталонным (fig.2). Применение ЭЛП после

карботермического восстановления оксида тантала, позволило получить металлический тантал с чистотой 99,9 масс. %.

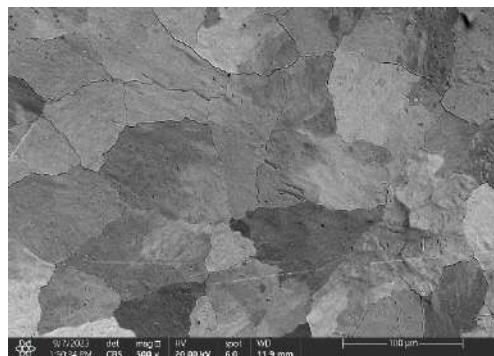


Fig. 1. SEM image of a tantalum ingot after electron beam melting

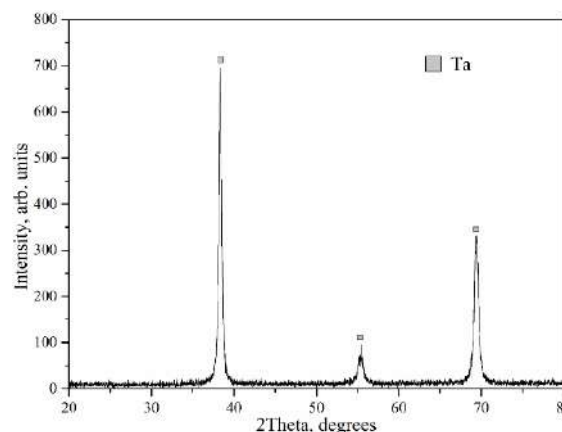


Fig. 2. X-ray analysis results

Список литературы

1. Е.Е. Никишина, Д.В. Дробот, Е.Н. Лебедева, Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2013, № 5, с. 28–34.
2. A.N. Babkina, N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, et al. *Opt. Mater.*, 2014, Vol. 36, pp. 773–777.
3. R. Hickman, T. McKechnie. *40th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 2004, pp. 3385.
4. T. Y. Kosolapova Carbides: properties, production, and applications. – Springer Science & Business Media, 2012.
5. N.A. Hassine, J.G.P. Binner, T.E. Cross. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 1995, vol.13, pp. 353.
6. A. Choudhury, E. Hengsberger. *ISIJ international*, 1992, vol. 32, №. 5, pp. 673-681.
7. K. Vutova, V. Vassileva, et al. *Metals*, 2016, vol. 6, №. 11, pp. 287

OPTICAL AND THERMAL STABILITY OF RADIATION CENTERS OF SINGLE CRYSTALS NaF-Ce and NaF-U, Ce

A.A. Egamberdieva, A.S. Ganieva

Jusup Balasagyn Kyrgyz National University,
Bishkek, Kyrgyz Republic

e-mail: egamberdieva.aysuluu@mail.ru

Abstract

The report examined together and separately the influence of uranium and cerium impurities on the optical stability of various color centers. We paid attention to the following issues: studying the mechanisms of photo destruction of color centers; study of changes in the characteristics of the active medium under the influence of light.

Keywords: *crystals, luminescence, optical and thermal stability, radiation centers*

Аннотация

В докладе рассмотрено совместное и отдельное влияние примесей урана, церия на оптическую устойчивость различных центров окраски. Особое внимание уделено следующим вопросам: изучение механизмов фоторазрушения центров окраски; исследование изменения характеристик активной среды под действием света.

Ключевые слова: *кристаллы, люминесценция, оптическая и термическая устойчивость, радиационные центры*

Щелочно-галоидные кристаллы всё больше применяются в науке и технике – лазеры, сцинтилляторы, дозиметры и т.д. Во многих случаях рабочим веществом кристаллов являются радиационные центры окраски. Однако, они не являются такими устойчивыми, как примесные [1]. Под действием света или температуры они могут разлагаться. В связи с этим оптическая устойчивость центров является важным фактором в физических свойствах кристаллов.

Особенно сложные структуры в кристаллах возникают, когда примесные центры объединяются с центрами окраски. Эти структуры обладают интересными свойствами, которые плохо изучены [2].

В облученных кристаллах разрушение F-центров под действием света при 10-20°C происходит в две стадии [3]. На первой стадии F-центры быстро обесцвечиваются, а на второй - уменьшаются. Поскольку радиационное окрашивание находится в

ОПТИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ NaF-Ce и NaF-U, Ce

A.A. Эгамбердиева, А.С. Ганиева

Кыргызский Национальный Университет имени
Ж. Баласагына, г. Бишкек, Кыргызстан

быстрой и медленной стадиях, была сделана попытка найти взаимосвязь между уменьшением и образованием количества F-центров. Поэтому F-центры быстрой стадии образуются на поверхности кристалла, а медленной стадии образуются в глубине кристалла, которые в дальнейшем создают радиационно-агрегатные F - центры. При низких температурах, как правило, наблюдается только одна быстрая фаза, связанная с преобразованием $F \rightarrow F'$ [1].

Взаимно превращение сложных электронных центров (M-, R- и т.д.) друг в друга происходит только в медленной стадии. Этот процесс сильно зависит от температуры обесцвечивания и требует движения ионов. На рисунке 1 показаны результаты изменения числа F- и M-центров под действием F-света на облученный кристалл. Полосы поглощения центров окраски нормировались на единицу.

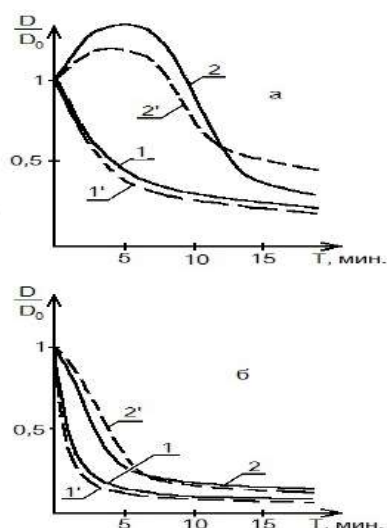
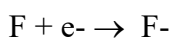
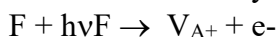


Fig.1. Destruction of radiation centers under the influence of F-light in crystals
 a) NaF + 0.03wt. %Ce, F-1(1'), M-2(2'),
 b) NaF + 0.01wt. %U + 0.03wt. %Ce, F-1(1'), M-2(2')

Величина D/D_0 характеризует отношение оптической плотности к той, которое изменяется во времени. Видно, что оптическая устойчивость разных центров в монокристалле меняется. Кроме того, скорость разрушения одних и тех же электронных центров в кристаллах с разными редкоземельными элементами различна. Как правило, количество центров окраски уменьшается при облучении светом (рис.1,б.).

Однако бывают случаи, когда при оптическом обесцвечивании количество М-центров сначала увеличивается, а затем уменьшается (рис.1,а.). Это явление чрезвычайно интересное и очень редкое.

Схематично это будет выглядеть так:



Одновременно с ослаблением полосы поглощения F в начале просветления наблюдается увеличение до определенного предела полос поглощения F - агрегатных центров и только затем их ослабление (рис.1.). Такое поведение полос поглощения

свидетельствует о том, что при оптическом обесцвечивании в кристалле одновременно происходят два конкурирующих процесса - образование центров окраски M -, M + -, M_A + - и их разрушение.

В беспримесных кристаллах фторидов натрия F-центры распадаются быстрее, чем M-центры. Из эксперимента следует, что резкий рост кривых накопления M-центров в кристаллах NaF-Ce наблюдается в начальный период времени, но через 30 минут количество оставшихся M-центров в этом кристалле почти в два раза меньше, чем в беспримесных кристаллах.

У кристаллов, легированных двумя примесями, складывается иная картина (рис.1, б). Здесь кривая накопления M-центров в начале у кристалла с ураном выше, чем кристалла с примесью церия и урана, но на конечной стадии происходит их уравнивание.

Из этого эксперимента можно сделать следующие выводы. Впервые показано, что на оптическую устойчивость центров окраски сильно влияют примеси, под действием F- света количество некоторых радиационных центров не уменьшается, а возрастает.

Список литературы

1. Мелешко А.А. *Время-разрешенная оптическая спектроскопия сцинтилляционных кристаллов*: дис. канд. физ.-мат. наук. Томск, 2009, 134 с.
2. Б. К. Джолдошов, М. М. Кидибаев, Т.С. Королева и др. *Ионолюминесценция кластеров $Eu^{2+} - Eu^{3+}$ в монокристаллах NaF:Eu*. Физика твердого тела. 2005, Т. 47, вып. 8, С. 1415–1416.
3. Беляев Л.М. *Люминесценция монокристаллов фторида лития и натрия, активированных ураном*. Изв. АН СССР, сер. Физика. 1961, Т. 25, № 4, С. 548–556.
4. А.Н. Черепанов, Ю.В. Иванов, Т.С. Королева и др. *Люминесценция объемных, волоконных и наноразмерных кристаллов LiF и NaF*. Екатеринбург. - 2004. - С.114-128

INFLUENCE OF SILICON STRUCTURE ON THE FORM OF FORMATION OF SiO₂ IN AN AQUEOUS COLLOIDAL SOLUTION ON THE SURFACE OF EPITAXIAL LAYERS OF SILICON CARBIDE

N.M. Sergeeva, S.P. Bogdanov

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University),
Saint-Petersburg, Russia

e-mail: Alnserg41@mail.ru

Abstract

Based on the analysis of a scanning electron microscope (SEM) image in the reflected electron mode, changes in the shape of silicon dioxide formed due to the oxidation of surface epitaxial layers of silicon carbide, previously grown on p-silicon of a mesoporous and n-silicon of a macroporous structure in an aqueous colloidal solution, were traced. It has been shown that under the same experimental conditions, the structure of silicon (substrate) allows one to obtain either an amorphous or dense film of SiO₂ on the surface of silicon carbide layers, which gives it hydrophilic or hydrophobic properties.

Keywords: *silicon, epitaxial layers of silicon carbide, silicon dioxide, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy.*

Аннотация

На основе анализа изображения растрового электронного микроскопа (РЭМ) в режиме отражённых электронов прослежены изменения формы диоксида кремния, образованного за счёт окисления поверхностных эпитаксиальных слоёв карбида кремния, предварительно выращенных на p-кремнии мезопористой и n-кремнии макропористой структуры в водном коллоидном растворе. Показано, что при одинаковых условиях опыта структура кремния (подложка) позволяет получить либо аморфную, либо плотную плёнку SiO₂ на поверхности слоёв карбида кремния, что придаёт ей гидрофильные или гидрофобные свойства.

Ключевые слова: *кремний, эпитаксиальные слои карбида кремния, диоксид кремния, растровая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия*

В сер. XX в. процессы пассивации поверхности и термического окисления Si были прорывом в полупроводниковой среде. Процесс пассивации поверхности Si привёл к изобретению МОП-транзистора (металл–оксид (SiO₂)–полупроводник), что убедительно показало, что не только электрические, оптические свойства важны в материалах, но и технологические и диэлектрические свойства пассивирующего электро- и теплоизолирующего материала. Теплопроводности SiO₂ и Si различаются на порядок и равны 13 Вт/(м·К) и 149 Вт/(м·К), соответственно. Теплопроводность карбида кремния равна 490 Вт/(м·К). Свойства пленок SiO₂ изучены достаточно полно [1], но успех последних работ связан со снижением температуры процесса их формирования, с управлением зарядовым состоянием поверхно-

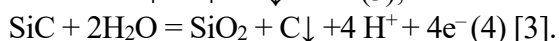
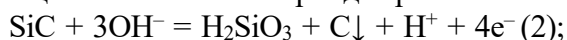
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ НА ФОРМУ ОБРАЗОВАНИЯ SiO₂ В ВОДНОМ КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Н.М. Сергеева, С.П. Богданов

Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

сти на границе срачивания SiO₂ и кремния [2], улучшением электрофизических параметров путём направленного легирования добавками для улучшения и стабилизации их свойств [3]. В работе [4] показано, что SiO₂ адсорбированный на поверхности карбида кремния, повышает его фото-каталитическую активность. Объектом наших исследований были поверхности эпитаксиальных слоёв карбида кремния, выращенные на кремнии разной пористой структуры по методу замещения атомов [5], а затем выдержанные при нормальных условиях в водном коллоидном растворе, содержащем Zn_{0,9}Cd_{0,1}S:Cu,Ag люминофор, сульфат натрия, сульфид натрия-кадмия (Na₆Cd₇S₁₀) (обозначен ВКР) [6, 7]. Целью данной работы является подтверждение управляющего воздействия структуры

кремния на поверхностные свойства диоксида кремния, образующегося вследствие окисления карбида кремния в ВКР. Характеристика образцов кремния *n*- и *p*-типа проводимости и, соответственно, разной структуры, приведена нами в работе [7]. Исследование состава поверхности слоёв SiC, полученных на мезопористом и крупно-пористом кремнии методами РЭМ (JEOL JSM-35CF) в режиме оптического контраста отражённых электронов и ИК спектроскопии (Bruker IFS-66) позволили идентифицировать диоксид кремния, углерод, люминофор и обнаруживали различия в РЭМ изображениях и ИК спектрах. Например, диоксид кремния и углерод чётко просматриваются в виде плотных плёнок белых и чёрных островков на исследованной поверхности SiC, полученной на крупнопористом кремнии [6; 8, с.79-80]. ИК-спектр отражения от поверхности SiC представлен одной широкой полосой с аномально высокой интенсивностью с максимумом в диапазоне длин волн от 4,8 мкм до 4,5 мкм. Образование SiO₂ и углерода связали с реакцией окисления карбида кремния $\text{SiC} + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + \text{C}\downarrow + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ (1) [3]. Гидроксид-ионы (термо-химический радиус OH-иона 0,14 нм) играют роль поставщиков кислорода молекулам SiC. На рис. 1а приведено РЭМ изображение поверхности SiC, полученной на *p*-кремнии мезопористой структуры. Картина как бы завалирована, но на ней просматриваются белые хлопья диоксида кремния и чёрные пятна углерода. Образование SiO₂ связали с реакциями окисления карбида кремния



Но протекание реакций окисления карбида кремния гидроксид-ионами (р.2 и р.3) с образованием метакремниевой H₂SiO₃ и ортокремниевой (H₄SiO₄) кислот термодинамически наиболее выгодны, чем реакция 4 с образованием SiO₂ [3]. Вид РЭМ изображения поверхности SiC, полученное на *p*-кремнии мезопористой структуры (рис.1а) подтверждает её гидрофильные свойства. На ИК спектре отражения света от гидрофильной поверхности мы обнаружили понижение интенсивности (рис. 1b) по сравнению с аномально высокой интенсивностью отражения

от гидрофобной поверхности SiC [6, с.250-256; 8, с.79-80]. Кроме того, гидрофилизация поверхности приводит к снижению фотолюминесценции, ухудшению сорбционных характеристик материала [9]

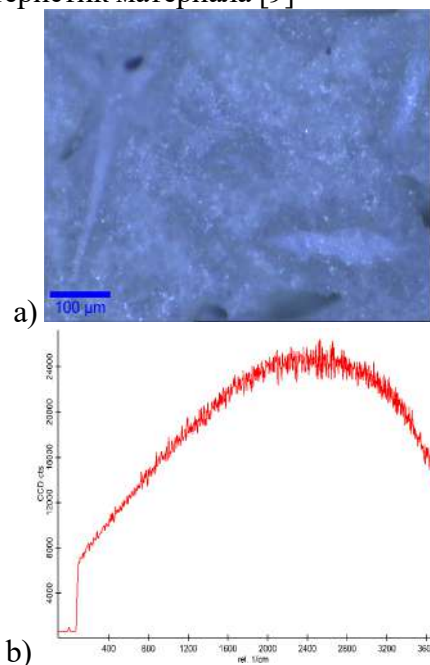


Fig.1. a) Surface morphology and b) IR reflection spectrum from the modified surface of epitaxial layers of silicon carbide on *p*-silicon with a mesoporous structure

Показано, что продуктами окисления в водном коллоидном растворе карбида кремния, полученного на мезопористом *p*-кремнии, могут быть ортокремниевая, метакремниевая кислоты, а также углерод.

Список литературы

1. С.С. Некрашевич, В.А. Гриценко, *Физика твёрдого тела*, 2014, Т. 56, № 2, с. 209–223.
2. Е. Н. Абрамова, А. М. Хорт, А. Г. Яковенко, В. Н. Цыганков, Е. А. Слипченко, ак. РАН В.И. Швец, *Доклады АН*, 2017, том 477, 35, с. 552-554.
3. Л.П. Милешко, *Электроника анодных оксидных плёнок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах: монография.*: изд. Южного федерального университета, 2019. 213с.
4. W.Zhou, L.Yan, Y.Wang, and Y. Zhang, *Appl.Phys.Lett.* 2006, Vol.89, pp. 013105-1-013105-3.
5. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *Конденсирован. среды и межфаз. границы* 2022. Т. 24, в. 4, с. 407-458.
6. Н.М. Сергеева, С.П. Богданов, *Нанофизика и наноматериалы: Сб. научн. тр. / С.-Петербургский горный университет.* СПб. 2021, 322 с. (Межд. симпозиум. 24-25 ноября 2021г.)
- 7, 8 Н.М. Сергеева, С.П. Богданов, *Сборник тезисов РЕДМЕТ-2022*, 23-25 ноября 2022. Москва, АО «Гиредмет»: Изд «Научные технологии», 2023. 132 с.
7. В.М.Кашкаров, А.С.Леньшин, П.В.Середин, Б.Л. Агапов, В.Н.Ципенюк, *Поверхность.* 2012, 9, с. 80-86.

TECHNOLOGICAL GROUNDWORK FOR THE PRODUCTION OF UNCOOLED SEMICONDUCTOR IONIZING RADIATION DETECTORS BASED ON THALLIUM BROMIDE CRYSTALS

*K.S. Zaramenskikh, M.S. Kuznetsov,
I.S. Lisitsky, S.M. Pilyushko,
A.A. Pakhomova*

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: KSZaramenskikh@rosatom.ru

Abstract

Thallium bromide crystals have high atomic numbers of constituent components, high density, and, accordingly, high absorption capacity of ionizing radiation, as well as a wide band gap of 2.68 eV, which makes it possible to obtain a material with high resistivity. The report provides information on the developed technique for obtaining high-purity thallium bromide crystals for ionizing radiation detectors and their studied electrophysical properties.

Keywords: *thallium bromide, crystal growth, ionizing radiation detectors, wide-band semiconductor, production technique*

Аннотация

Кристаллы бромида таллия имеют высокие атомные номера составляющих компонентов, большую плотность, и, соответственно, высокую поглощающую способность ионизирующих излучений, а также широкую запрещенную зону 2,68 эВ, что позволяет получать материал с высоким удельным сопротивлением. В докладе приводятся сведения о разработанной методике получения высокочистых кристаллов бромида таллия для детекторов ионизирующего излучения и об их изученных электрофизических свойствах.

Ключевые слова: *бромид таллия, рост кристаллов, детекторы ионизирующего излучения, широкозонный полупроводник, методика получения*

В условиях возрастающего санкционного давления российские изготовители радиометрического, спектрометрического и другого детектирующего ионизирующего излучения оборудования испытывают острую нехватку комплектующих – кристаллов и детекторов. До недавнего времени потребность в указанных изделиях закрывалась в том числе импортными поставками. В связи с этим необходимо создание в России производственной базы специальных кристаллов для высокочувствительных детекторов ионизирующих излучений.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЗАДЕЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОХЛАЖДАЕМЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ БРОМИДА ТАЛЛИЯ

*К.С. Зараменских, М.С. Кузнецов,
И.С. Лисицкий, С.М. Пилюшко,
А.А. Пахомова*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

В последние годы резко возрос интерес к широкозонным полупроводниковым соединениям ввиду возможности получения на их основе детекторов ионизирующего излучения, которые имеют небольшой объем, не требуют охлаждения и обеспечивают высокую эффективность регистрации высокоэнергетического излучения. Диапазон детектируемого ими излучения лежит в интервале от 5 кэВ до нескольких МэВ, диапазон рабочих температур – в интервале от минус 40 °С вплоть до 36,6 °С.

Использование кристаллов бромида таллия, имеющих высокие атомные номера

составляющих компонентов (Tl – 81, Br – 35), большую плотность $7,56 \text{ г/см}^3$ и высокую поглощающую способность ионизирующих излучений, а также широкую запрещенную зону 2,68 эВ, позволяет получать материал с высоким удельным сопротивлением. Материал также обладает радиационной стойкостью, а детекторы на его основе способны работать с высокой разрешающей способностью (до 1% при 662 кЭв) вблизи комнатной температуры. Невысокая температура плавления $460 \text{ }^\circ\text{C}$ и отсутствие фазовых переходов позволяют на сравнительно простом оборудовании выращивать из расплава структурно однородные монокристаллы диаметром до 90 мм. Также бромид таллия негигроскопичен, что допускает его использование без дополнительных защитных покрытий.

Таким образом, по совокупности своих физико-химических характеристик, технологичности и себестоимости бромид таллия предпочтительнее некоторых ныне используемых аналогов, а при оптимальных условиях механической обработки и металлизации может их превосходить для ряда применений.

В докладе приводятся сведения о разработанной методике получения высокочистых кристаллов бромида таллия и об их изученных электрофизических и детекторных свойствах, а также данные о работе по созданию детекторных сборок с целью применения данного материала для детекторов ионизирующего излучения – для обозначения физических величин и индексов к ним рекомендуется латиница (русскоязычные обозначения нежелательны).

FEATURES OF DETECTING DISLOCATION OUTPUTS ON THE SURFACE OF GaAs PLATES

R.A. Verbitsky, K.S. Polzikova, Y.V. Syrov

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: RVerbitsky@rosatom.ru

Abstract

The paper describes the features of detecting dislocation outputs (etching pits) on the crystallographic surface (100) of monocrystalline gallium arsenide by selective etching. The effect of the composition of the selective etchant, including the presence of water, on the experimental results has been studied.

Keywords: *gallium arsenide, dislocations, etching pits, selective etchant, plate etching*

Аннотация

В работе описаны особенности выявления выходов дислокаций (ямки травления) на кристаллографической поверхности (100) монокристаллического арсенида галлия методом селективного травления. Исследовано влияние состава селективного травителя в том числе, наличие воды, на результаты экспериментов.

Ключевые слова: *арсенид галлия, дислокации, ямки травления, селективный травитель, травление пластин*

Одним из важнейших параметров монокристаллического арсенида галлия (GaAs), имеющим существенное значение для полупроводникового приборостроения является плотность дислокаций.

Для выявления дислокаций и исследования их плотности в GaAs обычно используют селективное травление [1]. При этом на поверхности пластин GaAs образуются ямки травления (etching pits) (рис. 1). Эти ямки обычно связывают с выходом на поверхность дислокаций [2]. Форма ямок травления зависит от кристаллографической ориентации поверхности пластины.

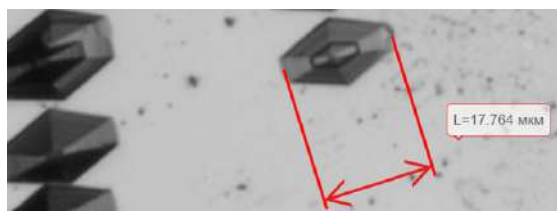


Fig. 1. Etching pits on the surface of plates (100) of monocrystalline GaAs after etching in a KOH·H₂O melt

Селективное травление проводят, воздействуя расплавом едкого кали (KOH) при температурах от 350 до 400 °С на

ОСОБЕННОСТИ ВЫЯВЛЕНИЯ ВЫХОДОВ ДИСЛОКАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН GaAs

Р.А. Вербицкий, К.С. Ползикова, Ю.В. Сыров

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

шлифованные и химически полированные пластины монокристаллического GaAs до визуального проявления ямок травления [3, 4]. Продажный реактив KOH ввиду гигроскопичности содержит ~25% воды и по составу близок к кристаллогидрату KOH·H₂O. В настоящей работе установлено, что наличие в едком кали кристаллизационной воды оказывает существенное влияние на процесс селективного травления. Так в безводном KOH при температуре плавления ($\approx 405 - 410$ °С) и выше, процесс селективного травления не происходит вовсе (рис. 2). Также было выявлено, что селективное травление не происходит в расплаве безводного NaOH при температурах от 350 до 400 °С.

При травлении в расплаве NaOH, содержащем воду (~20% по массе), в диапазоне температур от 200 до 400 °С (прекращение выделения паров) наблюдалось неизбирательное травление поверхности (рис. 3). В следующем эксперименте пластину GaAs кратковременно протравливали в расплаве KOH, содержащем воду, для образования на

её поверхности зародышей ямок травления (активация поверхности).



Fig. 2. The section of the GaAs plate after etching in the melt of anhydrous KOH



Fig. 3. A section of the GaAs plate after etching in a NaOH·H₂O melt

После этого пластину разделяли на две части. Одну из них выдерживали в расплаве обезвоженного NaOH, другую в расплаве NaOH, содержащем воду. Результаты представлены на Рис.4 и Рис.5 соответственно. Из рисунков видно, что в отсутствии воды селективного травления не наблюдается. На поверхности едва заметны остатки ямок травления, образовавшихся при активации. В целом поверхность пластины на Рис.4 сходна с поверхностью на Рис.2. Напротив, на поверхности пластины на Рис.5 отчётливо видны ямки травления в форме неправильных шестиугольников, размер которых существенно увеличился. Проведённые эксперименты позволяют утверждать, что процесс селективного травления GaAs в расплаве KOH, содержащем воду, является процессом гидролиза GaAs и удалением его продуктов расплавом щёлочи.

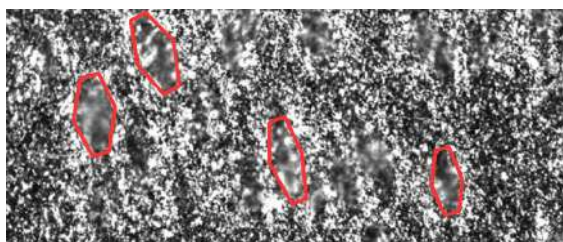
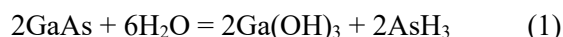


Рис. 4. Contours of the pits after etching the plate with an activated surface in the melt of anhydrous NaOH



Fig. 5. Etching pits of a plate with an activated surface after etching in a NaOH·H₂O melt



Лучшие результаты селективного травления в расплаве KOH, по сравнению с NaOH, на наш взгляд, связаны с тем, что KOH меньше теряет воду при температуре реакции 350 - 400 °С. Роль дислокаций при этом сводится к формированию в точках их выхода на поверхность пластины фрагментов плоскостей, скорость гидролиза которых выше, чем скорость гидролиза основной поверхности пластины (100).

Список литературы

1. С.Н. Князев, А.В. Кудря, Н.Ю. Комаровский [и др.], Методы исследования дислокационной структуры полупроводниковых монокристаллов группы АШВ, *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*. – 2022. – Т. 25, № 4. – С. 323-336. – DOI 10.17073/1609-3577-2022-4-323-336. – EDN TEZNPS.
2. М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский, Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников, *М.: Металлургия*, 1984. — 256 с.: ил.
3. И. Б. Парфентьева, Б. В. Пугачев, В. Ф. Павлов [и др.], Особенности формирования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом чохранского, *Кристаллография*. – 2017. – Т. 62, № 2. – С. 259-263. – DOI 10.7868/S0023476117020205. – EDN YIVAKV.
4. Левченко, Д. С. Исследование дислокационной структуры монокристаллов арсенида галлия, используемых для создания приборов сверхскоростной микроэлектроники / Д. С. Левченко, Т. Б. Теплова, Т. Г. Югова // *Экономика и практический менеджмент в России и за рубежом: Материалы II Международной научно-практической конференции*, Коломна, 30 апреля 2015 года / Коломенский институт (филиал) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ)", 2015. – С. 135-137. – EDN UBWMLD

LUMINESCENCE OF Pr³⁺ IONS AND RADIATION-INDUCED DEFECTS IN COMPLEX INORGANIC COMPOUNDS

S.A. Kiselev¹, V.A. Pustovarov¹,
K.V. Ivanovskikh^{1,2}, Q. Shi³,
M.O. Kalinkin⁴, M.O. Petrova⁵

¹ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

² GIREDMET State Research & Design

Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

³ College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, China

⁴ Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

⁵ Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

e-mail: sviat-kiselev@yandex.ru

Abstract

Spectroscopic properties of complex oxide materials, i.e. silicates, germanates and phosphates, doped with Pr³⁺ impurity ions are presented in this report. Defect related phenomena have been understood via studying of non-irradiated samples in comparison with those irradiated with fast electrons ($E = 10 \text{ MeV}$) and fast neutrons. The main channels for radiative relaxation include interconfigurational $5d \rightarrow 4f$ transitions, intraconfigurational $4f \rightarrow 4f$ transitions and defect-related luminescence. The presence and structure of the defects have been confirmed and studied with EPR.

Keywords: phosphates, luminescence, rare earth ions, praseodymium, $5d \rightarrow 4f$ transitions, $4f \rightarrow 4f$ transitions, energy transfer, radiation-induced defects

Аннотация

В работе исследованы спектроскопические свойства комплексных оксидных соединений – силикатов, германатов, фосфатов, легированных ионами Pr³⁺. Исследования проводились на необлученных образцах и после их облучения быстрыми электронами ($E = 10 \text{ МэВ}$) и быстрыми реакторными нейтронами. Выявлены три типичных канала излучательной релаксации электронных возбуждений: межконфигурационные $5d \rightarrow 4f$ переходы, внутриконтфигурационные $4f \rightarrow 4f$ переходы в ионах Pr³⁺ и люминесценция, связанная с дефектами. После облучения активно проявляются новые центры эмиссии, наличие и структура которых подтверждается ЭПР-исследованиями.

Ключевые слова: люминесценция, редкоземельные ионы, празеодим, $5d \rightarrow 4f$ переходы, $4f \rightarrow 4f$ переходы, перенос энергии, радиационно-индуцированные дефекты

Microcrystalline powders of Sr₃Lu₂Ge₃O₁₂, Ba₉Lu₂Si₆O₂₄, KLuP₂O₇, Sr₉Sc(PO₄)₇, K₃Lu(PO₄)₂, doped with impurity Pr³⁺ ions were synthesized via solid state reaction and PXRD verified at Taiyuan University of Technology. Spectroscopic studies were performed using various techniques, including measurements of photoluminescence spectra (PL) upon selective UV-excitation, PL excitation spectra, decay kinetics upon pulsed cathode excitation, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectra in the temperature range of $T = 110 - 300 \text{ K}$. The above-mentioned materials when doped with rare-earth (RE) ions are considered to be promising for various scintillator

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Pr³⁺ И РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ В КОМПЛЕКСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

С.А. Киселев¹, В.А. Пустоваров¹,
К.В. Ивановских^{1,2}, Ц. Ши³,
М.О. Калинин⁴, М.О. Петрова⁵

¹ ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

² АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

³ Колледж Физики и Оптоэлектроники, Тайюанский Технологический Университет, Тайюань, Китай

⁴ ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

applications, such as medical imaging, dosimetry, radiation monitoring, nuclear physics, etc. Most properties of RE-ions depend on inter- or intraconfigurational transitions within $4f$ or between $4f$ and $5d$ states, respectively. As demonstrated in [1, 2] Pr³⁺ ions provide faster decay of interconfigurational $5d \rightarrow 4f$ transitions in comparison to that observed for widely applied Ce³⁺ ions (15-30 ns vs. of 30-60 ns in Ce³⁺), while Pr³⁺ emission is characterized by higher energy. Interconfigurational transitions can be observed in Pr³⁺ when strong enough crystal field shifts the lower excited $4f^1 5d^1$ state below 1S_0 state of the main $4f^2$ electron configuration. The $5d \rightarrow$

$4f$ transitions dominate in luminescence spectra subject to several conditions, the most crucial of which is the need of sufficient Stokes shift ($\sim 0,4$ eV or greater). While performing multiple luminescence spectroscopic studies of the materials involved in the present study we found that the most significant quantum yield is observed for the phosphates. Thus they were chosen for further investigation of their radiation stability upon electron or neutron radiation. The electron beam irradiation was performed using 10 MeV linear electron accelerator at Ural Federal University. The fast neutron irradiation was performed at the IBR-2 reactor at Joint Institute for Nuclear Research. The PL and PCL spectra within the temperature range of 5-300 K were recorded at Ural Federal University. The EPR spectra were studied at Institute of Solid State Chemistry (UB RAS). As expected, all the samples demonstrated a typical luminescence properties of Pr^{3+} ions. Fig. 1 shows representative results of PL spectra measurements for $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %). The results suggest that before the irradiation the main channel for radiative decay is through interconfigurational transitions observed within the 250-320 nm region. PCL decay kinetics recorded at Pr^{3+} emission band reveal an average decay time of 20 ns. Narrow line features of intraconfigurational $4f \rightarrow 4f$ transitions are weekly observed around 600-610 nm. A defect-related luminescence observed in the range of 400-600 nm drastically increases in intensity after electron irradiation. As demonstrated by the means of PL excitation measurements, there is an efficient energy transfer from impurity Pr^{3+} ions to the lattice defects as both of them are most efficiently excited at 5.5 eV. These observations suggest that the defects act as competitive channel for capture of charge carriers. Both electron- and neutron-irradiated samples showed similar behavior of defect-related luminescence, and its intensity increases proportionally to the dose applied.

By comparing the recorded spectra with previously published data [3-8], the nature and structure of the observed defects was proposed. The crystal structure of the studied phosphates contains tetrahedral complexes $[\text{PO}_4]$, therefore, defects similar to those in SiO_2 glasses should be expected [5, 6]. Such defects are formed when the $\text{P}=\text{O}$ bond breaks with the formation of a $(\text{PO}_4)^{2-}$

radical (defects of P1 type according to the classification [3, 4]) that represents a non-bridged oxygen atom or the formation of oxygen-deficient center. Note that $(\text{PO}_4)^{2-}$ radicals are characteristic point defects for a number of complex phosphate compounds [3, 4, 7, 8]. However, similar to SiO_2 , the $(\text{PO}_4)^{2-}$ radical cannot stabilize in a regular crystal structure [5, 6]. The formation of stable defects presupposes its local amorphization after an irradiation. On the other hand, a comparative analysis PL spectra recorded in this work with the spectroscopic data published on defects of type P4 [3] corresponding to the radical $(\text{PO}_2)^{2-}$. The latter suggest bonding between a phosphorus atom and two oxygen atoms in a tetrahedral structure $[\text{PO}_4]$. This type of defects is known to well manifest in ESR spectra [4]. Our ESR measurements performed for the studied samples confirmed the aforementioned assumption. Both PL and ESR measurements demonstrated more efficient capture of charge carriers at low temperatures.

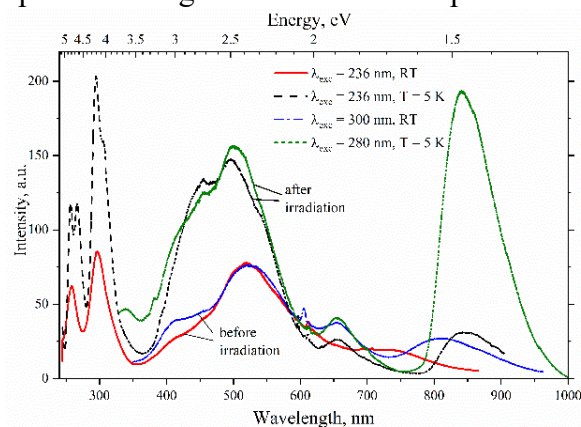


Fig. 1. PL spectra of $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1 %) upon UV-excitation (λ_{exc}), at $T = 5$ and 300 K before and after neutron irradiation

The work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia (through the basic part of the government mandate, project No. FEUZ-2023-0013).

References

1. A.M. Srivastava. *J. Lumin.*, 2016, Vol. 169, 445-447.
2. V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, S.A. Kiselev, et al. *Opt. Mater.*, 2020, Vol. 108, art. 110234.
3. S. Girard, A. Alessi, N. Richard, et al. *Rev. in Phys.*, 2019, Vol. 4, art. 100032.
4. G. Origlio, F. Messina, M. Cannas, et al. *Phys. Rev. B*, 2009, Vol. 80, art. 205208.
5. А.Р. Силинь, А.Н. Трухин, Точечные дефекты и электронные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985, 244 с.
6. L. Skuja. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1998, Vol. 239, pp. 16-48.
7. V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, V.S. Cheremnykh, et al. *Rad. Ef. Def. Sol.*, 2002, Vol. 157, pp. 751-754.
8. A.N. Sreeram, L.W. Hobbs, N. Bordes, R.C. Ewing. *N. Instr. Mater. At.* 1996, Vol. 116, pp. 126-130.

TECHNICAL IMPLEMENTATION OF THE AUTOMATED "KOLIBRI" DISLOCATION COUNTING SYSTEM

ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДСЧЕТА ДИСЛОКАЦИЙ «КОЛИБРИ»

R.A. Verbitsky^{1,2}, V.D. Latonov¹, Y.V. Syrov¹

Р.А. Вербицкий^{1,2}, В.Д. Латонов¹, Ю.В. Сыров¹

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

² Innocifra JSC, Moscow, Russia

² АО «ИННОЦИФРА», Москва, Россия

e-mail: RVerbitsky@rosatom.ru

Abstract

The paper describes the features of the technical implementation of a system for automating the calculation of the density of etching pits – dislocation outputs detected on the crystallographic surface of (100) plates of monocrystalline gallium arsenide (GaAs). Using the example of an array of training samples, the features of marking objects (etching pits), training metrics and object detection results are shown.

Keywords: gallium arsenide, dislocations, etching pits density, machine vision, machine learning, neural network, artificial intelligence, YOLO

Аннотация

В работе кратко описаны особенности технической реализации системы по автоматизации подсчета плотности ямок травления – выходов дислокаций, выявленных на кристаллографической поверхности (100) пластин монокристаллического арсенида галлия (GaAs). На примере массива обучающей выборки показаны особенности разметки объектов (ямки травления), метрик обучения и результатов детекции объектов.

Ключевые слова: арсенид галлия, дислокации, плотность дислокаций, машинное зрение, машинное обучение, нейронная сеть, искусственный интеллект, YOLO

Технологии, основанные на применении искусственного интеллекта и машинного обучения, всё больше внедряются в различные сферы жизнедеятельности человека [1]. Авторы настоящей статьи предложили использование технологии машинного зрения для детекции и подсчета количества ямок травления (выходов дислокаций),

АСПД «Колибри») включающая в себя:

сервис детекции изображений, сервис обработки данных и сервис веб-сервера. В ее основе лежит модель YOLO, архитектура которой специально разработана для решения задачи детекции объектов на изображениях [3]. Характерная сложность задачи заключается в распознавании трудноразличимых даже человеческим глазом объектов: система должна найти границы между объектами, опираясь на незначительные перепады оттенков серого (рис. 1).

выявляемых на кристаллографической поверхности (100) пластин монокристаллического GaAs (рис. 1) методом селективного травления [2].

Для решения поставленной задачи была разработана автоматизированная система (реализованная в виде приложения – программы для ЭВМ «Автоматизированная система подсчета дислокаций «Колибри»,

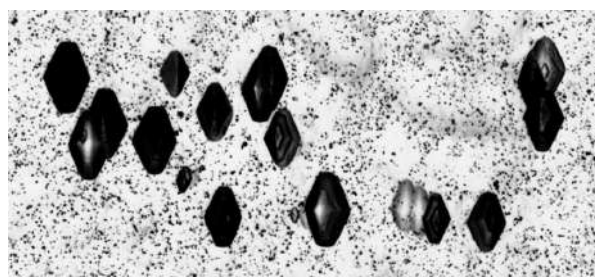


Fig. 1. Etching pits on the surface of plates (100) of monocrystalline GaAs

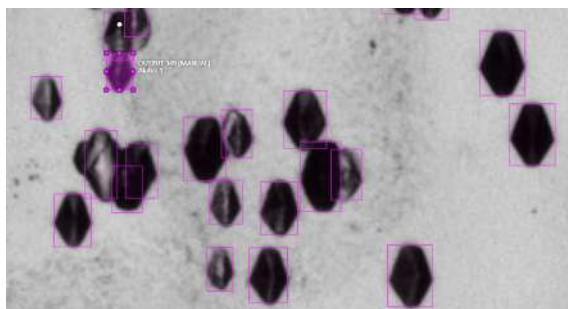


Fig. 2. Marking of objects (etching pits) for training

Для обучения модели было размечено около 40000 объектов на 130 фотографиях, полученных на оптическом микроскопе с объективом кратностью $\times 10$ (рис. 2).

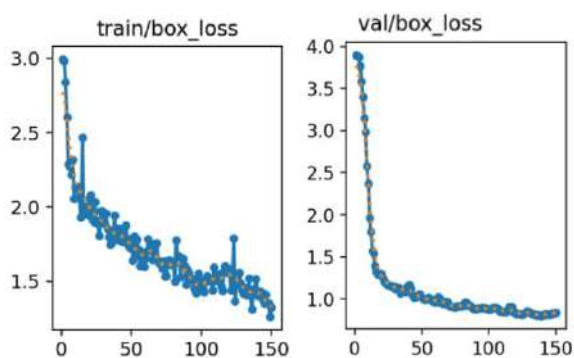


Fig. 3. Model learning metrics: train-, val/box_loss-functions

После 150 циклов обучения (рис. 3) по поведению loss-функции видно, что обучение происходит без переобучения. В результате модель способна достаточно хорошо различать объекты на исходном изображении (рис. 4).

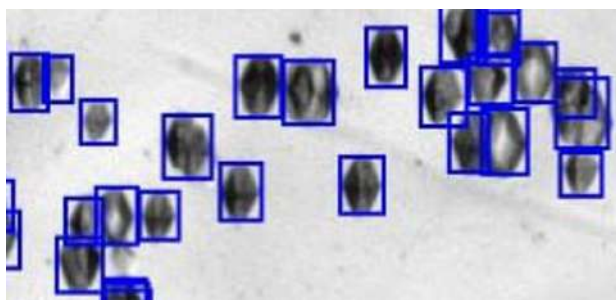


Fig. 4. An example of the detection of etching pits using the «Colibri» app

Для использования модели было разработано решение, позволяющее развернуть систему в рамках лабораторного комплекса с использованием графических ускорителей удаленного сервиса. В этих

целях был реализован веб-сервис, развернутый в локальной сети лабораторного комплекса. Система была реализована на микросервисной архитектуре - это решение основывается на потребности разделить части системы, и получить возможность использовать их на разных устройствах, что обеспечивает автономность функционирования и позволяет принимать запросы по API. В качестве языка программирования был выбран Python, поскольку содержит в себе большое количество библиотек, что позволило значительно сократить время разработки и в достаточно короткие сроки реализовать подобное решение.

«Автоматизированная система подсчета дислокаций «Колибри» может применяться для технологического контроля кристаллографической поверхности (100) пластин монокристаллического GaAs – для вычисления плотности дислокаций, а также для проведения исследовательских работ, связанных с дислокационной структурой монокристаллов арсенида галлия. Дальнейшее обучение модели позволит расширить область ее применения, например, для детекции и подсчета ямок травления на пластинах монокристаллов GaAs с кристаллографической поверхностью отличной от (100), а также для анализа поверхности пластин других полупроводниковых материалов.

Список литературы

1. В. А. Лекторский, С. Н. Васильев, В. Л. Макаров [и др.], Человек и системы искусственного интеллекта. Санкт-Петербург: Общество с ограниченной ответственностью "Издательство "Юридический центр", 2022. – 328 с. – ISBN 978-5-94201-835-1. – EDN XSBHNY.
2. И. Б. Парфентьева, Б. В. Пугачев, В. Ф. Павлов [и др.], Особенности формирования дислокационной структуры в монокристаллах арсенида галлия, полученных методом Чохральского. *Кристаллография*. – 2017. – Т. 62, № 2. – С. 259-263. – DOI 10.7868/S0023476117020205. – EDN YIVAKV.
3. J. Redmon, S. Divvala, R. Girshick, A. Farhadi, You Only Look Once: Unified, Real-Time Object Detection. *2016 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*, ISSN 1063-6919. – DOI:10.1109/CVPR.2016.91.

**WEIGHTING SIGNAL
MODULATION METHOD
FOR CONTROLLING THE
GROWTH OF SEMICONDUCTOR
AND OXIDE CRYSTALS IN A
CLOSED THERMAL UNIT**

P.V. Kasimkin

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,
Novosibirsk, Russia

e-mail: kaspavik@mail.ru

Abstract

The proposed method of modulation the weight signal to control the crystal growth process by the Czochralski method is an approach to grow semiconductor and oxide crystals in extremely low temperature gradients conditions in the crystallization zone and low growth rates. The effectiveness of the method is shown by the example of growing germanium crystals, including liquid encapsulation Czochralski (LEC) variant, as well as cadmium tungstate $CdWO_4$ crystals.

Keywords: *crystal growth process control system, low gradient Czochralski technique, oxide crystals, semiconductor crystals, germanium, cadmium tungstate $CdWO_4$*

Аннотация

Предложенный способ модулирования весового сигнала для управления процессом роста кристаллов методом Чохральского позволяет решить задачу выращивания полупроводниковых и оксидных кристаллов в условиях предельно низких градиентов температуры в зоне кристаллизации и низких скоростей роста. Эффективность метода показана на примере выращивания кристаллов германия, в том числе из-под флюса, а также кристаллов вольфрамата кадмия $CdWO_4$.

Ключевые слова: *система управления процессом роста кристаллов, низкоградиентный метод Чохральского, оксидные кристаллы, полупроводниковые кристаллы, германий, вольфрамат кадмия, дефекты*

В работе представлен подход к управлению процессом роста кристаллов, выращиваемых в закрытом тепловом узле, используемом в низкоградиентном методе Чохральского [1]. Получение кристаллов в закрытом тепловом узле, как правило, позволяет улучшить их качество за счет радикального снижения температурных градиентов в зоне кристаллизации. Как следствие происходит снижение термоупругих напряжений в кристаллах, что было показано как для послойного [2], так и нормального [3,4] механизма роста в зависимости от конкретного материала. Но одновременно с этим закрытый тепловой узел с точки зрения системы управления процессом роста предполагает использование только весового узла в качестве датчика обратной связи для

**МЕТОД МОДУЛЯЦИИ ВЕСОВОГО
СИГНАЛА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ
РОСТОМ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И
ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В
ЗАКРЫТОМ ТЕПЛОВОМ УЗЛЕ**

П.В. Касимкин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИНХ СО РАН), Новосибирск, Россия

регулирования площади поперечного сечения (ППС) растущего кристалла. Также низкий градиент в зоне кристаллизации предполагает использование в ходе роста низких скоростей кристаллизации (единицы мм/час). Низкоградиентный метод Чохральского хорошо себя зарекомендовал для получения оксидных кристаллов высокого качества.

В случае полупроводниковых кристаллов возможность применения типовых алгоритмов в системе управления с весовым контролем, основанной на использовании для обратной связи сигнала рассогласования между заданным и измеренным весом кристалла, ограничена, особенно при низких скоростях роста. Такое ограничение возникает из-за возникновения так называемой «аномальной» временной

зависимости весового сигнала, при изменении диаметра кристалла под действием возмущений, характерной для расширяющихся при кристаллизации веществ или не полностью смачивающихся собственным расплавом [5].

Для управления процессом роста таких материалов предложена система периодической оценки ППС кристалла и использования этой величины в контуре обратной связи по температурному каналу. Для оценки ППС производится модуляция сигнала весового датчика посредством наложения периодических возвратно-поступательных перемещений штока затравкодержателя. Весовой сигнал в ходе оценки ППС синхронно модулируется изменением положения кристалла и падением уровня расплава и соответствует им по своей амплитуде. ППС оценивается из соотношения величин периодических перемещений штока затравкодержателя и соответствующих весовых откликов по соотношению баланса масс в системе кристалл-расплав [6].

На примере выращивания кристаллов германия вытягиванием из расплава в закрытом тепловом узле с вертикальным градиентом 1-4 К/см в зоне кристаллизации была продемонстрирована устойчивая работа системы управления на основе представленного метода оценки ППС при низких скоростях кристаллизации. Качество динамики системы управления оценивалось по переходным процессам при ступенчатом изменении задания ППС на 20%. Реальной геометрии выращенного кристалла такому воздействию отвечало плавное изменение диаметра.

Были выращены кристаллы германия диаметром 45 мм и длиной до ~160 мм. Плотность дислокаций, определяемая методом селективного травления пластин, вырезанных из различных частей кристалла, составляет 100-200 см⁻² [7]. При выращивании кристаллов малого размера в направлении $\langle 111 \rangle$ была продемонстрирована принципиальная возможность получения бездислокационного германия при условии формирования

гранного фронта кристаллизации и, соответственно, реализации послойного механизма роста. В аналогичных экспериментах по выращиванию кристаллов германия в направлении $\langle 100 \rangle$ в таких же тепловых условиях реализуется нормальный механизм роста, и зарождение дислокаций не блокируется. В полупроводниковых кристаллах представленной серии экспериментов видно, что сосуществование на фронте кристаллизации послойного и нормального механизмов роста сопровождается увеличением их дефектности [8].

Обсуждаемый метод модуляции сигнала веса был также использован для управления ростом кристаллов германия из-под флюса, в качестве которого использован оксид бора. Система управления в этом варианте оказалась также устойчивой и была применена без каких-либо изменений.

Для оценки возможного влияния предложенного метода оценки ППС на качество кристалла были проведены эксперименты на оксидных кристаллах вольфрамата кадмия CdWO₄ (CWO). Сравнение свойств кристаллов CWO, выращенных с использованием традиционной системы весового контроля и с системой, основанной на модуляции, не выявило значимых отличий.

Список литературы

1. Я.В. Васильев, Ю.А. Боровлёв и др. Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. Харьков: ИСМА, 2011, 320 с.
2. Yu.A. Borovlev, N.V. Ivannikova, V.N. Shlegel, Ya.V. Vasiliev, V.A. Gusev. // Progress in growth of large sized BGO crystals by the low-thermal-gradient Czochralski technique. // *Journal of Crystal Growth*. 2001, 229, Issue 1-4, p. 305-311
3. Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Borovlev Y.A. *Journal of Crystal Growth*. 2019, Vol. 523, 125144
4. Grigorieva V.D., Shlegel V.N., Bekker T.B. *Journal of Materials Science and Engineering*. 2017, B 7 (3-4), pp.63-70
5. Bardsley W., Green G.W., Holliday C.H., et al. *J. Cryst. Growth*. 1972. Vol. 16. pp. 277-279.
6. P.V. Kasimkin, V.A. Moskovskih, Ya.V. Vasiliev, et al. *J. Cryst. Growth.*, 2014, Vol. 390 pp. 67-70.
7. Moskovskih V.A., Kasimkin P.V., Shlegel V.N., et al. *J. Cryst. Growth.*, 2014, Vol. 401, pp.767-771.
8. P.V. Kasimkin, A.F. Kurus, V.N. Shlegel, et al. *J. Cryst. Growth.*, 2020, vol. 531, 125375

ADDITIONAL PURIFICATION OF HAFNIUM FROM ZIRCONIUM AND IMPURITIES WITH TRIBUTYL PHOSPHATE FROM NITRIC ACID MEDIA BASED ON CENTRIFUGAL EXTRACTORS

E.N. Vintsaitis, V.V. Kuchin, E.S. Koparulina, A.G. Ziganshin

SC «Chepetsky mechanical plant», Resp. Udmurtskaya, Glazov, Russian Federation

e-mail: ENVintsaitis@rosatom.ru

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ГАФНИЯ ОТ ЦИРКОНИЯ И ПРИМЕСЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД НА БАЗЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ

Е.Н. Винцайтис, В.В. Кучин, Е.С. Копарулина, А.Г. Зиганшин

АО «Чепецкий механический завод», Удмуртская Республика, Глазов, Россия

Abstract

The main method for separating zirconium and hafnium and purifying them from impurities is extraction with tributyl phosphate from nitric acid solutions [1].

To obtain hafnium-pure re-extract, an upgraded extraction cascade has been introduced at CMP JSC, which includes hafnium extraction and re-extraction sections.

In laboratory conditions a method has been developed for additional purification of hafnium from zirconium by additional contact of hafnium re-extract obtained in the upgraded extraction cascade with a regenerated acidified extractant solution in 3 steps.

Keywords: *hafnium, additional purification of hafnium, extraction, re-extraction, extractant, nitric acid, centrifugal extractor.*

Аннотация

Основным методом разделения циркония и гафния и очистки их от примесей является экстракция трибутилфосфатом из азотнокислых растворов [1].

Для получения чистого по гафнию реэкстракта в АО ЧМЗ внедрен модернизированный экстракционный каскад, включающий в себя секции экстракции и реэкстракции гафния.

В лабораторных условиях разработан способ доочистки гафния от циркония дополнительным контактом реэкстракта гафния, полученного в модернизированном экстракционном каскаде, с регенерированным подкисленным раствором экстрагента за 3 ступени.)

Ключевые слова: *гафний, дополнительная очистка гафния, экстракция, реэкстракция, экстрагент, кислота азотная, центробежный экстрактор*

В АО «ЧМЗ» проводятся опытно-промышленные испытания модернизированного экстракционного каскада. В качестве исходного раствора для экстракции гафния используется подкисленный азотной кислотой рафинат гафния доизвлечения 1 основного циркониевого экстракционного каскада с содержанием $Hf/[Hf+Zr] = 99,30-99,60$ %. В ходе опытно-промышленных испытаний модернизированного каскада получен реэкстракт гафния с содержанием $Hf/[Hf+Zr] = 99,90-99,98$ %.

Согласно технологической инструкции в секции экстракции гафния регенерированный подкисленный раствор экстрагента насыщается гафнием при контактировании с исходным подкисленным раствором гафния

с содержанием $Hf/[Hf+Zr] \geq 99,30$ % за 5 ступеней. При этом полученный рафинат гафния направляется на приготовление исходного раствора для подачи в основной экстракционный каскад в секцию экстракции циркония и гафния.

В секции реэкстракции гафния насыщенный гафнием экстракт контактирует с реэкстрагирующим раствором за 6 ступеней. Полученный реэкстракт гафния с содержанием $Hf/[Hf+Zr] \geq 99,90$ % направляется на получение гидроксида гафния, а отработанный раствор экстрагента – в основной экстракционный каскад в секцию экстракции циркония и гафния.

Была поставлена задача получить чистый по гафнию реэкстракт ($Hf/[Hf+Zr] \geq$

99,98 %) для последующей наработки гидроксида гафния, пригодного для получения диоксида гафния с содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] = 99,96\%$ направляемого на хлорирование.

На данный момент следует выделить два дополнительных способа получения чистого по гафнию реэкстракта в модернизированном экстракционном каскаде:

1) возврат наработанного реэкстракта гафния с недостаточным содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] \leq 99,90\%$ в качестве исходного раствора гафния в секцию экстракции гафния – затраты на переработку;

2) использование части реэкстракта гафния в качестве добавки к реэкстрагирующему раствору гафния для проведения процесса реэкстракции гафния в режиме рефракса – высокое содержание суммы $[\text{Hf}+\text{Zr}]$ в отработанном растворе экстрагента.

В лабораторных условиях разработан еще один способ доочистки гафния от циркония (доизвлечение 2) в следующей последовательности:

1) доизвлечение циркония из реэкстракта гафния, полученного в модернизированном экстракционном каскаде, дополнительным контактом с регенерированным подкисленным раствором экстрагента за 3 ступени;

2) получение гидроксида гафния с содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] \geq 99,98\%$ осаждением водным раствором аммиака из рафината гафния доизвлечения 2.

Целью работы являлось получить гидроксид гафния для последующей наработки диоксида гафния с содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] \geq 99,96\%$, пригодного для получения тетрахлорида гафния.

Задачами лабораторных исследований являлись:

1) исследование способа очистки реэкстракта гафния от циркония на лабораторной установке на базе центробежных экстракторов;

2) исследование способа получения гидроксида гафния с использованием водного раствора аммиака;

3) получение диоксида гафния с содержанием основного вещества не менее 99,96 %.

Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке, на базе центробежных экстракторов марки ЭЦ-33Ф.

Установлено, что для качественной очистки реэкстракта гафния от циркония регенерированным подкисленным раствором экстрагента оптимальным является 3 ступени контакта с получением рафината гафния доизвлечения 2 с содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] \geq 99,99\%$ и насыщенного экстракта с концентрацией суммы $[\text{Hf}+\text{Zr}] = 25,90 \text{ г/дм}^3$, который целесообразно возвращать в секцию реэкстракции гафния.

Технологическая схема (fig. 1) направлена на получение особо чистого гафния в виде различных соединений.

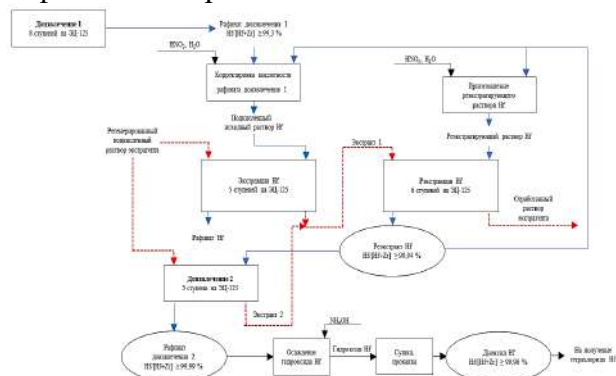


Fig. 1. Technological scheme for obtaining especially pure hafnium in the form of various compounds

Схема дополнительной очистки реэкстракта гафния, регенерированным подкисленным раствором экстрагента используется при необходимости получения диоксида гафния с содержанием $\text{Hf}/[\text{Hf}+\text{Zr}] \geq 99,96\%$.

В лабораторных условиях из реэкстракта гафния, наработанного в модернизированном экстракционном каскаде, согласно результатам анализов АО «Гиредмет», получен диоксид гафния с содержанием: HfO_2 – основа, $[\text{Zr}] = 20 \text{ ppm}$ (0,002 %, масс.).

Список литературы

1. Патент Российской Федерации «Способ разделения циркония и гафния» / Штуца М.Г., Бутя Е.Л., Копарулина Е.С., Белозерова Л.А., Балуев В.А. Копарулин И.Г., Черемных Г.С.- № 227820.

RESEARCH ON THE IMPLICATION OF ORIENTATION OF InSb WAFERS ON THEIR SURFACE CHARACTERISTICS

M.S. Nestyurkin^{1,2}, N. Yu. Komarovskiy^{1,2},
D.A. Tikhonov^{1,2}, E.V. Molodtsova¹, R.Y.
Kozlov^{1,2}

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ПЛАСТИН INSb НА ИХ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

М.С. Нестюркин^{1,2}, Н.Ю. Комаровский^{1,2},
Д.А. Тихонов^{1,2}, Е.В. Молодцова¹, Р.Ю.
Козлов^{1,2}

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сагина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

e-mail: mnestyurkin@mail.ru

Abstract

The paper deals with the influence of crystallographic orientation and growing direction on the surface characteristics of InSb wafers after wire cutting and after chemical polishing by optical and contact profilometry methods. The possibilities of X-ray structure mapping in the framework of the study of the wafer surface determining the magnitude of microcrystalline deformation (MCD) were evaluated. As a result, the correlation dependence of the surface quality parameters of indium antimonide plates, normatively regulated by ASTM and GOST, with the results of the study of rocking curve geometry was established.

Keywords: InSb single crystals, Czochralski method, X-ray structure mapping, optical profilometry, contact profilometry, surface parameters ASTM and GOST

Аннотация

В работе рассматривается влияние кристаллографической ориентации пластин и направления выращивания монокристаллов на поверхностные характеристики пластин InSb после проволочной резки и после химической полировки с помощью методов оптической и контактной профилометрии. Проведена оценка возможностей рентгеноструктурного картирования в рамках исследования поверхности пластин, определяющая величину микрокристаллической деформации (МКД). Установлена корреляционная зависимость параметров качества поверхности пластин антимолида индия, нормативно регламентируемых ASTM и ГОСТ, с результатами исследования геометрии кривых качания.

Ключевые слова: монокристаллы группы $A^{III}B^V$, метод Чохральского, рентгеноструктурное картирование, оптическая профилометрия, контактная профилометрия, поверхностные параметры ASTM и ГОСТ

Антимонид индия (InSb) является одним из основных полупроводниковых материалов группы $A^{III}B^V$ и находит широкое применение при производстве матричных и линейных фотоприемников ИК-области. В настоящее время активным спросом пользуются пластины InSb с кристаллографической ориентацией (111) и (100), каждая из которых имеет преимущества и недостатки. В свою очередь, при выборе направления выращивания также нельзя выделить какое-либо унифицированное решение. Независимо от ориентации, к

пластинам предъявляются всё более высокие требования к поверхностным характеристикам (TTV, BOW, WARP, R_a), нормативно регламентируемых ASTM и ГОСТ, что связано с усложняющимися и модернизируемыми приборами на их основе. Процесс формирования прибора насчитывает зачастую более 100 операций, что, в свою очередь, обуславливает фактор технологической наследственности – производственные решения, принимаемые на каждой стадии, оказывают непосредственное влияние на каждую последующую,

что делает аналитику повышения качества достаточно затруднительной. В полупроводниковых монокристаллах определяющее влияние на ход дальнейшей производственной траектории оказывает процесс роста.

Целью работы является исследование влияния кристаллографической ориентации пластин InSb на характеристики поверхности после резки и после химической полировки с помощью методов оптической профилометрии и рентгеноструктурного картирования.

При проведении контроля качества поверхности пластин после резки, выращенных в направлениях [100] и [112], были выявлены различия, которые в частности отражаются в распределении величины полуширины кривой качания (ПШПВ) (рис. 1).

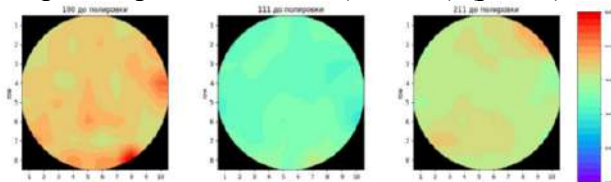


Fig. 1. Effect of chemical polishing on FWHM

Данные различия связаны, в первую очередь, с тем, что тепловые условия устойчивого роста монокристалла в направлениях [100] и [112] принципиально отличаются друг от друга (таблица 1).

Таблица 1 – Тепловые условия устойчивого роста монокристаллов InSb в различных кристаллографических направлениях.

Направление выращивания	Осевой температурный градиент	Радиальный температурный градиент
[100]	~34-38 °/см	~ 0,8 °/см
[112]	~24-28 °/см	~ 1,3 °/см

Показано, что с ростом величины шероховатости (R_a) - ПШПВ кривых качания закономерно увеличивается. В случае пластин (100) [100] наибольшее среднее значения ПШПВ объясняется вкладом остаточных напряжений, релаксация которых затруднена в условиях большого осевого градиента на фронте кристаллизации.

Установлено, что отсутствие корреляционной связи между разнотолщиной (TTV) и размахом выборки значений интенсивности, связано с влиянием R_a .

В свою очередь, для получения объективных данных зависимости интенсивности кривой качания от TTV пластины InSb необходимо снижение шероховатости пластин, в частности путем химической полировки (рис. 2) [1].

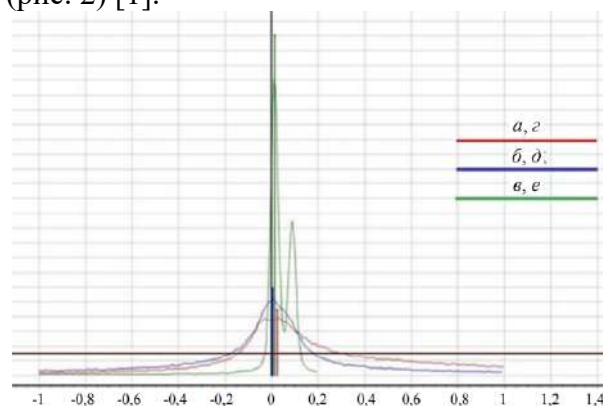


Fig. 2 Change in the geometry of the swing line a), d) - after disc cutting; b), e) - after grinding; c), f) - after chemical polishing

Показано, что после химической полировки прослеживается прямая корреляционная зависимость между стандартным отклонением выборки интенсивности кривых качания и TTV. Следовательно для пластин с низкой шероховатостью ($R_a < 0,2$ мкм) статистика выборки интенсивности позволяет получить объективные данные о разнотолщинности пластин InSb.

При равных σ^2 (ПШПВ) InSb (100), выращенных в направлении [100] и [112], их шероховатость отличается в 2,7 раза. Данная закономерность также подтверждает, что напряженность монокристаллов вносит более значительный вклад в изменение величины ПШПВ нежели шероховатость и плотность дислокаций. [2].

Список литературы

1. Подгорный Д. А., Нестюркин М. С., Комаровский Н. Ю. Влияние технологических параметров при многопроволочной резке слитков GaAs на поверхностные характеристики пластин // *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*. – 2023. – Т. 26. – №. 2.
2. Комаровский Н. Ю. и др. Исследование зависимости прочностных характеристик монокристаллического InSb от кристаллографической ориентации и условий роста // *Прикладная физика*. – 2023. – №. 3. – С. 6

LOW THERMAL GRADIENT BRIDGMAN-STOCKBARGER METHOD FOR DOUBLE CHALCOGENIDE CRYSTALS GROWTH

A.F. Kurus^{1,2}, S.I. Lobanov^{1,2},
P.G. Krinitsyn^{1,2}, L.I. Isaenko^{1,2}

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia.

² Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

e-mail: kurusaf@igm.nsc.ru

Abstract

Nonlinear crystals of multicomponent chalcogenides from the ABC₂ group (where A=Li, Ag; B=Ga, In; C=S, Se) are widely used for efficient conversion of coherent radiation in a wide spectral range (0.7-15 μm). The existing physicochemical features of compounds of this group - incongruent evaporation of melt components and high anisotropy of thermal expansion - impose restrictions on the possibility of obtaining large bulk crystals. The work shows the possibility of multi-component chalcogenides crystal growth under low temperature gradients conditions, as such, as well as its advantages compared to the classical Bridgman-Stokbarger method.

Keywords: chalcogenides, crystal growth, semiconductors, nonlinear optics

Аннотация

Нелинейные кристаллы многокомпонентных халькогенидов из группы ABC₂, (где A=Li, Ag; B=Ga, In; C=S, Se) широко применяются для эффективного преобразования когерентного излучения в широком спектральном диапазоне (0.7-15 мкм). Существующие физико-химические особенности соединений этой группы – инконгруэнтное испарение компонентов расплава и высокая анизотропия теплового расширения накладывают ограничения на возможности получения крупных объемных кристаллов. В работе показана возможность выращивания кристаллов многокомпонентных халькогенидов в условиях низких температурных градиентов, как таковая, а также её преимущества по сравнению с классическим методом Бриджмена-Стокбаргера.

Ключевые слова: халькогениды, рост кристаллов, полупроводники, нелинейная оптика

Нелинейно-оптические кристаллы являются важными и зачастую незаменимыми элементами различных систем преобразования лазерного излучения таких как ОРО, DFG и т.п. Кристаллы многокомпонентных халькогенидов из группы ABC₂, (где A=Li, Ag; B=Ga, In; C=S, Se) широко применяются для эффективного преобразования когерентного излучения в спектральном диапазоне от 0.7 до 15 мкм [1].

Основными проблемами, возникающими при выращивании кристаллов данной группы, являются отклонение состава от стехиометрического (LiGaS₂, LiGaSe₂, LiInSe₂, LiInS₂) и образование двойников (AgGaS₂, AgGaSe₂) [2,3].

НИЗКОГРАДИЕНТНЫЙ МЕТОД БРИДЖМЕНА- СТОКБАРГЕРА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

А.Ф. Курусь^{1,2}, С.И. Лобанов^{1,2},
П.Г. Криницын^{1,2} Л.И. Исаенко^{1,2}

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева. СО РАН, Новосибирск, Россия.

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Обе проблемы частично связаны с высоким и резко неоднородным тепловым градиентом возникающем в расплаве и кристалле в процессе его выращивания классическим вертикальным методом Бриджмена-Стокбаргера.

Тепловой узел классического метода Бриджмена-Стокбаргера подразумевает наличие как минимум двух тепловых зон постоянного температурного градиента, разделенных коротким участком с резким изменением (повышением) градиента. В выращиваемом таким методом кристалле (перемещение контейнера с шихтой вдоль зоны высокого температурного градиента, где располагается изотерма плавления кристалла) неизбежно возникают высокие

термоупругие напряжения и имеет место быть достаточно сильный перегрев расплава.

При воздействии на ростовую установку различных возмущений высокий градиент температуры на границе между тепловыми зонами – залог стабильности положения изотермы плавления (а соответственно и фронта кристаллизации) относительно оси теплового узла. Из этого следует, что попытки снижения градиента в области диафрагмы неизбежно приводит к ухудшению стабильности процесса.

В настоящей работе, используя современные средства компьютерного моделирования разработана техника выращивания кристаллов ампульным методом в условиях низких температурных градиентов.

Изготовленный макет теплового узла позволил установить сходимость реального эксперимента с результатами моделирования при работе с модельным веществом [4].

Дальнейшее развитие концепции выращивания кристаллов в условиях низких градиентов температур и применение её при выращивании кристаллов многокомпонентных халькогенидов позволило существенно снизить перегрев расплава (не более 10 градусов) и, как следствие, снизить интенсивность инконгруэнтного испарения. Это, в свою очередь, улучшило оптическое пропускание выращенных кристаллов и позволило отказаться от обязательного для кристаллов, выращенных классическим способом длительного пост-ростового отжига.

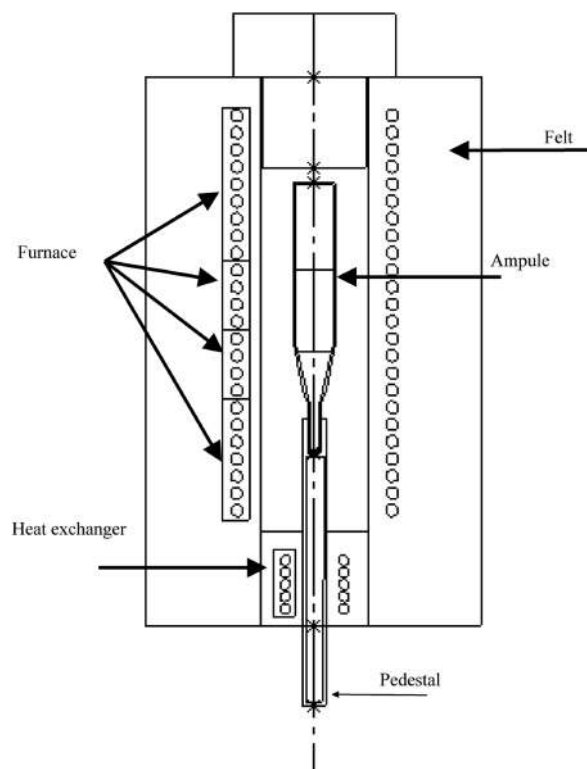


Fig. 1. Sketch of the furnace

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 20-72-10027 П (рост кристаллов) и государственного задания ИГМ СО РАН № 122041400031-2 (анализ состава шихты).

Список литературы

1. L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, Recent studies of nonlinear chalcogenide crystals for thie mid-IR, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016),
2. L. Isaenko, I. Vasilyeva, A. Merkulov, A. Yelisseyev, S. Lobanov, Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M=Al, In, Ga; X=S, Se, Te) for the mid-IR optics, *J. Cryst. Growth* (2005) 217–223.
3. L.I. Isaenko, I.G. Vasilyeva, Nonlinear LiBiICyI₂ crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 1954–1960.
4. Kurus, A., Lobanov, S., Grazhdannikov, S., Shlegel, V., & Isaenko, L. (2020). LiGaS₂ crystal growth under low temperature gradient conditions by the modified Bridgman method. *Materials Science and Engineering: B*, 262, 114715

ION EXCHANGE SYNTHESIS OF PHOSPHORS BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET

A.V. Shergin, E.A. Belaya

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

e-mail: sasha.shergin31867@gmail.com

ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

А.В. Шергин, Е.А. Белая

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск, Россия

Abstract

This article discusses the method of ion-exchange synthesis of yttrium aluminum garnet nanopowders doped with europium and neodymium ions. To carry out the ion exchange synthesis, a previously prepared cation exchange material based on sulfonated polystyrene was used. Based on the results of X-ray phase analysis, it was established that all samples crystallize within the structure of garnet with the composition $Y_3Al_5O_{12}$. It has been shown that the samples can exhibit luminescent properties, since the photoluminescence spectra in all samples contain absorption bands in the UV spectrum (in the case of Eu^{3+}) or visible spectrum (in the case of Nd^{3+}) followed by radiative relaxation in the visible spectrum for europium and the near-IR region for neodymium.

Keywords: yttrium aluminum garnet, ion exchange synthesis, sulfonated polystyrene, phosphors, XRD, PL spectra

Аннотация

В данной работе рассмотрена методика ионообменного синтеза нанопорошков алюмоиттриевого граната, допированного ионами европия и неодима. Для проведения ионообменного синтеза использовали предварительно полученный катионообменный материал на основе сульфированного полистирола. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все образцы кристаллизуются в рамках структуры граната состава $Y_3Al_5O_{12}$. Показано, что образцы могут проявлять люминесцентные свойства, так как спектры фотолюминесценции во всех образцах содержат полосы поглощения в УФ-спектре (в случае Eu^{3+}) или видимом спектре (в случае Nd^{3+}) с последующей излучательной релаксацией в видимом спектре для европия и ближней ИК-области для неодима

Ключевые слова: алюмоиттриевый гранат, ионообменный синтез, сульфированный полистирол, люминофоры, РФА, спектры люминесценции

На сегодняшний день кристаллы алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG/ИАГ) в чистом виде не находят широкого практического применения. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и особенностям кристаллической структуры, алюмоиттриевый гранат является идеальным кандидатом для внедрения в его структуру ионов редкоземельных элементов (РЗЭ). Такие нанопорошки YAG находят широкое применение в электронике, фотонике, медицине и различных других областях науки и техники [2–4]. В частности, допирование ионами Ce^{3+} и Nd^{3+} приводит к получению люминофорных конвертеров

при производстве светодиодов и ИК-лазеров соответственно [1, 5].

Однако, свойства конечных порошков YAG зависят от способа их получения, таким образом возникает необходимость в разработке метода синтеза наноразмерных частиц алюмоиттриевого граната, допированного ионами РЗЭ с возможностью контроля состава и свойств конечного продукта и возможностью уменьшения температуры и времени термообработки.

Таким образом, целью данной работы является ионообменный синтез нанопорошков алюмоиттриевого граната, допированного ионами Nd^{3+} и Eu^{3+} .

Образцы алюмоиттриевого граната состава $Y_3RE_xAl_5O_{12}$ ($RE=Nd^{3+}$, Eu^{3+} , $x=0,1$)

были получены методом катионного обмена, используя предварительно синтезированный катионообменный материал на основе сульфированного полистирола. Для этого навески кристаллогидратов нитратов иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и соли соответствующего РЗЭ (в случае европия использовался 6-водный нитрат $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, в случае Nd^{3+} – 1-водный ацетат $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$), взятые в стехиометрических соотношениях, растворяли в 100 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Далее, к полученному раствору добавляли предварительно рассчитанное количество катионообменного материала, исходя из значения его полной статической ионообменной емкости. Смесь перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Далее, навеску катионита с адсорбированными на нем катионами отделяли от раствора на воронке Бюхнера и промывали небольшим количеством дистиллированной воды для удаления остатков маточного раствора. Затем катионит сушили на воздухе в течение 12 часов при комнатной температуре. Полностью высушенный катионит подвергали термообработке в муфельной печи при температуре $1000^\circ C$ в течение 3 часов.

Для полученных порошков провели рентгенофазовый анализ с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Результаты РФА представлены на Рис. 1.

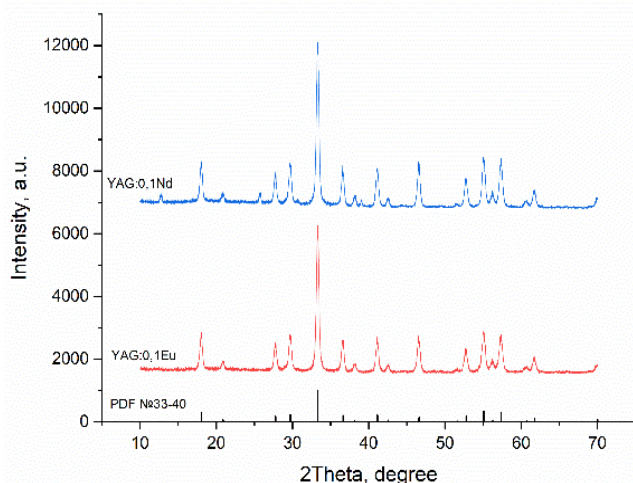


Fig. 1. XRD patterns of YAG samples obtained by ion exchange method (red line – YAG:0.1Eu; blue line – YAG:0.1Nd)

Для анализа люминесцентных свойств образцов были получены спектры возбуждения и эмиссии на спектрофлуориметре Horiba FluoroLog 3 с охлаждаемым детектором.

Установлено, что в образце YAG:0.1Eu присутствуют характерные полосы эмиссии в видимом диапазоне длин волн с максимальной интенсивностью при длине волны возбуждения 395 нм.

В образце YAG:0.1Nd регистрируются полосы эмиссии в ближнем ИК-диапазоне спектра с максимальной интенсивностью при длине волны возбуждения 589 нм.

Как видно на рис. 1, все полученные образцы кристаллизуются в рамках структуры граната с пространственной группой симметрии $Ia\bar{3}d$ и являются монофазными, так как на дифрактограмме идентифицируются дифракционные максимумы, характерные только для фазы алюмоиттриевого граната.

Полученные образцы в перспективе могут применяться в качестве оптической среды в твердотельных лазерах и в искусственных источниках освещения.

Список литературы

1. L. Marciniak, A. Bednarkiewicz, J. Drabik, K. Trejgis, et al. Optimization of highly sensitive YAG: Cr^{3+} , Nd^{3+} nanocrystal-based luminescent thermometer operating in an optical window of biological tissues. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, Vol. 19, № 10, pp. 7343–7351.
2. A. Benayas, B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, et al. Nd: YAG near-infrared luminescent nanothermometers. *Advanced Optical Materials*, 2015, Vol. 3, № 5, pp. 687–694.
3. R. Asakura, T. Isobe, K. Kurokawa, et al. Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG: Ce^{3+} nanocrystal phosphor. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2006, Vol. 386, № 6, pp. 1641–1647.
4. P. Sengar, H.A. Borbón-Nuñez, Ch.J. Salas-Juárez. β -Irradiated thermoluminescence response of nanocrystalline YAG: Pr^{3+} for radiation dosimetry. *Materials Research Bulletin*, 2017, Vol. 90, pp. 195–204.
5. S. Nishiura, S. Tanabe, K. Fujioka, et al. Properties of transparent Ce: YAG ceramic phosphors for white LED. *Optical Materials*, 2011, Vol. 33, № 5, pp. 688–691.

MANUFACTURING TECHNOLOGY OF A MATRIX DETECTOR FOR A PET SCANNER

*I.M. Ermochenkov, Yu.D. Zavartsev,
V.P. Danilov, N.M. Arkadov, O.V. Yurasova,
A.V. Ivanova, D.M. Blitman*

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: VPaDanilov@rosatom.ru

Abstract

GIREDMET JSC has developed an experimental technology for manufacturing of matrix scintillation detectors based on LYSO single crystals for use in the first Russian PET scanner.

Keywords: *single crystals, PET, nuclear medicine, lutetium orthosilicate*

Аннотация

В АО «Гиредмет» разработана экспериментальная технология изготовления матричных сцинтилляционных детекторов на основе монокристаллов LYSO для применения в разработках отечественного ПЭТ-томографа.

Ключевые слова: *монокристаллы, ПЭТ, ядерная медицина, оксиортосиликат лютеция.*

Ядерная медицина в современном мире играет ключевую роль в диагностике и лечении различных заболеваний, включая онкологические. Ключевым элементом детекторного модуля диагностического оборудования, который определяет точность и эффективность диагностических процедур, является сцинтилляционный материал.

С момента своего появления в начале 90-х годов, ПЭТ и ПЭТ/КТ стали важными инструментами диагностики в онкологии. Они используются для стадирования опухолей, оценки эффективности лечения и планирования лучевой терапии. ПЭТ/КТ оказалась более чувствительной, чем КТ с контрастом, в обнаружении стадий лимфомы и распространённой диссеминации при различных видах рака. Это привело к улучшению результатов лечения, причем у 10-15% пациентов была изменена стадия лечения [1].

Самым современным материалом для детекторов ПЭТ является монокристалл Се: Lu_2SiO_5 (LSO). В сравнении с материалом прошлого поколения - $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), - он обладает примерно такой же тормозной способностью и световыходом, но в семь раз

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТРИЧНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПЭТ ТОМОГРАФА

*И.М. Ермоченков, Ю.Д. Заварцев,
В.П. Данилов, Н.М. Аркадов,
О.В. Юрасова, А.В. Иванова,
Д.М. Блитман*

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

меньшим временем высвечивания [2]. Это позволило реализовать методику time of flight (TOF), значительно повышающую качество медицинского исследования [3].

В АО «Гиредмет» разработана технология получения монокристаллов оксиортосиликата лютеция большого диаметра – до 75 мм и весом около 5 кг.

Детектор ПЭТ представляет собой матрицу из пикселей размером 3x3x20 мм, разделенных светоотражающим материалом, соединенных с матрицей кремниевых фотоумножителей SiPM. В предыдущих поколениях приборов матрица набиралась из отдельных пикселей, с индивидуальной светоизоляцией. Такая методика обладает рядом недостатков, включающих сложность контроля однородного контакта каждого пикселя с SiPM, разброс светосбора, вызванный неоднородной намоткой светоотражающего материала, разориентация пикселей в сборке.

В АО «Гиредмет» разработана экспериментальная технология изготовления монокристаллов LSO, состоящих из пикселей,

разделенных слоями светоотражающего материала.

Суть данной технологии заключается в следующем:

- монокристалл нарезается на цилиндры высотой 20,4 мм;

- полученные цилиндры нарезаются на пластины толщиной 3,4 мм;

- пластины шлифуются свободным абразивом с размером зерна ~5-9 мкм, затем полируются с поэтапным уменьшением размера абразивного зерна до 0,5 мкм;

- на каждую пластину наносится светоотражающий материал – алюминиевая фольга;

- пластины соединяются в единую сборку;

- сборка нарезается на пластины, толщиной 3,4 мм, с последующей шлифовкой и полировкой;

- полученные пластины соединяются в единый блок, таким образом получается, что каждый пиксель изолирован с четырех сторон;

- сборка крепится в держатель. Торцы матричной сборки шлифуются и

полируются, чтобы обеспечить качественное прилегание SiPM.

- на внешние стороны и один из торцов наносится светоотражающее покрытие.

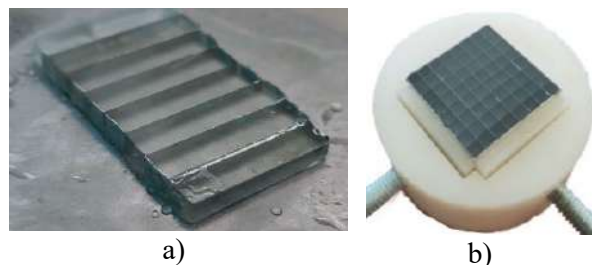


Fig. 1. The manufacturing process of the detector assembly. a) a sliced plate, b) a finished matrix detector 8x8 pixels 3x3x20 mm

Список литературы

1. A.Gallamini, C. Zwarthoed, A. Borra Positron emission tomography (PET) in oncology. *Cancers*, 2014, T. 6, №. 4, с. 1821-1889.
2. Y.D. Zavartsev, S.A. Koutovoi, A. I. Zagumennyi, Czochralski growth and characterisation of large Ce³⁺:Lu₂SiO₅ single crystals co-doped with Mg²⁺ or Ca²⁺ or Tb³⁺ for scintillators. *Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 275, №. 1-2, pp. e2167-e2171.
3. M.Conti, State of the art and challenges of time-of-flight PET. *Physica Medica*, 2009, Vol. 25, №. 1, pp. 1-11.

OBTAINING OF GYAGG:Ce,Tb,Yb CERAMICS AND STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES

V.V. Dubov¹, P.V. Karpyuk¹, I.Yu. Komendo¹,
A.G. Bondarau², D.E. Lelekova¹, M.V. Korzhik^{1,2},
V.A. Pustovarov

¹ National Research Centre «Kurchatov institute», Moscow, Russia

² Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, Belarus

³ Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

e-mail: valery_dubov@mail.ru

Abstract

Compositionally disordered oxides of the garnet structural type $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce,Tb,Yb$ were obtained in the ceramics form; their luminescent properties were studied. It has been established that the kinetics of luminescence of Ce^{3+} ions in the presence of Yb^{3+} is characterized by a subnanosecond component, and the light output is on the order of 150 ph/MeV. This opens up the possibility of creating an ultrafast scintillator emitting in the visible range. Joint activation with Ce^{3+} , Tb^{3+} and Yb^{3+} ions makes it possible to obtain a material with a wide spectral emission range of 300-1200 nm and a scintillation light output of 200 000 photo/MeV.

Keywords: scintillators, phosphors, ceramics, garnet

Аннотация

Неупорядоченные по составу оксиды структурного типа граната $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce,Tb,Yb$ получены в виде керамики, исследованы их люминесцентные свойства. Установлено, что кинетика люминесценции ионов Ce^{3+} в присутствии Yb^{3+} характеризуется субнаносекундной составляющей, а световой выход сцинтилляций имеет величину порядка 150 фот./МэВ. Это открывает возможность создания сверхбыстрого сцинтиллятора, излучающего в видимом диапазоне. Совместная активация ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} и Yb^{3+} позволяет получить материал с широкой спектральной областью высвечивания 300-1200 нм и световым выходом сцинтилляций на уровне 200 000 фот./МэВ.

Ключевые слова: сцинтилляторы, люминофоры, керамика, гранат

Многокомпонентные оксиды структурного типа граната являются эффективными сцинтилляторами благодаря значительному световыходу (десятки тысяч фот./МэВ), короткому времени высвечивания (десятки наносекунд) и высокой плотности (свыше 6 г/см³). Возможность широко варьировать состав матрицы, тип и количество активаторов позволяет регулировать функциональные характеристики материалов, делая их пригодными для тех или иных областей применения [1].

Получение данных сцинтилляторов в форме керамики является альтернативой выращиванию монокристаллов. Керамическая технология обеспечивает однородность материалов сложных составов, сниженную

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ GYAGG:Ce,Tb,Yb И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

В.В. Дубов¹, П.В. Карпюк¹, И.Ю. Комендо¹,
А.Г. Бондарев², Д.Е. Лелекова¹,
М.В. Коржик^{1,2}, В.А. Пустоваров³

¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

³ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

температуру технологического процесса, упрощение контроля форм и размеров изделий и механической обработки.

В данной работе получали порошки оксидов $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}$, активированных ионами Ce^{3+} , Tb^{3+} и Yb^{3+} , и изготавливали керамику на их основе одноосным прессованием с последующим спеканием в кислородной атмосфере при температурах свыше 1600 °С [2]. Исходные порошки синтезировали методом совместного осаждения гидрокарбонатом аммония NH_4HCO_3 из смесевых азотнокислых растворов металлов. Такой подход обеспечивает смешение компонентов на уровне ионов и позволяет получить однофазные порошки, состоящие из первичных частиц величиной 50-100 нм.

Керамика, активированная ионами Ce^{3+} в количестве 0,015 ф.е., обладает световыходом сцинтилляций порядка 39 000 фот./МэВ, что было установлено путём измерения амплитудных спектров γ -квантов с энергией 662 кэВ. Среднее время высвечивания, определённое методом стробоскопической электронно-оптической хронографии при возбуждении рентгеновским излучением, составило 35 нс. Со-активация этого состава ионами Yb^{3+} (0,3 ф.е. и более) способствует снижению времени затухания до $0,8 \pm 0,2$ нс при величине световыхода около 150 фот./МэВ. На рисунке 1 приведены кинетические кривые сцинтилляций керамик с различным содержанием Yb , аппроксимацией которых определяли эффективные константы затухания.

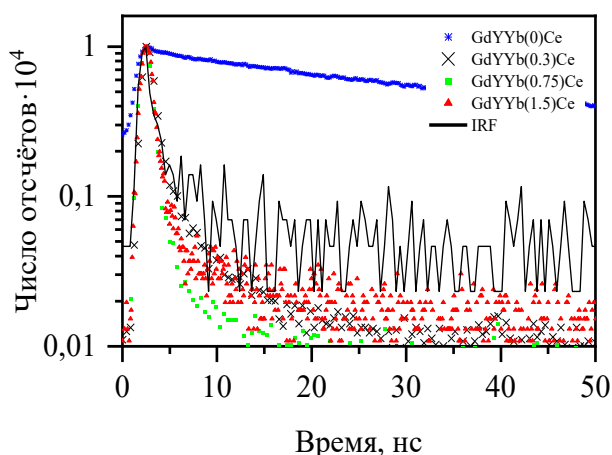


Fig. 1. Kinetic scintillation curves of ceramics with GdYYb(X)Ce compositions

Данные составы сопоставимы по свойствам с кросс-люминесцентными сцинтилляторами, например, с BaF_2 , но у полученных образцов спектр высвечивания расположен в видимом диапазоне длин волн с максимумом порядка 530 нм, что делает их хорошо совместимыми с большинством фотодетекторов.

Снижение концентрации Yb^{3+} до 0,1 ф.е. и менее приводит к увеличению интенсивности люминесценции, однако спектральный центр масс Ce, Yb -активированных составов остаётся смещённым в ближний ИК-диапазон. Активация ионами Tb^{3+} (0,15 ф.е.) и Yb^{3+}

позволяет повысить интенсивность в видимой области (рисунки 2).

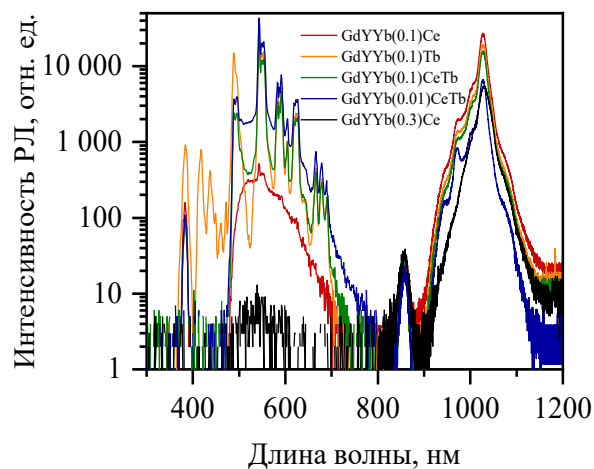


Fig. 2. X-ray luminescence spectra of ceramics with GdYYb(X)Ce compositions

Спектр в видимом диапазоне представлен набором узких линий переходов от $^5\text{D}_{3,4}$ уровней ионов Tb^{3+} , активация Ce^{3+} , Tb^{3+} и Yb^{3+} повышает спектральную плотность в области 450-800 нм. Световыход данных составов близок к 200 000 фот./МэВ. Расширение спектра высвечивания улучшает взаимодействие сцинтилляционного света с полупроводниковыми детекторами, область чувствительности которой включает в себя видимый и ближний ИК-диапазоны.

Авторы НИЦ «Курчатовский институт» выражают благодарность Министерству науки и образования России за финансовую поддержку, договор №. 075-15-2021-1353 от 12.10.2021. Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт». Исследования в Уральском федеральном университете частично поддержаны Минобрнауки России, проект ФЭУЗ 2023-0013.

Список литературы

1. Lecoq P. Inorganic scintillators for detector systems: physical principles and crystal engineering. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2016.
2. D Dubov V. et al. Customizing the luminescent properties of compositionally disordered ceramics $(\text{Gd, Y, Yb, Tb, Ce})_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$: From an ultra-fast scintillator to bright, wide-spectrum phosphor // *Journal of Applied Physics*. 2024. Vol. 135, № 5. P. 053104

THE INFLUENCE OF IMPURITIES ON THE FORMATION OF RADICAL IONS IN IRRADIATED $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ CRYSTALS

A.S. Ganyeva¹, K.Sharsheev²,
M.M. Kidibaev², Raiymkul kyzy N²

¹Kyrgyz National University named after Zh. Balasagyn, Bishkek, 720033, Kyrgyz Republic, Abdymomunova st., 328.

²Institute of Physics named after Academician Zh. Zheenbaev NAS KR, 720071, Bishkek, Kyrgyz Republic, Chui Avenue, 265-a.

e-mail: gainagul1974@gmail.com)

Abstract

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of LiNaSO_4 crystals and with a Cr^{3+} admixture at low and room temperatures were studied. It has been established that as the temperature of liquid nitrogen decreases, differences arise in the EPR spectra of a pure crystal and a crystal with an admixture of trivalent chromium. These differences are due to changes in the crystal structure and the formation of the radical ion SO_4^- with cubic symmetry.

Keywords: crystal, spectrum, paramagnetic resonance, radical ion, factor, X-ray, irradiation, nitrogen, temperature, impurity.

Аннотация

Изучены спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов LiNaSO_4 и с примесью Cr^{3+} при низких и комнатных температурах. Установлено, что при понижении температуры жидкого азота возникают различия в ЭПР спектрах беспримесного кристалла и кристалла с примесью трехвалентного хрома. Эти различия обусловлены изменением структуры кристалла и образованием ион-радикала SO_4^- с кубической симметрией.

Ключевые слова: кристалл, спектр, парамагнитный резонанс, ион-радикал, фактор, рентген, облучения, азот, температура, примесь

В спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученных рентгеном кристаллов LiNaSO_4 , снятом при комнатной температуре, наблюдается семь линий различной интенсивности, которые условно обозначены как линии A_{1-4} , $B_{1,2}$ и C . Линия C , полуширина которой равна 1 мТл является суперпозицией нескольких линий. При понижении температуры до температуры жидкого азота линия C сужается настолько, что вместо одной линии наблюдается три линии – $D_{1,2}$ и C (рис. а). Полуширина линии C при температуре жидкого азота равна всего 0,3 мТл. Кроме этих линий наблюдалась изотропия линии E со значением g - фактора, равным 2,0204 и линии условно обозначенные $A_{5,6}$.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИОН- РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$

A.C. Ганыева¹, К. Шаршеев²,
М.М. Кидибаев², Райымкул кызы Н²

¹Кыргызский национальной университет им. Ж.Баласагына, Бишкек, 720033, Кыргызская Республика, ул. Абдымомунова 328.

²Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева НАН КР, 720071, Бишкек, Кыргызская Республика, проспект Чуй, 265-а.

Интенсивная изотропная линия C приписывалось ион- радикалу SO_3^- . Линии условно обозначенные буквой $D_{1,2}$ обусловлены радикалом O_3^- . Линии $B_{1,2}$ отнесены к ион- радикалу SO_2^- , а линии A_{1-6} к ион- радикалу SO_4^- [1].

Для определения влияния примеси на образование ион- радикалов в облученных кристаллах LiNaSO_4 были исследованы кристаллы LiNaSO_4 с примесью трехвалентного хрома. Спектр ЭПР кристалла $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$, облученного рентгеновским излучением, представлен на рис.б. Как и в облученном беспримесном кристалле LiNaSO_4 в кристалле $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ под действием рентгеновского облучения создаются парамагнитные ион-радикалы SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , линии ЭПР

которых расположены вблизи сигнала эталона ДФПГ со стороны низких магнитных полей, но не появляются центры, дававшие у беспримесного кристалла изотропную линию E с $g = 2,0204$.

Различия, наблюдаемые в ЭПР спектрах чистых и с примесью трехвалентного хрома кристаллов $\text{LiNaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть обусловлены следующим образом:

1. Изотропная линия E с g - фактором 2,0204 наблюдается в спектрах ЭПР беспримесных кристаллов $\text{LiNaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут быть обусловлены ион-радикалами SO_4^- с некубической симметрией.

2. Введение примеси в кристалл LiNaSO_4 обуславливает изменение структуры кристалла, вызывая образование ион- радикалов SO_4^- с кубической симметрией.

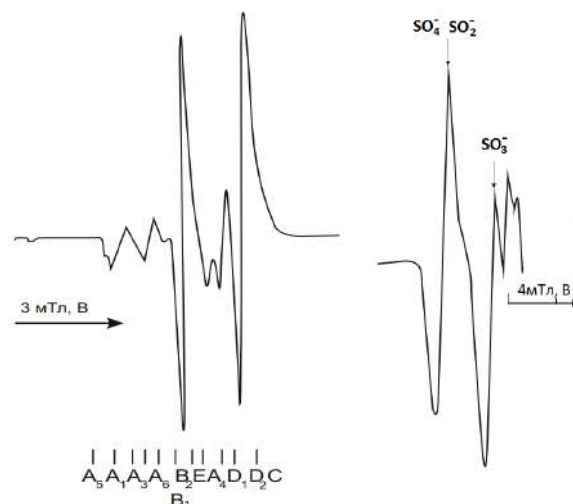


Fig. ESR spectra of irradiated LiNaSO_4 crystals taken at liquid nitrogen temperature in the “ca” plane, when the “c” axis is 30° with the direction of the external field (ca) and $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ at B||c (b).

Список литературы

1. К. Шаршеев. *Радиационные и примесные центры с переменной валентностью в кристаллах сложных сульфатов щелочных металлов*, 1999, г. Екатеринбург, Россия, с.173.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF Gd₂O₂S PHOSPHORS ACTIVATED BY RARE EARTH IONS

A.V. Ivanova¹, O.V. Yurasova¹,
I.M. Ermochenko¹, D.A. Tavrunov²,
V.A. Pustovarov²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

e-mail: AntVlIvanova@rosatom.ru

Abstract

GIREDMET JSC has developed a technology for the synthesis of gadolinium oxysulfide powders activated by rare earth ions. The resulting material will be used to manufacture scintillation ceramics as a component element of a CT tomograph detector.

Keywords: Gadolinium oxysulfide, powders, ceramics, RE ion, XRD analysis, X-ray excited luminescence

Аннотация

В АО «Гиредмет» разработана технология синтеза порошков оксисульфида гадолиния, активированного редкоземельными ионами. Полученный материал планируется использовать для изготовления сцинтилляционной керамики составного элемента детектора КТ-томографа.

Ключевые слова: Оксисульфид гадолиния, порошки, керамика, XRD анализ, рентгенолюминесценция

Одним из широко используемых методов медицинской визуализации является компьютерная томография. Основными требованиями к сцинтилляторам, используемым в КТ-детекторах, являются высокий световыход, согласование спектра излучения со спектральной чувствительностью фотодетектора, малое послесвечение, высокая радиационная стойкость, негигроскопичность, стабильность световыхода. Таким условиям наилучшим образом отвечают неорганические соединения в виде монокристаллов или керамики. Одним из наиболее эффективных на сегодняшний день материалов является керамика на основе оксисульфида гадолиния, активированная РЗ-ионами (Тб, Pr, Се). Этот материал применяется при производстве томографов фирмами Toshiba, Siemens, Philips [1, 2].

Технология получения керамических материалов – процесс, включающий в себя несколько этапов: синтез порошка оксисульфида, подготовка и предварительное

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ Gd₂O₂S, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

A.B. Иванова¹, O.B. Юрасова¹,
И.М. Ермоченков¹, Д.А. Таврунув²,
В.А. Пустоваров²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

прессование, основное прессование, обработка итогового материала.

В ходе анализа литературных данных [2, 3] для синтеза и исследования выбраны порошки оксисульфида гадолиния, активированного РЗ-ионами: Gd₂O₂S:Tb, Gd₂O₂S:Tb,Ce, Gd₂O₂S:Pr,Ce. Порошки синтезировали путем высокотемпературного прокаливания шихты в восстановительной атмосфере по следующей общей схеме:

- смешение водных растворов нитратов гадолиния и активирующих элементов в расчетных пропорциях для обеспечения равномерности распределения активирующей примеси;
- осаждение оксалатов раствором щавелевой кислоты;
- прокаливание с получением активированного оксида гадолиния;
- подготовка шихты – оксид гадолиния и сульфосмесь (сера и карбонат натрия);
- синтез оксисульфида в восстановительной атмосфере при T > 1000 °C;

- отмывка материала от остатков сульфосмеси;
- сушка материала при $T > 100^\circ\text{C}$.

Для исследования возможностей получения частиц определенного размера были синтезированы также порошки $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ с добавлением LiF в шихту и порошки $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, синтезированные цитратным методом [4]. XRD анализ показал, что на дифрактограммах положение пиков у всех синтезированных образцов соответствует $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, что свидетельствует о фазовой чистоте образцов. Размер и морфологию частиц исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии. Наиболее крупный размер частиц у образца $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$, синтезированного с добавлением LiF . Кроме того, наблюдается большой разброс по размерам от 3 до 18 мкм. Размер частиц порошков, изготовленных без добавления плавня, варьируется от 20 до 70 нм, при этом встречаются агломераты частиц, размерами в несколько мкм, что говорит о необходимости помола и сепарации частиц для дальнейшего использования в процессе изготовления керамики. Наименьший размер и равномерное распределение частиц по размеру наблюдается в образце $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ – от 15 до 28 нм, частицы квазисферической формы с тенденцией к агломерации.

Для аттестации синтезированных образцов применялся комплекс спектроскопических методов. Исследованы спектры фото (ФЛ)- и рентгенолюминесценции (РЛ), а также кривые термовысвечивания. Для примера на Рисунке 1 показаны спектры ФЛ и РЛ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb,Ce}$. Наблюдаются характерные линии внутриконфигурационных $f-f$ переходов в ионах Tb^{3+} . Выход ФЛ и РЛ Ce^{3+} ионов при комнатной температуре очень низок, так как, согласно расчетам [5], возбужденные состояния смешанной $4f^{n-1}5d$ конфигурации Ce^{3+} ионов лежат в зоне проводимости $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. Широкая доминирующая полоса эмиссии ионов Ce^{3+} (~ 450 нм) наблюдается лишь в спектрах ФЛ при селективном фотовозбуждении в области внутрицентровых $f-d$ переходов. В то же время, введение ионов Ce^{3+} приводит к уменьшению послесвечения образцов, благодаря эффективному

захвату зонных носителей заряда. Исследованные образцы характеризуются высоким выходом РЛ. Например, интегральный выход РЛ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ с оптимальной концентрацией ионов Tb^{3+} сравним с выходом РЛ четверных гранатов, имеющих световыход ~40000 фотон/МэВ при α -возбуждении [6].

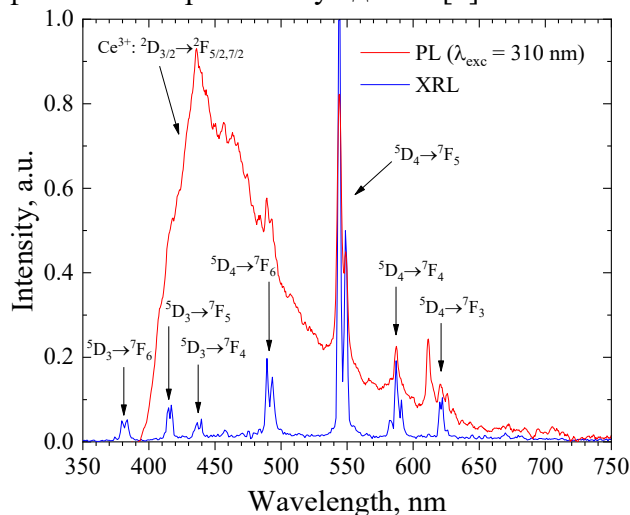


Fig.1. Photoluminescence and X-ray excited luminescence spectra of the $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb,Ce}$ powder

Т.о. в результате исследований синтезированы порошки оксисульфида гадолиния, активированного РЗ-ионами, которые по ряду характеристик (фазовому составу, размеру, морфологии, данным люминесцентной спектроскопии) могут являться качественным исходным сырьем для последующего изготовления на их основе керамического материала высокой плотности.

The work was partially supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russia (through the basic part of the government mandate, project No. FEUZ-2023)

Список литературы

1. E. Shefer et al. *Current Radiology Reports*, 2013, vol. 1, №. 1, pp. 76-91.
2. J. Lian et al. *Journal of Materials Sciences and Technology*, 2009, vol. 25, №. 02, p. 254.
3. П.Ш. Устабаев и др. *Научно-технические технологии функциональных материалов*, 2018, с. 21-22.
4. А. Муссауи и др. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*, 2021, т. 21, №. 2. с. 198-205.
5. П.А. Родный. *Оптика и спектроскопия*, 2009, т. 107, с. 270-274.
6. M. Korzhik et al. *Ceramics*, 2023, vol. 9, №. 3, pp. 1900-1912

FEATURES OF BAND STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS BASED ON Gd AND Sb

R.D. Mukhachev¹, S.T. Baidak^{2,1},
A.V. Lukoyanov^{1,2}

¹ M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

² Institute of Physics and Technology, Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

e-mail: r.d.mukhachev@imp.uran.ru

Abstract

This work studies the topological properties of rare earth semiconductors and semimetals (Gd,Tb)NiSb and (Gd,Tb)Sb using theoretical calculations. Calculations were performed using the GGA+U method, taking into account strong electronic correlations and spin-orbit coupling. It is shown that in (Gd,Tb)NiSb, as the cell volume decreases, a transition from the semiconducting to the metallic state occurs with the appearance of the Dirac point at the Fermi level. In (Gd,Tb)Sb, electron-hole compensated semimetallic states with a pseudogap in the total density of states were discovered. The results of the work may be useful for the development of new devices based on topological materials.

Keywords: rare earth elements, semiconductors, semimetals, theoretical calculations, electronic correlations, topological materials, gadolinium compounds, antimony compounds.

Аннотация

В работе исследуются топологические свойства редкоземельных полупроводников и полуметаллов (Gd,Tb)NiSb и (Gd,Tb)Sb с помощью теоретических расчетов. Расчеты выполнены в рамках метода GGA+U с учетом сильных электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия. Показано, что в (Gd,Tb)NiSb при уменьшении объема ячейки происходит переход от полупроводникового к металлическому состоянию с появлением точки Дирака на уровне Ферми. В (Gd,Tb)Sb обнаружены электронно-дырочные компенсированные полуметаллические состояния с псевдощелью в полной плотности состояний. Результаты работы могут быть полезны для разработки новых устройств на основе топологических материалов.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, полупроводники, полуметаллы, теоретические расчеты, электронные корреляции, топологические материалы, соединения гадолиния, соединения сурьмы.

Топологические материалы активно исследуются в последнее десятилетие, потому что в них реализуются квантовые состояния с инверсией зон и точками Дирака и Вейля. Благодаря наличию таких особенностей в зонной структуре топологические изоляторы и полуметаллы имеют потенциал для применения в новых устройствах, в т.ч. квантовых транзисторах, детекторах и диодах с высокой энергетической эффективностью [1]. В связи с этим, актуально исследование соединений, содержащих такие р-элементы, как Se, Bi, Sb и др., в них часто встречаются

ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ Gd И Sb

Р.Д. Мухачев¹, С.Т. Байдак^{2,1},
А.В. Лукоянов^{1,2}

¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

² Физико-технологический институт, Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

топологические особенности зонной структуры.

В данной работе теоретические расчеты зонной структуры редкоземельных полуметаллов (Gd,Tb)NiSb выполнены в рамках метода GGA+U на основе приближения обобщенной градиентной поправки с учетом сильных электронных корреляций в 4f оболочке ионов редкоземельных металлов, рассмотрено влияние спин-орбитального взаимодействия. Тройные соединения (Gd,Tb)NiSb являются полупроводниками, с шириной непрямо́й запрещенной зоны около 0.3 эВ [2]. Полный

магнитный момент данных соединений полностью определяется магнитными моментами ионов Gd или Tb. При теоретическом моделировании приложения давления в данных соединениях, которое было выполнено путем уменьшения объема ячейки [3], был обнаружен переход от непрямой щели в высоко симметричном направлении Γ -X к прямой щели в высоко симметричной точке X. При уменьшении объема ячейки до $0.65V_0$, где V_0 – объем ячейки при нормальных условиях, наблюдается закрытие запрещенной зоны. Зонная структура GdNiSb при $0.65V_0$ имеет вид, характерный для бесщелевого полупроводника с занятыми и пустыми зонами, соприкасающимися только в одной точке X. Дальнейшее уменьшение объема ячейки приводит к закрытию щели и образованию металлического состояния с появлением нескольких листов Ферми поверхности. При $0.6V_0$ наблюдалось появление единственной точки типа точки Дирака с линейной дисперсией зон в окрестности вырождения зон на уровне Ферми в направлении Γ -X. Таким образом, в соединениях сурьмы в теоретических расчетах были обнаружены особенности зонной структуры полуметаллического состояния, а также открытие узкой полупроводниковой щели в (Gd,Tb)NiSb и металлизация под давлением в GdNiSb.

В бинарных материалах GdSb и TbSb обнаружены электронно-дырочные компенсированные полуметаллические состояния с псевдощелью в полной плотности состояний. Энергетические зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости GdSb, GdNiSb, TbSb исследованы методом спектроскопической эллипсометрии [3,4]. Экспериментальные

спектры оптической проводимости оказались в согласии с рассчитанным вкладом межзонной оптической проводимости. Аномальное поведение оптических характеристик в инфракрасной области связано с полуметаллическими свойствами этих материалов. Электронный карман в Γ -X-W и дырочные карманы в L- Γ -X направлении в GdSb ранее были подтверждены экспериментальными данными [5]. Появление в кубической структуре соединений RSb ионов никеля в эквивалентном составе RNiSb приводит к интересным изменениям зонной структуры [3]. Разнообразие свойств соединений данного типа мотивирует дальнейшие исследования.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-42-02021.

Список литературы

1. K. Ohnishi, M. Aoki, R. Ohshima, E. Shigematsu, Y. Ando, T. Takenobu, M. Shiraishi, All-electric spin device operation using the Weyl semimetal WTe₂ at room temperature. *Adv. Electron. Mater.*, 2023, Vol. 9, pp. 2200647.
2. S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov, Common topological features in band structure of RNiSb and RSb compounds for R = Tb, Dy, Ho. *Materials*, 2023, Vol. 16(1), pp. 242.
3. Yu.V. Knyazev, S.T. Baidak, Yu.I. Kuz'min, A.V. Lukoyanov, Optical properties and electronic structure of half-Heusler GdNiSb alloy: Experiment and first-principles calculations. *Opt. Quantum Electron.*, 2024, Vol. 56, pp. 650.
4. Yu.V. Knyazev, Yu.I. Kuz'min, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov, Investigation of semimetallic properties of GdSb and TbSb compounds: A first-principle and optical study. *Solid State Sci.*, 2023, Vol. 136, pp. 107085.
5. Y. Wu, Y. Lee, T. Kong, D. Mou, R. Jiang, L. Huang, S.L. Bud'ko, P.C. Canfield, A. Kaminski, Electronic structure of RSb (R=Y, Ce, Gd, Dy, Ho, Tm, Lu) studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 2017, Vol. 96, pp. 035134.

PROBLEMS OF CONCENTRATION AND STRUCTURAL HETEROGENEITY IN SINGLE CRYSTALS OF THE III-V GROUP

S.N. Knyazev¹, N. Yu. Komarovskiy^{1,2},
D.A. Tikhonov^{1,2}, E.V. Molodtsova¹

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Abstract

The paper deals with the causes of structural and electrophysical (inhomogeneity in the concentration of charge carriers) inhomogeneity in single crystals of the $A^{III}B^V$ group. An approach to numerical estimation of the value of plate inhomogeneity based on statistical analysis of the results obtained by X-ray structural mapping, quantitative digital metallography and FTIR spectroscopy is proposed.

Keywords: $A^{III}B^V$ single crystals, Czochralski method, FTIR spectroscopy, reflectance spectra, X-ray structure mapping, quantitative digital metallography

Аннотация

В работе рассматриваются причины возникновения структурной и электрофизической (коцентрационной) неоднородности в монокристаллах группы $A^{III}B^V$. Предложен подход для численной оценки величины неоднородности пластин на основе статистического анализа результатов, получаемых методами рентгеноструктурного картирования, количественной цифровой металлографии и ИК-Фурье спектроскопии.

Ключевые слова: монокристаллы группы $A^{III}B^V$, метод Чохральского, ИК-Фурье спектроскопия, спектры отражения, рентгеноструктурное картирование, количественная цифровая металлография

Развитие современной микроэлектроники, обуславливающее закономерное повышение спроса на полупроводниковые монокристаллы, влечет за собой также и рост требований к их качеству. Помимо нормативно регламентируемых параметров, таких как плотность дислокации, электросопротивление, число носителей заряда (ЧСЗ) и их подвижность, нередко можно встретить требования к однородности полупроводниковых пластин, которая, на данный момент, не имеет общепринятых критериев и метода оценки. Расхождения в трактовке данного понятия нередко приводят к спорным ситуациям, решить которые не представляется возможным ввиду отсутствия общепринятых стандартов. Целью данной работы является исследование причин возникнове-

ПРОБЛЕМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ $A^{III}B^V$

С.Н. Князев¹, Н.Ю. Комаровский^{1,2},
Д.А. Тихонов^{1,2}, Е.В. Молодцова¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сагина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

ния неоднородности в моно-кристаллах группы $A^{III}B^V$ и разработка алгоритма ее оценки в производственных условиях.

Принципиально можно выделить структурную и электрофизическую однородность монокристаллов полупроводников. Величиной структурной неоднородности, в первую очередь, может служить плотность дислокаций и характер их распределения. Главной причиной ее возникновения является неоднородность поля напряжений в процессе роста кристалла, обусловленная осевыми и радиальными температурными градиентами [1]. В свою очередь, в качестве меры электрофизической неоднородности можно принять величину градиента изменения значений ЧСЗ по площади пластины (концентрационная

неоднородность), которую можно определить локально с высокой точностью по спектрам отражения в дальней и средней ИК областях (ИК Фурье спектроскопия). На рис. 1 представлен концентрационный градиент на пластинах GaAs (Si), InSb (Te).

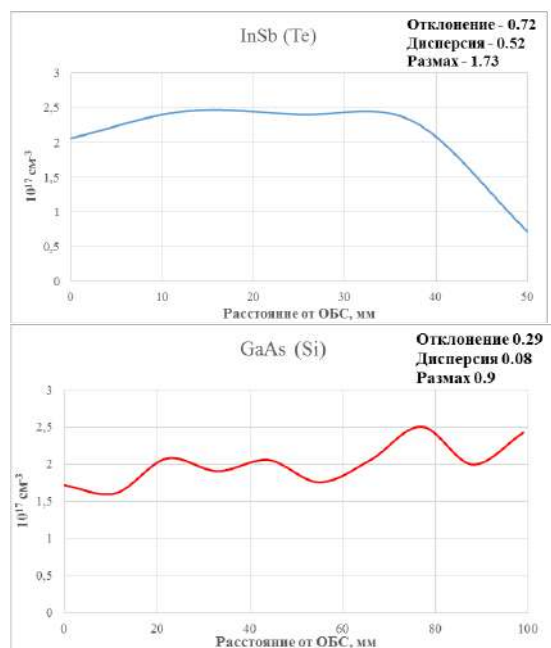


Fig. 1. Concentration gradient on the plate GaAs(Si).

Одной из главных причин возникновения такого вида неоднородности в монокристаллах группы $A^{III}B^V$ является активный захват примесных атомов плоскостями с наибольшей ретикулярной плотностью. Также необходимо отметить, что концентрационная и структурная неоднородности связаны между собой, так как дислокации являются основным стоком точечных дефектов в монокристалле, но получить какие-либо объективные данные о коэффициенте их корреляции на данный момент не представляется возможным [1].

В свою очередь в качестве величины структурной неоднородности можно принять неоднородность распределения ямок травления и градиент изменения величины микропластической деформации (МКД), рассчитываемой из уширения кривой качания (ПШПВ) [2]. На рис 2 представлено изменение величины МКД

пластины GaAs (Te) до и после термической обработки.

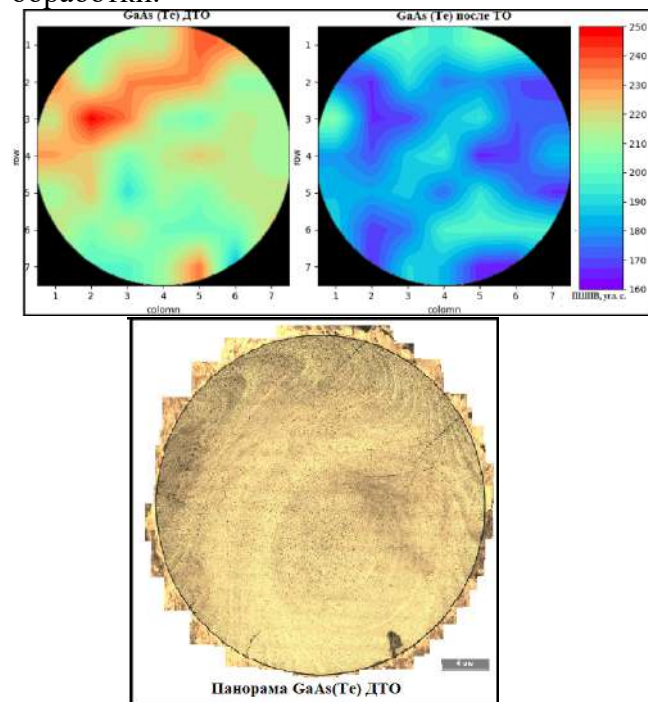


Fig. 2. Structural heterogeneity GaAs(Te)

Как уже было отмечено выше – для получения объективных данных структурную и концентрационную неоднородность не следует рассматривать в отрыве друг от друга.

В качестве величины численной оценки неоднородности пластины можно предложить следующие параметры: стандартное отклонение, дисперсию, размах выборки значений ЧСНЗ, ПШПВ и статистику полиэдров Вороного, построенных для панорамы распределения фигур травления [3].

Список литературы

1. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984.
2. Комаровский Н. Ю. и др. Исследование зависимости прочностных характеристик монокристаллического InSb от кристаллографической ориентации и условий роста // *Прикладная физика*. – 2023. – №. 3. – С. 63
3. Кудря А. В. и др. Информативность морфологии структур твердых сплавов для прогноза качества наплавов // *Цветные металлы*. – 2017. – №. 12. – С. 78-83..

INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION OF ALUMINUM AND GALLIUM IONS BY SCANDIUM IONS ON ENERGY TRANSFER PROCESSES IN GARNET CRYSTALS

F.D. Fedunin¹, A.N. Vasil'ev², O.A. Buzanov³,
D.A. Spassky²

¹ Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, Russia

³ FOMOS-Materials, Moscow, Russia

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ ИОНАМИ СКАНДИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ ГРАНАТОВ

Ф.Д. Федюнин¹, А.Н. Васильев²,
О.А. Бузанов³, Д.А. Спасский²

¹ Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ ОАО «Фомос-Материалс», Москва, Россия

e-mail: fedyuninf@my.msu.ru

Abstract

The effect of partial substitution of Al and Ga ions by Sc ions on the processes of energy transfer to luminescence centers in $Gd_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$ crystals has been studied. It is shown that the electronic states of Sc participate in the formation of the bottom of the conduction band and form an additional channel of energy transfer to luminescence centers. Based on the analysis of luminescence excitation spectra, it was concluded that the relaxation of excitations via Sc states results in a redistribution of the efficiency of energy transfer to the Ce^{3+} and Gd^{3+} luminescence centers and an increase in the relative intensity of the Ce^{3+} luminescence.

Keywords: $Gd_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$ crystals, energy transfer processes, scintillation materials, electronic structure, luminescence, excitons

Аннотация

Изучено влияние частичного замещения ионов Al и Ga ионами Sc на процессы переноса энергии на центры свечения в кристаллах $Gd_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$. Показано, что электронные состояния Sc участвуют в формировании дна зоны проводимости и формируют дополнительный канал переноса энергии на центры люминесценции. На основе анализа спектров возбуждения люминесценции сделан вывод, что релаксация возбуждений через состояния Sc приводит к перераспределению эффективности переноса энергии на центры свечения Ce^{3+} и Gd^{3+} и увеличению относительной интенсивности свечения Ce^{3+} .

Ключевые слова: кристаллы $Gd_3(Al,Ga,Sc)_5O_{12}:Ce$, процессы переноса энергии, сцинтилляционные материалы, электронная структура, люминесценция, экситоны

Кристаллы гранатов $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$, легированные ионами Ce^{3+} , являются перспективными сцинтилляционными материалами для применения в экспериментах физики высоких энергий, космических исследованиях и медицине [1-3]. Данные кристаллы привлекают внимание благодаря комбинации таких свойств как высокие значения плотности и светового выхода, хорошего энергетического разрешения, радиационной стойкости и химической стабильности. Кристаллы $Gd_3Al_3Ga_2O_{12}:Ce$ обладают наиболее высоким световым выходом до 60000 фот/МэВ и явля-

ются наиболее перспективными для использования в качестве сцинтилляторов [3-6].

Существенной проблемой $Gd_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}$ является наличие медленных компонент в кинетике затухания люминесценции церия ($\tau > 100$ нс), что негативно влияет на сцинтилляционные свойства данного материала. Эти медленные компоненты связаны как с возможностью промежуточной локализации носителей заряда на мелких ловушках, так и с наличием промежуточного этапа переноса энергии к центрам свечения Ce^{3+} через 4f состояния гадолиния. Целью данной работы является изучение

влияния частичного замещения ионов Al и Ga ионами Sc на процессы переноса энергии к центрам люминесценции (Ce^{3+}).

Монокристаллы с номинальным составом $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ (GAGG), $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ (GAGG:Ce) и $\text{Gd}_{2.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Ga}_{2.5}\text{Sc}_{1}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{12}$ (GASGG:Ce) были выращены в Фомос-Материалс методом Чохральского в иридиевых тиглях в атмосфере O_2 .

Были измерены спектры люминесценции, а также спектры возбуждения люминесценции Ce^{3+} и Gd^{3+} в температурном диапазоне 7-300 К. Измерения спектров возбуждения проведены в широкой энергетической области 2.5-45 эВ, несущей информацию о разных этапах преобразования энергии в люминесценцию, таких как прямое возбуждение центров люминесценции, ионизация центров люминесценции, создание экситонов в области края фундаментального поглощения, создание разделенных электрон-дырочных пар при возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости, размножение электронных возбуждений, возбуждение электронов с остовных уровней. Показано, что легирование кристаллов ионами Ce^{3+} влияет на процессы переноса энергии на центры люминесценции Gd^{3+} за счет образования дополнительного канала переноса энергии на Ce^{3+} .

Перенос энергии на Ce^{3+} в GAGG:Ce происходит через промежуточный этап формирования гадолиниевого (GdCT) или цериевого (CeCT) экситонов с переносом заряда. Анализ спектров возбуждения свечения Ce^{3+} и Gd^{3+} в кристаллах GAGG:Ce показал, что прямая передача энергии от GdCT на церий имеет низкую эффективность. Из разделенных электрон-дырочных пар могут образоваться как GdCT, так и CeCT, при этом вероятность создания GdCT уменьшается, а CeCT – увеличивается с ростом расстояния разлета электрона и дырки.

При частичном замещении катионов алюминия и галлия ионами скандия 3d-состояния скандия располагаются на дне зоны проводимости, ширина запрещенной зоны уменьшается на 0.15 эВ. При этом создается дополнительный канал переноса энергии через экситоны с переносом заряда ScCT, конкурирующий с переносом от

GdCT. Скандиевые состояния подавляют экситонный пик GdCT в спектре возбуждения люминесценции гадолиния в GASGG:Ce. Напротив, первый пик в спектре возбуждения люминесценции церия становится более выраженным, что показывает повышенную эффективность переноса на церий от экситонов ScCT. Т.о., добавление скандия в GAGG:Ce приводит к увеличению относительной интенсивности люминесценции церия. Это связывается с подавлением прямого создания экситона с переносом заряда (GdCT), что сопровождается уменьшением эффективности передачи энергии на подсистему 4f-уровней Gd^{3+} . Подавление канала переноса на церий через 4f-уровни Gd^{3+} также сопровождается ускорением кинетики затухания люминесценции Ce^{3+} . Т.о., добавление скандия в GAGG:Ce влияет на процессы переноса энергии на центры Ce^{3+} , что может привести к улучшению сцинтилляционных свойств этого материала.

Проведено моделирование процессов релаксации энергии в кристаллах гранатов. Для составов $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ проведен расчет эффективных масс электронов и дырок и скорость релаксации. На основе имеющихся в литературе плотностей состояний и указанных выше оценок построена модель, описывающая формирование спектров возбуждения свечения Gd^{3+} в GAGG и Ce^{3+} в GAGG:Ce и GASGG:Ce и получены оценки распределения вторичных электронных возбуждений при неупругом рассеянии электронов, создаваемых фотонами в области размножения электронных возбуждений.

Федюнин Ф.Д. благодарен за поддержку Фонду развития теоретической физики и математики «Базис».

Список литературы

1. P. Lecoq, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2016, Vol. 809, pp. 130-139.
2. V. Alenkov, O. Buzanov, G. Dosovitskiy, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2019, Vol. 916, pp. 226-229.
3. G. Dilillo, N. Zampa, R. Campana, et al. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2022, Vol. 513, pp. 33-43.
4. M. Korzhik, K.-T. Brinkmann, G. Dosovitskiy, et al. arXiv preprint arXiv:1807.06390, 2018.
5. S. Kurosawa, Y. Shoji, Y. Yokota, et al. *J. Cryst. Growth*. 2014, Vol 393, pp. 134–137.
6. A. Yoneyama, R. Baba, M. Kawamoto, *Opt. Mater. Express*. 2021, Vol. 11, pp. 398-411.

NEW WHITLOCKITE-LIKE VANADATES WITH PROMISING FUNCTIONAL PROPERTIES

*E.M. Gallyamov, V.V. Titkov,
O.V. Baryshnikova, B.I. Lazoryak*

Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: e.m.gallyamov@gmail.com

НОВЫЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ВАНАДАТЫ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

*Э.М. Галлямов, В.В. Титков,
О.В. Барышникова, Б.И. Лазорьяк*

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова», Москва, Россия

Abstract

Materials based on beta tricalcium phosphate have been intensively studied for a long time. However, vanadates of the same structural type are also of interest. Indeed, the nonlinear optical and luminescent properties exhibited by vanadates, as well as the decrease in the temperatures of the ferroelectric phase transition, are of practical interest. The report presents solid solutions $Ca_{10.5-x}Sr_x(VO_4)_7:1\% Eu^{3+}$ and describes the interesting properties found for them. The introduction of one percent (for $z=6$) of the rare earth luminescent element showed the promise of this area of research.

Keywords: whitlockite, calcium vanadate, luminescence, nonlinear optical properties, complex strontium vanadate, optical second-harmonic generation (SHG), ferroelectricity

Аннотация

Материалы на основе бета трикальций фосфата давно и интенсивно исследуются. Однако интерес вызывают и ванадаты того же структурного типа. Действительно, проявляемые ванадатами нелинейно-оптические, люминесцентные свойства, а также снижение температур сегнетоэлектрического фазового перехода вызывают практический интерес. В докладе представлены твердые растворы $Ca_{10.5-x}Sr_x(VO_4)_7:1\% Eu^{3+}$ и описаны обнаруженные для них свойства, представляющие интерес. Привнесение одного процента (если принять $z = 6$) редкоземельного люминесцирующего элемента показало перспективность этого направления исследований.

Ключевые слова: витлокит, ванадат кальция, люминесценция, нелинейно-оптические свойства, сложный ванадат стронция, генерация второй оптической гармоники (ГВГ), сегнетоэлектричество

Структура витлокитоподобных соединений описана в работе [1]. Многие твердые растворы этих соединений получены нашими коллегами и нами впервые [2]. Разрабатываются новые способы синтеза (например, с углем в закрытой камере [3]), обнаруживаются области существования твердых растворов, для однофазных образцов выращиваются монокристаллы.

Твердые растворы $Ca_{10.5-x}Sr_x(VO_4)_7:1\% Eu^{3+}$ получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Для полученных образцов обнаружены области однофазности и двухфазности. Для нескольких образцов получены керамические таблетки, исследованы диэлектрические свойства.

С помощью программы JANA2006 проведено уточнение параметров элементарной ячейки по методу Ле Бейля и уточнение структуры по методу Ритвельда. На приборе Agilent Cary Eclipse с лампой 75 Вт Хе были получены спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции.

Легкость получения сложных ванадатов кальция щелочноземельных (Sr) и редкоземельных элементов (Eu), состава $Ca_{10.5-x}Sr_x(VO_4)_7:1\% Eu^{3+}$ сочетается со многими функциональными свойствами: нелинейно-оптическими, люминесцентными, сегнетоэлектрическими, катионной проводимостью.

Обнаружено непрерывное увеличение интенсивности сигнала генерации второй оптической гармоники вплоть до границы не однофазности (Таблица 1), которая лежит

между $x = 3.5$ и $x = 5.25$. Максимальная интенсивность 28 единиц кварцевого эталона достигнута для $x = 3.5$. Также обнаружено снижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при переходе от образцов с максимальным содержанием кальция к образцам с максимальным содержанием стронция. Такое снижение температуры можно объяснить влиянием размера катионов, расположенных вокруг позиции М4, что влияет на изменение положения ванадиевого тетраэдра. Представляется, что это «вращение» ванадиевого тетраэдра и обеспечивает фазовый переход.

Таблица. 1 Сигнал генерации второй оптической гармоники для твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_7:1\% \text{Eu}^{3+}$

x	0	1.75	3.5	5.25	7	8.75	10.5
ГВГ	6.5	24	28	17	2.6	1.5	0.03

По результатам исследования фотолюминесценции твердых растворов $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_7:1\% \text{Eu}^{3+}$ установлено, что интенсивности люминесценции полосы переноса заряда, линии на 395 нм и на 465 нм немонотонно антибатно меняются. Такое поведение будет подробно обсуждено на самой конференции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 24-23-00061 и в рамках государственного задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» № АААА-А21-121011590086-0.

Список литературы

1. Б.И. Лазорьяк, Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами. *Успехи химии*, 1996, т. 65, № 4, с. 307 – 325.
2. А.А. Belik et al. *Chem. Mater.*, 2005, Vol. 17, № 1, pp. 122–129.
3. Е.М. Gallyamov et al. *Materials*, 2005, Vol. 16, № 12, P. 4392.

CHANGES IN THE OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF Cr³⁺ IONS IN KDP, ADP CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF X-RAY IRRADIATION

A.A. Bayazova¹, U.K. Mamytbekov²,
M.M. Kidibaev², K. Sharsheev²,
A.T. Arymbaeva², M.E. Kasymaliev²

¹Kyrgyz National University named after Zh. Balasagyn,
Bishkek, 720033, Kyrgyz Republic,
Abdymomunova st., 328

²Institute of Physics named after academician Zh.
Zheenbaev NAS KR, 720071, Bishkek,
Kyrgyz Republic, Chui Avenue, 265-a

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cr³⁺ В КРИСТАЛЛАХ KDP, ADP ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ

A.A. Баязова¹, У.К. Мамытбеков²,
М.М. Кидибаев², К. Шаршеев²,
А.Т. Арымбаева², М.Е. Касымалиев²

¹Кыргызский национальный университет им.
Ж.Баласагына, г. Бишкек, 720033, Кыргызская
Республика, ул. Абдымомунова 328

²Институт физики им. академика Ж. Жеенбаева
НАН КР, 720071, г. Бишкек, Кыргызская
Республика, проспект Чуй, 265-а

e-mail: Bayazova-a@mail.ru, ulan-mk@bk.ru

Abstract

A study of the KDP-Cr³⁺ crystal showed that after X-ray irradiation the charge state of chromium changes from +3 to +5, a new absorption band of irradiated crystals was discovered in the region of 360 nm associated with pentavalent chromium ions.

Keywords: crystal, spectrum, absorption, impurity, defects, X-ray irradiation, absorption bands, band gap, conduction band

Аннотация

При исследовании кристалла KDP- Cr³⁺ показало что, после рентгеновского облучение зарядовое состояние хрома изменяется от +3 до +5, обнаружена новая полоса поглощения облученных кристаллов в области 360 нм связана с пятивалентными ионами хрома.

Ключевые слова: кристалл, спектр, поглощение, примесь, дефекты, рентгеновское облучение, полосы поглощения, запрещенная зона, зона проводимости

В зависимости от природы и валентного состояния примесных ионов в кристаллах могут создаваться различные центры, отличающихся друг от друга по структуре и локальной симметрии. Примесные ионы с структуре диамагнитных кристаллов обуславливают появление локальных энергетических уровней, которые располагаются в запрещенной зоне. Электроны, находящиеся на этих уровнях, могут перейти в зону проводимости в результате поглощения квантов, энергия которых значительно меньше ширины запрещенной зоны. В результате в оптических спектрах появляются полосы поглощения примесных ионов, сдвинутые в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения кристалла. Положение полос поглощения в оптических спектрах определяется энергией

соответствующих переходов между орбитальными энергетическими уровнями примесного иона в кристалле.

Значительный интерес представляет и исследование воздействия ионизирующих излучений на кристаллы, в результате которого в них создаются дефекты кристаллической структуры. Исследование различных кристаллов, содержащих примесные и радиационные дефекты, является актуальным.

Цель работы заключалась в том, чтобы на примере чистых и легированных примесью Cr³⁺ дигидрофосфатов калия и аммония, выяснить способы расположения примеси в структуре, специфику радиационно-стимулированного изменения зарядового состояния примеси при рентгеновском облучении.

На рисунке показаны спектры поглощения кристаллов $\text{KN}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{2+}$ до и после рентгеновского облучения, зарегистрированные при 90К. Сопоставленные кривые показывает, что в результате облучения заметно ослабевают полосы поглощения ионов Cr^{3+} , расположенные в видимой области спектра около 430 и 615 нм. Об изменении полосы поглощения с максимумом около 272 нм трудно сказать что-либо определенное из-за сильного фонового поглощения в ультрафиолетовой области.

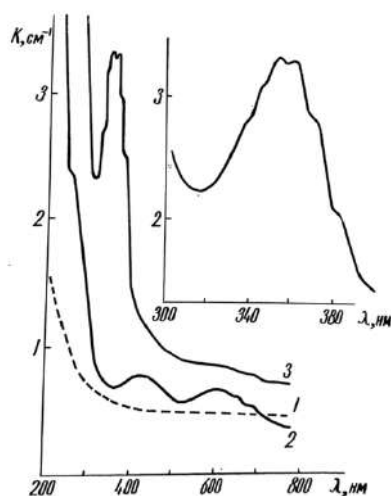


Fig. 1. Absorption spectra of KN_2PO_4 (1) and $\text{KN}_2\text{PO}_4:\text{Cr}^{3+}$ crystals (2,3). 1 and 2 – before irradiation; 3-after 24 hours of irradiation. The inset shows the fine structure of the band at 360 nm of the irradiated crystal. $T=90\text{K}$

Ослабление полос поглощения, обусловленных ионами Cr^{3+} , указывает на

уменьшение количества ответственных за эти полосы примесных ионов. Можно предположить, что уменьшение количества ионов Cr^{3+} происходит в результате изменения их зарядового состояния при облучении. Одновременное ослабление полос поглощения Cr^{3+} и рост полосы при 360 нм свидетельствует о том, что полоса при 360 нм связана с центрами, образующимися в результате радиационно-стимулированного изменения заряда ионов Cr^{3+} .

Характерной особенностью этой полосы поглощения является тонкая структура из 6 компонент со средним разделением между компонентами примерно 764 см^{-1} . Тонкая структура новой полосы поглощения проявляется при низкотемпературных измерениях.

Аналогичные изменения наблюдались при облучении и в спектрах поглощения кристаллов. Однако в этом случае нам не удалось наблюдать тонкую структуру новой полосы поглощения с максимумом около 362 нм, т.к. кристаллы $\text{ADP}:\text{Cr}^{3+}$ при температуре жидкого азота растрескивались, что не позволило провести низкотемпературные измерения.

Исследования показали, что при облучении зарядовое состояние хрома изменяется от +3 до +5, так что можно считать доказанным, что новая полоса поглощения облученных кристаллов в области 360 нм связана с пятивалентными ионами хрома.

**TETRAHEXAFLUORO-
ACETYLACETONATES OF RARE
EARTH METALS (+3) AS PROMISING
MAGNETICALLY ACTIVE MEDIA
FOR NANO AND MICROSTRUCTURES
OF SPIN ELECTRONICS**

V.P. Shtefanets^{1,2}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University), Dolgoprudnyi, Russia

² Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: shtefanets.vp@phystech.edu

Abstract

New hexafluoroacetylacetonate salts of rare earth metals $Q[Ln^{3+}(hfac)_4]_2$, with Q - bipyridinium cations have been synthesized in the first time and their structure, magnetic properties have been studied.

Keywords: monomolecular magnets; dysprosium (+3); erbium (+3); holmium (+3) complexes; hexafluoroacetylacetonates; X-ray diffraction analysis; infrared spectroscopy; magnetometry

Аннотация

Впервые синтезированы новые соли гексафторацетилацетонатов редкоземельных металлов $Q[Ln^{3+}(hfac)_4]_2$ с катионами Q -бипиридиния и изучены их строение, магнитные свойства.

Ключевые слова: мономолекулярные магниты; комплексы диспрозия (+3), эрбия (+3), гольмия (+3); гексафторацетилацетонаты; рентгеноструктурный анализ; ИК-спектроскопия; магнитометрия

Лантаноиды (Ln^{3+}) приобрели возрастающую популярность в дизайне систем, способных работать как магниты на молекулярном уровне из-за их значительной магнитной анизотропии и чувствительности к окружающему кристаллическому полю [1]. В качестве лигандов для синтеза редкоземельных мономолекулярных магнитов (МММ) часто используют β -кетонаты [2], в том числе, с другими органическими солигандами. Такая стратегия позволяет найти новые пути модуляции магнитной динамики редкоземельных МММ и получить новые магнитоактивные среды для нано- и микроструктур спиновой электроники и материалов на их основе.

В работе синтезированы и исследованы комплексы редкоземельных металлов (+3) с органическими дикатионами общей

**ТЕТРАГЕКСАФТОР-
АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (+3)
КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
МАГНИТОАКТИВНЫЕ СРЕДЫ
ДЛЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУР
СПИНОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ**

В.П. Штефанец^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия

² Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

формулы: $Q[Ln^{3+}(hfac)_4]_2$, где $Ln^{3+} = Dy^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}$; $hfac - C_5HF_6O_2$; $Q - 1,1'$ -диметил-4,4'-бипиридиний ($C_{12}H_{14}N_2^{2+}$) и 1,1'-диэтил-4,4'-бипиридиний ($C_{14}H_{18}N_2^{2+}$). Анализ данных РСА и магнетометрии показал, что координационные полиэдры $[Ln-O_8]$ в этих солях различаются в зависимости от природы Ln и размера катиона, что существенным образом влияет на индуцированный полем процесс медленной магнитной релаксации.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, госуниверсит. задание № 124013100858-3.

Список литературы

1. Vieru V., F. Baril-Robert et al., *Angewandte Chemie*, 2024, Vol. 136, pp. e202303146.
2. Y. Gao, Y. Wang et al., *Química Nova*, 2023, Vol. 46, pp. 131-136.

INFLUENCE OF Sc SUBSTITUTION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NASICON-TYPE $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) PHOSPHORS

N. Krutyak¹, D. Spassky², E.M. Gallyamov³, A.V. Mosunov³, V.A. Morozov³

¹ Physics Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³ Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: kruna@mail.ru

Abstract

$\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy; $0 \leq x \leq 0.2$) phosphors were synthesized by a high-temperature solid-state reaction. Sc:R ratios for all samples were determined by ICP-MS, EDX-SEM and TEM-EDX measurements. X-ray diffraction study revealed that solid solutions with a NASICON-type structure were formed at $0 \leq x \leq 0.1$. Luminescence properties of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) were studied in the range of 80–500 K. The temperature behaviour of the R^{3+} emission intensity depends on R that replaces Sc. The dielectric measurements of $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ were provided.

Keywords: $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ phosphates, NASICON structure, intrinsic emission, impurity emission, concentration quenching, thermal stability, conductivity

Аннотация

Методом высокотемпературного твердофазного синтеза получены люминофоры $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy; $0 \leq x \leq 0.2$). Соотношения Sc:R для всех образцов определены с помощью ICP-MS, EDX-SEM и TEM-EDX измерений. Рентгеноструктурный анализ показал, что твердые растворы со структурой типа NASICON формируются при $0 \leq x \leq 0.1$. Люминесцентные свойства $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) исследованы в диапазоне 80–500 К. Температурное поведение интенсивности излучения R^{3+} зависит от R, заменяющего Sc. Проведены диэлектрические измерения $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$.

Ключевые слова: фосфаты $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$, структура NASICON, собственное свечение, примесное свечение, концентрационное тушение, температурная стабильность, проводимость

Изучение структурных и люминесцентных свойств фосфатов $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (NSP) со структурой типа NASICON (Na super (S) ionic (I) conductor (CON)) продемонстрировало их перспективность в качестве люминофоров для белых светодиодов [1-3]. Однако, количество работ по люминесцентным свойствам NSP, активированных РЗЭ ионами (R^{3+}), весьма ограничено и в основном посвящено механизму переноса энергии между примесями. Недостаточно внимания также уделено проблеме соответствия ожидаемого и реального состава, а также однородности распределения ионов примеси. В данной работе определены пределы замещения Sc^{3+} на R^{3+} в $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ с сохранением NASICON-подобной структуры

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Sc НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) ТИПА NASICON

Н. Крутяк¹, Д. Спасский², Э.М. Галлямов³, А.В. Мосунов³, В.А. Морозов³

¹ Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

наряду с определением реального соотношения Sc:R разными методами. Также изучено влияние замещения на люминесцентные и диэлектрические свойства.

$\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (NSP:xR (R=Eu, Tb, Dy); $0 \leq x \leq 0.2$) получены методом твердофазного синтеза. Фактические соотношения Sc:R для образцов NSP:xR определены методами масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) и рентгено-спектрального анализа в сканирующем электронном микроскопе (EDX-SEM). Равномерность распределения Eu в частицах NSP:0.1Eu подтверждена методом EDX в просвечивающем электронном микроскопе (EDX-TEM). Обнаружено, что замена Sc^{3+} даже небольшим количеством R^{3+} приводит к

стабилизации NASICONоподобной суперионной фазы с пространственной группой $R\bar{3}c$. Показано, что предельные концентрации замещения Sc^{3+} на R^{3+} с сохранением NASICONоподобной структуры практически не зависят от радиуса R^{3+} . Однофазные $\text{NSP}:x\text{R}$ формируются до $x = 0.1$, а дальнейшее увеличение содержания R^{3+} ($x = 0.15$) приводит к образованию второй фазы в виде RPO_4 .

На рис. 1а представлен фрагмент структуры типа NASICON с общей формулой $([\text{A}1][\text{A}2])_3\text{M}^{n}_2(\text{PO}_4)_3$ [4], где положения «А» занимают подвижные ионы проводимости, а кластер $[\text{M}^{n}_2(\text{PO}_4)_3]^{9-2n}$ состоит из связанных вдоль оси c двух полиэдров MO_6 и трех тетраэдров PO_4 . Гибкость данной структуры допускает разнообразные замены в катионной подрешетке, что приводит к широкому набору соединений с NASICONоподобной структурой.

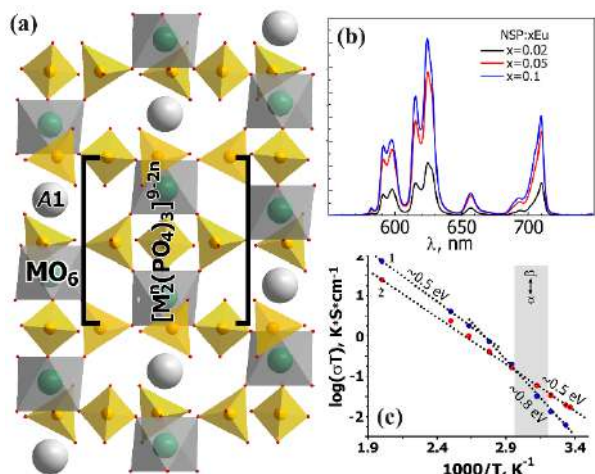


Fig. 1. (a) A view of NASICON structure; (b) Luminescence spectra of $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3:x\text{Eu}^{3+}$ at $T = 300$ K ($\lambda_{\text{ex}} = 395$ nm); (c) Temperature dependence of conductivity (σT) for $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0$ (1), 0.1 (2)) in 297–500 K range. Temperature of $\alpha \leftrightarrow \beta$ (313–337 K) phase transition for NSP is shown

Люминесцентные свойства беспримесных NSP и активированных $\text{NSP}:x\text{R}$ ($\text{R}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) фосфатов исследованы в диапазоне 80–500 К. Установлено влияние замещения Sc на люминесцентные и диэлектрические свойства. Максимальная интенсивность свечения R^{3+} при УФ-возбуждении и комнатной температуре для $\text{NSP}:x\text{R}$ ($\text{R}=\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$) наблюдалась при $x = 0.1$ для $\text{R}=\text{Eu}$ (рис. 1b), Tb и при $x = 0.05$ для образцов, активированных Dy^{3+} .

Температурные зависимости люминесценции отличаются для различных R. Интенсивность свечения Eu^{3+} в $\text{NSP}:0.1\text{Eu}^{3+}$ снижается на 65% и ~50% в диапазоне 80–500 К при возбуждении 395 (3.14) и 382 нм (3.25 эВ), соответственно. Тем не менее, уменьшение интенсивности при ~420 К составляет примерно 26% и 18% по сравнению с $T = 300$ К для $\text{NSP}:0.1\text{Eu}^{3+}$, что делает данный фосфат перспективным для использования в рс-LEDs. Свечение Dy в $\text{NSP}:0.05\text{Dy}^{3+}$ тушится существенно – интенсивность уменьшается примерно в четыре раза с увеличением температуры с 80 до 500 К.

Температурная зависимость интенсивности излучения Tb^{3+} в $\text{NSP}:0.1\text{Tb}^{3+}$ отличается для разных полос возбуждения при 220 и 378 нм, которые соответствуют внутрицентровым f-d и f-f переходам в ионе тербия. При возбуждении 378 нм тушение отсутствует, в то время как при возбуждении 220 нм интенсивность свечения увеличивается с ростом температуры. Эффект может быть связан с ионизацией центра Tb^{3+} в результате перехода электронов через состояния зоны проводимости на ловушки, что создает конкурентный канал релаксации энергии.

Различная зависимость проводимости наблюдалась для образцов NSP и $\text{NSP}:0.1\text{Eu}$ в диапазоне температур 297–500 К (рис. 1с). Рассчитанная проводимость для $\text{NSP}:0.1\text{Eu}$ с $R\bar{3}c$ структурой выше, чем для чистого α -NSP, но ниже, чем для β - и γ -NSP. Значение проводимости σ_{bulk} для $\text{NSP}:0.1\text{Eu}^{3+}$ составило: 6.4×10^{-5} S/cm при 300 К, 1.14×10^{-3} S/cm при 360 К и 5.0×10^{-2} S/cm при 500 К. Аномалия в виде небольшого размытого излома (кривая 1) в интервале температур 320–360 К подтверждает фазовый переход первого рода в области 300–400 К для $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$.

Список литературы

1. Y.H. Kim, P. Arunkumar, B.Y. Kim, et al. *Nat. Mater.*, 2017, Vol. 16, pp. 543–550.
2. S. Wang, H. Wu, X. Wen, et al. *J. Rare Earths*, 2022, Vol. 40, pp. 551–558.
3. R. Vijayakumar, H. Guo, X. Huang. *Dyes Pigm.*, 2018, Vol. 156, pp. 8–16.
4. L.O. Hagman, P. Kierkegaard. *Acta Chem. Scand.*, 1968, Vol. 22, pp. 1822–1832.

LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANUM AND YTTRIUM ORTHOALUMINATES ACTIVATED BY EUROPIUM (III) IONS

A.Yu. Yagodina, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

e-mail: yagodina.13@mail.ru

Abstract

Phosphors of the composition $Y_{1-x}Eu_xAlO_3$ and $La_{1-x}Eu_xAlO_3$ ($x = 0.010; 0.025; 0.050; 0.075; 0.100$), containing europium (III) ions as an activator, were obtained using nitrate-citrate technology and their luminescent properties have been investigated. Optimal synthesis conditions for crystal phosphors have been determined. The effect of the concentration of activator ions on the intensity of the emitted radiation is investigated.

Keywords: *phosphor, dopant, crystal phosphor, host, yttrium orthoaluminate, lanthanum orthoaluminate, luminescence, UV radiation*

Аннотация

С использованием нитрат-цитратной технологии получены люминофоры, содержащие в качестве активатора ионы европия (III), состава $Y_{1-x}Eu_xAlO_3$ и $La_{1-x}Eu_xAlO_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$) и исследованы их люминесцентные свойства. Определены оптимальные условия синтеза для кристаллофосфоров. Исследовано влияние концентрации ионов активатора на интенсивность испускаемого излучения.

Ключевые слова: *люминофор, активатор, кристаллофосфор, матрица, ортоалюминат иттрия, ортоалюминат лантана, люминесценция, УФ-излучение*

Люминофоры, активированные ионами редкоземельных элементов, имеют узкополосный спектр излучения, обладают высоким квантовым выходом, хорошей радиационной и эксплуатационной стойкостью по сравнению с традиционными широкополосными люминофорами [1]. Матрицы кристаллофосфоров должны обладать оптимальными химическими, механическими, термическими и оптическими свойствами. Среди соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) особое место занимают алюминаты, имеющие структуру перовскита, как ортоалюминат лантана, или искажённого перовскита, как ортоалюминат иттрия. Такие соединения являются диэлектриками или широкозонными полупроводниками и обладают всеми необходимыми для матрицы характеристиками, благодаря чему применяются в качестве кристаллофосфоров различного назначения. Целью работы является установление взаимосвязи между структурой матрицы, концентрацией активатора и интенсивностью испускаемого излучения люминофора.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОАЛЮМИНАТОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III)

А.Ю. Ягодина, Л.Н. Мишенина

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

По данным фазовой диаграммы [2] в системе $Y_2O_3 - Al_2O_3$ установлено наличие трех соединений: $Y_4Al_2O_9$ (YAM), $YAlO_3$ (YAP) и $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Ортоалюминат иттрия $YAlO_3$ образует кристаллы ромбической сингонии со структурой, близкой к перовскиту. В фазовой диаграмме системы $La_2O_3 - Al_2O_3$ установлено наличие двух соединений состава $LaAlO_3$ и $La_2O_3 \times 11Al_2O_3$. Ортоалюминат лантана при низкой температуре образует кристаллы моноклинной сингонии, при увеличении температуры происходят полиморфные переходы до кубической модификации со структурой перовскита пространственная группа $Rm\bar{3}m$. С целью получения люминофоров состава $Y_{1-x}Eu_xAlO_3$ и $La_{1-x}Eu_xAlO_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$) выбран нитратцитратный метод благодаря своей простоте, доступности и отсутствию зауглероживания продукта, что положительно влияет на люминесцентные свойства кристаллофосфоров. В качестве исходных компонентов использовали оксиды лантана (La_2O_3), иттрия (Y_2O_3) и европия (Eu_2O_3), нонагидрат

нитрата алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$), моногидрат лимонной кислоты (H_3Cit) и концентрированную азотную кислоту (HNO_3) для пере-вода оксидов в нитратную форму. Исходя из стехиометрии получаемых соединений $n(\text{PZ}\text{E}^{3+}):n(\text{Al}^{3+}) = 1:1$, количество лимонной кислоты, выступающей в роли комплексообразующего и полимеризующего агента, рассчитывали из соотношения $n(\text{PZ}\text{E}^{3+} + \text{Al}^{3+}):n(\text{H}_3\text{Cit}) = 1:1$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) предварительно синтезированных чистых матриц показал однофазный продукт синтеза ортоалюмината лантана при условиях прокаливания 1000°C в теч. 3 часов, при синтезе ортоалюмината иттрия однофазности не достигнуто, максимальное количество ортоалюмината получено при температуре прокаливания 1300°C в теч. 7 часов и составляет 83 масс. %. Внедрение в структуру ортоалюмината иттрия иона европия (III) большего по радиусу приводит к стабилизации структуры. В синтезированных люминофорах количество YAP постоянно увеличивается и достигает 96 масс. % при содержании Eu^{3+} 10 мол. %.

Спектры эмиссии люминофоров (Fig. 1) состава $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$) сняты при длине волны возбуждения 250 нм, содержат 5 групп полос в диапазоне 550–700 нм, что соответствует переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ иона европия (III) [3]. Все полосы расположены в красной области видимого спектра. Концентрационного тушения в данной области концентраций ионов активатора не наблюдалось

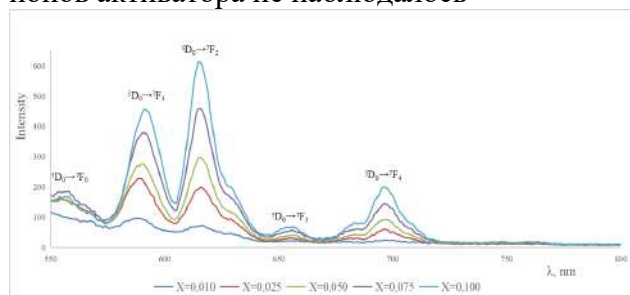


Fig. 1 Emission spectra of phosphors of the composition $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$)

Спектры эмиссии (Fig. 2) содержат 4 группы полос в диапазоне 550–700 нм, что соответствует переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} . Наибольшей интенсивностью люминесценции обладает образец с мольной долей Eu^{3+}

0,05. Далее наблюдается концентрационное тушение. Для сравнения интенсивности люминесценции для образцов $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$ и $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{AlO}_3$ получены спектры люминесценции (Fig. 3) при одинаковых условиях съемки прибора, но при разных длинах волны возбуждения.

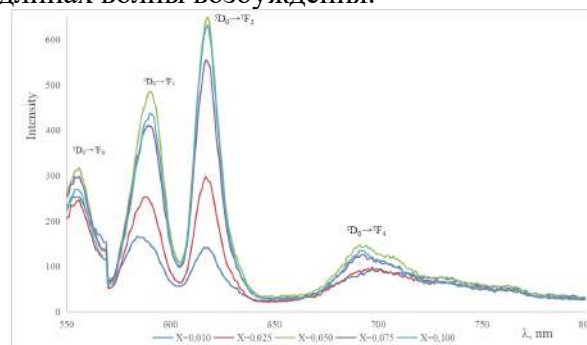


Fig. 2 Emission spectra of phosphors of the composition $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_3$ ($x = 0,010; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100$)

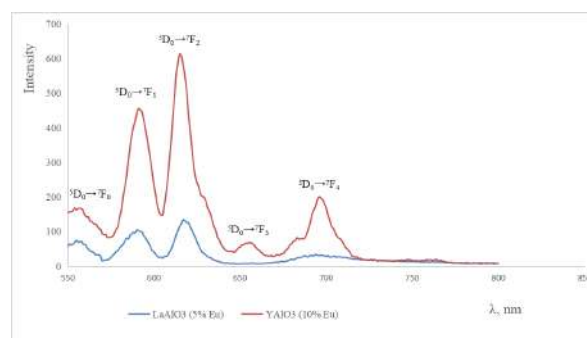


Fig. 3 Emission spectra of phosphors of the composition $\text{Y}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{AlO}_3$ and $\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{AlO}_3$

Показано, что образец на основе ортоалюмината иттрия обладает в несколько раз большей интенсивностью, чем образец на основе ортоалюмината лантана.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

Список литературы

1. В.А. Пустоваров, Люминесценция и релаксационные процессы в диэлектриках. – Екб. : Изд-во Ур. фед. ун-та, 2015. – 115 с.
2. Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец, Термодинамическое моделирование фазовых равновесий с оксидными системами, содержащими РЗМ. Диаграммы состояния оксидных систем с Y_2O_3 . Вестник ЮУрГУ – 2014. – № 4. – С. 5 – 10.
3. И.Е. Колесников, Дис... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский госуниверситет, 2015. 134 с

REGULARITIES OF CHANNEL HETEROGENEITY FORMATION IN InSb (Te) SINGLE CRYSTALS GROWN IN DIFFERENT CRYSTALLOGRAPHIC DIRECTIONS

*E.O. Zhuravlev^{1,2}, E.V. Molodtsova¹,
R.Yu. Kozlov^{1,2}, S.N. Knyazev¹,
M.S. Nestyurkin^{1,2}, N.Yu. Komarovskiy^{1,2}*

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

Abstract

The physical regularities of the development of channel inhomogeneity in InSb (Te) single crystals grown by the Czochralskii method in four different crystallographic directions have been studied. The presence of channel inhomogeneity was found for the first time in crystals with orientation (100), (110), (211). An approach to control the channel size in single crystals has been proposed [111].

Keywords: $A^{III}B^V$, indium antimonide, Czochralski method, channel inhomogeneity

Аннотация

В работе исследованы физические закономерности развития канальной неоднородности в монокристаллах InSb (Te), выращенных методом Чохральского в четырех различных кристаллографических направлениях. Впервые присутствие канальной неоднородности обнаружено в кристаллах с ориентацией (100), (110), (211). Предложен подход к управлению величиной канала в монокристаллах [111].

Ключевые слова: $A^{III}B^V$, антимонид индия, метод Чохральского, канальная неоднородность

Монокристаллический антимонид индия является наиболее востребованным материалом для изготовления подложек, которые используются в качестве основы ИК фотоприемников (ФПУ), работающих в диапазоне длин волн 3-5 мкм [1]. Как правило, подложки InSb имеют кристаллографическую ориентацию (100) и нарезаются из монокристаллов, выращенных в направлении [100]. В связи с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при изготовлении матричных ФПУ в настоящее время все более широко применяются подложки InSb с кристаллографической ориентацией (111). При этом подложки (111) могут быть нарезаны как из монокристаллов,

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАНАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ InSb (Te), ВЫРАЩЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЯХ

*Е.О. Журавлев^{1,2}, Е.В. Молодцова¹,
Р.Ю. Козлов^{1,2}, С.Н. Князев¹,
М.С. Нестюркин^{1,2}, Н.Ю. Комаровский^{1,2}*

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

выращенных в направлениях [211], [100] и [110], так и из монокристаллов [111].

В настоящей работе монокристаллы InSb, легированного Te, диаметром 50-55 мм выращивали методом Чохральского в четырех кристаллографических направлениях, перечисленных выше и показанных на рис.1.

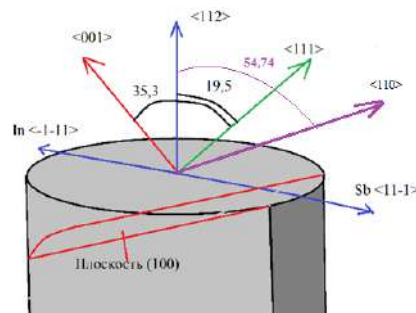


Fig. 1. Location of the main crystallographic in a single crystal InSb [211]

Устойчивый рост монокристаллов в каждом из направлений обеспечивался с помощью различных комбинаций теплового узла. Были подобраны динамические условия выращивания: скорости вращения тигля и заправки, а также скорости вытягивания монокристалла. Установлено, что наибольший осевой градиент температуры на фронте кристаллизации необходим при выращивании монокристаллов InSb в направлении [100] [2], тогда как для других направлений осевой градиент значительно ниже, т.е. устойчивый рост монокристаллов происходит в более «теплых» условиях. Показано, что угол разрачивания конуса кристалла определяется горизонтальными градиентами температуры на фронте кристаллизации.

При выращивании монокристаллов в кристаллографическом направлении [111] за счет условий выращивания в кристалле формируется канальная неоднородность (концентрационное переохлаждение), связанная с неравномерным захватом легирующей примеси Те плоскостями {111} на фронте кристаллизации. При этом электрофизические параметры (рис. 2) пластин (111) значительно отличаются (примерно на полпорядка) в центре пластины и на ее периферии, что недопустимо при изготовлении приборов.



Fig. 2. Concentration heterogeneity in InSb (111)

Впервые нами было установлено, что присутствие канальной неоднородности наблюдается не только в монокристаллах с кристаллографической ориентацией [111], но и в кристаллах, выращенных во всех указанных направлениях. Как правило, такая

неоднородность формируется при переходе кристалла от конуса к диаметру и наблюдается в виде небольших сегментов, расположение которых соответствует расположению плоскостей (111) при выращивании в других кристаллографических направлениях [3].

Таким образом, одним из путей устранения канальной неоднородности для использования плоскостей (111) является выращивание монокристаллов InSb в кристаллографическом направлении (211), поскольку пластины с плоскостью (111) будут вырезаться под наименьшим углом к направлению выращивания ($19,47^\circ$) и потери материала будут минимальными.

Другим путем исключения канальной неоднородности является подбор тепловых и динамических условий выращивания монокристаллов непосредственно в направлении [111]. При этом выход пластин с плоскостью (111) за счет резки перпендикулярно направлению выращивания увеличивается примерно на 25%. Нами получен ряд кристаллов InSb и проведены исследования по форме фронта кристаллизации. Установлено, что за счет изменения динамических параметров роста можно управлять распространением канала по всему диаметру растущего кристалла. Увеличение осевого температурного градиента на фронте кристаллизации позволяет стабилизировать рост канала, в свою очередь снижение градиента приводит к его активному росту.

Список литературы

1. Наумов А. В., Попов В. К., Современные охлаждаемые фотоприемные устройства ИК-диапазона. Динамика рынка до и после пандемии. *Системы безопасности*. 2020; 3: 68—70. URL: <https://astrohn.ru/wp-content/uploads/2020/10/68-70.pdf>
2. Комаровский Н. Ю. и др. Исследование зависимости прочностных характеристик монокристаллического InSb от кристаллографической ориентации и условий роста // *Прикладная физика*. – 2023. – №. 3. – С. 63.
3. Hulme K. F., Mullin J. B. Indium antimonide—A review of its preparation, properties and device applications // *Solid-State Electronics*. – 1962. – Т. 5. – №. 4. – С. 211-1N10

RESEARCH OF LASER ACTIVE ELEMENTS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM GARNET DOPED WITH RARE-EARTH ERBIUM IONS

A.A. Chubova^{1,2}, U.A. Maryina^{1,3},
B.B. Sinelnikov^{1,3}, A.N. Belousov^{1,3},
N.S. Gusev^{1,3}, V.V. Dubrovsky^{1,3},
B.R. Mashevets^{1,3}

¹ North Caucasus Federal University, Stavropol, Russia

² LLC SPC "EXCITON", Stavropol, Russia

³ LLC SPC "LUM", Stavropol, Russia

ulyana.lum@mail.ru

Abstract

The use of rare earth metals for doping yttrium aluminum garnet crystals makes it possible to obtain a wide range of laser generation wavelengths. A special stand has been developed to carry out on-line measurements of the output characteristics of laser elements obtained after growing and processing crystals. The advantage of this development is that the enterprise can control what output characteristics the grown crystals have.

Keywords: yttrium aluminum garnet, LEDs, phosphors, solid phase synthesis

Аннотация

Использование редкоземельных металлов для легирования кристаллов алюмоиттриевого граната позволяет получить широкий спектр длин волн лазерной генерации. Для проведения потокового снятия выходных характеристик лазерных элементов, полученных после выращивания и обработки кристаллов, разработан специальный стенд. Преимущество данной разработки заключается в том, что предприятие может контролировать, какие выходные характеристики имеют выращенные кристаллы.

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, светодиоды, люминофоры, твердофазный синтез

Фотоника является одной из основных отраслей промышленности, определяя технологический уровень развитых стран. Ее использование способствует обеспечению широкого спектра актуальных потребностей современного человека. В связи с активным ростом лазерной индустрии и повышением требований к характеристикам лазерного излучения, вопрос изучения и анализа энергетического потенциала активных элементов стал особенно актуальным в последнее время [1]

Наиболее распространены твердотельные активные среды в виде легированных редкоземельными металлами кристаллов, стекол и керамики. Широкое распространение получили среды с трехвалентными положительными ионами. В большинстве

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫХ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМ ЭРБИЯ

A.A. Чубова^{1,2}, У.А. Марьина^{1,3},
Б.Б. Синельников^{1,3}, А.Н. Белоусов^{1,3},
Н.С. Гусев^{1,3}, В.В. Дубровский^{1,3}, Б.Р.
Машевец^{1,3}

¹ ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

² ООО НПФ «ЭКСИТОН», Ставрополь, Россия

³ ООО НПФ «ЛЮМ», Ставрополь, Россия

случаев ионы редкоземельного металла замещает ион кристаллической решетки, имеющий тот же размер и валентность. Например, ионы эрбия Er^{3+} в кристалле алюмоиттриевого граната замещают ион иттрий Y^{3+} . Доля активного элемента в большинстве сред обычно составляет лишь малую часть молярной концентрации.

Все лазеры на редкоземельных элементах обладают общим свойством: электронные переходы во время накачки и испускания излучения являются слабо разрешенными переходами со слабыми колебаниями. В результате время существования верхнего энергетического уровня может быть весьма продолжительным (от микросекунд до миллисекунд). Активная среда способна

накапливать большое количество энергии, что позволяет использовать такие среды в режимах модуляции добротности, генерирования гигантских импульсов и синхронизации мод. Время жизни энергетических уровней может сокращаться из-за фоновых переходов.

На данный момент, алюмоиттриевый гранат с ионами эрбия (YAG:Er) является одной из наиболее широко используемых активных сред в лазерной технике благодаря сложной структуре энергетических уровней редкоземельного иона эрбия. Эта особенность позволяет генерировать когерентное излучение в видимом (500-600 нм), ближнем (1500 нм) и среднем (2900 нм) инфракрасном диапазонах. В связи с такими свойствами, материалы на основе эрбия остаются одними из самых востребованных в сфере лазерной техники на протяжении последних нескольких десятилетий [2].

Важным аспектом является исследование выходных параметров для элементов YAG:Er с учетом сложности, возникающей при выращивании кристалла из расплава, а именно неравномерного распределения примесей по длине растущего кристалла. В процессе роста концентрация активатора сначала минимальна, а затем постепенно увеличивается до максимума к концу роста. Это создает сложности в производстве лазеров на основе этих кристаллов, поскольку различные участки одного и того же кристалла имеют разные энергетические свойства [3]. Для решения этой проблемы было принято решение создать локальную тестовую платформу для исследований на предприятии.

Для потокового тестирования лазерных элементов на основе YAG:Er создан специальный лазерный стенд, который состоит из следующих основных систем: твердотельного лазера, системы накачки активного лазерного элемента, датчика для измерения энергии лазера, портативного измерителя мощности и энергии лазера и источника питания [4].

Для юстировки измерительного стенда используется стабильный твердотельный

лазер с диодной накачкой, излучающий лучи желтого цвета, который имеет длину волны 589 нм. Желтый твердотельный лазер в данной работе используется по причине того, что только желтый лазер способен проходить сквозь кристалл YAG:Er.

Важной деталью измерительного стенда является система накачки активного лазерного элемента. Она состоит из отражателя, блока питания и двух внешних зеркал, которые имеют разный коэффициент пропускания.

Для измерения энергии импульса излучения измеряется портативный микропроцессорный измеритель мощности и энергии лазера «VEGA». Этот прибор работает вместе с датчиками на термоэлементах, а также на пироэлектрических и фотодиодных датчиках.

Для измерения тепловой мощности и энергии коротких лазерных импульсов используется чувствительный датчик «Ophir Photonics 12A-P», обладающий низким уровнем шума и дрейфа. Принцип работы датчика заключается в том, что сам датчик состоит из нескольких термодпар, соединенных последовательно. Когда лазерный луч попадает на поверхность датчика, он поглощается и преобразуется в тепло, которое вызывает температурный градиент на датчике. В результате термоэлектрического эффекта возникает электрическое напряжение, пропорциональное мощности падающего излучения.

Список литературы

1. И.Б. Ковш Фотоника в России: состояние и задачи. Лазер-Информ. 2019, № 4 (643), с. 1-16.
2. Ю.К. Егоров-Тисменко Кристаллография и кристаллохимия. Изд-во «КДУ». 2010, 341 с.
3. Х.С. Багдасаров, И.И. Карпов, Б.Н. Гречушников. Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната. Обзоры по электронной технике. ЦНИИ «Электроника». 1976, С. 60 – 62.
4. А.А. Чубова, У.А. Марьяна, А.Н. Белоусов. Приоритетные направления развития науки и технологий: доклады XXXIII международной научно-практической конференции. 2023, с. 247-249.

BRIGHT UV-C LUMINESCENCE OF $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ SOLID SOLUTIONS

*D. Spassky¹, A.N. Vasil'ev¹, I.M. Kondrat'ev²,
D. Deyneko³, I. Nikiforov³*

¹Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, Russia

²Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University,
Moscow, Russia

³Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State
University, Moscow, Russia

ЯРКАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УФ-С ДИАПАЗОНА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$

*Д. Спасский¹, А.Н. Васильев¹,
И.М. Кондратьев², Д. Дейнеко³,
И. Никифоров³*

¹НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

³Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

e-mail: spass@srd.sinp.msu.ru

Abstract

Here we present the results of the study of the luminescent properties of $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ solid solutions. Intense luminescence was found in the UV-C spectral range, which is ascribed to the radiative decay of excitons localized at ScO_8 groups. The influence of the spatial distribution of substitutional atoms on the potential landscape in the region of the bottom of the conduction band was simulated. It is concluded that scandium clustering occurs in $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$, which promotes enhanced localization of excitons and leads to high temperature stability and quantum yield of UV-C luminescence.

Keywords: *UV-C luminescence, excitons, ScPO_4 , LuPO_4 , solid solution, clusterization*

Аннотация

В работе изучены люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$. Зарегистрирована люминесценция в УФ-С спектральном диапазоне, которая связана со свечением экситонов, локализованных на группах ScO_8 . Проведено моделирование влияния пространственного распределения замещающих атомов на ландшафт потенциала в области дна зоны проводимости. Сделан вывод, что в $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ происходит кластеризация скандия, которая способствует повышенной локализации экситонов и приводит к высокой температурной стабильности и квантовому выходу УФ-С люминесценции.

Ключевые слова: *УФ-С люминесценция, экситоны, ScPO_4 , LuPO_4 , твердые растворы, кластеризация*

Соединения с яркой люминесценцией в УФ спектральной области привлекают внимание благодаря возможности применения в фотокатализе, фотохимии и медицине, а также для дезинфекции и в качестве фосфоресцирующих люминофоров и сцинтилляционных детекторов [1-5]. При этом УФ-фосфоры, излучающие в УФ-С области (200-280 нм) представляют особый интерес для применения в медицине. Излучение УФ-С диапазона обладает дезинфицирующими свойствами, из-за перекрытия с кривой бактерицидной эффективности [1]. Более того, УФ-С излучение может быть использовано для уничтожения поверхностных раковых клеток без негативного воздействия на более глубокие ткани [6,7].

Интенсивное излучение в УФ-С спектральной области обычно наблюдается в широкозонных фосфорах ($E_g > 7$ эВ),

легированных ионами редкоземельных элементов, таких как Ce^{3+} , Pr^{3+} или Gd^{3+} , а также ионами Pb^{2+} и Bi^{3+} . Однако, для соединений с примесной люминесценцией редкоземельных ионов негативным фактором является малая величина Стоксова сдвига, что приводит к перепоглощению люминесценции и деградации фосфоров при их использовании в УФ разрядных лампах [8-12].

Широкозонные диэлектрики с собственной люминесценцией, как правило, связанной со свечением экситонов, обычно не представляют практического интереса для применения в качестве УФ фосфоров. Собственная люминесценция такого типа полностью или частично потушена при 300 К в большинстве соединений. Тем не менее интенсивная люминесценция УФ-С диапазона наблюдалась в твердых растворах $\text{BaZr}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{Si}_3\text{O}_9$, которые также показывали продолжительную

стабильность своих свойств, превосходящую таковую у стандарта $YPO_4:Bi$ [13]. Также недавно нами были исследованы твердые растворы $Y_{1-x}Sc_xPO_4$, которые также обладают интенсивной люминесценцией в УФ-С диапазоне, которая характеризуется высокой температурной стабильностью (до комнатных температур и выше в зависимости от состава твердого раствора), временами затухания $\sim 10^{-7}$ с и квантовым выходом до 34% [14]. Отличительной особенностью твердых растворов является возможность изменения свойств с составом, что позволяет как проводить тонкую настройку люминесцентных свойств, так и получать свойства, не характерные для соединений составляющих твердый раствор.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований люминесцентных свойств беспримесных твердых растворов $Lu_{1-x}Sc_xPO_4$. Твердые растворы фосфатов $Lu_{1-x}Sc_xPO_4$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) были синтезированы стандартным методом твердофазного синтеза.

Показано, что все исследованные образцы кристаллизуются в структуре типа циркон и формируют непрерывный ряд твердых растворов. Параметры решетки постепенно уменьшаются со значением x . В отличие от ряда твердых растворов $Y_{1-x}Sc_xPO_4$ изменение объема скандия. На основе совместного анализа

результатов моделирования и данных эксперимента показано, что при формировании твердых растворов происходит кластеризация катионов скандия. Это приводит к появлению энергетических колодцев в области дна зоны проводимости, сформированных состояниями $3d Sc$ даже при наиболее низких концентрациях скандия. Формирование кластеров способствует глубокой локализации экситонов, что выражается в высокой температурной стабильности и квантовом выходе УФ-С люминесценции. Полученные результаты показывают, что твердые растворы $Lu_{1-x}Sc_xPO_4$ могут рассматриваться в качестве ярких температурно стабильных УФ-С фосфоров для различных применений.

Список литературы

1. X. Wang, Y. Chen, F. Liu, Zh. Pan, *Nature Com.*, 2020, vol. 11 p. 2040.
2. Y. Zhou, D.D. Jia, L.A. Lewis, et al, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2011, vol. 633, pp. 31–35.
3. P. Xiong, M. Peng, *Opt. Mater. X*, 2019, vol. 2, 100022.

кристаллической решетки определяется линейным законом и следует правилу Вегарда. Различие объясняется тем, что рассогласование ионных радиусов замещаемых атомов Lu/Sc (12%) меньше, чем в случае Y/Sc (17%), что приводит к уменьшению искажений кристаллической решетки в $Lu_{1-x}Sc_xPO_4$. Зарегистрирована интенсивная люминесценция в УФ-С области, которая связана с излучательной релаксацией экситонов, автолокализованных на состояниях $2p O$ и $3d Sc$. Спектральное положение полосы свечения зависит от соотношения Lu/Sc , смещаясь от 5.94 эВ при $x = 1$ до 5.4 эВ при $x = 0.1$. Проведены сравнительные измерения квантового выхода с использованием реперного образца салицилата натрия. Показано, что квантовый выход может достигать 93% от репера для твердого раствора с $x = 0.2$, что позволяет оценить абсолютный квантовый выход в 56%. Температурная стабильность УФ-С люминесценции растет с уменьшением содержания скандия в растворе, а температура порога начала тушения превышает 300 К для растворов с $x < 0.8$. Было проведено численное моделирование пространственного распределения замещаемых катионов, описывающее ландшафт потенциала в области дна зоны проводимости как с учетом так и без учета корреляций в распределении катионов

4. B. Caillier, J. Caiut, C. Muja, et al., *Photochemistry and Photobiology*, 2015, vol. 91, pp. 526–532.
5. G.V. Belessiotis, P.P. Falara, I. Ibrahim, A.G. Kontos, *Materials*, 2022, vol. 15, p. 4629.
6. Sh. Miwa, Sh. Yano, Yu. Hiroshima, et al., *J. Cell. Biochem.*, 2013, vol. 114, pp. 2493–2499.
7. H. Kimura, C. Lee, K. Hayashi, et al., *J Cell Biochem.*, 2010, vol. 110, pp. 1439–1446.
8. J.M.A. Caiut, S. Lechevallier, J.Dexpert-Ghys, et al., *J. Lumin.* 2011, vol. 131, pp. 628–632.
9. M. Broxtermann, L.M. Funke, J.-N. Keil, et al., *J. Lumin.* 2018, vol. 202, pp. 450–460.
10. X. Zhou, J. Qiao, Y. Zhao, et al., *Sci. China Mater.*, 2021, vol. 65, pp. 1103–1111.
11. N. Singh, S. Kaur, M. Jayasimhadri, et al., *Ceram. Int.*, 2018, vol. 44, pp. 17074–17078.
12. V. Singh, N. Singh, M. Pathak, et al., *Optik*, 2018, vol. 157, pp. 1391–1396.
13. M. Broxtermann, T. Dierkes, L.M. Funke, et al., *J. Lumin.* 2018, vol. 200, pp. 1–8.
14. D. Spassky, A.N. Vasil'ev, V. Nagirnyi, et al., *Materials*, 2022, vol., 6844.

SYNTHESIS OF PHOSPHOR BASED ON STRONTIUM-LANTHANUM ALUMINATE $SrLaAlO_4$ BY COMBUSTION METHOD

V.A. Shishova, L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

e-mail: shishovab@mail.ru

Abstract

Strontium-lanthanum aluminate of composition $SrLaAlO_4$ was obtained by combustion method. Using thermal, X-ray phase and micro-X-ray spectral analyses, IR spectroscopy and scanning electron microscopy, we studied the phase formation processes occurring during synthesis and proposed a structure formation scheme. $SrLaAlO_4$ -based phosphors activated by europium (III) ions were obtained, their luminescent properties were studied, and color coordinates were determined.

Keywords: complex aluminate strontium - lanthanum, phosphor, phase formation, crystal structure, europium, luminescent properties

Аннотация

Алюминат стронция-лантана состава $SrLaAlO_4$ получен методом горения. Методами термического, рентгенофазового и микро-рентгеноспектрального анализов, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии исследовали процессы фазообразования, протекающие при синтезе и предложили схему формирования структуры. Получены люминофоры на основе $SrLaAlO_4$, активированные ионами европия (III), исследованы их люминесцентные свойства и определены цветовые координаты.

Ключевые слова: сложный алюминат стронция – лантана, люминофор, фазообразование, кристаллическая структура, европий, люминесцентные свойства

В настоящее время делается упор на исследования люминофоров с редкоземельными элементами, что позволяет существенно увеличить световую отдачу люминесцентных ламп. Люминофоры на основе алюминатов стронция–лантана, такие как $SrLaAlO_4$, имеют актуальное применение в области флуоресцентных материалов и люминесцентных светильников за счет высокой яркости, низкого энергопотребления, длительного срока службы и высокой плотности тока [1, 2].

Цель данной работы: получение люминофоров на основе алюмината стронция–лантана состава $SrLaAlO_4$ и исследование процесса их формирования, а также изучение люминесцентных свойств.

В работе методом горения растворов, используя в качестве исходных реагентов нитраты стронция, лантана, алюминия и мочевины, получен алюминат стронция–лантана состава $SrLaAlO_4$ и люминофоры на

СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА $SrLaAlO_4$ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ

В.А. Шишова, Л.Н. Мишенина

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, Россия

его основе, активированные ионами европия (III).

Методами термического анализа и ИК-спектроскопии исследованы процессы, протекающие при формировании алюмината стронция–лантана. В диапазоне температур от 500 до 650 °С происходит разложение нитрата стронция, в температурном интервале от 675 до 1000 °С наблюдается образование различных алюминатных соединений.

На основании данных рентгенофазового анализа предположено, что при 500 °С происходит разложение нитратов металлов с образованием оксидов алюминия и лантана, а нитрат стронция при разложении образует карбонат в результате взаимодействия оксида стронция с углекислым газом, образованным при разложении мочевины. Установлено, что при повышении температуры до 700 °С происходит образование алюминатов лантана и стронция

различного состава, а также образование нескольких смешанных алюминатов лантана-стронция. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение доли целевого продукта SrLaAlO_4 и уменьшение примесных фаз. Максимальное количество (73 масс. %) алюмината стронция-лантана образуется при температуре прокаливания $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 9 часов.

На основании результатов рентгенофазового анализа уточнили структурные характеристики SrLaAlO_4 при помощи полнопрофильного метода Ритвельда с использованием программы Match! [3]. По результатам сканирующей электронной микроскопии наблюдается эволюция поверхности образцов при увеличении температуры и времени синтеза. С увеличением температуры аморфные агломераты образуют более структурированную поверхность.

Методом сжигания растворов (методом горения) получены люминофоры состава $\text{SrLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_4$ ($x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$). При исследовании люминесцентных свойств получены спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 620\text{ nm}$) (Figure 1) и люминесценции (PL) ($\lambda_{\text{ex}} = 307\text{ nm}$), максимальной интенсивностью излучения обладает кристаллофосфор состава $\text{SrLa}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{AlO}_4$, в исследуемом интервале концентраций активатора концентрационное тушение не достигнуто (Figure 2).

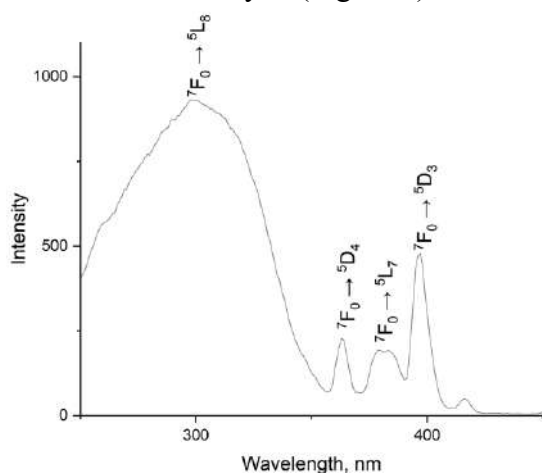


Figure 1 Excitation spectra $\text{SrLaAlO}_4\text{:Eu}^{3+}$: ($\lambda_{\text{em}} = 620\text{ nm}$)

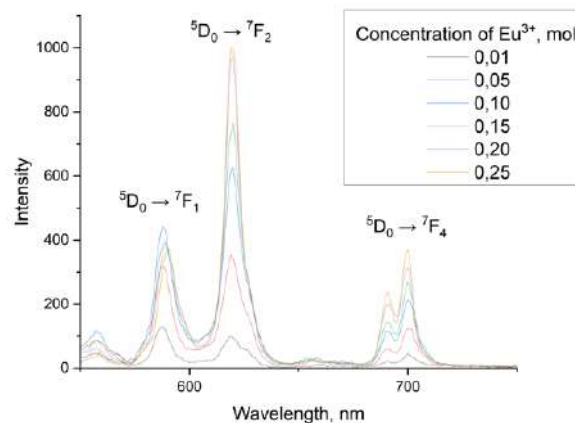


Figure 2. PL emission spectra $\text{SrLaAlO}_4\text{:Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 307\text{ nm}$)

Рассчитаны значения цветовых координат с помощью калькулятора CIE «LED ColorCalculator» для люминофора. Цветовой треугольник CIE (Figure 3) показывает, что люминофоры излучают красно-оранжевый свет ($x = 0,6154; y = 0,3840$).

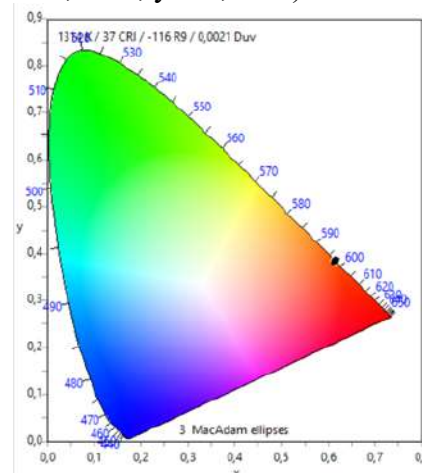


Fig. 3. Color triangle demonstrating CIE coordinates of the prepared phosphor $\text{SrLa}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{AlO}_4$ ($\lambda_{\text{ex}} = 307\text{ nm}$)

При различном количестве иона-активатора координаты цветности имеют постоянное значение.

Список литературы

19. Keishi Kawamura, et al., *Inorg. Chem.*, –2015, Vol. 54, pp. 3896–3904.
20. Kadyan, S., et al., Optical and structural investigations of $\text{MLaAlO}_4\text{:Eu}^{3+}$ ($M = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{and Ba}^{2+}$) nanophosphors for full-color displays. *J. Materials Science: Materials in Electronic*, 2020, V.31, pp. 414–422.
21. Crystal Impact's. Software for Scientists [Электр. ресурс] – URL: <https://crystalimpact.com/match/> (дата обращения: 31.03.20)

Section 6 / Секция 6

**Chemical analysis, testing and certification of minerals and materials
containing rare metals**

**Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья,
сплавов и материалов на основе редких металлов**

TESTING THE METHOD FOR IDENTIFYING THE FORMS OF THE PRESENCE OF OXYGEN IN INTERMETALLIDE POWDERS

B.A. Rumyantsev^{1,2}

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

² GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: brumyantsev@imet.ac.ru

Abstract

Powder metallurgy is one of the most dynamically developing industries in the production of metal materials, this is primarily due to the development of additive technologies. However, this industry faces a number of problems, one of which is the impossibility of obtaining material with a low content of light impurity elements, primarily oxygen. The work is devoted to testing the procedure for separating oxygen by fractions, which in the future can help identify the source of contamination of metal powders with oxygen, as well as eliminate the causes of its ingress into the material.

Keywords: powder metallurgy, oxygen, extraction in carrier gas

Аннотация

Порошковая металлургия является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей производства металлических материалов, это связано в первую очередь с развитием аддитивных технологий. Однако, данная отрасль сталкивается с рядом проблем, одной из которых является невозможность получения материала с низким содержанием легких примесных элементов, в первую очередь кислорода. Работа посвящена опробованию методики разделения кислорода по фракциям, что в дальнейшем может способствовать идентификации источника загрязнения металлических порошков кислородом, а также устранению причин его попадания в материал.

Ключевые слова: порошковая металлургия, кислород, экстракция в несущем газе.

Сплавы хрома с танталом находят свое применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов в космической отрасли, а также в медицине [1]. Вместе с тем получение такого интерметаллида связано с целым рядом трудностей, таким как, разница в плотности материалов, их тугоплавкость и высокая химическая активность, сложность контроля скорости охлаждения, низкий выход годного, трудоемкость изготовления оснастки и т.д. Перспективным методом получения материалов системы хром-тантал является порошковая металлургия, поскольку данный метод позволяет избавиться от данных проблем.

С другой стороны, порошковая металлургия также сталкивается с рядом трудностей, в первую очередь связанных с высоким содержанием вредных примесей, таких как:

ОПРОБОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Б.А. Румянцев^{1,2}

¹ ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. Москва, Россия

² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

кислород, азот, водород. Наличие окисных пленок и адсорбированной воды, может препятствовать получению полностью консолидированных изделий и изменять кинетику спекания при получении компактов. В данном контексте, актуальным является вопрос идентификации форм присутствия кислорода в исходных порошках, что в дальнейшем дает возможность корректировки технологии и повышения качества готовых изделий.

В настоящей работе проведено исследование содержания и форм присутствия кислорода в мелкодисперсных порошках Cr_2Ta методом экстракции в несущем газе с равномерным линейным нагревом. Кислород, содержащийся в порошке, качественно и количественно разделён на: кислород в виде адсорбированной воды;

кислород в форме органических соединений на поверхности; кислород в оксидах.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории № 17 ИМЕТ РАН: Григоровичу К.В., Румянцевой С.Б., а также сотрудником ООО «Метсинтез»: Касимцеву А.В., Юдину С.Н.

Список литературы

1. Huiling Li, Zhigang, Yao, Jian Zhang etc. “The progress on physicochemical properties and

biocompatibility of tantalum-based metal bone implants”, SN Applied Sciences 2(4), 2020. DOI: 10.1007/s42452-020-2480-2.

2. Юдин С.Н., Касимцев А.В., Володько С.С., Алимов И.А. «Порошковая технология получения сплавов ti-nb-ta, ti-nb-zr медицинского назначения». В сборнике: Перспективные материалы и технологии. Сборник материалов международного симпозиума. Под общей редакцией В.В. Рубаника. 2019. С. 297-299.

EVALUATION OF Sc AND In CONTENT IN THE TAILINGS FROM THE TIN ORE DEPOSITS ENRICHMENT IN THE RUSSIAN FAR EAST REGION BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

S.I. Ivannikov¹, N.S. Markin¹,
V.P. Zvereva², L.A. Zemskova¹

¹ Institute of Chemistry, Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

² Far East Geological Institute, Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

e-mail: fyajkfqn@mail.ru

Abstract

The content and distribution of Sc and In in tin ore enrichment wastes and monomineral samples from the Khrustalnensky GOK (Russian Far East) were studied using instrumental neutron activation analysis (INAA) with a Cf-252-based radionuclide source.

Keywords: scandium, indium, instrumental neutron activation analysis, radionuclide neutron source, enrichment tailings of the tin ore district

Аннотация

Изучено содержание и распределение Sc и In в отходах обогащения оловянных руд и мономинеральных пробах Хрустальненского ГОКа (Дальний Восток России), с помощью метода инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) с радионуклидным источником на основе Cf-252

Ключевые слова: скандий, индий, инструментальный нейтронно-активационный анализ, радионуклидный источник нейтронов, хвосты обогащения оловянных руд

Sc и In относятся к группе стратегических видов минерального сырья, обеспечивающих экономическую безопасность и оборонную способность страны [1-4].

Как скандий, так и индий не имеют практически значимых собственных месторождений и являются типичными рассеянными элементами, добыча которых связана с рудами и месторождениями других полезных ископаемых, в которых они находятся в виде попутных компонентов преимущественно в виде изоморфной примеси, редко в качестве микровключений в составе основных минеральных образований [1].

Скандий в основном извлекается в качестве побочного продукта из хвостов обогащения и сточных вод при производстве других металлов, таких как Al, Ti, Ni, W, Ta, U, Nb и РЗЭ [3, 5]. Вместе с тем повышенные содержания скандия наблюдаются в минералах оловянных месторождений, которые

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Sc И In В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

С.И. Иванников¹, Н.С. Маркин¹,
В.П. Зверева², Л.А. Земскова¹

¹ ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

² ФГБУН Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

e-mail: fyajkfqn@mail.ru

учитываются в ориентировочных запасах скандия [5]. Индий обычно является спутником Zn, Cu, Pb и Sn, т. е. особо ценным компонентом различных видов сульфидного сырья и получаемых из него минеральных концентратов: цинковых (2–800 г/т), медных (до 100 г/т), свинцовых (1–10 г/т) и оловянных (10–124 г/т) [2]. Способ отработки месторождений различных технологических типов руд, содержащих In и Sc, определяется, как правило, по основному металлу (Cu, Zn, Sn и т. д.) и не зависит от содержания в них этих элементов.

Представляет интерес оценка содержания указанных металлов в отходах обогащения оловянных месторождений, чтобы определить потери ценных компонентов при обогащении руд, а также установить содержание металлов в минералах-носителях.

Определение In и Sc осуществлялось с помощью метода ИНАА на разработанной в

Институте химии ДВО РАН установке с использованием радиоизотопного источника на основе Cf-252. Для отдалённых лабораторий Дальневосточного региона данный метод от реакторного меньшего потока нейтронов (10^9 против 10^{12-14}) отличается гораздо большей доступностью. Измерения наведённой активности проводили на спектрометрическом комплексе на основе коаксиального HpGe детектора.

Были определены содержания Sc и In в хвостах обогащения Хрустальненского ГОКа Кавалеровского оловорудного р-на Дальнего Востока, после получения оловянного концентрата и в минералах-носителях. Месторождения района относятся к гидротермальным с разными типами ассоциаций [6]. Рудными минералами, исследованными на содержание металлов были касситерит (SnO_2), вольфрамит ($(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$), халькопирит (CuFeS_2).

Пробы активировали в двух режимах: в течении 8 часов, для определения In по дочерним продуктам реакции ($^{115}\text{In} + n = ^{116m}\text{In} + \gamma$); в течении 10 суток, для определения Sc по дочерним продуктам реакции ($^{45}\text{Sc} + n = ^{46}\text{Sc} + \gamma$). Объём анализируемых проб – 50 мл. Предел обнаружения (C_{\min}) элементов рассчитывался из градуировочных графиков. При приведённых условиях были получены следующие значения: $C_{\min}(\text{Sc}) = 1,0$ г/т; $C_{\min}(\text{In}) = 0,1$ г/т.

Результаты исследования отходов обогащения хвостохранилищ на содержание Sc и In приведены на Рис. 1. Полученные результаты показали повышенные содержания Sc в моно-минеральных пробах касситерита: 3,8-9,2 г/т при среднем – 6,6 г/т, по сравнению с отходами обогащения. Более высокие концентрации Sc установлены в вольфрамите: 27,4-158 г/т, а среднее – 86,5 г/т (рис. 1).

Некоторая концентрация In наблюдается в касситерите по сравнению с хвостами обогащения. Содержание In в мономинеральных пробах халькопирита составляет от 724 до 2314 г/т (рис. 1), что значительно превышает уровень литературных данных – 250 г/т [4].

Показана возможность эффективного применения метода ИНАА с радионук-

лидным источником на основе Cf-252 для определения содержания стратегических металлов Sc и In в хвостах оловорудного обогащения и минералах-носителях различного состава. Данный метод может быть применён как для уточнения запасов критических металлов, так и для отработки технологии их извлечения.

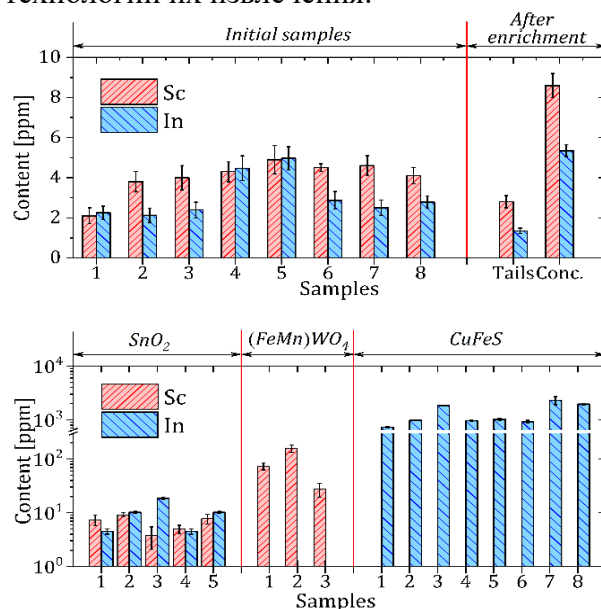


Fig. 1. Sc and In in tin mining wastes of Primorsky Krai and in concentrator minerals

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, ГЗ № 0205-2024-0002.

Список литературы

1. Л.В. Спорыхина, Л.З. Быховский, А.Д. Чернова Сырьевая база рассеянных элементов России: состояние и использование. *Мин. ресурсы России. Экономика и управление*. 2020, № 2, с. 23-34.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24-2020 «Производство редких и редкоземельных металлов». М.: Бюро НДТ, 2020, 338 с.
3. Л.З. Быховский и др. Редкоземельное и скандиевое сырье России. Минеральное сырье, № 31 М.: ВИМС, 2016. 217 с.
4. Л.А. Казанбаев и др. Индий. Технология получения. М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2004. 168 с.
5. Е.П. Янин Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы). *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*. 2007. № 8. С. 70.
6. Р.А. Кемкина, А.И. Ханчук, И.В. Кемкин, В.П. Зверева. Прогнозная оценка запасов промышленных металлов в хвостохранилищах Комсомольского района *Георесурсы, геоэнергетика и геополитика*. 2011, № 2, с. 28

LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY – A PROMISING METHOD FOR STUDYING THE COMPOSITION OF SUBSTANCES

A.I. Lepilov¹, S.A. Portnov¹,
T.N. Sokolova², S.N. Sokolov¹,
E.L. Surmenko², V.I. Titov¹

¹ INJECT RME LLC, Saratov, Russia
² PRIBOR-T SPC LLC, Saratov, Russia

e-mail: s.sokolov@nppinject.ru

Abstract

A laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) installation has been developed, which is prospective for use in exploration, mining and processing of a wide range of minerals, as well as in the production of rare metals, refractory metals, trace elements, rare earth metals, precious metals, etc. The advantages of the method are fast real-time analysis (<1 s); simultaneous capture of the complete elemental composition of a sample using a single laser pulse based on one or more emission lines; sensitivity to light elements such as H, Li, Be, B, C.

Keywords: Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, rare earth elements

Аннотация

Разработана установка лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии (LIBS), перспективная для применения при разведке, добыче и переработке широкого ряда полезных ископаемых, а также в производстве редких металлов, тугоплавких металлов, рассеянных элементов, редкоземельных металлов, благородных металлов и др. Преимущества метода - быстрый анализ в реальном времени (<1 с); одновременный захват полного элементного состава образца с помощью одного лазерного импульса на основе одной или нескольких линий излучения; чувствительность к легким элементам, таким как H, Li, Be, B, C.

Ключевые слова: лазерно-искровой эмиссионный спектральный анализ, ЛИЭС, LIBS, редкоземельные элементы

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) — один из методов атомно-эмиссионного спектрального анализа, в котором используют спектры плазмы лазерной искры для анализа твёрдых образцов, жидкостей, газовых сред, взвешенной пыли и аэрозолей. В англоязычной литературе данный метод анализа обычно называется Laser-Induced Breakdown Spectroscopy или Laser-Induced Plasma Spectroscopy (LIBS или LIPS). В методе ЛИЭС анализа лазерный пробой формируют при фокусировке импульсного лазерного излучения на поверхности образца (или в объёме газа). В настоящее время ЛИЭС бурно развивается в связи с возможностью создания универсальных эмиссионных анализаторов на основе малогабаритных мощных импульсных твердотельных лазеров с диодной накачкой и

ЛАЗЕРНЫЙ ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ

А.И. Лепилов¹, С.А. Портнов¹,
Т.Н. Соколова², С.Н. Соколов¹,
Е.Л. Сурменко², В.И. Титов¹

¹ ООО «НПП «Инжект», Саратов, Россия
² НПФ «Прибор -Т», Саратов, Россия

высокочувствительных линейных ПЗС-фотодетекторов. Метод обеспечивает анализ любых типов образцов на большое количество элементов, с высоким разрешением вплоть до удалённых объектов, без какой-либо пробоподготовки (в случае гомогенного химического состава материала) в реальном времени. Метод ЛИЭС перспективен для применения проектов в добыче, переработке широкого ряда полезных ископаемых и производстве редких металлов, тугоплавких металлов, рассеянных элементов, редкоземельных металлов, благородных металлов и др. Аналитический метод LIBS имеет значительное преимущество по сравнению с другими методами элементного анализа. Схема типовой установки LIBS приведена на рис. 1 ниже.

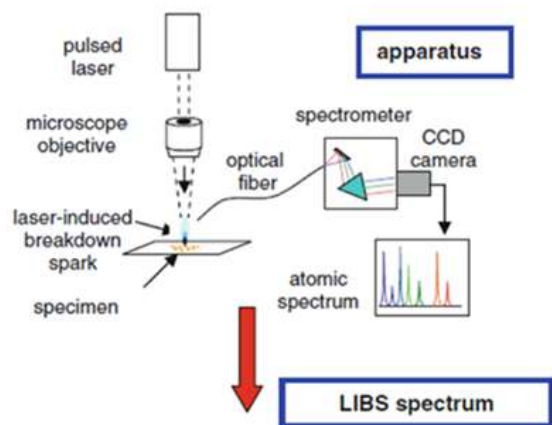


Fig. 1. Schematic of LIBS system

Основные параметры действующей экспериментальной установки:

Лазер - источник возбуждения спектров с длиной волны излучения 1,064 мкм
 Диаметр пятна воздействия, мкм 10-500
 Частота следования импульсов, Гц 1-50
 Электро-оптическая модуляция излучения:
 Длительность лазерного импульса, нс 10
 Энергия лазерного импульса, мДж 5-120
 Плотность мощности, Вт/см² 10⁸-10¹²
 Предел обнаружения, абсолютный, г 10⁻¹⁰- 10⁻⁷
 Предел обнаружения, относительный, % 10⁻⁴-10⁻²
 Воспроизводимость измерений, % 95
 Время регистрации спектров, мс от 300
 Спектрограф ДФС-458С
 с решетками 900, 1200, 1800 штрихов/мм
 Спектральный диапазон 230-790 нм
 Метод ЛИЭС анализа обеспечивает.
 -измерение массовой доли (концентрации) химических элементов в анализируемой пробе с минимальной пробоподготовкой;
 -экспрессный многоэлементный анализ химического состава образца за одно измерение в реальном времени (<1 с);
 -высокую чувствительность и прецизионность измерений в широком диапазоне концентраций;
 -измерения без изменения агрегатного состояния проб; анализ проб в заданных точках (областях) поверхности с помощью систем позиционирования и видеонаблюдения;
 -послойный анализ покрытий, пленок, налетов, коррозий; анализ состава включений, пороков, дефектов;
 -анализ распределения химических элементов в пробе с шагом ~25-30 мкм;

- построение карт распределения элементов по поверхности и глубине;
 -измерения без особо чистых реактивов для пробоподготовки и дорогостоящих расходных материалы; без инертного газа для решения большинства задач;
 -очистку загрязненных поверхностей проб предварительными импульсами лазера;
 -универсальность измерений - не требует переналадки или модернизации для решения всех перечисленных задач;
 -анализ токопроводящих и токонепроводящих материалов; анализ проволоки любого диаметра, шариков, цилиндрических деталей без дополнительной обработки;
 -возможность выполнения удаленного анализа образцов и перерабатываемых веществ, расположенных на некотором расстоянии от прибора, для контроля процессов;
 -анализ образцов в полевых условиях портативными приборами;
 -удобство, безопасность работ.
 Подготовка проб для анализа элементного состава не требует предварительной пробоподготовки для твердых, монолитных материалов (металлы, сплавы, стекла, керамика и т. п.) или требуется получить плоский участок поверхности анализируемого материала. Для порошковых проб (компоненты огнеупоров, шлаков, концентратов, песков, золы и т. п.) материалы прессуют в таблетку. Пробоподготовка порошковых материалов занимает ручным способом 10-40, полуавтоматическим - 3-5 минут; минимальная масса анализируемого вещества - 10 мг.
 Наиболее распространенные применения метода ЛИЭС в исследовании геологических материалов включают:
 -обнаружение и идентификация элементов;
 -количественный элементный анализ;
 -микромасштабное геохимическое картирование;
 -распознавание и классификация минералов и горных пород при сопоставлении спектров образцов с собранной спектральной библиотекой, определение географического происхождения образца.
 Сегодня метод ЛИЭС широко применяется в геологических науках - минералогии и петрологии, вулканологии, седиментологии, разведке и эксплуатации природных ресурсов, почвоведении и геоархеологии.

THE MOLECULAR COMPOSITION OF IMPURITIES IN SILICON TETRACHLORIDE ACCORDING TO IR FOURIER SPECTROSCOPY

O.D. Khorozova, S.V. Khidirova,
S.A. Vasilenko, I.M. Melnikova*,
E.S. Shukman

GIREDMET State Research & Design Institute
of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: irina.sokolova95@yandex.ru

Abstract

In this work, the composition of chlorination products from two different sources of raw materials – diatomite and serpentinite - was studied by infrared Fourier spectroscopy. This method makes it possible to determine the presence of even a small amount of volatile, thermally unstable components in silicon tetrachloride. The sensitivity of the analysis of impurities of various nature was $1 \times 10^{-5} - 1.5 \times 10^{-3}$ wt. %.

Keywords: silicon tetrachloride, IR-Fourier spectroscopy, diatomite, serpentinite, carbon-carbon composite material, rectification, chlorination

Аннотация

В настоящей работе исследован состав продуктов хлорирования, из двух разных источников сырья – диатомита и серпентинита, методом ИК-Фурье спектроскопии. Данный метод позволяет определить наличие даже незначительного количества летучих, термически нестабильных компонентов в тетрахлориде кремния. Чувствительность анализа примесей различной природы составила $1 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-3}$ мас. %.

Ключевые слова: тетрахлорид кремния, ИК-Фурье спектроскопия, диатомит, серпентинит, УУКМ (углерод-углерод композиционный материал), ректификация, хлорирование

Высокоочищенный тетрахлорид кремния нашел широкое применение в микроэлектронике и волоконной оптике при получении сплавов кремния и германия, а также получения легированного хлором слоя диоксида кремния. Успешное использование тетрахлорида кремния в электронике и оптике во многом определяется решением задачи глубокой очистки, что, в свою очередь, тесно связано с проблемой молекулярного анализа примесного состава. Метод ИК-Фурье спектроскопии обладает уникальными возможностями обнаружения термически нестабильных компонентов, испытывающих превращения в хроматографической и масс-спектрометрической аппаратуре, что позволяет использовать ИК-спектроскопию для установления молекулярной формы примесей и количественного анализа следовых летучих примесей, определение которых иными методами крайне затруднено или невозможно.

В работе исследован состав продуктов хлорирования из двух разных источников сырья

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАХЛОРИДЕ КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

О.Д. Хорозова, С.В. Хидирова,
С.А. Василенко, И.М. Мельникова*,
Е.С. Шукман

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина
Москва, Россия

– диатомита и серпентинита. Сырье подвергали предварительной грануляции с углерод-углерод композиционным материалом (УУКМ). Хлорирование продуктов осуществляли молекулярным хлором. Дальнейшее сочетание хлорирования и ректификации позволяет очистить тетрахлорид кремния до продукта оптического качества, удалив из него широкий спектр соединений как металлов, так и неметаллов [1].

Регистрация ИК-спектров выполнена с помощью Фурье – спектрометра Prestige-21 фирмы SHIMADZU в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Спектры жидких проб получали с использованием неразборных жидкостных кювет с толщинами слоев 0,1-1 мм.

В ИК спектрах растворов продуктов хлорирования диатомита проявляется широкая интенсивная полоса поглощения SiCl_4 в области $663-568 \text{ см}^{-1}(\gamma_3)$. Проявляются также менее интенсивные линии второго порядка, обусловленные комбинационными частотами и обертонами при 752, 1030, 1068, 1218 см^{-1} ,

которые не меняют свою интенсивность, несмотря на различную загрязненность продукта.

Полосы поглощения примесей отчетливо проявляются в окнах прозрачности тетрахлорида кремния. Примесный состав полупродуктов на основе тетрахлорида кремния во многом определяется способом его получения (видом исходного сырья). При переходе к ИК спектрам тетрахлорида кремния повышенной чистоты примесный состав существенно меньше зависит от вида используемого сырья.

В диапазоне частот в области проявления доминирующих примесей наблюдается 2 интенсивных линии при 1816 и 1656 см^{-1} , обусловленные примесью COCl_2 . Помимо COCl_2 наблюдаются линии в диапазоне частот $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, характерном для проявления силанольных примесей (группа Si-OH), углеводородных групп ($2890\text{--}2990\text{ см}^{-1}$), поглощения CO_2 (2339 см^{-1}), SiHCl_3 (797 см^{-1}), HCl (2820 см^{-1}), BCl_3 (940 см^{-1}), POCl_3 (1310 см^{-1}), TiCl_4 ($490,506\text{ см}^{-1}$) [2].

Количественный анализ отдельных примесей в жидких продуктах хлорирования выполнен с использованием коэффициентов

экстинции, установленных в работе [3] из градуировочных графиков.

Таким образом, данный метод анализа позволяет как качественно, так и количественно определять более пяти примесей молекулярной формы в тетрахлориде кремния, что крайне важно для получения высокочистого продукта.

При использовании жидкостных кювет с длиной оптического 1 мм чувствительность анализа примесей различной природы составила $1 \times 10^{-5} - 1,5 \times 10^{-3}$ мас. %. Погрешность определения примесей составила $5\text{--}7\%$ относительных.

Список литературы

22. Чапыгин А.М., Белозеров А.В. и др. Очистка технического тетрахлорида кремния с получением продукта оптического качества. *Цветные металлы*, № 5, с. 45-50, 2018.
23. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. 1991, с.147.
24. Цеховольская Д.И., Загарицкая Т.А. Определение некоторых примесей в тетрахлориде кремния методом ИК спектроскопии. *Труды комиссии по аналитической химии*, т. XIII, с. 399, 1963.

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN A STANDARD SAMPLE OF ANORTHOSITE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY

M.A. Sibrina^{1,2}, A.V. Zhilkina², D.A. Tyurin², D.N. Dogadkin², I.N. Gromyak², V.P. Kolotov²

¹ Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “MIREA – Russian Technological University”, Moscow, Russia

² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

e-mail: m.sibrina4015@gmail.com

Abstract

The content of rare earth elements in a standard sample of anorthosite MO-6, GSO (Certified Reference Sample) 2120-81, was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry using different types of sample preparation including acid sample mineralization at atmospheric pressure and in bombs, as well as decomposition by means of solid-phase fluorination. The average values and confidence intervals for the REE content in a standard sample of anorthosite are presented according to ten parallel definitions with an error of less than 5% for most elements.

Keywords: ICP-MS, anorthosite, lunar meteorites, rock analysis, rare earth elements, sample preparation.

Аннотация

Определены содержания редкоземельных элементов в стандартном образце анортозита MO-6 (ГСО 2120-81) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием разных способов пробоподготовки: кислотной минерализации проб при атмосферном давлении и в автоклавах, а также посредством твердофазного фторирования. Приведены средние значения и доверительные интервалы по содержанию редкоземельных элементов в стандартном образце анортозита по десяти параллельным определениям с погрешностью менее 5% для большинства элементов.

Ключевые слова: МС-ИСП, анортозит, лунные метеориты, анализ горных пород, редкоземельные элементы, пробоподготовка

Одной из ключевых задач в области геохимии, космохимии и др. дисциплин, является интерпретация результатов исследования, которые в значительной степени зависят от правильности и точности количественного определения химического состава объектов различной природы. Так, изучение содержания редкоземельных (РЗЭ) и др. элементов в горных породах служит основой для петрологических исследований как земных, так и внеземных объектов. Количественное определение элементного состава в космических телах, например, метеоритах, дает возможность оценить интенсивность процессов фракционирования элементов, а также позволяет

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ АНОРТОЗИТА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

M.A. Сибрина^{1,2}, A.B. Жилкина², Д.А. Тюрин², Д.Н. Догадкин², И.Н. Громьяк², В.П. Колотов²

¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (РТУ МИРЭА), Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

изучить процессы формирования небесных тел [1].

Повышенный интерес к изучению горных пород анортозитового состава обусловлен не только тем, что с ними связаны крупные месторождения полезных ископаемых на Земле, но и с тем, что эти породы были обнаружены на Луне, где они составляют одни из наиболее древних комплексов пород вместе с норитами и троктолитами [2].

Целью настоящей работы является поиск и разработка эффективных решений, обеспечивающих получение достоверной информации по содержанию РЗЭ методом масс-спектрометрии (МС-ИСП), на примере стандартного образца (СО) магматической

горной породы основного состава анортозит (МО-6), ГСО 2120-81 [3]. Предложенные стратегии, в первую очередь, могут быть использованы для определения элементного состава лунных метеоритов, а также пород анортозитового состава, присутствующих в большом количестве на Земле.

Тестировали разложение проб с использованием системы для кислотной минерализации при атмосферном давлении (методика №1) [4] и модернизированного автоклавного комплекса ИПТМ РАН (методика №2) [5], а также применяли кислотное разложение при атмосферном давлении после твердофазного фторирования (методика №3). По каждой методике было выполнено 5 параллельных разложений. Определение порообразующих элементов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, США). Микроэлементный анализ выполняли на квадрупольном масс-спектрометре X Series2 (Thermo Scientific), обработку данных, получаемых с квадрупольного масс-спектрометра, проводили с помощью программы iPlasmaProQuad [6].

Оценку правильности способов пробоподготовки и анализа проводили при помощи международного СО гранита GS-N (CRPG, Франция) [7], схожего по минеральному составу с исследуемым образцом.

Полноту разложения СО МО-6 по трем способам пробоподготовки оценивали при помощи сравнения концентраций порообразующих и др. элементов с аттестованными значениями. Было выявлено занижение результатов анализа по методике №1, которое, вероятно, связано с присутствием труднорастворимых минералов. По результатам определений РЗЭ (методика 2 и 3) в СО МО-6 методом МС-ИСП рассчитаны средние содержания (мкг/г):

Ce-14,71±0,52; Dy-1,49±0,05; Er-0,85±0,01; Eu1,53±0,05; Gd-2,22±0,08; Ho-0,29±0,02; La-6,94±0,22; Lu-0,11±0,02; Nd-8,26±0,32; Pr-1,88±0,05; Sm-1,72±0,07; Tb-0,26±0,03; Tm-0,11±0,03; Yb-0,78±0,04.

Полученные уточненные содержания РЗЭ могут быть использованы при анализе горных пород анортозитового состава.

Список литературы

1. Л.А. Хэскин, Ф.А. Фрей, Р.А. Шмитт, Р.Х. Смит, Распределение редких земель в литосфере и космосе. Изд. «МИР», Москва, 1968, 185 с.
2. Анортозиты Земли и Луны. ГИН АН СССР, вып. 375, М.: Наука, 1984, 272 с.
3. URL:<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/557323> (дата обращения 27.01.2024)
4. В.П. Колотов, А.В. Жилкина, В.И. Широкова и др., Новый подход к минерализации образцов в открытой системе для анализа геологических образцов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с улучшенными метрологическими характеристиками. *Журнал аналитической химии*, 2020, Т. 75, № 5, с. 394–407. DOI: 10.31857/S0044450220050102
5. Патент 2599526. Российская Федерация, МПК B01J 3/04; B014 7/00. Автоклавная система вскрытия образцов для элементного анализа. №201520258/05: заявл. 28.05.2015; опубл. 10.10.2016, Бюл. №28
6. V.P. Kolotov, A.V.Zhilkina, A.O. Khludneva iPlasmaProQuad: A Computer System Based on a Relational DBMS for Processing and Monitoring the Results of Routine Analysis by the ICP-MS Method. *Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry and Planetary Sciences: Special Publication commemorating the 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RUS*, Springer (2023). DOI: 10.1007/978-3-031-09883-3_36
7. URL:https://sarm.cnrs.fr/wp-content/uploads/2022/04/GSN-v_eng.pdf (дата обращения 26.01.2024)

Section 7 / Секция 7

**Materials and technologies of the 4th energy transition.
Modern rare metal-based functional materials.**

**Материалы и технологии четвертого энергетического перехода.
Современные функциональные материалы на основе редких металлов**

TITANIUM BERYLLIDE $TiBe_{12}$ – AN ADVANCED FUNCTIONAL MATERIAL FOR REFLECTORS OF NUCLEAR HIGH TEMPERATURE GAS COOLED REACTORS

Ye. Frants, M. Kolmakov, B. Zorin, M. Kylyshkanov, M. Podoinikov, S. Udartsev

Ulba Metallurgical Plant JSC, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan

e-mail: UdartsevSV@ulba.kz

Abstract

Titanium beryllide $TiBe_{12}$ has a combination of properties along with resistance to neutron radiation which allow to consider it as an alternative to beryllium or beryllium oxide in the construction of reflectors of high temperature gas cooled reactors. Experimental works on obtaining billets and articles from titanium beryllide $TiBe_{12}$ oriented for application in Fusion Reactors for neutron multiplication are being carried out at UMP JSC, Ust-Kamenogorsk, Republic of Kazakhstan. The use of titanium beryllide as a reflector material for high temperature gas cooled reactors can improve their performance, reliability of operation and service life.

Keywords: *beryllium, titanium beryllide, high temperature gas cooled reactor, nuclear power propulsion systems*

Аннотация

Бериллид титана $TiBe_{12}$ обладает комбинацией свойств наряду с устойчивостью к воздействию к нейтронному облучению, которые позволяют рассматривать его как альтернативу бериллию или оксиду бериллия в конструкциях отражателей высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. В АО «УМЗ», г. Усть-Каменогорск, РК проводятся опытные работы по получению заготовок и изделий из бериллида титана $TiBe_{12}$, ориентированных для применения в ТЯР для размножения нейтронов. Применение бериллида титана в качестве материала отражателей высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов может повысить их характеристики, надежность работы и срок эксплуатации.

Ключевые слова: *бериллий, бериллид титана, высокотемпературный газоохлаждаемый реактор, ядерные энергетические двигательные установки*

Beryllium and beryllium oxide have historically been considered as reflectors for high temperature gas cooled space-based reactors. At the same time, these materials have both advantages and disadvantages due to their nature.

Numerous studies have established that titanium beryllide $TiBe_{12}$ has significant advantages over structural beryllium in terms of resistance to neutron radiation.

For this reason, titanium beryllide $TiBe_{12}$ can be an advanced material for the reflectors as an alternative to both structural beryllium and beryllium oxide.

The development of a pilot scheme for production of large-size billets and articles from titanium beryllide $TiBe_{12}$ at UMP JSC, Ust-

БЕРИЛЛИД ТИТАНА $TiBe_{12}$ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРАЖАТЕЛЕЙ ЯДЕРНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ

Е.В. Франц, М.Г. Колмаков, Б.Л. Зорин, М.К. Кылышканов, М.А. Подойников, С.В. Ударцев

АО «Ульбинский металлургический завод», г. Усть-Каменогорск, Республика Казахстан

Kamenogorsk, along with the obtained results of research of its properties before and after neutron radiation opens up the opportunities for the task-oriented reactor tests and consideration of the applicability of titanium beryllide $TiBe_{12}$ as a neutron reflector material for the prospective high temperature gas cooled reactor facilities. Бериллий и оксид бериллия исторически рассматриваются в качестве отражателей для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов космического базирования. При этом данные материалы в силу своей природы обладают как преимуществами, так и недостатками.

Многочисленными проведенными исследованиями установлено, что бериллид титана $TiBe_{12}$ обладает значительными

преимуществами по сравнению с конструкционным бериллием по устойчивости к воздействию нейтронного облучения.

По этой причине бериллид титана $TiBe_{12}$ может являться перспективным материалом для отражателей в качестве альтернативы как конструкционному бериллию, так и оксиду бериллия.

Разработка в АО «УМЗ», г. Усть-Каменогорск опытной схемы получения крупногабаритных заготовок и изделий из бериллида титана $TiBe_{12}$ наряду с полученными результатами исследований его свойств до и после нейтронного облучения открывает возможности для целенаправленных реакторных испытаний и рассмотрения применимости бериллида титана $TiBe_{12}$ в качестве материала отражателей нейтронов для перспективных высокотемпературных реакторных газоохлаждаемых установок

Список литературы

1. Zimmer N., Lammer J., Vladimirov P., Kothleitner G., Keast V.J., Duerschnabel M. and Klimenkov M. 2023,

Hydrogen and helium trapping in hcp beryllium, Communications chemistry 6 76, <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00877-7>

2. V. Chakin, R. Rolli, R. Gaisin, U. Hoepfener-Kramar, M. Nakamichi, M. Zmitko Tritium release and retention in beryllium and titanium beryllide after neutron irradiation up to damage doses of 23-38 dpa, Fusion Engineering and Design 161 (2020) 111938, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111938>

3. Chakin V., Fedorov A., Gaisin R. and Zmitko M. 2022 Swelling of highly neutron irradiated beryllium and titanium beryllide J. Nucl. Eng. 3 (4) 398-408, <https://doi.org/10.3390/jne3040026>

4. R. Gaisina, V. Chakin, P. Vladimirov, Fr. A. Hernández, S. Udartsev, A. Vechkutov, M. Kolmakov, Industrial-scale manufacturing experience of titanium beryllide block for DEMO blanket application, Fusion Engineering and Design 161:111862, <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2020.111862>

5. Ye Frants, M Kolmakov, B Zorin, M Kylyshkanov, M Podoinikov, S Udartsev, A Vechkutov, P Vladimirov, V Chakin, R Gaisin Beryllium Intermetallics: Industrial Experience on Development and Manufacture, Nuclear Materials and Energy 35:101444, <https://doi.org/10.1016/j.nme.2023.101444>

WOMEN IN HYDROGEN: IGNITING DIVERSITY IN THE GREEN HYDROGEN SECTOR

Dalia Samir

HYDROGEN EGYPT (H2EG)
3 Road 284, New Maadi, Cairo, Egypt

e-mail: dalia@hydrogenegypt.com

Abstract

In this communication I will talk about the following issues important for sustainable development of hydrogen energy technologies. Among them are (i) Dismantling barriers, discover how women professionals are breaking down barriers and reshaping the traditional narrative in the green hydrogen domain (ii); Innovation catalysts, gain insights into how diverse voices foster innovation, drive new ideas, and catalyze technological advancements; (iii) Sustainability champions, explore the pivotal role women play in championing sustainable practices and ensuring a more resilient and eco-conscious hydrogen future; (iiii) Policy shapers, uncover the influence of women in shaping policies that drive the adoption and growth of green hydrogen technologies; (iiiii) Inclusive progress, learn about the tangible benefits of diversity, from accelerating research to fostering global partnerships, and ultimately propelling the industry forward.

Keywords: *gender equity, women empowerment, energy transition, inclusion, climate action, rare metals, sustainability, clean energy*

It's imperative that women are truly empowered as stakeholders, policy-makers and implementors of a just energy transition. In a traditionally male-dominated space there's work to be done – but the opportunity is vast. COP28 reaffirmed the commitment to a gender-responsive just transition, not only as a human rights issue but because achieving gender equality and women's empowerment “accelerates the implementation of the Paris Agreement.” And as our own energy transition outlook (ETO) shows, an acceleration is needed to get onto a 1.5 °C pathway. So, why is the role of women so pivotal?



Women is shaping the future of Green hydrogen. We seek to drive up gender equality and increase

visibility of women in the sector. Robust inclusion, diversity and belonging policies are key. And information is power! Having a system to measure and communicate gender metrics (pay gap, promotions rate, number of women in leadership, etc) is fundamental.

We have to promote diversity in the Green Hydrogen sector by creating a safe space for women to network and discuss the developments in the sector, as well as showcasing female experts.

Implement Mentoring Program that matches women at junior and mid-management levels to improve connections and networking to change the hydrogen sector. This kind of programs is a great tool for capacity training and further empowerment of the future hydrogen leaders. Also we should encourage women to be recruited into STEM roles and do health and scientific researches like for rare metals as example.

This industry is still very male-dominated, and the challenge is deep and structural. By the time girls are offered STEM subjects it's already too late. Girls need to be attracted to science and engineering from pre-school age. Later, mentorships play a very important role in allowing young women to learn from senior leaders, emboldening them to identify and take leadership opportunities.

Gender equality is not ‘merely’ a moral issue but a prerequisite for effective climate action. I find, as corporate leaders or STEM professionals, women tend to prioritise innovation and address long-term

challenges. Since energy transition takes time and creativity, their role is crucial.

Sustainability and gender parity are interlinked and must move in sync. Energy transition requires fresh perspectives – a larger role for women will ensure that innovative solutions are effectively implemented.

Women are often the first to experience the effects of climate change and biodiversity loss in their daily lives. Yet, they are frequently excluded

from decision-making processes that directly impact them. This dynamic must change.

It's of paramount importance, to me and numerous women leaders worldwide, to provide a blueprint for the young people of women here and beyond. These individuals aspire to realize their dreams and foster a brighter future. We must ensure their voices are heard, and their perspectives are recognized and celebrated

EGYPT'S BOOMING HYDROGEN ECONOMY

Khaled Nageib

HYDROGEN EGYPT (H2EG)
3 Road 284, New Maadi, Cairo, Egypt

e-mail: khaled@hydrogenegypt.com

Abstract

In this communication I will talk about the following issues important for sustainable development of hydrogen energy technologies. I will share Egypt experience and how we can co work with the international companies to reach the targets of Sustainable Development Goals by 2030 “SDGs” and Millennium Development Goals by 2050 “MDGs”. I will also talk about Egypt green energy corridor concept and current projects/offtake.

Keywords: *Green Hydrogen, Decarbonization, energy transition, Clean Energy, Sea ports, Supply chain, hydrogen economy, eco system, investment, partnership, offtakes*

Electrolyzers are crucial for Hydrogen production, rare metals are crucial to achieving in research, technology, production, to greatly enhance efficiency and achieve low cost hydrogen.

Personally, I appreciate the fact that rare metals are in my mobile phone, computer and its impact on have very efficient life. Career aspect in energy transition rare metals are the key to successful technology that will allow for emission reductions which are key to survival of humanity, particularly in the Global South in countries such as Egypt. Hydrogen Egypt aim with rare earths is to enhance small scale production and applications using Hydrogen, vis a vis increasing efficiency and decreasing costs of producing green and low carbon Hydrogen. These applications are using small electrolyzers that are very efficient and are using in dense urban/industrial cities like Cairo, for home applications, like cooking and heating, and small industrial workshops for welding, heating, producing electricity.

We are now in process of implementing a hydrogen village to apply the small scale hydrogen production applications for Global South conditions as path for energy transition and for lowering harmful emissions in personal and urban industrial spaces.

The climate action stage is an inclusive space and these mentioned short-term priorities are the ones that will be accelerating the global hydrogen agenda in Egypt and in any other country.

Egypt plans to become an international hub for green hydrogen projects and its derivatives. Egypt's mechanisms for green projects development are progressing as recently a new incentive law has been

issued to promote the production of green hydrogen projects.

In August 2023, Egypt established the National Council for Green Hydrogen [1] to stimulate green investment. In November, the council launched the National Strategy for Green Hydrogen.

Under the strategy, Egypt aims to increase the energy generated from renewable sources to 42 percent by 2035. It also targets up to 8 percent of the global trade in the green hydrogen market by 2040 [2]. With local partners and other investors, we are engaged in consideration of Mediterranean project location for green hydrogen and ammonia export to Europe.

While discussing implementation of current Egypt green energy projects the following information will be shared and analyzed:

- (i) The cost, green hydrogen resources & business model;
- (ii) Hydrogen standards and EU rules and regulations;
- (iii) Green Hydrogen Solutions and technological advancements;
- (iiii) Small scale production application, Kilowatt before Gigawatt! The communication and just transition with local communities!
- (iiiii) Map of Egypt (current and future H₂/NH₃ production and consumption, projects, current/potential sea ports) to present value of the Egypt as a competitive player in the global supply chain and ecosystem;
- (vi) Partnership model in Egypt today. Key partners and investors;
- (vii) Support measures and mechanisms in Egypt to boost the international cooperation;

(viii) Rare earths and how much they are critical to the future of humanity and for energy transition, for producing low carbon electrons and molecules, such as Hydrogen, being critical to batteries, electrolyzers, nuclear, magnets.

References

1. Article "Egypt establishes 'National Council For Green Hydrogen' to boost green investment" at english.ahram.org.eg/News/507526.aspx
2. Article 'Egypt to launch national strategy for green hydrogen production: Electricity Minister' <https://english.ahram.org.eg/NewsContent/3/16/509091/Business/Energy/Egypt-to-launch-national-strategy-for-green-hydrog.aspx>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ENERGY-INTENSIVE SUBSTANCES - RARE-EARTH METAL BOROHYDRIDES

U.M. Mirsaidov, A. Rakhimova,
F.A. Nazarov, O.A. Azizov

Chemical, Biological, Radiation Nuclear Safety and Security Agency of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

e-mail: info@cbrn.tj

Abstract

Rare earth metal (REM) borohydrides were synthesized by reacting sodium borohydride with chlorides of the corresponding metals in organic solvents. The physical-chemical properties of rare earth metal borohydrides have been studied. The solubility of the cerium subgroup of borohydrides differs from the yttrium subgroup. The thermal stability of solvated and non-solvated rare-earth borohydrides has been studied. For the yttrium subgroup, it was not possible to obtain unsolvated borohydrides of rare earth metals. The NMR spectrum of metal borohydrides showed the equivalence of all three boron atoms. To clarify the structure of $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$, the structure of $\text{La}(\text{NH}_4)_3 \cdot 3.5\text{THF}$ was studied.

Keywords: rare earth metals, borohydrides, synthesis, hydrogen, solubility, thermal stability

Аннотация

Синтезированы борогидриды редкоземельных металлов (РЗМ) взаимодействием борогидрида натрия с хлоридами соответствующих металлов в среде органических растворителей. Изучены физико-химические свойства борогидридов РЗМ. Растворимость цериевой подгруппы борогидридов отличается от иттриевой подгруппы. Исследована термическая устойчивость сольватированных и несольватированных борогидридов РЗМ. Для иттриевой подгруппы не удалось получить несольватированные борогидриды РЗМ. ЯМР-спектр борогидридов металлов показал эквивалентность всех трёх атомов бора. Для уточнения структуры $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ исследована структура $\text{La}(\text{NH}_4)_3 \cdot 3,5\text{ТТФ}$.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, борогидриды, синтез, водород, растворимость, термическая устойчивость

Борогидриды весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями (борогидрид лития, например, содержит 18% гидридного водорода). Они используются как источники водорода, активные восстановители и катализаторы в процессах полимеризации, превращения функциональных групп органических соединений, получения полупроводников и плёночных покрытий. Борогидриды редкоземельных металлов (РЗМ) перспективны для создания электролитических элементов электрохимических генераторов водорода.

Отдельные представители борогидридов РЗМ синтезированы и приведены в работах [1-3].

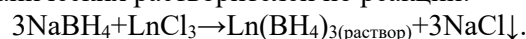
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ - БОРОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

У.М. Мирсаидов, А. Рахимова,
Ф.А. Назаров, О.А. Азизов

Агентство по химической, биологической, радиационной ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

В настоящей работе синтезирован весь ряд борогидридов РЗМ и найдены закономерности их физико-химических свойств.

Борогидриды РЗМ синтезированы по обменной реакции борогидрида натрия с соответствующими хлоридами в среде органических растворителей по реакции:



Обычно использовали в качестве реакционной среды тетрагидрофуран (ТГФ), бензол и толуол.

Установлено, что хлориды лёгких лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd) способны реагировать с NaBH_4 в среде ароматического растворителя с образованием несольватированных борогидридов РЗМ. Для

тяжёлых борогидридов РЗМ (иттриевой подгруппы) не удалось синтезировать борогидриды РЗМ в чистом виде.

Термический распад борогидридов лантана, церия, празеодима и неодима отличается от других борогидридов РЗМ. На рис.1 приведена термограмма борогидридов лантана и церия в сольватированном виде и в несольватированном состоянии.

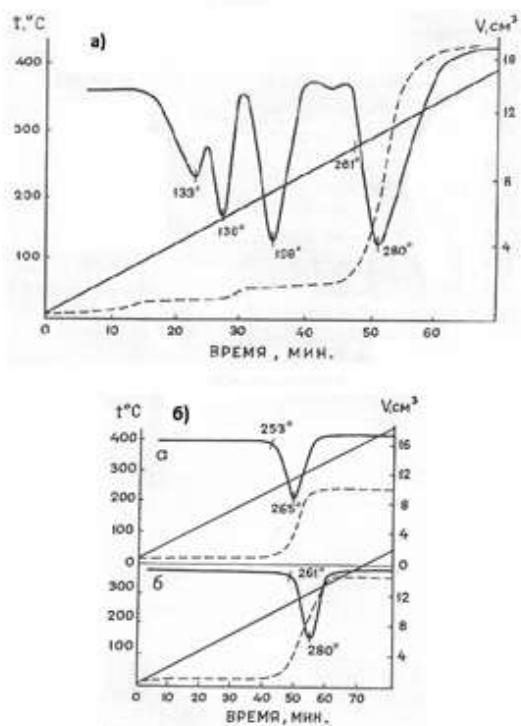


Fig. 1. Thermograms of $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$ (a), $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ and $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$

Изучена растворимость борогидридов РЗМ в ТГФ, которая для цериевой подгруппы имеет большую растворимость, чем иттриевая подгруппа борогидридов РЗМ.

Сняты ЯМР-спектры борогидридов РЗМ. На рис. 2 приведены спектры ЯМР ^{11}B борогидрида лютеция в ТГФ при различных температурах.

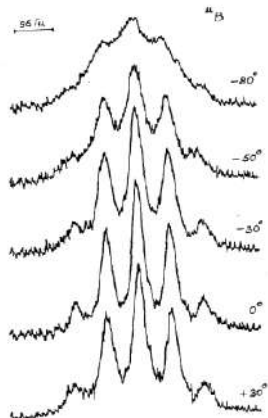


Fig.2. Dependence of ^{11}B NMR spectra in $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ on temperature

Вид спектра свидетельствует от эквивалентности всех трёх атомов бора и взаимодействии каждого из них с четырьмя эквивалентными атомами водорода. Этот вывод не согласуется с мостиковой моделью борогидридов РЗМ.

Для уточнения структуры исследована структура некоторых борогидридов РЗМ. На рис.3 представлена структура $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5\text{THF}$ [4].

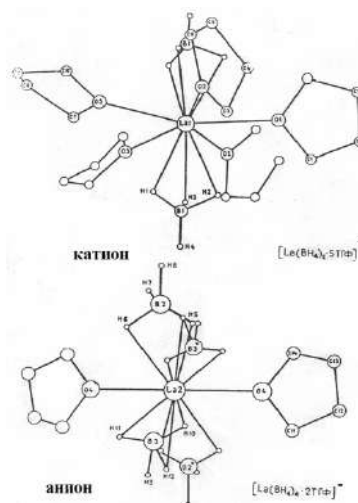


Fig.3. Structure of $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5\text{THF}$

Таким образом, синтезирован весь ряд борогидридов РЗМ и изучены их свойства. Борогидрид иттербия перспективен для создания электролитических элементов электрохимических генераторов водорода.

Список литературы

1. В.С. Segal, S.J. Lippard. *Inorg. Chem.* 17 (4) (1978) 844-850.
2. В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Б.П. Тарасов и др. *Журнал неорганической химии* 26 (10) (1981) 2645-2651.
3. У.М. Мирсаидов, Т.Г. Ротенберг, Т.Н. Дымова. Доклады АН ТаджССР 19 (1976) 30-32.
4. Б.К. Бельский, Л.Н. Соболев, Б.М. Булычев и др. *Неорганическая химия* 16 (12) (1990) 1693-16

OBTAINING ENERGY-INFORMING SUBSTANCES BASED ON ALUMINUM FOR HYDROGEN ENERGY

U.M. Mirsaidov, F. Khamidov, A.M. Isoev,
A. Badalov, O.A. Azizov

Agency for Chemical, Biological, Radiation and Nuclear Safety of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

e-mail: info@cbrn.tj

Abstract

Methods for obtaining energy-intensive substances - metal aluminum hydrides from aluminosilicate ores in an organic solvent medium are given. Aluminum chloride etherate was obtained by reacting the ore with gaseous hydrogen chloride in the presence of a reducing agent, carbon tetrachloride (CCl_4).

Keywords: aluminosilicate ores, energy-intensive substances, carbon tetrachloride, aluminum chloride, organic solvents

Аннотация

Приведены способы получения энергоёмких веществ – алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд в среде органических растворителей. Получен эфират хлористого алюминия путём взаимодействия руды с газообразным хлористым водородом в присутствии восстановителя – четырёххлористого углерода (CCl_4).

Ключевые слова: алюмосиликатные руды, энергоёмкие вещества, четырёххлористый углерод, хлористый алюминий, органические растворители

Алюмогидриды металлов (MAH_n) – активные доноры водорода, весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями. Они используются, как источник водорода, активные восстановители и катализаторы в процессах полимеризации, превращения функциональных групп органических соединений.

Будучи носителями AlH_n -группы, алюмогидриды металлов применяются для получения AlH_3 , комплексных соединений, содержащих полигидридоалюминаты. Алюмогидриды щелочных металлов стали основными реагентами химии и анализа, и получение алюмогидридов лития и натрия было освоено в промышленных масштабах.

В настоящее время усилия исследователей направлены на то, чтобы найти такие эффективные водородсодержащие реагенты, которые были бы лёгкими, поглощали как можно больше водорода и при нагревании легко отдавали водород. Водородные соединения алюминия являются эффективными реагентами для химического аккумулялирования водорода.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

У.М. Мирсаидов, Ф. Хамидов, А.М. Исоев,
А. Бадалов, О.А. Азизов

Агентство по химической, биологической, радиационной ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана, г. Душанбе, Республика Таджикистан

В настоящей работе показана возможность получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд месторождений Таджикистана.

Сущность работы заключается в том, что алюмосиликатная руда измельчается до размера частиц 0.1-0.2 мм, и для удаления ионов железа обжигается и обрабатывается минеральными кислотами. Затем руду помещают в реактор и проводят хлорирование при температуре 500-700°C, получают исходный реагент $AlCl_3$, затем $AlCl_3$ поглощают органическими растворителями (эфир, тетрагидрофуран и др.) и полученный раствор взаимодействует с бинарными гидридами щелочных металлов с получением алюмогидридов металлов.

Процесс получения $AlCl_3$ проводим хлорированием алюмосодержащих руд газообразным хлористым водородом, полученным на лабораторной установке взаимодействием хлорида натрия с серной кислотой.

Процесс хлорирования алюмосиликатных руд для получения эфирата хлорида алюминия

(AlCl_3) приведён на установке, схема которой приведена на рис.1.

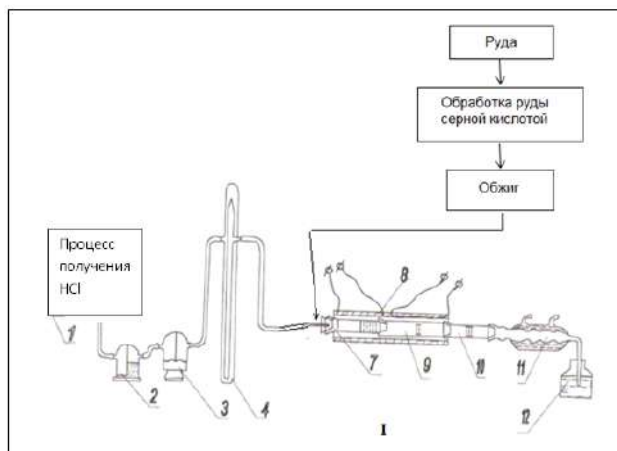
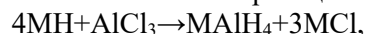


Fig. 1. Diagram of the installation for studying the chlorination of aluminum-containing raw materials from deposits in Tajikistan: 1 – installation for the production of HCl ; 2-3 – Tishchenko bottles; 4 – rheometer; 5 – ore; 6 – firing furnace; 7 – reactor; 8 – electric furnace; 9 – thermocouple; 10 – two-section furnace; 11 – refrigerator; 12 – AlCl_3 .

Для этого в схеме (рис.1) вместо поглотителя помещён сосуд с органическим растворителем (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или диглим), и установка состоит из следующих частей: установка для получения HCl , склянка Тищенко для жидких поглотителей, реактор, термopара, холодильник, поглотитель с органическим растворителем. Как восстановитель использовался углеродсодержащий материал.

Для получения энергоёмких веществ на основе алюминия получен органический раствор хлористого алюминия, использованный в качестве исходного вещества.

Для синтеза водородных соединений алюминия использовали установку (рис.2), которая состоит из реактора (I) для синтеза энергоёмких веществ – алюмогидридов щелочных металлов по реакции:



где М – щелочной металл. Реакцию проводили при комнатной температуре с использованием кавитатора. После синтеза алюмогидридов металлов раствор фильтровали (рис.2) и из раствора кристаллизовали алюмогидриды металлов.

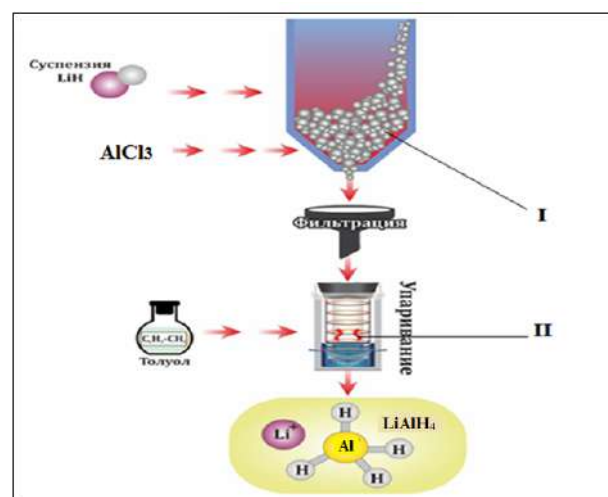


Fig. 2. Schematic flow diagram for the production of MAlH_4

MAGNETOCALORIC EFFECTS IN MICROSTRUCTURES OF RARE-EARTH ALLOYS

R.B. Morgunov^{1,2}

¹ Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

² Russian Quantum Center, Skolkovo, Moscow, Russia

e-mail: spintronics2022@yandex.ru

Abstract

Magnetocaloric effect in microstructures and hybrid magnetocaloric refrigeration is reviewed. Key features of magnetic refrigeration with microstructural arrays are high heat conductivity, variety of exotic phases and decrease of necessary magnetic field in cooling cycle. In addition, hybrid cooling machines combining magnetic and other effects (such as deformation) on cooling rare-earth body highlighted.

Keywords: microwires, thin films, magnetic entropy, magnetic anisotropy, spin-reorientation transition, Curie temperature

Аннотация

Рассмотрены магнитокалорический эффект и гибридное магнитокалорическое охлаждение в микроструктурах. Ключевые особенности магнитного охлаждения с ансамблями микроструктур заключаются в высокой теплопроводности, вариативности экзотических фаз и в уменьшенном необходимом магнитном поле в охлаждающем цикле. Кроме того, будут рассмотрены гибридные охлаждающие машины, сочетающие магнитные и другие (например, деформационные) воздействия на рабочее тело, содержащее редкоземельные элементы.

Ключевые слова: микропровода, тонкие пленки, магнитная энтропия, магнитная анизотропия, спин-переориентационный переход, температура Кюри

Магнитокалорические эффекты (МКЭ) в твердых телах хорошо известны и длительное время обнадёживали высоким КПД, отсутствием ядовитого хладагента, простотой конструкций холодильных машин на их основе. Дальнейшее развитие это направление получило при рассмотрении других воздействий немагнитной природы, циклическое приложение которых позволяет также создать охлаждающий цикл. Например, в настоящее время активно развивается стратегия охлаждения твердых тел с помощью механической деформации. Возможность использования немагнитных воздействий в магнито-охлаждающих устройствах, как дополнительного канала для увеличения КПД и глубины охлаждения привела к созданию гибридных охлаждающих машин, в которых магнитный термодинамический цикл существенно приближается к циклу Карно при синхронизированной работе магнито-охлаждающей системы совместно с элементом Пельте или механическим нагружением рабочего тела.

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОСТРУКТУРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Р.Б. Моргунов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

² Российский квантовый центр, Сколково, Москва, Россия

Цель работы заключалась в аналитическом сравнении магнитокалорического эффекта в микроструктурах и объемных образцах, а также в рассмотрении гибридных магнитокалорических эффектов в сплавах редкоземельных металлов.

В качестве рабочего тела охлаждающих машин наилучшим признан гадолиний и его сплавы потому, что их температуры Кюри близки к комнатной температуре, и наблюдается сильное понижение температуры рабочего тела на 20-30 К. Аномально высокое изменение магнитной части энтропии ΔS_M в изотермических циклах и значительное охлаждение ΔT делают гадолиний и его сплавы перспективными для развития новых технологий магнитных холодильных машин. Для совершенствования магнитокалорических сплавов в основном используют модификацию химического состава, варьируя концентрации переходных и редкоземельных металлов. Кроме того, часто используется термообработка, позволяющая добиться оптимального фазового

состава. Эти подходы, будучи использованы в течение длительного времени, во многом исчерпали себя. На смену им в настоящее время пришел другой подход к совершенствованию МКЭ, который заключается в разработке нано- и микроструктур тех сплавов, которые демонстрируют наилучшие свойства в макроскопическом состоянии [1-4]. Высокие микронапряжения, присутствие долгоживущих неравновесных метастабильных фаз, несуществующих в макроскопических образцах, значительное улучшение теплообмена в среде, состоящей из микро- или наноструктур, – все это значительно увеличивает применимость наноструктурированных сплавов для достижения значительной величины МКЭ.

Кроме того, значительная наведенная анизотропия намагниченности в микропроводах и пленках, возникающая из-за текстурирования и механической деформации материала, может быть использована для совершенствования конструкции магнито-холодильной машины. В частности, в [3] показано, что изменение кристаллографической ориентации подложки гадолиниевой пленки и соответствующих внутренних напряжений, создаваемых подложкой в пленке, способно приводить к значительному изменению МКЭ. В [1-2] в редкоземельных микропроводах была обнаружена сложная температурная зависимость магнитной анизотропии, содержащая два максимума энтропии, что указывает на сложноподвиженное состояние и двухфазную структуру. В нано- и микроструктурах значительной величины МКЭ можно достигать не только при изменении внешнего магнитного поля, но и при изменении его ориентации по отношению к образцу [3, 4]. Разумеется, при

оценке МКЭ следует учитывать так же и фактор размагничивания, зависящий от формы образца. Основное отличие микроструктур от наноструктур с точки зрения их использования в МКЭ устройствах, очевидно, связано с разными механизмами перемагничивания. В наноструктурах, как правило, наблюдается однодоменное состояние, а перемагничивание реализуется путем когерентного вращения спинов. В микроструктурах, однако, предел однодоменности не достигается, а перемагничивание происходит путем зарождения зародышей обратной намагниченности, либо путем распространения доменных стенок. При этом динамика доменных стенок, размеры и тип доменов могут существенно изменяться под действием наведенной магнитной анизотропии, специфичной для высоконапряженного состояния микроструктур.

Список литературы

1. R.Morgunov, O.Koplak, Exchange bias and spin-reorientation transition in α -Fe/PrDyCoFeB core/shell microwires, *Material Science and Engineering B*, 2021, Vol.263, p.114845.
2. O. Koplak, R. Morgunov, I. Khodos, Laser assisted rapid local crystallization in amorphous PrDyFeCoB microwires, *Materials Letters*, 2021, Vol.301, p.130291.
3. O.V. Koplak, S.N. Kashin, R.B. Morgunov, Strain engineering of magnetocaloric effect in W/Gd/W/MgO structures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2022, Vol. 564, p.170164.
4. O.Koplak, R.Morgunov, R.Medapalli, E.E.Fullerton, S. Mangin, Strong magnetocaloric effect induced by spin reorientation transitions in epitaxial Ho thin films, *Physical Review B*, 2020, Vol.102 (13), p.134426.

SEMICONDUCTOR TECHNOLOGIES AND MATERIALS OF THE FOURTH ENERGY TRANSITION BASED ON CADMIUM TELLURIDE (CdTe) ARE WORTHY COMPETITORS TO SOLAR PANELS BASED ON SILICON

V.N. Abryutin, E.V. Davydova

"ADV-Engineering" LLC, Moscow, Russia

e-mail: sales@adv-engineering.ru

Abstract

Solar energy is one of the most promising sectors of renewable energy and the driver of the fourth energy transition in the world. The field of our research is thin film solar cells based on Cadmium Telluride (CdTe). Thin film production processes use the materials: Telluride, Sulfide, Cadmium Selenide in the form of powders or targets. The technology of high-temperature synthesis allow to produce nanomaterials with determined composition in order to achieve maximum electrophysical parameters of solar cell.

Keywords: *energy transition, Cadmium Telluride, Cadmium Sulfide, solar panels, solar energy, renewable energy sources, thin films, radiation resistance, space.*

Аннотация

Солнечная энергетика является одной из самых перспективных отраслей возобновляемой энергетике и драйвером четвертого энергетического перехода в мире. Область нашего исследования - пленочные солнечные элементы на основе теллурида кадмия (CdTe). Процессы получения тонких пленок используют материалы теллурид, сульфид, селенид кадмия в виде порошков или мишеней. Технология высокотемпературного синтеза позволяет получать нано материалы с заданным составом, для достижение максимальных электрофизических параметров солнечного элемента.

Ключевые слова: *энергетический переход, Теллурид кадмия, солнечные панели, Сульфид кадмия, солнечная энергия, возобновляемые источники энергии, тонкие пленки, радиационная стойкость, космос*

Четвертый энергопереход представляет собой значительное смещение в структуре потребления энергии от источников с высокими выбросами углерода к без углеродным, зеленым источникам энергии, где производство солнечных батарей является одной из основных технологий.

Получение энергии от альтернативных источников энергии органично вписывается в открытую экономику нашей страны, где два сектора — "зеленый" (под этим подразумевается главным образом энергия солнца) и "бурый" (то есть традиционный, основанный на углеводородах), конкурируют между собой за поставку энергии потребителям. Целью энергоперехода является рост доли зеленого сектора с 2,3% всего энергетического рынка до 25%.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ЧЕТВЕРТОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ (CdTe) - ДОСТОЙНЫЕ КОНКУРЕНТЫ СОЛНЕЧНЫМ ПАНЕЛЯМ, БАЗИРУЮЩИМ НА КРЕМНИИ

В.Н. Абрютин, Е.В. Давыдова

ООО "АДВ-Инжиниринг", Москва, Россия

В качестве примеров энергоперехода стран — экспортеров углеводородов можно рассматривать опыт Норвегии, являющейся крупнейшим продавцом энергоресурсов в масштабах ЕС и при этом активно развивающей зеленый сектор, также ряд стран Персидского залива диверсифицируют энергетический сектор, несмотря на углеродные запасы. Положительная перспективы по объему установленной "зеленой" мощности будет зависеть от развития технологий, внедрение которых является одним из основных факторов успешной реализации политики устойчивого развития Государства и энергоперехода.

Область нашего исследования - пленочные солнечные элементы, которые на сегодняшний день занимают 21% в общем объеме производства альтернативных источников энергии в мире.

Солнечные элементы на основе кадмий теллур являются одними из наиболее перспективных для широкомасштабного применения, а само соединение Теллурид кадмия – составляет серьезную конкуренцию кремнию.

Теоретический коэффициент полезного действия таких элементов свыше 29%. Процессы получения тонких пленок методом конденсации из квазизамкнутого объема используют материалы теллурид, сульфид, селенид кадмия в виде порошков или мишеней и их соотношение составляет 65 к 35. На рисунке 1. показан типичный состав солнечной панели, произведенной по технологии CdTe.

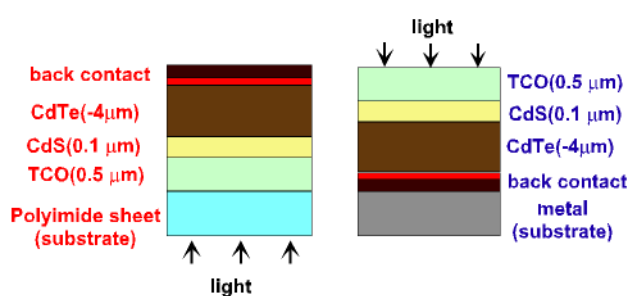


Fig.1. Typical composition of CdTe solar panel

Высокая эффективность фото преобразования света в солнечных панелях существенно зависит от таких характеристик полупроводниковых соединений, как размер частиц, их морфология и структура, которые в свою очередь зависят от условий процесса синтеза. Наша технология высокотемпературного синтеза позволяет получать материалы от нанометров до 700 микрон, с заданным примесным составом, направленным на достижение максимальных физических параметров солнечного элемента. Особо следует отметить что знания процесса синтеза соединений позволяет регулировать структуру осаждаемых тонких пленок, что ценно, учитывая анизотропию их электрофизических свойств.

Технология получения сульфида и теллурида кадмия пригодного для солнечных

панелей в нашей компании охраняется в режиме ноу-хау.

Важным аспектом выбора технологии тонких пленок является наличие добычи всех исходных металлов на территории Российской Федерации. Многолетнее сотрудничество с АО УГМК (производство теллура, кадмия, селена, цинка), Уральский Федеральный округ, подтверждает высокий стандарт качества продукции российский металлургов. Государственная программа строительства возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в России стартовала в 2013 году. За 10 лет мощность возобновляемой энергии выросла до 9 ГВт – это 70 солнечных электростанций суммарной мощностью 2 ГВт и 26 ветряков суммарной мощностью 2,5 ГВт. К 2035 году мощность ВИЭ в России должна составлять 17 ГВт. Технология нанесения тонких пленок кадмий теллур для производства солнечных элементов является экономически -оправданной, потенциал локализации CdTe – панелей > 90 %.

В докладе приведена краткая история разработки технологии солнечных панелей на основе теллурида кадмия, показана динамика роста КПД, устойчивости к перепадам температур, экономических показателей.

Список литературы

1. Центральный банк Российской Федерации, Стресс-тестирование переходных климатических рисков:предварительные оценки. *Информационно-аналитический материал*, 2024, с. 2 – 16.
2. Чопра К., Дас С. *Тонкопленочные элементы*. Пер. с англ.: Мир.1986, 435с.
3. Кирьяшкина З.И., Роках А.Г., Кац Н.Б. и др. *Фотопроводящие плёнки (munaCdS)*//Издательство Саратовского Университета, 1979.
4. A.Romeo, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari Proceedings of the 17th European Photovoltaic Conference and Exhibition, Swiss Federal Institute of Technology. *Potential of CdTe thin film solar cells for space applications*. 2001.

INVESTIGATION OF THE PHASE AND STRUCTURAL COMPOSITION OF TITANIUM-BASED INTERMETALLIC COMPOUNDS OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING

*Sh.R. Kurbanbekov¹, B.K. Rakhadilov²,
Yu.O. Amangeldieva², D.E. Baltabaeva¹*

¹ Akhmet Yassawi International Kazakh-Turkish University, Turkestan, Kazakhstan

² PlasmaScience LLP, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

e-mail: sherzod.kurbanbekov@ayu.edu.kz

Abstract

This report presents the selection of the most optimal mode for spark plasma sintering of a titanium-based intermetallic compound with a comparative analysis of the phase composition and microstructure of the alloy. As a result of the study, it was revealed that with an increase in temperature from 1100 to 1550°C, the samples have a homogeneous structure and an orthorhombic phase.

Keywords: *alloys based on the Ti-Al-Nb system, intermetallic compounds, spark plasma sintering, orthorhombic phases*

Аннотация

В данном докладе представлены подбор оптимального режима для искроплазменного спекания интерметаллида на основе титана с приведением сравнительного анализа фазового состава и микроструктуры сплава. В результате исследования было выявлено, что с увеличением температуры от 1100 до 1550°C образцы имеют однородную, структуру и орторомбическую фазу.

Ключевые слова: *сплавы на основе системы Ti-Al-Nb, интерметаллиды, искровое плазменное спекание, орторомбические фазы*

Интерметаллиды признаны лучшими материалами для работы за пределами рабочих температур обычных материалов из-за их большего сопротивления высокотемпературному окислению и коррозии [1]. Интерметаллиды на основе Ti способны адсорбировать водород в значительных количествах при высоких температурах до 400 см³ водорода на 1 г гидрида [2]. Легирование Ti-Al-Nb позволяет оказывать влияние на их физико-механические свойства, варьируя состав и структуру [3].

В последние годы растет интерес к интерметаллическим сплавам на основе ортофазного соединения (TiAl-Nb), которые по прочности сравнимы со сплавами (TiAl), но обладают лучшим сопротивлением ползучести и обрабатываемостью, чем обычные алюминиды титана. Исследованные сплавы Ti-Al-Nb представляют собой новую перспективу жаропрочных титановых сплавов на основе интерметаллических соединений, предназначенных для использования при

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

*Ш.Р. Курбанбеков¹, Б.К. Рахадиллов²,
Ю.О. Амангельдиева², Д.Е. Балтабаева¹*

¹ Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави, Туркестан, Казахстан

² ТОО «PlasmaScience», Усть-Каменогорск, Казахстан

высоких температурах. По жаропрочности они могут конкурировать с никелевыми сплавами с гораздо меньшей плотностью.

Существуют различные методы получения интерметаллических сплавов. К примеру, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), литье и электродуговой методы и др. Все эти технологические процессы характеризуются использованием нагревателей, затрачивающих большое количество электроэнергии и времени, а также низкой производительностью и низкой чистотой конечного продукта.

Среди самых эффективных методов получения изделий с высокими качественными показателями из порошковых интерметаллических соединений является искровое плазменное спекание (ИПС). Его суть заключается в использовании импульсных токов с высокими значениями силы тока для создания искровой плазмы между частицами порошкового материала. В результате между частицами спекаемого материала концентрируется высокая

плотность энергии, обеспечивающая пространственную точность прессования и однородность конечного продукта. Основным преимуществом процесса по сравнению с другими методами является возможность получения компактного материала за очень короткое время [4]. Однако методика получения этого сплава с орторомбической интерметаллической фазой Ti-AlNb (O-фаза) методом ИПС и его свойства изучены недостаточно.

Целью данного исследования являлось получение интерметаллида на основе системы Ti-Al-Nb методом ИПС с подбором оптимального режима и состава для получения мелкодисперсной орторомбической фазы.

Эксперименты. В данной работе исследовано влияние температуры спекания на фазовые превращения и структурную перестройку сплавов, полученных спеканием смешанных порошков состава Ti-Al-Nb в интервале температур 1100-1550°C методом ИПС. В качестве исходных материалов для получения сплавов Ti-Al-Nb использовали порошки титана ПТК-1 (ТУ 14-22-57-92) с размером частиц 20–30 мкм, ниобия НБП-1а (ГОСТ 26252-84) с размером частиц 20–30 мкм и порошок алюминия с размером частиц 5 мкм (Hongwu International Group Ltd, Китай). Смешивание порошков проводили в вибрационной мельнице PULVERISETTE 0 (фирмы FRITSCH). Спекание проводили на установке SPS Labox 1575 (SINTER LAND, Inc., Япония). Для исследования полученных сплавов использовались рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия с построением карт распределения элементов.

Результаты показали, что микроструктура сплавов, спеченных при температурах 1100°C и 1200°C, была весьма неоднородной. Полученные сплавы состояли из зерен α_2 -фазы и Nb, Al-фазы, дисперсной O-фазы, а также непрореагировавших частиц ниобия и титана. В результате электронно-микроскопического исследования было установлено, что сплавы приобретают однородную пластинчатую структуру при высоких температурах спекания до 1550°C. Сравнительные исследования показали, что микроструктура сплава более однородна, чем у сплавов, полученных спеканием прессованного порошка в индукционной печи при той же температуре. Рентгенофазовый анализ показал, что сплавы, полученные в диапазоне температур 1100–1550°C, содержат одни и те же

интерметаллические фазы (α_2 , Nb₂Al, Ti₄Nb, O-фаза) и остаточные металлы Ti и Nb, но их соотношение изменяется с температурой спекания (рис. 1). И Структурно-фазовый анализ сплавов состава Ti-Al-Nb показал, что спеченные компакты содержат интерметаллидные фазы: α_2 -фаза, Nb₂Al, O-фаза и непрореагировавшие Ti и Nb. Так, содержание O-фазы в спеченных образцах увеличивалось с 13% до 47% при повышении температуры от 1100°C до 1550°C.

Результаты материаловедческого исследования показали, что рекомендуемая температура для процесса ИПС составляет 1550°C и что для дальнейшего увеличения объемного содержания O-фазы следует провести дополнительную термическую обработку полученного материала в виде гомогенизационного отжига.

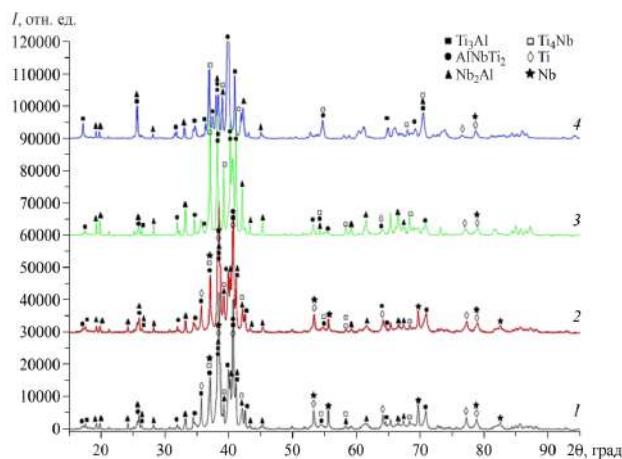


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the Ti + 23.5 at % Al + 21 at % Nb alloys produced by the spark plasma sintering of powder mixtures at temperatures of (1) 1000, (2) 1200, (3) 1300, and (4) 1550 °C

Список литературы

1. Deevi, S.C. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications *Intermetallics*, 1996. – V.4, №5. – P.357-375
2. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
3. Mukhamedova, N., Kozhakhmetov, Ye., Skakov, M., Kurbanbekov, Sh., & Mukhamedov, N. Microstructural stability of a two-phase (O+B2) alloy of the Ti-25Al-25Nb system (at.%) during thermal cycling in a hydrogen atmosphere. *AIMS Materials Science*. 2022. – 9(2). 206–218.
4. Popadko, N. V., Pankov, S. V., Popadko, A.M. Hydrogen energy: stages of development, problems and prospects. *Innovations and Investments*. 2020 – 1, 293-296.

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON CHARACTERISTICS OF CALCIOTHERMAL TANTALUM POWDERS

V.M. Orlov, T.Yu. Prokhorova

Tananaev Institute of Chemistry - Subdivision of the Federal Research Centre «Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences», Apatity, Russia

e-mail: t.prokhorova@ksc.ru

Abstract

The effect of heat treatment in vacuum and in the presence of a reducing metal (calcium or magnesium) on the specific surface area, bulk density, granulometric composition, porosity of tantalum powders obtained by the reduction of tantalum pentoxide with calcium vapor was studied.

Keywords: *reduction, calciumthermy, tantalum, powder, heat treatment, specific surface area, porosit*

Аннотация

В работе исследовано влияние термообработки в вакууме и в присутствии металла-восстановителя (кальция или магния) на удельную поверхность, насыпную плотность, гранулометрический состав и пористость танталовых порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала парами кальция.

Ключевые слова: *восстановление, кальциетермия, тантал, порошок, термообработка, удельная поверхность, пористость*

Танталовые порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала Ta_2O_5 парами кальция, характеризуются удельной поверхностью от 5 до $12 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и мезопористой структурой [1]. В работе исследовано изменение характеристик этих порошков в процессе высокотемпературной обработки.

Термообработку вели двумя способами – в присутствии восстановителя (раскисление) или в вакууме [2].

Термическую обработку в присутствии металла-восстановителя, называемую раскислением, применяют с целью уменьшения удельной поверхности первичных порошков и, соответственно, снижения содержания в них кислорода, а также, в случае необходимости, более полного восстановления. В качестве раскислителя использовали кальций или магний. Температура обработки кальцием – $850 \text{ }^\circ\text{C}$, время 2 ч (Ca1) и 3 ч (Ca2), магнием – $830 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч (Mg1) и 4 ч (Mg2). Для удаления образовавшегося оксида кальция или оксида магния реакционную массу обрабатывали 15%-ным раствором HNO_3 при перемешивании верхнеприводной мешалкой в течение 1,5 ч. Операцию осуществляли дважды, затем

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – Обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН» Апатиты, Россия

порошок отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе при температуре $85 \text{ }^\circ\text{C}$.

После раскисления удельная поверхность порошков снизилась в 2-4 раза в зависимости от продолжительности обработки, однако, судя по данным фотоседиментационного анализа, укрупнения частиц не произошло. Насыпная плотность обработанных порошков изменилась незначительно. Порошки после обработки кальцием и магнием в течение равного времени имели одинаковый медианный диаметр и практически идентичное распределение частиц.

Обращает на себя внимание тот факт, что после раскисления и кальцием, и магнием возрастает доля поверхности более мелких пор в порошке, несмотря на снижение общей поверхности порошка (рисунок 1). Вероятно, это связано с довосстановлением остаточных количеств Ta_2O_5 и танталатов типа $CaTa_2O_6$, присутствие которых в реакционной массе в небольших количествах иногда фиксировалось РФА. Снижение содержания в обработанных порошках кальция также свидетельствует о восстановлении танталатов. Более низкое содержание кальция после термообработки

наблюдалось в порошках, раскисленных магнием.

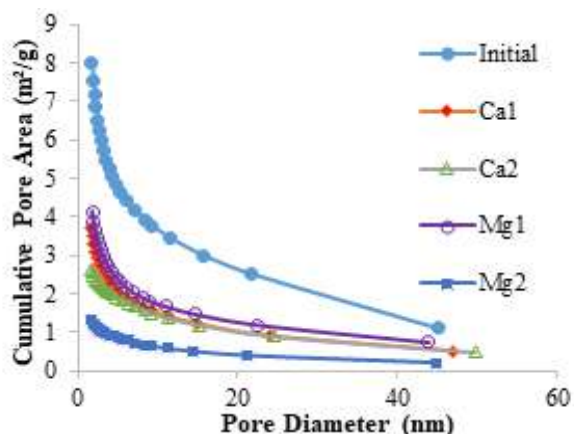


Fig. 1. Cumulative pore area of calciothermal powders. Specific surface area, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$: initial – 8.5; Ca1 – 4.1; Ca2 – 3.7; Mg1 – 4.8; Mg2 – 2.2

Термообработку в вакууме вели в температурном интервале 900-1300 °С.

Как показали исследования фракционного состава исходного и термообработанных порошков фотоседиментационным методом, термообработка при 900 °С не привела к укрупнению частиц, но уже при температуре 1000 °С наблюдались незначительные изменения в грансоставе (рисунок 2).

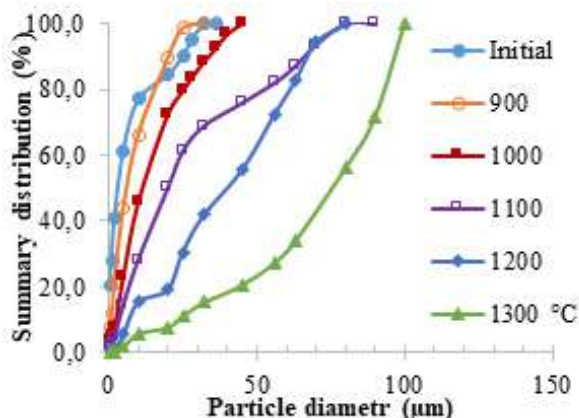


Fig. 2. Particle mass distribution by size in the initial and heat-treated powders

Резкий скачок в сторону укрупнения произошел после термообработки при температуре 1100 °С. Это подтверждается данными по увеличению медианного диаметра

от 3,4 мкм (исходный порошок) до 5,8; 8,4; 20,0; 39,9; 74,0 мкм после термообработки при 900, 1000, 1100, 1200, 1300 °С соответственно. Такие изменения происходят как за счет изменения внутренней пористой структуры частиц порошка, так и из-за образования более плотных агломератов первичных частиц. Формирование более плотных агломератов отражается и в увеличении насыпной плотности порошка после термообработки при температурах выше 900 °С. После термообработки при 900 °С наблюдалось небольшое уменьшение насыпной плотности. Это свидетельствует о том, что при такой температуре процесс спекания порошка находится в начальной стадии с укрупнением пор в частицах порошка, что подтверждается данными о среднем диаметре пор.

Удельная поверхность, измеренная методами BET и ВЖ, монотонно снижается с увеличением температуры термообработки (рисунок 3).

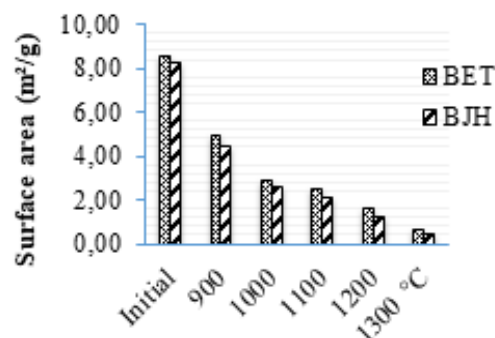


Fig. 3. Surface area determined by BET and VJH methods

Таким образом, при необходимости изменения характеристик первичного кальциетермического порошка тантала температура термообработки в вакууме должна быть выше 1000 °С.

Список литературы

1. V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov Calcium Vapor Reduction of Tantalum Oxide Compounds. *Inorganic Materials*, 2023, Vol. 59, No. 5, p. 481–486.
2. В.М. Орлов, Т.Ю Прохорова. Термообработка танталовых и ниобиевых магниетермических порошков в вакууме/ *Известия СПбГИ (ТУ)*, 2017, № 38 (64), с. 56-59.

COMPETITION BETWEEN DIPOLE INTERACTION AND HYBRIDIZATION IN THE RATE OF MAGNETIC RELAXATION OF Er^{3+} MOLECULAR MAGNET PLACED IN A FERROMAGNETIC MATRIX

E.I. Kunitsyna, R.B. Morgunov

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: kunya_kat@mail.ru

Abstract

We propose a method for functionalizing a monomolecular Er^{3+} magnet by placing it in an array of ferromagnetic microparticles. The residual magnetic field of an array of microparticles is an effective tool for regulating the spin relaxation rate. The second factor influencing the relaxation rate is the formation of chemical bonds between the monomolecular magnet and the surface of the microparticles. Pre-magnetization allows you to set the desired relaxation rate.

Keywords: *Single-molecule magnets, Slow magnetic relaxation, Composite materials, Ferromagnetic microparticles, Spin relaxation, splitting in crystal field, molecular orbital hybridization*

Аннотация

Мы предлагаем способ функционализации мономолекулярного магнита на основе Er^{3+} путем его помещения в массив ферромагнитных микрочастиц. Остаточное магнитное поле массива микрочастиц является эффективным инструментом регулирования скорости спиновой релаксации. Вторым фактором, влияющим на скорость релаксации является образование химических связей между мономолекулярным магнитом и поверхностью микрочастиц. Предварительное намагничивание позволяет задавать желаемую скорость релаксации.

Ключевые слова: *мономолекулярные магниты, медленная магнитная релаксация, композитные материалы, ферромагнитные микрочастицы, спиновая релаксация, расщепление в кристаллическом поле, гибридизация молекулярных орбиталей*

Развитие молекулярного магнетизма движется в направлении использования магнитных молекул в молекулярной спинтронике, квантовых технологиях, металлоорганических каркасах [1-3]. Целью молекулярной спинтроники является разработка устройств нового поколения, которые бы состояли из одной или нескольких молекул. В области квантовых технологий усилия исследователей сосредоточены на разработке молекулярных спиновых кубитов с большим временем квантовой когерентности и реализации квантовых операций. Наиболее перспективными материалами на данный момент в этих областях являются одноионные магниты (SIM). В SIM релаксация часто происходит слишком быстро, и она не соответствует условиям квантовой декогеренции, необходимым для квантовых расчетов. Решением этой проблемы является

КОНКУРЕНЦИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ГИБРИДИЗАЦИИ В СКОРОСТИ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНИТА Er^{3+} , ПОМЕЩЕННОГО В ФЕРРОМАГНИТНУЮ МАТРИЦУ

Е.И. Куницына, Р.Б. Моргунов

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

использование внешнего магнитного поля, сдвигающего время релаксации в нужный диапазон частот (1–1000 Гц).

Мы предлагаем использовать остаточное поле ферромагнитных микрочастиц для создания внешнего магнитного поля. Использование ферромагнитных микрочастиц PrDyFeCoV с сохраняемой заданной намагниченностью позволяет управлять локальной скоростью спиновой релаксации в комплексах, окруженных микрочастицами (рис. 1).

В работе были изучены частотные зависимости магнитных восприимчивостей отдельных порошков комплексов SIM, отдельных ферромагнитных микрочастиц, а также их композита. Сравнение зависимостей частотных зависимостей в смеси SIM-комплекса и микрочастиц показало наличие пика в нулевом внешнем поле при 2 К, хотя в чистом комплексе

не наблюдалось медленной релаксации в отсутствие поля. Поле рассеяния микрочастиц PrDyFeCoB оказалось достаточным для наблюдения медленной спиновой релаксации в SIM-комплексе.

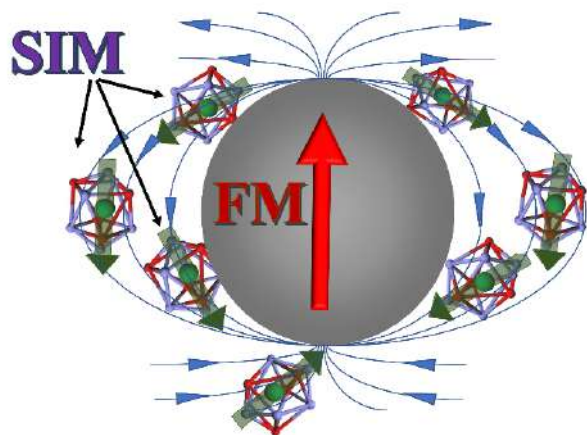


Fig. 1. Model of a composite material based on PrDyFeCoB microparticles (FM) and Er^{3+} complex (SIM). The internal field of particle is indicated by red arrow. The Er^{3+} complexes is located in the region of the stray field of microparticles (blue arrows).

Внутреннее остаточное магнитное поле массива микрочастиц PrDyFeCoB зависит от намагниченности микрочастиц. Это поле можно изменять до ~ 1.2 kOe и оно ограничено магнитным насыщением ферромагнитных зерен в микрочастицах. Этого диапазона достаточно, чтобы поддерживать медленную магнитную релаксацию в комплексах SIM, расположенных между микрочастицами. Магнитной релаксацией можно управлять с помощью заранее приложенного внешнего магнитного поля, обеспечивающего остаточное поле желаемой величины.

Обнаружены два конкурирующих процесса влияющих на скорость спиновой релаксации. Во-первых, внутреннее остаточное магнитное поле задерживает спиновую релаксацию в комплексах Er^{3+} за счет зеемановского спинового взаимодействия даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Во-вторых, химическая связь между оболочкой Er 4d и оболочкой O 1s на поверхности микрочастиц, выявленная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ускоряет магнитную релаксацию в ионах Er^{3+} .

Хотя комплексы SIM с быстрой релаксацией изначально неудобны для квантовых операций, введение комплексов в ферромагнитную матрицу приводит к увеличению времени релаксации, что делает их доступными для обнаружения даже в нулевом внешнем поле. Показано, что магнитной релаксацией комплекса Er^{3+} можно управлять с помощью предварительно приложенного внешнего магнитного поля.

Авторы благодарят гр. проф. Ягубского за предоставленные образцы комплекса SIM.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858-3.

Список литературы

1. A. Gaita-Ariño, F. Luis, S. Hill, E. Coronado, *Nat. Chem.* 2019, №11, 301-309.
2. M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature*, 2001, 410, 789-793.
3. M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.* 2009, 8, 194-197.

CARBON MATERIALS WITH CONTROLLED STRUCTURE AS A BASIS OF PROSPECTIVE ELECTROCHEMICAL DEVICES FOR SUSTAINABLE ENERGY PRODUCTION DEVELOPMENT

*E.A. Danilov¹, A.B. Shakhnazarova¹,
A.A. Khachaturian^{1,2}, M.V. Ananyev³*

¹ NIIgrafit JSC, Moscow, Russia

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: egadanilov@rosatom.ru

Abstract

In the presentation, we assess the main functional properties of carbon materials used in present and prospective batteries and fuel cells. Techniques for regulation of structural and surface properties of carbon powders from different source materials are described. Said techniques afford great improvement of the performance of lithium- and sodium-ion batteries. Strategies of manufacturing and property management for important hydrogen fuel cell components are also addressed.

Keywords: *carbon, carbon black, gas diffusion layer, electrode, electrical conductivity, pore size distribution, hydrogen fuel cell*

Аннотация

В докладе рассмотрены основные функциональные свойства углеродных материалов, служащих основой для широко используемых и перспективных химических источников тока. Показаны способы регулирования структурных и поверхностных свойств углеродных порошков, полученных из различных видов сырья, позволяющие в широких пределах изменять характеристики литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Изложены принципы создания и регулирования свойств важных для развития водородных топливных элементов компонентов.

Ключевые слова: *углерод, технический углерод, газодиффузионный слой, электрод, электропроводность, распределение пор по размерам, водородный топливный элемент*

В настоящее время одним из основных направлений развития энергетики в мире является создание и совершенствование систем транспортировки и использования энергии, в первую очередь, на основе химических источников тока (ХИТ). В дополнение к разнообразным первичным источникам и общеизвестным литий-ионным аккумуляторам, в настоящее время значительный интерес проявляется к проектированию и изготовлению энергоустановок на основе перспективных электрохимических систем (металл-воздушных, натрий-ионных и др.), а также топливных элементов, в первую очередь, водородных

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ КАК ОСНОВЫ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ

*E.A. Danilov¹, A.B. Шахназарова¹,
A.A. Хачатурян^{1,2}, M.B. Ананьев³*

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит» им. С.Е. Вяткина, Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, Россия

³ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

низкотемпературных с полимерными протон-проводящими мембранами (ТПТЭ). Вне зависимости от конкретного типа ХИТ, одной из наиболее важных и актуальных задач является разработка углеродных материалов заданной структуры с требуемыми электрофизическими, поверхностными и коррозионными свойствами, так как данный класс материалов наиболее широко применяется в токосъемном контуре благодаря высокой удельной электропроводности, низкой кажущейся (0,01-1,95 г/см³) и истинной (1,75-2,26 г/см³) плотности, возможности получения как газоплотных, так и высокопористых материалов

с заданным распределением пор по размерам, отсутствию токсичных и каталитически ядовитых продуктов коррозии, возможностям регулирования свойств в широких пределах за счет рационального подбора сырья и технологических режимов получения, технологичности получения композиций с полимерными связующими [1].

В первую очередь, в докладе описан опыт и основные управляющие параметры процессов получения технического углерода (сажи), широко используемой в качестве электропроводящей добавки в катодные и анодные массы вторичных ХИТ. Так, стандартом индустрии в этой области являются сажи, получаемые пиролизом ацетилена. При высокой удельной электропроводности и стабильности, подобные продукты отличаются неразвитой удельной поверхностью (что приводит к необходимости использования добавки в значительных концентрациях), значительной стоимостью в сочетании с низкой рентабельностью производства, поскольку ацетилен на сегодняшний день является одним из наиболее дорогостоящих сырых продуктов базовой нефте- и газохимии. В связи с этим, значительные усилия направлены на замещение процесса пиролиза ацетилена более гибкими и высокотехнологичными технологиями, в частности, на основе процессов низкотемпературного плазмолиза ароматических соединений и их смесей, являющихся на сегодняшний день фактически отходами процессов переработки нефти и каменных углей. Регулирование параметров разряда позволяет с высоким (более 34 масс.%) выходом получать продукты заданной морфологии, а последующая термообработка – эффективно регулировать величину удельной поверхности, в первую очередь, за счет схлопывания ультрамикрорпор, нежелательных в данном типе материалов [2]. В докладе более подробно рассмотрены способы регулирования распределения пор по размерам, общей пористости и кристаллографических параметров данного класса материалов.

Наиболее крупнотоннажной областью применения дисперсных углеродных материалов являются анодные массы аккумуляторов. Если

для литий-ионных ХИТ задача успешно решается применением комбинаций природного и искусственного графита, то разработка, например, натрий-ионных ХИТ упирается в необходимость разработки материалов с увеличенным межплоскостным расстоянием и специфическим распределением пор по размерам [3]. Несмотря на то, что основные исследовательские усилия направлены на получение таких материалов непосредственной карбонизацией природного сырья, его основной компонент – целлюлоза, ограничивает возможности регулирования структуры, в связи с чем особое внимание следует уделить процессам твердофазного пиролиза синтетических полимеров (фенольных, нитрильных систем), что позволяет обеспечить повышенные значения межплоскостного расстояния и облегчение условий интеркаляции целевых ионов.

Развитие ТПТЭ также упирается в успехи получения как минимум трех типов материалов – технического углерода с высокой удельной поверхностью и заданным распределением пор по размерам (носитель катализатора), пористых текстильных структур на основе продуктов карбонизации вискозы и полиакрилонитрила с заданными поверхностными свойствами (газодиффузионных слоев) и газоплотных композиционных материалов с высокой электро- и теплопроводностью (уни- и биполярных пластин) [4]. Удовлетворение запросов на реализацию столь широкого разнообразия свойств упирается в глубокое понимание взаимосвязи химической структуры сырья, механизмов карбонизации и влияния высокотемпературных физико-химических превращений на характеристики получаемых углеродных материалов.

Список литературы

1. M. Wu, J. Liao, L. Yu, et al., *Chem. Asian J.*, 2020, Vol. 15, №. 7, pp. 995-1013.
2. M. Wnukowski, *Energies*. 2023, Vol. 16, №. 18, p. 6441.
3. H. Lei, J. Li, X. Zhang, et al., *InfoMat.*, 2022, Vol. 4, №. 2, p.12272.
4. Y. Wang, B. Seo, B. Wang, et al., *Energy and AI*, Vol. 1, p. 100014.

MAGNETOCALORIC EFFECT IN ALLOYS FOR MAGNETIC COOLING BASED ON $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

A.P. Kamantsev¹, Yu.S. Koshkid'ko²,
A.A. Amirov³, A.M. Aliev³

¹ Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of RAS, Moscow, Russia

² Institute of Low Temperature and Structure Research of PAS, Wrocław, Poland

³ Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Centre of RAS, Makhachkala, Russia

e-mail: kaman4@gmail.com

Аннотация

Для образцов сплавов на основе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ был исследован магнитокалорический эффект в адиабатических ΔT и изотермических ΔQ условиях. Измерения проводились в магнитном поле $\mu_0 H = 1,8$ Тл. Образцы показали высокую обратимость ΔQ -эффекта, что критически важно для магнитного охлаждения. Образец $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$ демонстрирует высокие значения ΔQ -эффекта с максимальным $\Delta Q = 3400$ Дж/кг вблизи $T_C = 275$ К. Полученные значения в 2,5 раза превосходят аналогичные для чистого поликристаллического Gd.

Ключевые слова: магнитокалорический эффект, сплавы La-Fe-Si, сильные магнитные поля.

Усилия множества исследовательских групп направлены на разработку технологии магнитного охлаждения на основе твердотельных магнитных материалов с фазовыми переходами (ФП). Ведутся поиски эффективных и дешевых материалов, например, перспективными являются сплавы системы La-Fe-Si [1]. Магнитные интерметаллические сплавы $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$ широко исследуют из-за обнаруженного в них значительного магнитокалорического эффекта (МКЭ), который в интервале концентраций $1.0 \leq x \leq 1.8$ наблюдается вблизи комнатной температуры [2]. Достоинством данного семейства сплавов является возможность изменять температуру Кюри T_C в широком диапазоне температур как изменяя x , так легированием атомами Ce, Pr, Nd, Cr, Mn.

Прямые измерения МКЭ в сплаве $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ в адиабатических условиях в магнитном поле $\mu_0 H = 1,9$ Тл проводились в [3], при этом максимальное значение МКЭ составило $\Delta T = 7$ К при $T_0 = 194$ К в режиме охлаждения образца (Рис. 1). Данные величины МКЭ являются высокими, так как значительно (на 2,5 К) превышают значения МКЭ для поликристаллического Gd в том же поле при комнатной температуре [4].

Одним из путей изменения температуры магнитного ФП в сплавах на основе $\text{LaFe}_{13-x}\text{Si}_x$

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ ДЛЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})_{13}$

A.П. Каманцев¹, Ю.С. Кошкидько²,
А.А. Амиров³, А.М. Алиев³

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

² Институт низких температур и структурных исследований им. В. Тшебятковского ПАН, Вроцлав, Польша

³ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

также является гидрирование [5]. Гидрированные соединения $\text{La}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Si})_{13}\text{H}_y$ имеют T_C в области комнатных температур и показывают высокие значения МКЭ вблизи этого ФП [5].

Результаты прямых измерений МКЭ в сплаве $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$ в адиабатических условиях в магнитном поле $\mu_0 H = 1,8$ Тл представлены на Рис. 2, при этом максимальное значение МКЭ составило $\Delta T = 4,5$ К вблизи $T_C = 275$ К в режимах нагрева и охлаждения образца. Полученные величины МКЭ сравнимы со значениями МКЭ для Gd в том же поле при комнатной температуре [4].

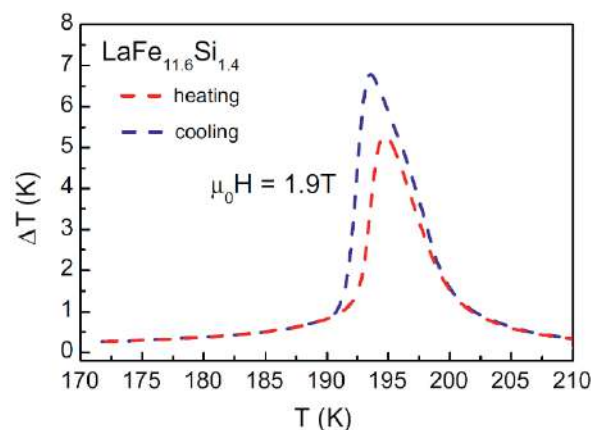


Fig. 1. Temperature dependences of adiabatic temperature change ΔT of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ annealed at 1323 K for 7 days, the data from [3].

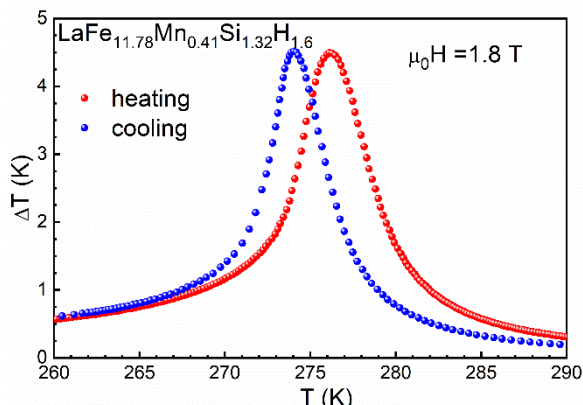


Fig. 2. Temperature dependences of adiabatic temperature change ΔT of $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$.

Также были проведены прямые измерения изменения изотермического тепла – ΔQ в описанных образцах. Метод измерения ΔQ заключается в том, что измерение изменения температуры ΔT_b ведётся не на самом образце, а на массивном медном блоке с известной теплоемкостью C_b , не зависящей от магнитного поля, при этом блок приводится в хороший тепловой контакт с образцом [4]. Мы можем пренебречь теплотой, связанной с изменением температуры образца, если его масса m будет пренебрежимо мала по сравнению с массой блока $M_b \gg m$, тогда:

$$\Delta Q \approx \left| -\frac{M_b}{m} \cdot C_b \cdot \Delta T_b \right| \quad (1)$$

Результаты измерений изотермического МКЭ в образце $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ представлены на Рис. 3. Максимумы ΔQ вблизи $T_C = 190$ К в режимах охлаждения и нагрева составили $\Delta Q = 3000$ Дж/кг в поле $\mu_0 H = 1,8$ Тл.

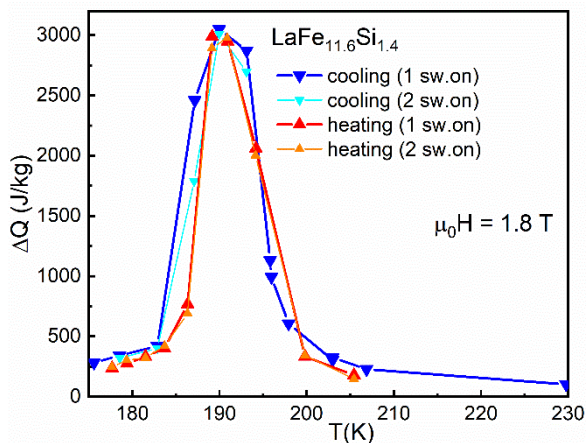


Fig 3. Temperature dependences of isothermal heat change ΔQ of $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$. Measurements for each

temperature were carried out 2 times (the 1st and 2nd field switch on).

Кроме того, на образце сплава $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ исследовался эффект второго включения магнитного поля при той же температуре. Из Рис. 3 видно, что ΔQ при втором включении поля изменялся незначительно.

Результаты измерений изотермического МКЭ в образце $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$ представлены на Рис. 4. Максимумы ΔQ вблизи $T_C = 275$ К в режимах охлаждения и нагрева образца составили $\Delta Q = 3400$ Дж/кг в магнитном поле $\mu_0 H = 1,8$ Тл. Полученные значения ΔQ являются высокими, так как в 2,5 раза превосходят значения для чистого Gd в таком же поле [4].

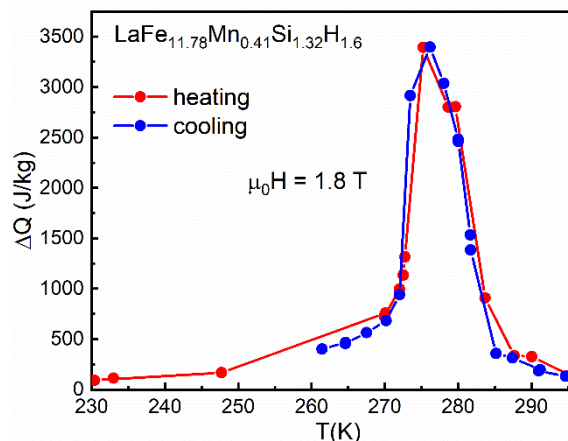


Fig. 4. Temperature dependences of isothermal heat change ΔQ of $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$.

Полученные значения ΔQ для сплава $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ оказались несколько ниже, чем для сплава $\text{LaFe}_{11.78}\text{Mn}_{0.41}\text{Si}_{1.32}\text{H}_{1.6}$, что можно объяснить разницей в температурах магнитоструктурного ФП.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Список литературы

1. T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, et al., *Adv. Energ. Mater.*, 2019, Vol. 9, № 34, p. 1901322.
2. S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, Vol. 81, № 7, pp. 1276–1278.
3. J. Liu, M. Krautz, K. Skokov, et al. *Acta Mater.*, 2011, Vol. 59, № 9, pp. 3602–3611.
4. A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, et al., *Solid State Phenom.*, 2015, Vol. 233, pp. 216–219.
5. I.A. Radulov, D.Yu. Karpenkov, K.P. Skokov., et al., *Acta Mater.*, 2017, Vol. 127, pp. 389–399.

PRODUCTION OF DOMESTIC PLATINUM CONTAINING CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE FUEL CELLS AND ELECTROLYSERS

S.V. Belenov^{1,2}, V.S. Menshikov^{1,2},
E.R. Beskopylny^{1,2}, I.A. Gerasimova^{1,2},
D.V. Alekseenko^{1,2}, K.O. Paperzh^{1,2},
A.A. Alekseenko^{1,2}

¹ Prometheus R&D LLC, Rostov-on-Don, Russia,

² Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

e-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com

ПРОИЗВОДСТВО ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

С.В. Беленов^{1,2}, В.С. Меньшиков^{1,2},
Е.Р. Бескопыльный^{1,2}, И.А. Герасимова^{1,2},
Д.В. Алексеенко^{1,2}, К.О. Паперж^{1,2},
А.А. Алексеенко^{1,2}.

¹ ООО «Прометей РД», Ростов-на-Дону, Россия

² ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,
Ростов-на-Дону, Россия

Abstract

The results of studies of Pt/C electrocatalysts for low-temperature fuel cells and electrolyzers obtained at Prometheus R&D LLC (Russia) are presented. Varying the platinum loading and synthesis conditions made it possible to obtain several Pt/C materials with a Pt content from 20 to 70%, an average nanoparticle size of less than 3.6 nanometers, with an active platinum surface area of up to 128 m²/g (Pt) and maximum power, in a model fuel cell 407 mW/cm² (specific power 1066 W/g).

Keywords: platinum electrocatalyst; nanoparticles; oxygen electroreduction; catalyst activity; durability; fuel cell life tests; PEM FC

Аннотация

Представлены результаты исследований Pt/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов и электролизеров, полученных в ООО «Прометей РД» (Россия). Варьирование загрузки платины и условий синтеза позволило получить ряд Pt/C материалов с содержанием Pt от 20 до 70 %, средним размером наночастиц менее 3.6 нанометров, с площадью активной поверхности платины до 128 м²/г (Pt) и максимальной мощностью, в модельном топливном элементе 407 мВт/см² (удельная мощность 1066 Вт/г).

Ключевые слова: платиносодержащий электрокатализатор; наночастицы; электровосстановление кислорода; каталитическая активность; долговечность; испытания в топливных элементах; ПОМ ТЭ

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются одним из наиболее перспективных источников энергии для использования на транспорте и в портативных источниках энергии благодаря высокой удельной плотности энергии и низким выбросам вредных веществ. Для эффективной работы топливных элементов необходимо использовать катализаторы, ускоряющие реакции окисления топлива на аноде и электровосстановления кислорода на катоде [1].

Большинство современных производителей катализаторов предлагают широкий ассортимент материалов с различной массовой долей платины от 10 до 70 % [2]. Это связано с тем, что в зависимости от типа топливного элемента и используемого электрода (анода или катода)

необходим материал с разным содержанием платины. Например, для метанольных топливных элементов рекомендуется использовать катализатор с содержанием платины не менее 60 % [3, 4] на катоде и не менее 40 мас. % Pt на аноде. Для водородно-воздушных топливных элементов содержание Pt в используемых катализаторах ниже и, как правило, составляет от 20 до 40 % на аноде и около 40 % на катоде. При постоянной загрузке платины на электроды топливных элементов увеличение массовой доли платины в катализаторе позволяет получить более тонкий каталитический слой и, как следствие, снизить диффузионный процесс работы ТЭ. С другой стороны, использование катализаторов с меньшей загрузкой платины способствует

увеличению среднего расстояния между наночастицами, что приводит к уменьшению перекрытия диффузионных потоков реагента. В итоге выбор катализатора определяется производителем топливных элементов и зависит от требований потребителя, требуемого срока службы устройства, чистоты топлива и т. д. Именно поэтому производителю катализатора важно предлагать широкий ассортимент материалов с высокими удельными характеристиками и различным содержанием платины.

По данным порошковой дифрактометрии показано, что получены Pt/C-катализаторы со средним размером кристаллитов от 2.0 до 3.5 нм, при этом при увеличении массовой доли платины в материале от 20 до 60 % средний размер кристаллитов возрастает. По данным ПЭМ (рисунок 1) полученные катализаторы характеризуются равномерным распределением наночастиц платины размером от 2 до 4 нм по поверхности углеродного носителя и узким размерным распределением.

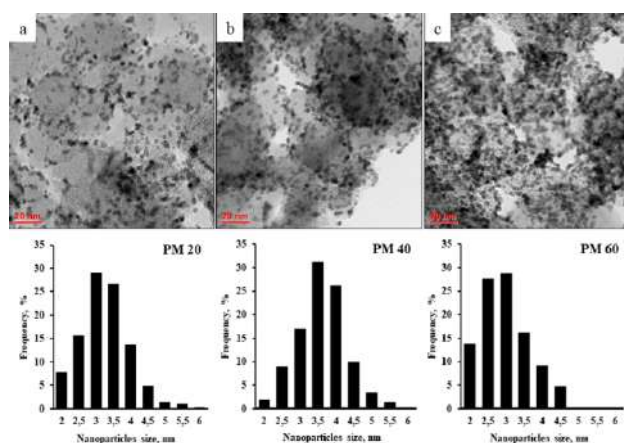


Fig. 1. TEM images of Pt/C catalysts with different mass contents of Pt: a – 20%, b – 40%, c – 60% and correspond to histograms of nanoparticle size distribution

По результатам испытаний катализаторов серии ПМ производства ООО «Прометей РД» (Россия) с различным содержанием Pt показано превосходство этих катализаторов над аналогами по результатам их сравнительного тестирования в мембранно-электродных блоках. Максимальная мощность, полученная в

модельном топливном элементе с использованием катализатора РМ30, составила 407 мВт/см² при загрузке платины 0.382 мг/см² (удельная мощность 1066 Вт/г), что значительно превышает мощность единичных топливных элементов на основе коммерческих материалов JM 40 и JM 20 (HiSpec 4000 и HiSpec 3000, Johnson Matthey Fuel Cells), испытанные в аналогичных условиях, мощность которых соответственно составила 253 и 271 мВт/см². Мембранно-электродная сборка водородно-воздушных топливных элементов, сформированная с использованием исследованных катализаторов РМ20 – РМ60, продемонстрировала максимальную мощность в диапазоне от 100% (РМ60) до 170% (РМ30) мощности МЭБ на основе коммерческого электрокатализатора HiSPEC4000 (Johnson Matthey Fuel Cells), содержащего 40% мас. Pt.

Таким образом ряд Pt/C-материалов с содержанием Pt от 10 до 70%, полученные по запатентованной методике жидкофазного синтеза [5] характеризуются малым средним размером и узким размерным распределением наночастиц по результатам рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии и высокой каталитической активностью по результатам испытания в единичном блоке топливного элемента.

Список литературы

1. V.A. Grinberg, T.L. Kulova, N.A. Mayorova, et al. Nanostructured cathodic catalysts for oxygen-hydrogen fuel cells. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, Vol. 43, pp. 77-86.
2. <https://matthey.com/products-and-services/fuel-cells/fuel-cell-catalysts>
3. X. Zhao, M. Yin, L. Ma, et al. Recent advances in catalysts for direct methanol fuel cells, *Energy and Environmental Science*, 2011, Vol.4 (8), pp. 2736-2753.
4. J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, G. Singh, K.S. Kim Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells, *Nano Energy*, 2013, Vol. 2 (5), pp. 553-578.
5. А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами Патент RU 2695999

SORPTION OF LIGHT AND MEDIUM RARE EARTH METALS BY COPOLYMERS OF N,N-DIALLYL-N'-ACYLHYDRAZINES WITH ACRYLONITRILE

T.D. Batueva, S.A. Zabolotnykh,
V.O. Gogolishvili

Institute of Technical Chemistry
of Ural Branch of the RAS

e-mail: tdbatueva@mail.ru

Abstract

Copolymers of N,N-diallyl-N'-acetyl- (neopentanoyl-, benzoyl)- hydrazine with acrylonitrile, differing in structural characteristics, were obtained by radical polymerization. Their sorption capacity with respect to rare earth metal ions in acidic and alkaline media has been studied. It has been shown that the introduction of a benzoyl fragment into polyfunctional copolymers increases their activity for the extraction of light lanthanides. The rate constants of external and internal diffusion in certain time intervals were calculated.

Keywords: N,N-diallyl-N'-acylhydrazines, acrylic monomers, radical copolymerization, sorption properties

Аннотация

Методом радикальной полимеризации получены сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетил- (неопентаноил-, бензоил-)гидразина с акрилонитрилом, отличающиеся между собой структурными характеристиками. Исследована их сорбционная способность по отношению к ионам редкоземельных металлов в кислых и щелочных средах. Показано, что введение бензоильного фрагмента в полифункциональные сополимеры увеличивает их активность к извлечению легких лантаноидов. Рассчитаны константы скорости внешней и внутренней диффузии в определенных интервалах времени.

Ключевые слова: N,N-диаллил-N'-ацилгидразины, акриловые мономеры, радикальная сополимеризация, сорбционные свойства

В существующих технологиях переработки редкоземельного сырья для выделения суммы лантаноидов и их разделения применяются как «классические», основанные на реакциях осаждения способы [1], так и современные методы, основанные на реакциях комплексообразования с органическими реагентами, такие как экстракция и сорбция. Развитие сорбционных технологий продиктовано необходимостью в партиях высокочистых металлов для исследовательских и производственных целей [2].

Разработка методов синтеза новых аллилированных мономеров и вовлечение их в реакции радикальной сополимеризации позволили получить полифункциональные высокомолекулярные соединения с ценными сорбционными свойствами [3]. Особый интерес представляет введение в диаллиловые мономеры ацилгидразидной группы, которая обладает

СОРБЦИЯ ЛЕГКИХ И СРЕДНИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРАМИ N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-АЦИЛГИДРАЗИНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Т.Д. Батуева, С.А. Заболотных,
В.О. Гоголишвили

«Институт технической химии Уральского
отделения Российской академии наук» - филиал
ФГБУН Пермский федеральный исследовательский
центр УрО РАН

способностью в амидной форме взаимодействовать с переходными металлами в кислой среде с образованием координационных и сольватационных комплексов. Методом радикальной полимеризации в ДМСО в присутствии динитрил азо-диизомасляной кислоты нами были получены сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетил- (неопентаноил-, бензоил-)гидразина с акрилонитрилом (ДААГ-АН; ДАНПГ-АН; ДАБЕГ-АН).

Полученные сополимеры относятся к классу микро- и мезопористых сорбентов. При замене ацетильного остатка на неопентаноильный и бензоильный происходит увеличение площади поверхности и объема пор.

Исследовано влияние анионного состава водной фазы на комплексообразование и сорбцию легких и средних лантаноидов La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Gd(III) в сернокислых, хлороводородных, азотнокислых

средах или смеси ($H_2SO_4 + H_3PO_4$) с указанными сополимерами. Изучение кинетики протекающих процессов позволило определить оптимальное время установления адсорбционного равновесия. Максимальная степень заполнения поверхности сорбентов ДААГ-АН, ДАБЕГ-АН достигается в течение 20 минут, в то время как для ДАНПГ-АН это время достигает 16 ч. Далее начинается десорбционный процесс, величина E^M понижается, ионы металлов переходят обратно в раствор. В кислых средах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) преобладают десорбционные процессы, в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 возможна сорбция Pr и Ce на ДААГ-АН и ДАБЕГ-АН на 36–40%.

Сорбенты не проявляют высокой активности в отношении исследуемых ионов при pH 2–5, при увеличении концентрации серной кислоты (pH 0.3) емкость сорбентов возрастает. Замечено, что легкие лантаноиды сорбируются лучше средних. Сорбционная емкость в кислой среде по отношению к ионам самария у ДААГ-АН равна 37.6 мг/г, а у сорбента ДАНПГ-АН – 45.12 мг/г, в нейтральной среде она уменьшается. Все исследуемые сорбенты обладают высокой сорбционной активностью в отношении ионов РЗЭ в щелочной среде: в интервале pH 8.0–12.0 извлечение всех рассмотренных ионов составляет 99%.

Полученные сополимеры устойчивы до 160–210°C, что позволяет использовать их при повышенных температурах. Они достаточно устойчивы в щелочных средах, а также обладают высокими значениями статичной обменной емкости по гидроксид-ионам, ммоль/г: ДАБЕГ-АН – 6.22, ДААГ-АН – 7.08, ДАНПГ-АН – 6.91.

Наибольший интерес в качестве сорбента представляет образец, содержащий бензильный радикал, так как обладает высокой устойчивостью к кислым и нейтральным средам. Учитывая полученные результаты рассматриваемые полимеры можно предложить в качестве сорбентов ионов РЗЭ из растворов с $pH > 7.5$.

Рассчитаны константы скорости внешней и внутренней диффузии в определенных интервалах времени. В процессах адсорбции на исследуемых сорбентах высока роль процессов диффузии, как внешних, так и внутренних, т.к. линейность наблюдается в обеих координатах. При адсорбции наблюдается быстрое достижение стационарного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (24-23-00072).

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Ю.Д. Каминский, Переработка редкоземельного куларитового концентрата. *Наука, техника и образование*, 2021, № 4 (79), с. 9 – 16.
2. Е.Г. Поляков, А.В. Нечаев, А.В. Смирнов, *Металлургия редкоземельных металлов: учебное пособие для вузов*. М.: Юрайт, 2023, 501 с.
3. T.D. Batueva, M.N. Gorbunova, Nitrogen-containing multifunctional copolymers as reagents to sorb rare-earth metals, *Separation Science and Technology*, 2023, № 1(58), p. 1 – 12.

SYNTHESIS OF SOLID ELECTROLYTES WITH HIGH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY USING A PRODUCT OF SPODUMENE CONCENTRATE PROCESSING

G.B. Kunshina, I.V. Bocharova,
E.A. Shchelokova, A.G. Kasikov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of KSC RAS, Apatity, Russia

e-mail: g.kunshina@ksc.ru

Abstract

The synthesis of solid electrolyte with NASICON structure of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) composition has been investigated. Li_2CO_3 obtained during the processing of spodumene concentrate (Kolmozerskoye deposit) was used as a lithium-containing component. It has been established that the use of Li_2CO_3 (without additional purification) ensures the formation of a monophasic product. The electrochemical characteristics are comparable to those of the LAGP electrolyte synthesized using standard reagents.

Keywords: solid electrolytes, ionic conductivity, synthesis, lithium carbonate, spodumene.

Аннотация

Исследован процесс синтеза твердого электролита со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) с использованием в качестве литийсодержащего компонента Li_2CO_3 , полученного в результате переработки сподуменового концентрата Колмозерского месторождения. Установлено, что применение Li_2CO_3 (без дополнительной очистки) обеспечивает образование монофазного продукта. Электрохимические характеристики сопоставимы с таковыми для электролита LAGP, синтезированного с использованием стандартных реактивов.

Ключевые слова: твердые электролиты, ионная проводимость, синтез, карбонат лития, сподумен

Стремление к более высокой плотности энергии и безопасной альтернативе традиционным литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) стимулировало развитие полностью твердотельных аккумуляторов. Ранее мы разработали эффективный способ синтеза литийпроводящего твердого электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON из оксалатного прекурсора, обеспечивающий получение целевого продукта при 650°C, что значительно ниже температуры, необходимой для получения указанного твердого электролита в результате твердофазного спекания из оксидов [1-2]. Разработанная схема синтеза твердого электролита LAGP легко масштабируется, не требует сложного технологического оборудования и защищена патентом РФ [3].

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЭНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова,
Е.А. Щелокова, А.Г. Касиков

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

Целью настоящей работы является синтез LAGP с использованием карбоната лития Li_2CO_3 , полученного из сподуменового концентрата Колмозерского месторождения, при условии сохранения необходимых электрохимических характеристик LAGP (ионная и электронная проводимость, число переноса, потенциал разложения).

Исходный Li_2CO_3 был получен по сернокислотному способу переработки сподуменового концентрата [4]. В сернокислотном процессе литий селективно извлекается путем предварительного активирующего обжига (декрипитации) сподумена ($t = 950\text{--}1100^\circ\text{C}$) и последующей обработки активированного сырья серной кислотой ($t = 200\text{--}250^\circ\text{C}$). Реакционную массу выщелачивают водой, фильтруют. Раствор после выщелачивания очищают от примесей Al, Ca,

Mg, Fe и упаривают до содержания сульфата лития 200 г/л. Осаждение Li_2CO_3 проводят насыщенным раствором карбоната натрия при 90°C . После отделения маточного раствора осадок Li_2CO_3 промывают водой и сушат. В результате был получен карбонат лития (99.8 мас.%), который содержал примеси, мас.%: 0.14 Ca, 0.4 Na.

Фазовый состав образцов определяли с помощью дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu), для расшифровки дифрактограмм применяли базу данных ICDD PDF-4. Ионную проводимость LAGP изучали методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили импедансометром Z-2000 в ячейке с графитовыми электродами. Значение электронной проводимости и число переноса Li^+ определяли методом потенциостатической хроноамперометрии. Потенциал разложения LAGP определяли методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Принципиальная технологическая схема синтеза твердого электролита LAGP с использованием Li_2CO_3 , полученного в результате переработки сподуменового концентрата представлена на рис. 1.

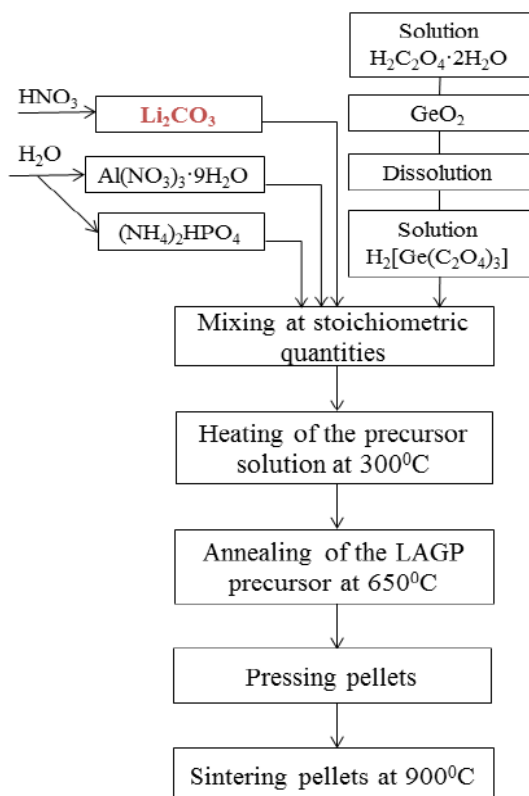


Fig. 1. Process flow of LAGP solid electrolyte synthesis

По данным РФА (рис. 2) установлено, что однофазный LAGP (ICDD № 80-1924) со структурой NASICON, не содержащий непроводящих примесных фаз: GeO_2 (ICDD № 73-1306) и GeP_2O_7 (ICDD № 82-0829), образуется при кристаллизации коллективного раствора при $600\text{--}650^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

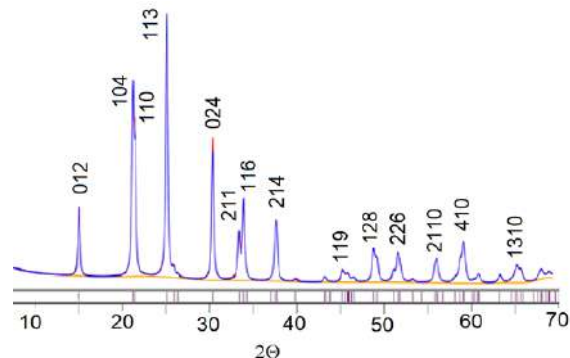


Fig. 2. Diffraction patterns of LAGP after powder sintering at 650°C

Таким образом установлено, что использование Li_2CO_3 без дополнительной очистки при синтезе LAGP обеспечивает образование монофазного продукта в соответствии с разработанной технологической схемой. Электрохимические характеристики сопоставимы с таковыми для электролита LAGP, синтезированного с использованием стандартных реактивов. Ионная проводимость твердого электролита LAGP составила $1.3 \cdot 10^{-4}$ См/см (для таблеток плотностью 90%) при комнатной температуре, а электронная находилась на уровне 10^{-8} См/см. Число переноса иона Li^+ составило 0.995. Потенциал разложения LAGP (~ 3.8 В) превосходит потенциал разложения (~ 2.4 В) изоструктурного $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$.

Список литературы

1. Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Э.П. Локшин, Синтез и исследование проводимости твердого электролита $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. *Неорган. матер.*, 2016, Т. 52, №3, с. 320-326.
2. Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Получение стеклокерамики $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с литий-ионной проводимостью из оксалатного прекурсора // *Физ. хим. стекла*, 2020, Т. 46, №6, с. 615-625.
3. Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Э.П. Локшин. Пат. 2583762 РФ, от 10.05.16.
4. Касиков А.Г., Щелокова Е.А. и др. Сернокислотное выщелачивание сподуменового концентрата Колмозерского месторождения. *Труды КНЦ РАН*, 2023, Т. 14, № 2, с. 102-106

STATISTICAL DISTRIBUTIONS OF MAGNETIZATION REVERSAL IN GdFeCo/Ir/GdFeCo THIN FILMS

*M.V. Bakhmetiev, A.D. Talantsev,
R.B. Morgunov*

Federal Research Center of Problems of Chemical Physics
and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: bakhmetiev.maxim@gmail.com

СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GdFeCo/Ir/GdFeCo

*М.В. Бахметьев, А.Д. Таланцев,
Р.Б. Моргунов*

Федеральный исследовательский центр проблем
химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

Abstract

Magnetization reversal dynamics in GdFeCo/Ir/GdFeCo synthetic ferrimagnet was characterized by time-dependent bulk magnetization measurements at few ranges of magnetic fields. Instead of power-exponential relaxations the GdFeCo/Ir/GdFeCo films exhibit abrupt switching of magnetization, delayed by a randomly changing time interval. Statistical analysis for multiple series of time dependences of magnetization recorded at same experimental conditions reveals systematic reduction of the magnetization reversal retention time with the increase of exposure field.

Keywords: *dynamics of magnetization reversal, synthetic ferrimagnet, GdFeCo/Ir/GdFeCo*

Аннотация

Динамика перемагничивания в GdFeCo/Ir/GdFeCo охарактеризована зависимыми от времени измерениями объемной намагниченности в нескольких диапазонах магнитных полей. Вместо степенной экспоненциальной релаксации в пленках GdFeCo/Ir/GdFeCo наблюдается резкое переключение намагниченности, запаздывающее на случайно изменяющийся интервал времени. Статистический анализ временных зависимостей намагниченности, зарегистрированных в одних и тех же условиях эксперимента, выявил уменьшение времени удерживания перемагничивания с увеличением поля воздействия.

Ключевые слова: *динамика перемагничивания намагниченности, синтетический ферримагнетик, GdFeCo/Ir/GdFeCo*

Тонкие магнитные пленки, содержащие два ферромагнитных слоя, широко применяются в устройствах магнитной памяти и магнитных сенсорах [1, 2]. Динамика перемагничивания в этих системах является объектом большого интереса и интенсивных исследований в течение последних нескольких десятилетий. Структуры FM/NM/FM представляют особый интерес, поскольку сосуществование нескольких типов объемной и межфазной анизотропии в этих системах предоставляет множество возможностей для настройки формы магнитных доменов в зависимости от материала и толщины [3].

Настоящая работа посвящена исследованию поведения динамического перемагничивания в синтетических ферримагнетиках GdFeCo/Ir/GdFeCo, содержащих два слоя GdFeCo, антиферромагнитно связанных через слой Ir. Как обычный синтетический ферримагнетик, эта структура имеет четыре магнитных состояния P^+ , AP^+ , AP^- и P^- (Fig. 1a),

соответствующие параллельному и антипараллельному выравнению намагниченности в верхнем и нижнем слоях GdFeCo (P и AP), с суммарной намагниченностью структуры, ориентированной либо вдоль (+), либо противоположно (-) выбранному направлению внешнего магнитного поля [4].

Временные зависимости магнитного момента регистрировались с помощью магнитометрической системы MPMS-3 SQUID VSM. Перед записью каждой временной зависимости образец выдерживался в поле +4000 Oe в течение 2 минут. После этого магнитное поле переключалось с линейной скоростью без превышения 100 Oe/s до поля H_0 . После достижения поля H_0 начиналась запись зависимости $M(t)$. После регистрации зависимости $M(t)$ при H_0 магнитное поле уменьшали до -4000 Oe образец выдерживали в

этом поле в течение 2 минут, после чего магнитное поле снижали до 0 Ое.

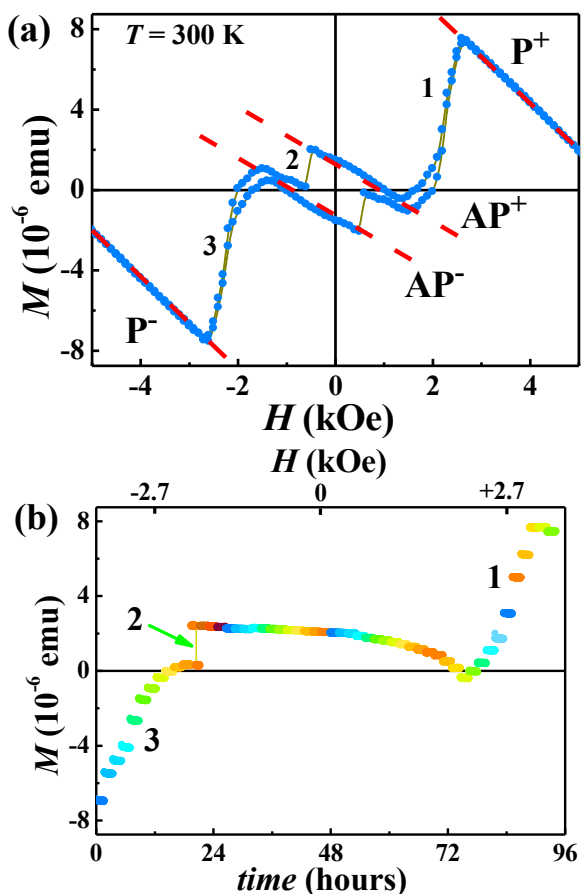


Fig. 1. (a) $M(H)$ loop at 300 K, (b) a full set of time dependences of magnetization $M(t)$, recorded in different fields within -3000 Oe to +3000 Oe range. Prior to recording of each $M(t)$ dependence, the sample was magnetized in +4000 Oe field, exceeding the out-of-plane saturation field at RT. All the measurements were performed at 300 K. Numbers 1, 2 and 3 indicate $P^+ \rightarrow AP^+$, $AP^+ \rightarrow AP^-$ and $AP^- \rightarrow P^-$ transitions, respectively

Петля $M(H)$ содержит три неэквивалентных перехода: $P^+ \rightarrow AP^+$, $AP^+ \rightarrow AP^-$ и $AP^- \rightarrow P^-$ (Fig. 1a). Набор временных зависимостей магнитного момента при этих переходах представлен на Fig. 1b. Переходы $P^+ \rightarrow AP^+$ и $AP^- \rightarrow P^-$ сопровождаются зависящими от времени изменениями магнитного момента.

Статистические распределения перемагничивания из состояния AP^+ в состояние AP^- в полях H_0 показаны на рис. 2. Видно, что при магнитном поле $H_0 = -680$ Oe на большинстве зависимостей $M(t)$ переходы не происходят в интервале времени $t_{\text{SWITCH}} < 30$ min. С ростом

поля H_0 до -700 Oe на большинстве зависимостей $M(t)$ происходят переходы и можно выделить систематическое уменьшение среднего времени задержки t_{SWITCH} .

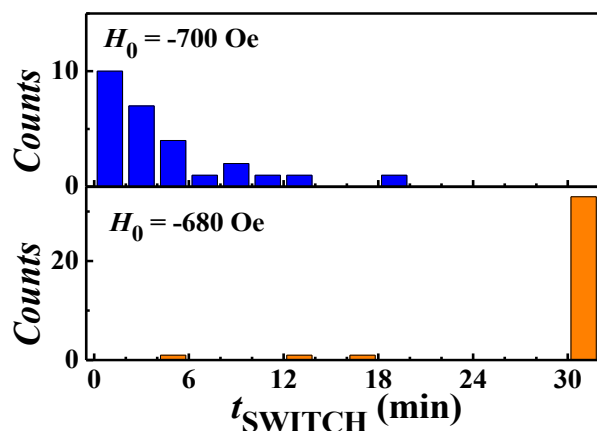


Fig. 2. Statistical distribution of the switching fields at -680 Oe and -700 Oe. Exposition in higher field results in shorter retention times

Таким образом, выявлены два типа магнитных последствий в системе GdFeCo/Ir/GdFeCo. Первый — постепенная магнитная релаксация, наблюдаемая при переходах $P^+ \rightarrow AP^+$ и $AP^- \rightarrow P^-$. Динамика намагниченности в этих переходах может быть описана экспоненциальным законом, а амплитуда этой релаксации не превышает нескольких процентов разницы между намагниченностями в P^- и AP^- состоянии. Второй тип магнитной релаксации, наблюдаемый при переходе $AP^+ \rightarrow AP^-$, проявляется в резком переключении намагниченности, наблюдаемом через некоторую задержку после переключения магнитного поля до значения поля перехода.

Работа выполнена в рамках тематической карты Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН 124013100858–3.

Список литературы

1. S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, et al. *IEEE Trans. Magn.*, 2003, Vol. 91, pp. 661–680.
2. J. Lenz, S. Edelstein. *IEEE Trans. Magn.*, 2006, Vol. 6, pp. 631–649.
3. P. Dey, J.N. Roy, Eds. *Spintronics*. Vol 6, Kazi Nazrul University: India (2021).
4. M. Bakhmetiev, O. Koplak, J.-L. Bello, et al. *J. Appl. Phys.*, 2023, Vol. 133, pp. 103903

HARD CARBON ANODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

I.D. Ponomarev¹, A.B. Shakhnazarova², M.R. Volkova², E.A. Danilov², A.A. Shindrov³, N.V. Kosova³, A.Ya. Akyeva¹, M.E. Gurko¹, M.V. Ananyev¹

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² NIIGraphite JSC, Moscow, Russia

³ Institute of solid state chemistry and mechanochemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: IDPonomarev@rosatom.ru

Abstract

Sodium-ion battery (SIB) is a promising technology for use in large-scale energy storage systems due to its safety and cost-effectiveness. Among the possible SIB anode materials, one of the most attractive is hard carbon (HC) given its relatively good electrochemical performance and low cost. The HC materials prepared, characterized and electrochemically tested in this work include HCs derived from synthetic precursors and sugar. The latter showed the highest capacity of 254 mAh g⁻¹ and stable cycling performance.

Keywords: sodium-ion battery, anode materials, hard carbon, cycling stability, rate capability, high-temperature performance, low-temperature performance.

Аннотация

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) перспективны для использования в крупногабаритных накопителях энергии благодаря своей безопасности и экономичности. Одним из наиболее привлекательных анодных материалов НИА является неграфитированный углерод (НС), что обусловлено его относительно хорошими электрохимическими характеристиками и низкой стоимостью. В данной работе были получены, охарактеризованы и электрохимически испытаны углеродные материалы из синтетических прекурсоров и сахара. Последний показал наибольшую ёмкость (254 мАч/г) и хорошую циклическую стабильность.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, анодные материалы, неграфитированный углерод, циклическая стабильность, зависимость ёмкости от тока, высокотемпературные характеристики, низкотемпературные характеристики.

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной, активно развивающейся технологией комплементарной широко использующимся литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) [1]. Несмотря на то, что ЛИА стали популярны для таких приложений, как бытовая электроника и электромобили, относительно высокая стоимость и ограниченность ресурсов лития являются основным препятствием для их крупномасштабного применения [2]. В то же время благодаря распространённости и заметно

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И.Д. Пономарев¹, А.Б. Шахназарова², М.Р. Волкова², Е.А. Данилов², А.А. Шиндров³, Н.В. Косова³, А.Я. Акыева¹, М.Е. Гурко¹, М.В. Ананьев¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, Москва, Россия

² АО «Государственный научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Москва, Россия

³ Институт химии твёрдого тела и механохимии, СО РАН, Новосибирск, Россия

меньшей стоимости натрия, а также во многом схожей с литиевыми аналогами интеркаляционной химии электродных материалов НИА являются серьёзными конкурентами ЛИА для применения в крупногабаритных стационарных накопителях энергии.

Наиболее распространённым анодным материалом, используемым в НИА, является неграфитированный углерод (НС). Такой материал представляет собой графитовые кристаллиты, заключённые в микропористой

аморфной фазе. Расстояние между графеновыми слоями кристаллитов НС больше по сравнению с аналогичными в графите и подходят для внедрения ионов натрия. Кроме того, ионы натрия могут заполнять мезо- и микропоры и адсорбироваться на дефектах поверхности материала. При этом стоит отметить, что корреляция микроструктурных свойств НС с наблюдаемыми профилями напряжения остается спорной, а ее поиск – активной областью исследований [3]. Тем не менее, НС достигает достаточно высокой удельной емкости – около 300 мАч/г, которая приближается к удельной емкости графита в ЛИА.

В данной работе были получены, исследованы аналитическими методами и протестированы в качестве анодных материалов НИА четыре вида НС. Образцы НС получали пиролизическим методом из различного вида сырья (фенолформальдегидная смола, фталонитрильное связующее, сахар), при различных условиях предобработки (термическая или кислотная), различных температурах пиролиза (1000 – 1600 °С) и различных условиях постобработки (наличие и отсутствие дополнительного измельчения). Лучшие результаты показал образец, полученный из сахара.

Согласно результатам структурных и текстурных исследований, он характеризуется оптимальным расстоянием между графеновыми слоями (0,38 нм), максимальной дефектностью структуры среди образцов и максимальным объемом микропор. Начальная зарядная емкость (деинтеркаляция натрия) данного образца НС равна 254 мАч/г, начальная кулоновская эффективность – 63 %, за 20 циклов емкость падает на 9 % (Fig. 1) и в токовом диапазоне 0,1С – 2С емкость снижается на 30 % (Fig. 2).

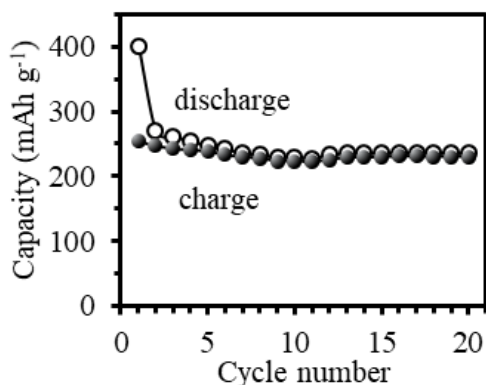


Fig. 1. Cycling performance for a HC electrode at a 0.1 C-rate in a Na half-cell

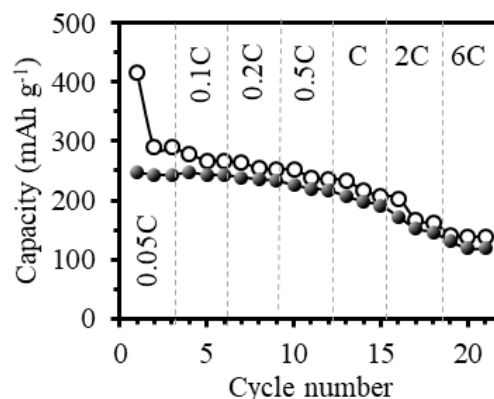


Fig. 2. Rate capability for a HC electrode at a 0.1 C-rate in a Na half-cell

Образец НС, показавший лучшие характеристики при комнатной температуре, также был протестирован при повышенной (+40 °С) и пониженной (-20 °С) температурах. Показано, что зарядная емкость при повышенной температуре соответствует 90 %, а при пониженной – лишь 7 % от емкости при комнатной температуре (Fig. 3).

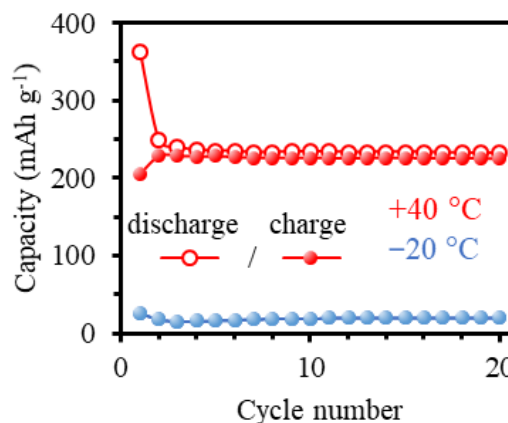


Fig. 3. Temperature cycling performance for a HC electrode at a 0.1 C-rate in a Na half-cell

Работа выполнена в рамках ЕОП, проект ЕОП-ВНЕ-495.

Список литературы

1. K. Chayambuka, G. Mulder, D.L. Danilov, et al. *Adv. Energy Mater.*, 2020, Vol. 10, p. 2001310.
2. J.M. Tarascon, M. Armand. *Nature*, 2001, Vol. 414, pp. 359–367.
3. W. Shao, H. Shi, X. Jian, et al. *Adv. Energy Sustainability Res.*, 2022, Vol. 3, p. 2200009

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING HIGHLY ORDERED LiCoPO_4 WITH IMPROVED ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

N.V. Zharov, M.V. Maslova

I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences, Kola Science Center, 184209 Apatity, Russian Federation

e-mail: n.zharov@ksc.ru

Abstract

The paper presents a new approach to the synthesis of a highly ordered cathode material of lithium-ion batteries (LIBs) based on LiCoPO_4 . The obtained material was characterized by IR spectroscopy and galvanostatic charge/discharge cycling methods. It is shown that the synthesized material has a minimal degree of cationic disordering and exhibits improved electrochemical characteristics. The proposed synthesis method can be extended to obtain a wide range of functional LIBs materials based on double phosphates.

Keywords: *cathode material, synthesis, lithium-ion, highly ordered, double phosphate*

Аннотация

В работе представлен новый подход к синтезу высокоупорядоченного катодного материала литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) на основе LiCoPO_4 . Полученный материал охарактеризован методами ИК-спектроскопии и гальваностатического заряда/разрядного циклирования. Показано, что синтезированный материал обладает минимальной степенью катионного разупорядочивания и проявляет улучшенные электрохимические характеристики. Предложенный метод синтеза может быть расширена на получение широкого ряда функциональных материалов ЛИА на основе двойных фосфатов.

Ключевые слова: *катодный материал, синтез, литий-ионный, высокоупорядоченный, двойной фосфат*

Вследствие особенностей строения кристаллической решетки, катодные материалы ЛИА на основе двойных фосфатов лития и переходного металла, такие как LiFePO_4 могут обеспечить длительную и стабильную работу ЛИА в широком температурном диапазоне без снижения энергоэффективности. Однако, производительность литированных фосфатов ограничивается низким коэффициентом диффузионной и электронной проводимости. Частично нивелировать эти недостатки можно при помощи минимизации зерен получаемого материала и создания защитной проводящей пленки на их поверхности. Используя такой подход, циклический ресурс катодных материалов ЛИА на основе LiFePO_4 может быть увеличен более чем на 20000 циклов. Однако, LiFePO_4 не может обеспечить высокую удельную производительность ЛИА вследствие

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО LiCoPO_4 С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Н.В. Жаров, М.В. Маслова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – ОП ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Мурманская обл., Россия

невысокого рабочего потенциала (в среднем 3,4 В) против редокс пары Li^0/Li^+ . В отличие от феррофосфата лития, двойной фосфат лития-кобальта теоретически может обеспечить производительность ЛИА порядка 800 Вт/кг, однако, низкие транспортные характеристики материала и низкая термодинамическая устойчивость делитированной фазы CoPO_4 ограничивают применение LiCoPO_4 в качестве высокопроизводительного катода ЛИА. Кроме того, вследствие близких ионных радиусов Co^{2+} и Li^+ часть позиций лития замещается атомами кобальта в кристаллической решетке материала как в процессе синтеза, так и в процессе циклирования, что также ухудшает электрохимическую производительность катодного материала. Минимизировать эффект катионного разупорядочивания можно при помощи разработанного в ИХТРЭМС КНЦ РАН

двухстадийного синтеза LiCoPO_4 в расплаве литиевых солей [1]. Первая стадия синтеза предполагает получение аммонийного прекурсора состава $\text{NH}_4\text{CoPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, при этом кобальт остается связанным с кислородом жесткими ковалентными связями и, вследствие сильно различающихся ионных радиусов кобальта и аммония, степень катионного разупорядочивания $\text{NH}_4\text{-Co}$ сводится к нулю. Вторая стадия синтеза обеспечивает получение стехиометрического LiCoPO_4 непосредственно в расплаве нитрата лития. При этом, получаемый LiCoPO_4 сохраняет морфологию и гранулометрический состав прекурсора, а прямое замещение ионов аммония ионами лития обеспечивает нулевую степень катионного разупорядочивания Li-Co . В работе [2] показано, что степень катионного разупорядочивания Co-Li можно оценить при помощи ИК-спектроскопического исследования. При этом, чем ниже степень катионного разупорядочивания, тем сильнее сдвиг характеристической полосы симметричных колебаний P-O-P (ν_1) относительно ассиметричных (ν_3) в коротковолновую область. На рисунке 1 представлен зарегистрированный ИК-спектр полученного нами LiCoPO_4 .

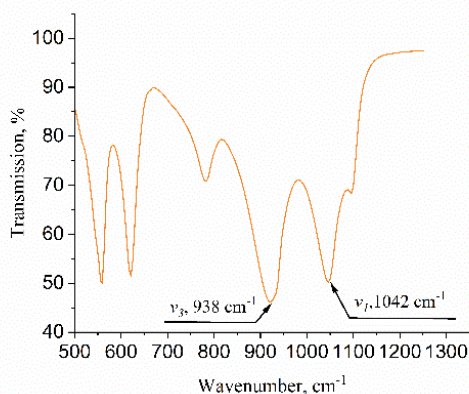


Fig. 1. IR spectrum of synthesized LiCoPO_4

На представленном спектре характеристическая полоса, соответствующая антисимметричным колебаниям ν_1 имеет значение 938 cm^{-1} , что свидетельствует о высокоупорядоченной структуре полученного LiCoPO_4 и отсутствии катионного разупорядочивания в кристаллической решетке.

Для оценки электрохимических характеристик полученного LiCoPO_4 было

выполнено зарядо-разрядное гальваностатическое циклирование макетов ЛИА в диапазоне потенциалов 3,0 - 5,1 В при скорости заряда/разряда ячейки 1С. Описание сборки макетов ЛИА подробно описано в [3].

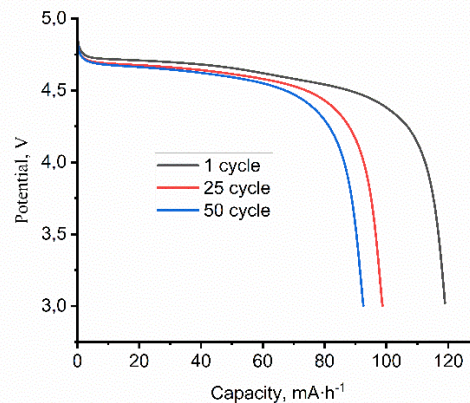


Fig. 2. Discharge curves of 1-50 cycles of the obtained LiCoPO_4 at a charge/discharge rate of 1C

Анализируя зарегистрированные емкостные характеристики синтезированного продукта, можно сделать вывод о высоком качестве полученного катодного материала и увеличенном циклическом ресурсе ЛИА по сравнению с передовыми аналогами, полученными различными методами [4]. При этом стоит отметить, что предложенный нами способ получения высокоструктурированных двойных фосфатов лития-кобальта может быть расширен на получение аналогичных фосфооливинов на основе LiFePO_4 , LiNiPO_4 и др., а также допированных соединений и твердых растворов на их основе.

Список литературы

1. Maslova M., Zharov N., Ivanenko V. // Russian Federation, Pat. RU 2022 120 287 A.
2. X. Wu, M. Meledina, J. Barthel, et al., Investigation of the Li-Co antisite exchange in Fe-substituted LiCoPO_4 cathode for high-voltage lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, Vol. 22, pp.138-146.
3. Н.В. Жаров, М.В. Маслова, А.И. Николаев, Новый подход к синтезу высокодисперсных двойных фосфатов лития-никеля и лития-кобальта с заданной морфологией. *Доклады российской академии наук. химия, науки о материалах*, 2023, № 513, с. 93-99.
4. M. Zhang, N. Garcia-Araez, A. L. Hector, Understanding and development of olivine LiCoPO_4 cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2018, Vol. 6, pp. 14483-14517.

MAGNETIC COOLING TECHNOLOGY BASED ON GdNi₂ ALLOY

*K.A. Kolesov¹, A.V. Mashirov¹, I.I. Musabirov²,
A.S. Kuztentsov¹, V.V. Koledov¹, V.G. Shavrov¹*

¹ Kotelnikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

ТЕХНОЛОГИЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА GdNi₂

*К.А. Колесов¹, А.В. Маширов¹,
И.И. Мусабиров², А.С. Кузнецов¹,
В.В. Коледов¹, В.Г. Шавров¹*

¹ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Москва, Россия

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, Россия

e-mail: kolesovkka@mail.ru

Abstract

This paper examines the prospect of using a GdNi₂ alloy based on a rare earth element, which has a magnetocaloric effect, as a working body in magnetic cooling. The possibility of using a mechanical heat switch as a heat transfer device from the GdNi₂ working body to a copper heat sink has been investigated. The value of thermal contact resistance is estimated.

Keywords: *magnetic cooling, GdNi₂, thermal contact resistance, mechanical thermal switch*

Аннотация

В работе рассматривается перспектива применения в качестве рабочего тела сплава GdNi₂ на основе редкоземельного элемента, обладающего магнитокалорическим эффектом, в магнитном охлаждении. Исследована возможность применения механического теплового ключа в качестве устройства теплопередачи от рабочего тела GdNi₂ к теплоприемнику из меди. Оценено значение контактного термического сопротивления.

Ключевые слова: *магнитное охлаждение, GdNi₂, контактное термическое сопротивление, механический тепловой ключ*

Применение новых материалов на основе редкоземельных элементов в магнитном охлаждении [1] в будущем может заменить традиционное парокомпрессионное охлаждение. Обзор современных работ [2-5] показывает непрекращающийся интерес исследователей в области магнитного охлаждения, где в качестве рабочего тела применяются материалы или сплавы на основе редкоземельных элементов, обладающие магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [6]. Количественно магнитокалорический эффект можно определить как обратимое изменение температуры ($\Delta T_{ад}$) магнетика при воздействии внешнего магнитного поля в адиабатических условиях или как обратимое изменение магнитной части энтропии (ΔS_M) при воздействии внешнего магнитного поля в изотермических условиях. Наличие в данных сплавах фазовых переходов и как следствие максимального МКЭ, является перспективным для применения в технологии магнитного охлаждения. Такие сплавы в отличие от традиционных хладагентов, применяемых в

парокомпрессионном охлаждении, являются экологически чистыми [7].

В работе рассматривается один из таких сплавов – GdNi₂, обладающий максимальным МКЭ, при температуре около 77 К [8] близкой к температуре ожижения азота. Данный интерметаллид относится к соединениям фаз Лавеса RNi₂ (где R – редкоземельный металл), в которых точка Кюри лежит в криогенной области температур и наблюдаются высокие значения МКЭ [9].

Создание твердотельных магнитных рефрижераторов, включает в себя много аспектов, помимо магнитокалорических свойств [10]. Одним из важных аспектов является теплообмен между рабочим телом-объектом охлаждения и рабочим телом-теплоприемником. Для осуществления данного процесса применяются тепловые ключи [11].

Для оценки эффективности охлаждения на основе механического теплового ключа (рис.1), в данной работе рассмотрен процесс теплопередачи между рабочим телом GdNi₂ и теплоприемником, выполненным из меди. Для

этого эксперимент проводился в криостате в температурном диапазоне 55 – 110 К, что соответствует «рабочему диапазону» GdNi_2 и максимальным значениям магнитокалорического эффекта с пиком при температуре 77 К [8]. Суть эксперимента заключалась в измерении температур вдоль направления теплового потока от рабочего тела к теплоприемнику, для этого на каждом из образцов (GdNi_2 – 2 и медь – 3) установлены температурные датчики «Сернох» и дифференциальные термопары Типа-Т – 5, 6. Каждый из образцов крепился в держатели – 1, 4.

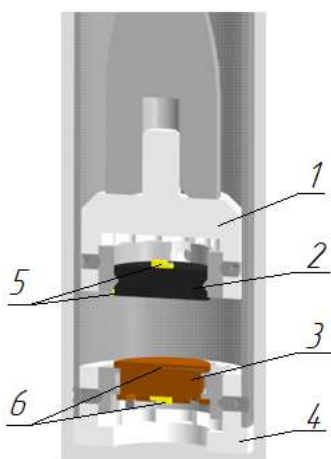


Fig. 1. Mechanical thermal switch in section (1-upper holder, 2- GdNi_2 , 3-copper, 4-down holder, 5,6 - temperature sensors)

Внешнее магнитное поле создавалось сверхпроводящим магнитом, расположенным внутри криостата. Измерения проводились с включенным магнитным полем 3, 5, 10 Тл. С помощью метода нестационарного теплового потока [12] оценено контактное термическое сопротивление на границе раздела GdNi_2 -медь, которое составило $2,08 \cdot 10^{-4}$ – $2,8 \cdot 10^{-4}$ ($\text{m}^2 \text{K}$)/W. Выполненная работа показала применимость механического теплового ключа в указанных диапазонах температур, однако необходимо применение термоинтерфейсов для интенсификации теплопереноса между рабочим телом и теплоприемником.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-10197), <https://rscf.ru/project/20-79-10197/>.

Список литературы

1. P.J. Shirron, Applications of the magnetocaloric effect in single-stage, multi-stage and continuous adiabatic demagnetization refrigerators. *Cryogenics*, 2014, Vol. 62, pp. 130-139.
2. M.S. Kamran, H.O. Ahmad, H.S. Wang, Review on the developments of active magnetic regenerator refrigerators–Evaluated by performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, V. 133, – pp. 110247.
3. K. Kamiya, K. Matsumoto, T. Numazawa, et al. Active magnetic regenerative refrigeration using superconducting solenoid for hydrogen liquefaction. *Appl. Phys. Express*. 2022, Vol. 15, P. 053001.
4. I. Park, S. Jeong, Development of the active magnetic regenerative refrigerator operating between 77 K and 20 K with the conduction cooled high temperature superconducting magnet. *Cryogenics*. 2017, Vol. 88, pp. 106-115.
5. E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, et al. Experimental simulation of a magnetic refrigeration cycle in high magnetic fields. *Phys. Solid State*, 2016, Vol. 58, pp. 81-85.
6. J. Lyubina, Magnetocaloric materials for energy efficient cooling. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2017, Vol. 50, P. 053002.
7. J.R. Gómez, R.F. Garcia, A.M. Catoira, et al. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, Vol. 17, pp. 74-82.
8. S. Taskaev, V. Khovaylo, K. Skokov, et al. Magnetocaloric effect in GdNi_2 for cryogenic gas liquefaction studied in magnetic fields up to 50 T. *J. Appl. Phys.*, 2020, Vol. 127, P. 233906.
9. Y.S. Koshkid'ko, E.T. Dilmieva, A.P. Kamantsev, et al. Magnetocaloric Materials for Low-Temperature Magnetic Cooling. *J. Commun. Technol. Electron.*, 2023, Vol. 68, pp. 379–388.
10. T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, et al. Making a cool choice: the materials library of magnetic refrigeration. *Adv. Energy Mater.*, 2019, Vol. 9, P. 1901322.
11. K. Klinar, T. Swoboda, M.M. Rojo, et al. Fluidic and mechanical thermal control devices. *Adv. Electron. Mater.*, 2021, Vol. 7, P. 2000623.
12. В.М. Попов Теплообмен в зоне контакта разъемных и неразъемных соединений. М.: Энергия, 1971, 216 с

ENHANCEMENT OF THERMOELECTRIC MERIT OF N-TYPE MgSb - MgBi SOLID SOLUTION

A.A. Mikhailova^{1,2}, E.V. Argunov^{1,2}, N.Y. Tabachkova², V.A. Dybov¹, M.V. Ananyev¹

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: aluona_mikhailova_style@mail.ru

Abstract

Single-phase samples of MgSb - MgBi solid solution co-doped with Te and Cu were obtained by the method of mechanochemical synthesis followed by spark plasma sintering. The thermal conductivity was reduced to $0.85 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 373 K. It was found, the addition of Cu leads to more than 30 % decrease in thermal conductivity over the entire temperature range. Materials with a high values of dimensionless thermoelectric merit $ZT \sim 1.47$ at 773 K were obtained.

Keywords: $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$, thermoelectric materials, mid-temperature, Zintl phase compounds, solid solution MgSb-MgBi, electrical conductivity, thermal conductivity, Seebeck coefficient

Аннотация

Методом механохимического синтеза с последующим искровым плазменным спеканием были получены однофазные образцы твердого раствора MgSb - MgBi легированные Te и Cu. Теплопроводность была понижена до $0,85 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ при 373 К. Установлено, что добавление Cu приводит к понижению теплопроводности более чем на 30 % во всем температурном диапазоне. Были получены материалы с высоким значением безразмерной термоэлектрической добротности $ZT \sim 1,47$ при температуре 773 К.

Ключевые слова: $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$, термоэлектрические материалы, среднетемпературные, Фазы Цинтля, твердый раствор MgSb – MgBi, электропроводность, теплопроводность, Коэффициент Зеебека.

Среднетемпературные термоэлектрические генераторы (ТЭГ) являются универсальными устройствами для утилизации бросового тепла и выработки электрической энергии. В настоящее время для изготовления таких ТЭГ используются теллуриды свинца и германия, которые являются дорогими и токсичными для окружающей среды. По этой причине одним из основных направлений научных работ в данной области является исследование новых безопасных и недорогих термоэлектрических материалов (ТЭМ).

Одним из перспективных среднетемпературных соединений являются фазы Цинтля – переходные металлы, которые обладают высоким коэффициентом мощности благодаря

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА MgSb – MgBi n-ТИПА

A.A. Михайлова^{1,2}, E.B. Аргунов^{1,2}, Н.Ю. Табачкова², В.А. Дыбов¹, М.В. Ананьев¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

высокой подвижности носителей заряда. Вследствие своей сложной кристаллической структуры соединения фазы Цинтля отличаются низкой теплопроводностью решетки κ_L . В последнее время большой интерес вызывают ТЭМ n-типа на основе Mg_3Sb_2 с высоким возможным расчетным достижимым безразмерным значением добротности $ZT = 1,8$ [1].

Таким образом, целью работы является повышение термоэлектрической добротности, исследование электрофизических и транспортных свойств твердого раствора MgSb - MgBi n-типа, легированного Te и Cu.

Твердый раствор MgSb - MgBi получали методом механохимического синтеза в

планетарно-шаровой мельнице (PM 400MA, Retsch).

Полученный порошок спекали методом искрового плазменного спекания (SPS-511S, DR. Sinter LAB) при различных режимах: температуры спекания от 873 - 1023 К, давление от 50 до 75 МПа, время выдержки при температуре спекания – от 4 до 15 мин. Полученные образцы были отожжены в течение 24 часов в инертной атмосфере аргона при температуре 773 К.

Температурные зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека измеряли на установке ZEM 3 (Ulvac). Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки и дифференциальной сканирующей калориметрии на установках LFA 457 (Netzsch) и DSC-404C (Netzsch) соответственно. Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии (Bruker D8) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения. Сканирующая электронная микроскопия (JSM-6480LV) была использована для характеристики морфологии объемных образцов.

В процессе механохимического синтеза получены образцы однофазного твердого раствора на основе $\text{MgSb} - \text{MgBi}$. Установлено, что фазовый состав соединения не менялся после компактирования и длительного гомогенизирующего отжига.

Выявлено, что стратегия добавления избыточного магния в процессе синтеза, синтезирование твердого раствора с добавлением Bi и легирование позволяет повысить коэф безразмерной термоэлектрической добротности ZT до 1,47 при температуре 773 К.

Установлено, что добавление Cu приводит к понижению теплопроводности более чем на 30 %

во всем температурном диапазоне, а замещение Sb висмутом благодаря разнице атомных масс элементов провоцирует сужение ширины запрещенной зоны.

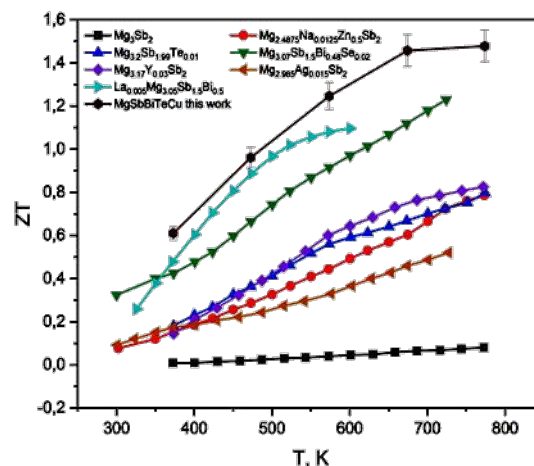


Fig.1 - Graph of ZT dependence on temperature for the obtained sample of $\text{MgSb} - \text{MgBi}$ solid solution in comparison with samples from literature data [2]

Коллектив авторов выражает благодарность Б. Р. Сенатулину, А. А. Маркину, А. Р. Ахмадееву за проведенные исследования и консультации по работе.

Список литературы

1. J. Li, S.Zhang, F.Jia et.al., Point defect engineering and machinability in n-type Mg_3Sb_2 -based materials. *Materials Today Physics*, 2020, Vol. 15, p. 100269.
2. Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, et. al., Enhanced electrical transport performance through cation site doping in Y-doped $\text{Mg}_3.2\text{Sb}_2$. *Journal of Materiomics*, 2020, Vol. 6, Issue 1, p. 2352-8478

STUDY OF THE CHANGE IN THE POTENTIAL OF THE DIELECTRIC SURFACE AFTER PLASVOCHEMICAL ETCHING

A.I. Averina¹, N.B. Kashirin¹, R.V. Sidorov²

¹ FGBOU VO «Mari State University», Yoshkar-Ola, Russia

² ООО «TECHNOTECH», Yoshkar-Ola, Russia

e-mail: Irene75@inbox.ru, kachnic@mail.ru,
ruslan.sidorov.teh@gmail.com

Abstract

The results of the study of dielectric surface potential after its plasma chemical etching are presented. It is shown that the dielectric surface acquires a potential that changes with time. Two plots on the obtained dependence of the potential on the sample storage time have been selected and described by linear functions. The rates of change of potential at each plot were determined. It is assumed that the acquired surface potential can be a consequence of both charge accumulation by the dielectric and dipole polarization of its molecules.

Keywords: dielectric, glass-cloth-base laminate, low-temperature gas plasma, plasma chemical etching, surface potential, rate of change potential

Аннотация

Представлены результаты исследования потенциала поверхности диэлектрика после её плазмохимического травления. Показано, что поверхность диэлектрика приобретает потенциал, который изменяется с течением времени. Выделены два участка на полученной зависимости потенциала от времени хранения образца, которые были описаны линейными функциями. Определены скорости изменения потенциала на каждом участке. Предположено, что приобретённый поверхностный потенциал может быть следствием как накопления заряда диэлектриком, так и дипольной поляризацией его молекул.

Ключевые слова: диэлектрик, стеклотекстолит, низкотемпературная газовая плазма, плазмохимическое травление, поверхностный потенциал, скорость изменения потенциала

Процесс предварительной подготовки поверхности является важным этапом во многих технологиях. К основным методам такой подготовки относятся: механическая, химическая, ионно-плазменная и др. [1]. Для решения многих производственных задач технологического процесса изготовления изделий электронной техники широкое распространение получил метод плазмохимического травления (ПХТ) с использованием низкотемпературной газовой плазмы низкого давления в качестве источника частиц [1, 3]. Под действием потока ионизированных частиц поверхность приобретает заряд и, следовательно, поверхностный потенциал [4]. Целью нашего исследования было получение данных об изменении с течением времени потенциала

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ПОСЛЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

А.И. Аверина¹, Н.В. Каширин¹,
Р.В. Сидоров²

¹ ФГБОУ ВО «Марийский государственный университет», г. Йошкар-Ола, Россия

² ООО «ТЕХНОТЕХ», г. Йошкар-Ола, Россия

поверхности φ диэлектрика после ПХТ его поверхности.

В данной работе исследовались образцы на диэлектрической основе из стеклотекстолита. Образец подвергался операции ПХТ в установке «Terla 3027-E» [3]. Хранение образца осуществлялось в естественных условиях лаборатории. Потенциал поверхности φ измерялся с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1. Измерения производились на каждой стороне в нескольких точках по всей площади образца. Для исключения соприкосновения с поверхностью стола образец устанавливался на диэлектрические подставки, расположенные по его углам. Площадь соприкосновения подставки с образцом составляла 4 мм² (рис. 1).



Fig. 1. Surface potential measurement process φ

Результаты исследования представлены на рисунке 2 в виде зависимости $\varphi = f(t)$, где t – время хранения образца.

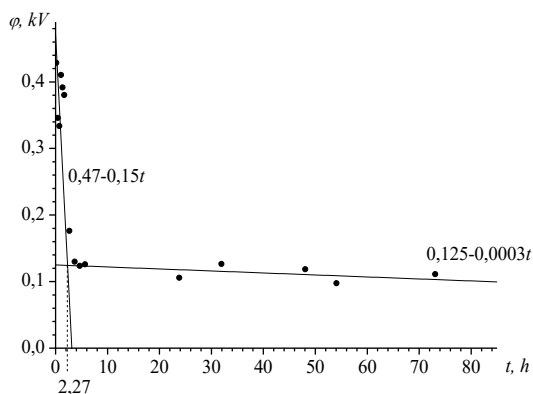


Fig. 2. Values of surface potential φ of non-foiled samples from storage time

Если до ПХТ потенциал поверхности практически был равен нулю, то после ПХТ наблюдается приобретение поверхностью потенциала $\varphi = 0,47$ кВ. Это означает, что процесс ПХТ приводит к возникновению поверхностного заряда, который, как показывают наши эксперименты, с течением времени уменьшается. При этом полученная нами зависимость $\varphi = f(t)$ представляет собой сложную спадающую функцию, на которой можно выделить два основных участка, характеризующихся быстрым и медленным изменением φ с течением времени хранения. Эти участки мы описали эмпирическими линейными функциями вида $\varphi = \varphi_0 - v_\varphi t$, где коэффициент v_φ характеризует скорость изменения φ от времени хранения t . На рисунке сплошными линиями представлена аппроксимация экспериментальных точек зависимости $\varphi = f(t)$ соответствующими уравнениями:

$$\text{участок 1 } \varphi(t) = 0,47 - 0,15t,$$

$$\text{участок 2 } \varphi(t) = 0,125 - 0,0003t.$$

Пересечение аппроксимирующих прямых дает время перехода от первого быстроспадающего участка зависимости $\varphi =$

$f(t)$ ко второму медленно спадающему участку. Для исследуемого образца это время составило 2,27 часа.

Изменение скорости уменьшения φ при переходе от первого ко второму участкам зависимости $\varphi = f(t)$ составляет

$$v_{\varphi 1} / v_{\varphi 2} = 0,15 / 0,0003 = 500.$$

Приобретенный поверхностный потенциал диэлектрика при ПХТ по нашему мнению может быть следствием как накопления заряда диэлектриком, за счёт его взаимодействия с ионами плазмы, так и его дипольной поляризации молекул диэлектрика. Под действием теплового движения дипольная поляризация достаточно быстро уменьшается. Этим может быть объяснена и большая скорость изменения потенциала поверхности, на начальном участке зависимости $\varphi = f(t)$. Далее заряд сохраняется длительное время с малой скоростью уменьшения. Причина этого нам пока не ясна. Можно предположить, что накопленный заряд длительное время удерживается поверхностью стеклотекстолита.

Таким образом, наши эксперименты показывают факт и особенности изменения потенциала поверхности диэлектрика после его обработки методом ПХТ с течением времени. Предложенная методика анализа позволяет определить скорости изменения исследуемых параметров на разных временных участках полученных зависимостей и условные времена перехода от одного участка к другому.

Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023 и финансовой поддержке гранта № 17268ГУ/2022 Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК».

Список литературы

1. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 40-43.
2. Плазменно-химическое микротравление. URL: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-floroplastov/>.
3. Казанский Н. Л., Колпаков В. А., Кричевский С. В. Моделирование процесса очистки поверхности диэлектрических подложек в плазме газового разряда высоковольтного типа // Компьютерная оптика. 2005. № 28. С. 80-86.

REVIEW OF DOMESTIC AND FOREIGN EXPERIENCE IN FUEL CELL STANDARDIZATION

A.D. Prokhorov^{1,2}, M.V. Ananyev¹,
E.I. Khunuzidi²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: Prokhorovartem@mail.ru

Abstract

Fuel cells are increasingly finding their consumers. In order to ensure a high level of quality and safety of the products, a process of standardization of the most successful and established practices is underway. Taking into account a large number of international standards, it was found that fuel cell technology in Russia lags behind commensurate with the level of standards in this area, which encourages organizations not only to increase the pace of technology development adoption, but also to consider the accumulated international experience in developing their own requirements for the quality of fuel cells.

Keywords: hydrogen energy, standardization, fuel cell, quality management, Solid oxide fuel cell (SOFC), test methods, international electrotechnical commission (IEC), international organization for standardization (ISO)

Аннотация

Топливные элементы всё чаще находят своего потребителя. Для обеспечения высокого уровня качества и безопасности выпускаемой продукции происходит процесс стандартизации наиболее успешных и устоявшихся практик. Учитывая большое количество международных стандартов, было выявлено что технология топливных элементов в России отстает соразмерно уровню стандартизации в этой области, что побуждает организации не только увеличивать темпы освоения технологии, но и учитывать накопленный международный опыт в разработке собственных требований к качеству топливных элементов.

Ключевые слова: водородная энергетика, стандартизация, топливный элемент, управление качеством, твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), методы тестирования, международная электротехническая комиссия (МЭК), международная организация по стандартизации (ИСО)

Стандартизация способна объединить науку, технику и промышленность и является одним из драйверов к развитию топливных элементов. К сожалению, на сегодняшний день в области развития водородной энергетики, в частности топливных элементов российская стандартизация занимает догоняющее положение, по отношению к зарубежной стандартизации таких организаций как ИСО и МЭК.

К 2024 году на международном уровне действует 35 стандартов, устанавливающих требования к топливным элементам, которые постоянно пересматриваются и дополняются, не

ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА В СТАНДАРТИЗАЦИИ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.Д. Прохоров^{1,2}, М.В.Ананьев¹,
Е.И. Хунузиди²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сагина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

говоря о существовании множества проектов по новым стандартам.

В России существует целый комплекс стандартов, регламентирующих разные аспекты технологии топливных элементов. Более 90% национальных стандартов являются идентичными или модифицированными международными стандартами, однако лишь 40% являются переводами их действующих версий. Данный факт в существенной степени тормозит выход продукции на зарубежный рынок, по причине несоответствия требованиям. Развитие собственных стандартов тоже протекает в вялотекущем формате. Лишь два национальных стандарта являются полностью

отечественными один из которых предварительный.

В условиях отстающего развития наиболее рациональный вариант использовать накопленный международный опыт в освоении технологии топливных элементов. Это в существенной мере сократит расходы на доработку конечного изделия под требования и позволит выпускать продукцию, соответствующую запросу конечного потребителя. Для этого следует расширить охват международных стандартов, принимаемых в качестве национальных.

В виду того, что наиболее перспективным и эффективным считается твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) [1,2]. Было принято решение гармонизировать существующий международный стандарт IEC 62282-7-2:2021 [3] устанавливающий требования к методам тестирования производительности сборочной единицы из топливного элемента или батареи твердооксидных топливных элементов. Основная цель учесть наработанный опыт при разработке и производстве собственных энергетических установок, работающих на ТОТЭ.

Описанные в стандарте методы испытаний направлены в первую очередь на оценку характеристик материалов, повышающих производительность сборочной единицы, которые необходимы в системе выработки электроэнергии, использующие ТОТЭ. Для развития данного направления, требуется наличие действующих стандартов, связанных с IEC 62282-7-2:2021 [3]. Одним из которых

является IEC 62282-8-101 [4] устанавливающий эквивалентные методы испытаний для твердооксидных элементов.

В докладе представлен анализ отечественного и международного опыта стандартизации в области водородных топливных элементов. Для развития водородной энергетики, в частности топливных элементов необходима комплексная работа, направленная не только на создание технологии, но и на обеспечение единства подходов к совместимости, безопасности, качеству и взаимозаменяемости конечной продукции.

Список литературы

1. Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha at all. Fuel cell fundamentals // New York City: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey - 2016. - P. 580.
2. Singhal, S. C. and K. Kendall. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications // UK: Elsevier Advanced Technology, - 2003. - P.430.
3. IEC 62282-7-2:2021. Fuel cell technologies – Part 7-2: Test methods – Single cell and stack performance tests for solid oxide fuel cells (SOFCs). – URL: <https://webstore.iec.ch/publication/66455> (дата обращения: 21.02.2024).
4. IEC 62282-8-101:2020. Fuel cell technologies – Part 8-101: Energy storage systems using fuel cell modules in reverse mode – Test procedures for the performance of solid oxide single cells and stacks, including reversible operation. – URL: <https://webstore.iec.ch/publication/33278> дата обращения: 21.02.2024).

INVESTIGATION OF THE HYDROGEN CAPACITY OF Ti-Zr-V ALLOY- A PROMISING MATERIAL FOR HYDROGEN ENERGY

V.V. Malkov^{1,2}, L.G. Petrova²

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² Moscow automobile and road construction state technical university (MADI), Moscow, Russia

e-mail: vsevolodmalkov23@mail.ru

Abstract

The paper examines the prospects for using getter alloys for the safe storage and transportation of hydrogen. The selection and study of the composition of an alloy made of Ti, Zr, V, capable of significant hydrogen absorption, is described.

Keywords: hydrogen storage, getter-alloys, hydrogenation, dehydrogenation, hydride, Laves phase

Аннотация

В работе рассматриваются перспективы применения сплавов – геттеров для безопасного хранения и транспортировки водорода. Описан подбор и исследование состава сплава, изготовленного на основе Ti, Zr, V, способного к значительному поглощению водорода.

Ключевые слова: хранение водорода, сплавы- геттеры, дегидрирование, гидрид, фаза Лавеса

В современном мире проблема энергетического обеспечения становится все более актуальной, требуя поиска новых, эффективных и экологически чистых источников энергии. Водородная энергетика выделяется среди различных альтернативных источников энергии своей перспективностью, неисчерпаемостью и потенциалом снижения углеродного следа.

К сожалению, применение водорода в качестве энергоносителя ограничено проблемой безопасности транспортировки и хранения этого газа. В настоящее время использование баллонов с водородом под высоким давлением, является самым распространенным способом хранения газа. Преимуществами такого способа являются простота и легкость применения, однако затраты энергии для закачки газа в сосуды при помощи компрессоров делают водород неэффективным топливом, его хранение в баллонах небезопасно, металлические сосуды под давлением громоздки и требуют серьезных затрат на транспортировку [1].

Ключевым аспектом в развитии водородной энергетики является создание надежных

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОЕМКОСТИ СПЛАВА Ti-Zr-V КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В.В. Мальков^{1,2}, Л.Г. Петрова²

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» им. Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)», Москва, Россия

материалов для хранения, транспортировки и использования водорода. В этом контексте сплавы на основе титана, циркония и ванадия привлекают особое внимание исследователей и инженеров благодаря их уникальным свойствам и высокому потенциалу.

Исходя из анализа литературных источников [1-4], можно сделать вывод, что исследование системы Ti-V-Zr может представлять значительный научный интерес, поскольку в этой системе образуются фазы Лавеса C14, которые позволяют данному сплаву относительно легко поглощать и десорбировать водород даже при относительно низких температурах (~473K) [3,4]. Однако, несмотря на быструю сорбцию и десорбцию водорода, данная фаза обладает относительно низкой емкостью (~1,8 ат. % H). Наибольшую же вместимость водорода обычно имеют кристаллические решетки типа ОЦК, например, титан и некоторые его сплавы (кубическая фаза TiV₂) [3,4].

Система Ti-Zr-V перспективна поскольку, варьируя содержание компонентов, возможно

получить необходимые для различных использований свойства данного сплава.

В настоящей работе, сплав был изготовлен методом аргоновой дуговой плавки в лабораторной электродуговой печи, сконструированной в АО «Гиредмет».

Для изготовления образца были взяты металлы Ti, Zr, V, соотношение которых приведено в таблице 1.

Таблица 1

Металл	Ti	Zr	V
Ат.%	33.3	33.3	33.3
Масс.%	25	48	27

В результате рентгеновского фазового анализа полученного образца были обнаружены кубические фазы Zr (14 мас. %) и TiV (11 мас. %), а также гексагональная фаза $Ti_{0.3}Zr_{0.7}$ (71 мас. %). На основании литературных источников [3,4], предполагается, что это соединение соответствует фазе Лавеса C14, обладающей значительной кинетикой поглощения и отдачи водорода.

Исследование способности материала поглощать водород осуществлялось на установке, разработанной АО «Гиредмет», с помощью которой проводились эксперименты с применением двух видов нагревателей.

Первый эксперимент, включал нагрев на водяном термостате, при плавном повышении температуры от комнатной до 100°C. Давление подаваемого водорода составляло 15атм. Плавное поглощение водорода наблюдалось во всем диапазоне температур, однако скорость поглощения изменялась незначительно при повышении температуры. Это не позволяло сделать вывод о необходимости нагрева при проведении гидрирования (процесса сорбции водорода).

После процесса гидрирования, масса образца увеличилась на 0,7 мас. %, что указывает на поглощение водорода сплавом. Поскольку данный цикл был первым, то поглощение

происходило значительно ниже предполагаемого максимума.

После процесса дегидрирования (процесса десорбции) масса образца не изменилась, из чего был сделан вывод, что для удаления водорода из полученного сплава необходима температура выше 100°C.

Во втором эксперименте давление водорода было увеличено до 30 атм. Материал успешно поглощал водород при заданных параметрах процесса. После извлечения материала, масса сплава увеличилась на 0,4 мас. %.

Дегидрирование проводилось при температуре 350°C и постоянной откатке в течение двух часов. После выгрузки сплава, масса материала была равна начальной, что указывает на удачно проведенный цикл гидрирования и дегидрирования.

Таким образом, исследуемый сплав, содержащий кубические и гексагональные фазы, способен поглощать водород. Подобранные параметры процесса гидрирования и дегидрирования положительно влияют на поглощение и испускание водорода материалом, что указывает на перспективность использования сплава типа Ti-Zr-V в водородной энергетике.

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту № FSFM-2024-0001

Список литературы

1. Montero Banuelos J. Refractory high entropy alloys for hydrogen storage : дис. – Paris Est, 2020.
2. Pickering L. Ti-V-Mn based metal hydrides for hydrogen storage and compression applications : дис. – University of Birmingham, 2014.
3. Fukagawa T., Saito Y., Matsuyama A. Effect of varying Ni content on hydrogen absorption-desorption and electrochemical properties of Zr-Ti-Ni-Cr-Mn high-entropy alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 896. – P. 163118.
4. Kumar A., Yadav T. P., Mukhopadhyay N. K. Notable hydrogen storage in Ti-Zr-V-Cr-Ni high entropy alloy //International Journal of Hydrogen Energy. – 2022.

THE EFFECT OF THE GRANULOMETRIC COMPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE POWDERS ON THE PROCESS OF FORMING INGOTS FOR VACUUM BEAM EVAPORATION

*M.A. Domashenkov^{1,2}, S.V. Buinachev^{1,2},
V. V. Korneev^{1,2}, N.D. Borodin¹,
M.A. Mashkovtsev^{1,2}*

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Yekaterinburg, Russia

²Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (ИХТЕ), Yekaterinburg, Russia.

e-mail: maks84155@gmail.com

Abstract

As part of the work, the influence of stabilized zirconium dioxide powders of various granulometric composition on the process of pressing ingots for vacuum beam evaporation was studied. It is shown that with a mass ratio of fine and coarse powders equal to 1:3, an ingot density of 4 g/cm³ and a volumetric porosity of 30% are achieved. It is shown that a coarse powder with a specific surface area in the region of 50 m²/g is not applicable for pressing.

Keywords: zirconium dioxide, thermal barrier coatings, vacuum beam evaporation, pressing

Аннотация

В рамках работы проведено исследование влияния порошков стабилизированного диоксида циркония различного гранулометрического состава на процесс прессования слитков для вакуумно-лучевого испарения. Показано, что при массовом соотношении мелкодисперсного и крупнодисперсного порошков равном 1:3 достигаются плотность слитков 4 г/см³, объёмная пористость 30%. Показано, что крупнодисперсный порошок с удельной поверхностью в районе 50 м²/г не применим для прессования.

Ключевые слова: диоксид циркония, термобарьерные покрытия, вакуумно-лучевое испарение, прессование

Стабилизированный диоксид циркония (YSZ) применяется во многих областях промышленности, для создания термобарьерных покрытий [1-3], керамических изделий в медицине. Для формирования термобарьерных покрытий одним из популярных способов напыления является вакуумно-лучевое испарение (ВЛИ) [4]. Суть метода ВЛИ заключается в нагреве верхней поверхности слитка из YSZ пучком высокоэнергетичных электронов до температуры испарения и последующей конденсации циркония на подложке в виде покрытия со столбчатой структурой. Слиток для ВЛИ должен обладать

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМОВАНИЯ СЛИТКОВ ДЛЯ ВАКУУМНО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

*М.А Домашенков^{1,2}, С.В Буйначев^{1,2},
Н.Д. Бороздин¹, В.А. Корнеев^{1,2},
М.А. Машковцев^{1,2}*

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ), Екатеринбург, Россия

заданными характеристиками: плотностью от 3,6 до 4 г/см³, однородной пористостью, без внешних дефектов поверхности. Цель работы - исследование влияния гранулометрического состава порошка YSZ на процесс формования слитков для ВЛИ.

Для формования слитков использовалось 4 различных по гранулометрическому составу порошка и их смеси. В ходе работы исследовали гранулометрический состав, удельную поверхность, пористость, насыпную плотность порошков, а также плотность слитков после спекания. Пропитку проводили в смесителе-грануляторе, в качестве связующего

использовали 10 % раствор поливинилового спирта (ПВС), массовая доля ПВС в пресс-порошке составляла 2 %. Формование слитков проводилось с помощью метода холодного одноосного прессования.

В таблице 1 представлены основные характеристики порошков, используемых для прессования, а также описание пресс-порошков.

Таблица 1 - Характеристики порошков и их соотношения

Порошок	Насыпная плотность, г/см ³	Средний массовый диаметр частиц, мкм	Объем пор, мл/г	Удельная поверхность, м ² /г	Температура обжига, °С	Форма частиц
Крупнодисперсный 1	2,28	26	0,073	24,00	900	Сфероидальной
Крупнодисперсный 2	1,39	39	0,157	54,65	700	Сфероидальной
Крупнодисперсный 3	1,44	48	0,134	29,37	800	Сфероидальной
Мелкодисперсный	1,8	10	0,167	60,25	850	Осколки неправильной формы
Пресс-порошки						
Наименование пресс- порошка	Масса, г	Соотношение	Описание			
А	1280	Без смешивания	Только крупнодисперсный 1			
Б	1280	Без смешивания	Только крупнодисперсный 3			
В	1280	Без смешивания	Только мелкодисперсный			
Г	1280	1:2	Отношение мелкодисперсного и крупнодисперсного 1			
Д	1280	1:3	Отношение мелкодисперсного и крупнодисперсного 2			
Е	1280	1:3	Отношение мелкодисперсного и крупнодисперсного 3			

В ходе пропитки пресс-порошка А, образовывались плотные крупные комки, раствор связующего полностью не впитывался. Образование крупных комков связано с низкой удельной поверхностью крупнодисперсного порошка 1. В процессе пропитки пресс-порошков Б, Е образовывалась плотная густая масса, затвердевающая при сушке. Пресс-порошки В, Г, Д, хорошо пропитывались. При формовании слитков из пресс-порошка В, плотность после обжига была ниже минимальной. Низкая плотность слитков из пресс-порошка В связана с низкой плотностью частиц исходного мелкодисперсного порошка. Слитки из пресс-порошка Д после обжига при 1300 °С обладали дефектами поверхности. Наиболее подходящим пресс-порошком в ходе работы выступает образец Г. При обжиге 1300 °С слиток из пресс-порошка Г обладает плотностью 3,95 г/см³, однородной пористостью, с отсутствием сколов и поверхностных дефектов.

Список литературы

1. Qiaomu L., Shunzhou H., Aijie H., Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines, *Journal of Materials Science & Technology*. 2019;35(12):2814-2823.
2. Liu G., Shen Z., He L., Mu R., Huang G., LaYZrO/YSZ double ceramic layer thermal barrier coatings by EB-PVD: Thermal performance, morphology and failure behavior, *Materialia*. 2023;27:Article 101661.
3. Erdoğan N. N., Başığit A. B., Investigating thermal shock and corrosion resistance of Inconel 601 super alloy after thermal barrier coating with %8 YSZ powder. *Materials Today Communications*. 2023;36:Article 106516.
4. He W., Mauer G., Sohn Y.J., Schwedt A., Guillon O., Vaßen R., Investigation on growth mechanisms of columnar structured YSZ coatings in Plasma Spray-Physical Vapor Deposition (PS-PVD), *Journal of the European Ceramic Society*. 2019;39(10):3129–3138.

STUDY OF THE PROPERTIES OF ZIRCONIUM AND REE HYDROXY COMPOUNDS OBTAINED BY THE CONTROLLED PRECIPITATION METHOD AT A CONSTANT PH VALUE

S.V. Buinachev,¹ E.S. Bazhenova¹,
M.A. Mashkovtsev², M.A. Domashenkov¹,
V.N. Rychkov¹

¹ Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU), Yekaterinburg, Russia

² Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IVTE)

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И РЗЭ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ЗНАЧЕНИИ pH

С.В. Буйначев¹, Е.С. Баженова¹,
М.А. Машковцев¹, М.А. Домашенков¹,
В.Н. Рычков¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ), Екатеринбург, Россия

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ), Екатеринбург, Россия

e-mail: s.v.buinachev@urfu.ru

Abstract

The work presents a method for producing compositions based on hydroxy compounds of zirconium and rare earth elements. Using the controlled precipitation method, spheroidal particles with a size in the range of 40-50 μm were obtained. It was shown that the degree of coprecipitation of Sm^{3+} and Gd^{3+} cations at $\text{pH} = 6.5$ was about 90%, and of La^{3+} cations - 53%. The possibility of regulating the properties of particles during controlled precipitation has been demonstrated, which makes it possible to develop various oxide materials based on zirconium and rare earth oxides.

Keywords: zirconium hydroxy compounds, rare earth elements, controlled precipitation, oxide materials

Аннотация

В работе представлен способ получения композиций на основе гидроксисоединений циркония и редкоземельных элементов. Методом контролируемого осаждения получены сфероидальные частицы с размером в диапазоне 40-50 мкм. Показано, что степень соосаждения катионов самария и гадолиния при $\text{pH}=6,5$ составила порядка 90%, а катионов лантана 53%. Показана возможность регулирования свойств частиц в ходе контролируемого осаждения, что позволяет разрабатывать различные оксидные материалы на основе оксидов циркония и РЗЭ.

Ключевые слова: гидроксисоединения циркония, редкоземельные элементы, контролируемое осаждение, оксидные материалы

Гидроксисоединения циркония являются одним из распространенных прекурсоров для приготовления оксидных порошковых материалов для различных применений. Известно, что добавки редкоземельных элементов позволяют улучшить свойства диоксида циркония такие как термостабильность, электропроводность, механическая прочность [1]. Распространенным способом получения гидроксисоединений циркония и редкоземельных элементов является химическое соосаждение, которое позволяет получать порошки с равномерным распределением компонентов в системе, с получением монофазных порошков после термообработки [2]. Также, метод осаждения

довольно прост в реализации и может быть легко масштабирован при организации производства. Одним из вариантов исполнения процесса осаждения является контролируемое двухструйное осаждение при постоянном значении pH. Такой подход позволяет получать гидроксисоединения с различными свойствами, в первую очередь за счет изменения значения pH процесса осаждения. В работе [3] было показано, что в узком диапазоне значения pH возможно получение узкодисперсных сфероидальных порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием с возможностью контролирования размера частиц. На данный момент авторы продолжают работы в этом направлении, в частности, проведено

исследование влияния добавки катионов La^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} на свойства гидроксисоединений циркония и редкоземельного элемента, полученных в условиях контролируемого осаждения при постоянном значении pH.

Для синтеза использовали растворы нитратов циркония и редкоземельного элемента. Были приготовлены три раствора, где концентрация циркония и РЗЭ составила 60 и 40 г/л в пересчете на оксиды соответственно. Осаждение проводили путем дозирования раствора Zr и Ln с постоянной скоростью 10 мл/мин в реакционную емкость, где поддерживали постоянное значение pH на уровне $6,5 \pm 0,1$ при помощи водного раствора аммиака. В ходе синтеза проводили отбор проб суспензии на разных этапах синтеза для анализа формы и гранулометрического состава частиц, а также степени соосаждения катионов РЗЭ. Гранулометрический состав определяли методом лазерной дифракции, форму частиц оптической микроскопией, а степень осаждения при помощи комплексонометрического титрования.

На рисунке 1 показано, что для всех образцов гидроксисоединений циркония и РЗЭ происходит постоянное увеличение среднего диаметра частиц, где наибольший размер частиц характерен для образца ZrGd.

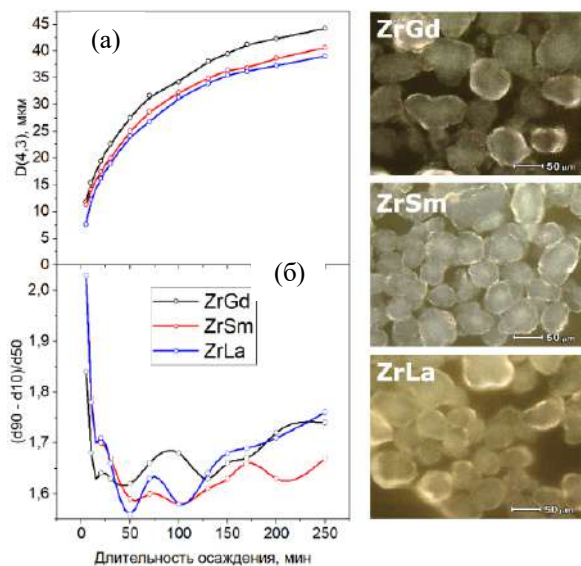


Fig.1. Changes in the average diameter of particles (a), size dispersion (b) on the duration of precipitation and

optical images of particles at the final stage of precipitation

Также, для образца ZrGd характерен наибольший модальный диаметр частиц – 55 мкм, тогда как для образцов ZrLa и ZrSm модальный диаметр находится на уровне 46 мкм. Дисперсия размеров для образцов снижается к 50 минуте в область значений 1,6, после чего идет тенденция на увеличение с достижением значения в районе 1,7 к концу осаждения. При этом, наименьшая дисперсия характерна для образца ZrSm. На оптических изображениях показано, что частицы образцов обладают преимущественно сфероидальной формой, при этом размер частиц сопоставим с результатами лазерной дифракции. Степень соосаждения катионов Gd^{3+} и Sm^{3+} к концу синтеза составила порядка 90%, тогда как степень соосаждения La^{3+} составила 53%. Такая разница, вероятно, обусловлена более высокой основностью лантана, значение pH осаждения для которого выше, чем для других РЗЭ.

Таким образом, работа демонстрирует способ получения гидроксидных и впоследствии оксидных материалов на основе циркония и РЗЭ с возможностью варьирования свойств частиц. Дальнейшие исследования позволят разрабатывать и получать материалы для различных применений в Российской промышленности, таких как авиация, энергетика, медицина и другие.

Список литературы

1. Yuka Yamamuro, Tomotaka Shimoyama, Hiroya Nagata, Jiwang Yan, Effect of dopant concentration on femtosecond pulsed laser irradiation of yttria-stabilized zirconia for generating nanopores. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 980, 2024, 173596
2. G. Štefanić, I.I. Štefanić, S. Music, Influence of the synthesis conditions on the properties of hydrous zirconia and the stability of low-temperature *t*-ZrO₂. *Materials Chemistry and Physics* 65, 2000, 197-207
3. S. Buinachev, M. Mashkovtsev, A. Dankova, N. Zhirenkina, K. Kharisova, Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDJP method. *Powder Technology*, 399, 117201.

PREPARATION OF TRANSLUCENT GYAGG:Ce CERAMICS VIA DLP 3D PRINTING

L.V. Ermakova¹, V.G. Smyslova¹, V.V. Dubov¹, P.V. Karpyuk¹, P.S. Sokolov¹, D.E. Lelekova¹, I.Yu. Komendo¹, A.G. Bondarau², V.A. Mechinsky^{1,2}, M.V. Korzhik^{1,2}

¹ National Research Centre «Kurchatov institute», Moscow, Russia

² Institute for Nuclear Problems, Belarus State University, Minsk, Belarus

e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru

Abstract

For the first time, monolithic high-density garnet ceramic samples of the composition $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ with high transparency were obtained using a cheap and easy-commercially available DLP 3D printer. The main functional properties of ceramics obtained by 3D printing are comparable to the properties of ceramic samples obtained by the traditional method (uniaxial pressing) of a similar composition and sintered under the same conditions. Light output under gamma reaches 43-45 photons/keV.

Keywords: scintillator, luminescent ceramics, garnet, stereolithography

Аннотация

Впервые в мире были получены монокристаллические высокоплотные образцы керамики состава $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ с высокой прозрачностью с использованием массового и дешевого коммерчески доступного DLP 3D принтера. Основные функциональные свойства керамики, полученной методом 3D печати, сравнимы по величине со свойствами образцов керамики, изготовленной традиционным методом формования (одноосное прессование) аналогичного состава и спечённых в тех же условиях. Световый выход под гамма-излучением достигает 43-45 фотонов/кэВ.

Ключевые слова: сцинтиллятор, люминесцентная керамика, гранат, стереолитография

Керамика на основе сложных оксидов со структурой граната $(Gd,Y)_3(Al,Ga)_5O_{12}:Ce$ (GYAGG:Ce) вызывает интерес для применения в качестве перспективного сцинтилляционного и люминесцентного материала за счет сочетания выдающихся свойств (световый выход до 52 фотонов/кэВ и эффективное время затухания порядка 65 нс [1]) и возможности тонкого варьирования состава по сравнению с монокристаллами.

Основным преимуществом такого метода формования керамики, как стереолитографическая 3D печать, является возможность получения образцов простой и сложной формы с высокой детализацией путем послойной полимеризации суспензий под действием УФ-света. Однако наличие стадии удаления используемого в процессе печати органического связующего, на которой в

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ GYAGG:Ce СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ 3D ПЕЧАТЬЮ

Л.В. Ермакова¹, В.Г. Смыслова¹, В.В. Дубов¹, П.В. Карпюк¹, П.С. Соколов¹, Д.Е. Лелекова¹, И.Ю. Комендо¹, А.Г. Бондарев², В.А. Мечинский^{1,2}, М.В. Коржик^{1,2}

¹ ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

² Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

основном и образуются внутренние дефекты в виде трещин и расслоений, значительно усложняет процесс получения прозрачной керамики. Поэтому необходима оптимизация как состава исходных фоточувствительных суспензий, так и процессов выжигания органического связующего и спекания для получения керамики GYAGG:Ce со свойствами, сопоставимыми с образцами аналогичной природы, но изготовленными традиционными методами, например, путем одноосного прессования.

Использованный в работе порошок GYAGG:Ce синтезировали методом совместного осаждения из азотнокислых растворов металлов гидрокарбонатом аммония [2]. Фотоотверждаемые суспензии готовили по методике, описанной в [3]. В качестве органического связующего использовали смесь

коммерчески доступного акрилатного мономера, не содержащей фосфор диспергирующей добавки и УФ-фотоинициатора класса фосфиноксидов.

Печать сырцов в виде монолитных дисков диаметром 20 мм и толщиной 1,2 мм производили на настольном DLP 3D-принтере Anycubic Photon Ultra (Китай). По сравнению с широко используемыми для получения керамики промышленными принтерами (например, 3DCeram) Photon Ultra обладает простой конструкцией и маломощным УФ-проектором ($W \sim 2,5$ мВт/см², $\lambda = 405$ нм).

Для снижения количества внутренних дефектов выжигание органического связующего проводили в инертной атмосфере (смесь 95% Ar+5% H₂). Спекание проводили при температуре 1650 °С в кислороде. Полное и линейное светопропускание керамики (рис.1) при длине волны 525 нм составило 69% и 19%, соответственно.

Фазовый состав итоговой керамики – гранат (*Ia-3d*, #230) без видимых примесей.

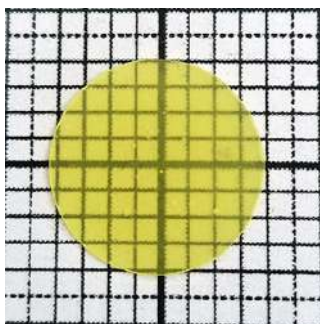


Fig. 1. 3D-printed transparent GYAGG:Ce ceramics

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и фотовозбуждения керамики имеют характерный

вид для иона Ce^{3+} в матрице граната. Эффективное время затухания ФЛ при этом составило 62 нс.

Величина световыхода образца под действием γ -излучения составила 43 фотонов/кэВ, что коррелирует с аналогичным параметром для керамики, полученной традиционными методами.

Синтез и обработка порошков $(Gd,Y)_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$, а также изготовление керамики на их основе выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00172, <https://rscf.ru/project/22-13-00172/> в НИЦ «Курчатовский Институт». Измерения сцинтилляционных свойств полученных керамических материалов производили в Институте ядерных проблем БГУ.

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт».

Список литературы

1. Korzhik M., Borisevich A., Fedorov A., et al. The scintillation mechanisms in Ce and Tb doped $(Gd_xY_{1-x})Al_2Ga_3O_{12}$ quaternary garnet structure crystalline ceramics *J. Lumin.*, 2021, Vol. 234, p. 117933.
2. Dubov V., Gogoleva M., Saifutyarov R., et al. Micro-Nonuniformity of the Luminescence Parameters in Compositionally Disordered GYAGG: Ce Ceramics. *Photonics*, 2023, Vol. 10, №1, p. 54.
3. Ермакова Л.В., Кузнецова Д.Е., Смылова В.Г. и др. Влияние диспергирующих добавок на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе стабилизированного диоксида циркония, *Стекло и Керамика*, 2022, №10, с. 45-50.

MAGNETOSTRICTION EFFECT IN RARE EARTH COMPOUNDS WITH SILICIUM AND GERMANIUM

A.A. Kurganskaya^{1,*}, I.A. Ovtchenkova¹,
A.E. Bogdanov¹, A.V. Morozkin², I.S. Tereshina¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

*e-mail: kurganskaia.aa17@physics.msu.ru

МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С КРЕМНИЕМ И ГЕРМАНИЕМ

А.А. Курганская^{1,*}, Ю.А. Овченкова¹,
А.Е. Богданов¹, А.В. Морозкин²,
И.С. Терёшина¹

¹ Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

² Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

*e-mail: kurganskaia.aa17@physics.msu.ru

Abstract

This work examines the magnetostriction effect observed in a system of compounds based on $Gd_5Si_2Ge_2$ with partial substitution of gadolinium atoms by terbium and titanium atoms, and its relationship with the structural phase transition.

Keywords: magnetostriction, magnetostructural phase transitions, rare earth compounds

Аннотация

В данной работе исследуется магнитострикционный эффект, наблюдаемый в системе соединений на основе $Gd_5Si_2Ge_2$ с частичным замещением атомов гадолиния на атомы тербия и титана, и его взаимосвязь со структурным фазовым переходом.

Ключевые слова: магнитострикция, магнитоструктурные фазовые переходы, редкоземельные соединения

Соединения R_5T_4 (R – редкоземельный металл, T = Si и Ge) интересны аномальным изменением магнитных свойств, которое может наблюдаться вблизи магнитоструктурного фазового перехода 1-го рода (как пример, у соединения $Gd_5Si_2Ge_2$ это переход из моноклинной парамагнитной в орторомбическую ферромагнитную фазу). Ранее было показано [1], что температуры, при которых происходят магнитные и структурные переходы, а также род магнитного перехода можно изменять с помощью атомов замещения. Целью данной работы было исследование влияния замещений на магнитострикционный эффект в соединении $Gd_5Si_2Ge_2$ ввиду его чувствительности к изменениям в кристаллической структуре.

Соединения $Gd_{5-x}Tb_xTi_ySi_2Ge_2$ ($x = 0.5, 1; y = 0, 0.1$) синтезировались в электродуговой печи и переплавлялись 3 раза с контролем массы сплава и последующим изотермическим отжигом. Рентгенофазовый анализ показал, что полученные образцы практически однофазные, причём параметры решётки хорошо согласуются с известными литературными данными [2]. Измерение магнитострикционного

эффекта и теплового расширения в данной работе проводилось тензометрическим методом. Измерения проводились на образцах, вырезанных в виде пластин размером 4x3x2 мм в интервале температур 130–320 К в магнитных полях до 12 кЭ.

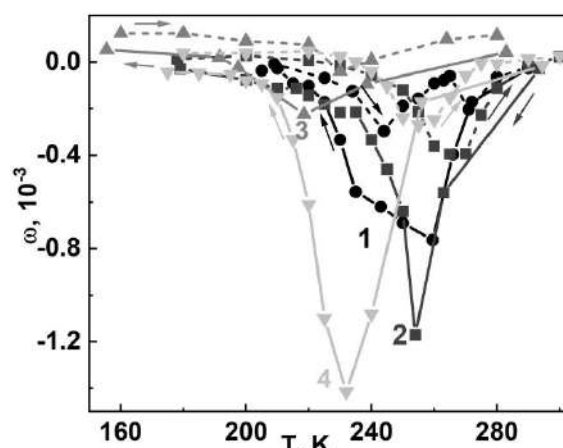


Fig. 1. Temperature dependencies of volume magnetostriction. ($H=12$ kOe): 1- $Gd_{4.5}Tb_{0.5}Si_2Ge_2$; 2- $Gd_{4.4}Tb_{0.5}Ti_{0.1}Si_2Ge_2$; 3- $Gd_4Tb_1Si_2Ge_2$; 4- $Gd_{3.9}Tb_1Ti_{0.1}Si_2Ge_2$.

Таблица 1. Температуры структурных переходов и максимальных значений магнитострикции при $H=12$ кЭ при нагреве и охлаждении образцов $Gd_{5-x}Tb_xTi_ySi_2Ge_2$ ($x = 0.5, 1; y = 0, 0.1$)

Состав	$T_{\text{структ,К}}^{\text{охл.}}$	$T_{\text{структ,К}}^{\text{нагрев}}$	$T_{\text{стрик,К}}^{\text{мах охл.}}$	$T_{\text{стрик,К}}^{\text{мах нагрев}}$
$\text{Gd}_{4,5}\text{Tb}_{0,5}\text{Si}_2\text{Ge}_2$	225 [4]	262 [4]	260	244
$\text{Gd}_{4,4}\text{Tb}_{0,5}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{Ge}_2$	226 [4]	266 [4]	254	264
$\text{Gd}_4\text{Tb}_1\text{Si}_2\text{Ge}_2$	200 [4]	230 [4]	220	230
$\text{Gd}_{3,9}\text{Tb}_1\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{Ge}_2$	209 [4]	251 [4]	232	255
$\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [3]	268	277	268	275
$\text{Gd}_{4,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2\text{Ge}_2$ [3]	270	290	283	285

На Рис. 1 представлены температурные зависимости объёмной магнитострикции для исследованной системы образцов. Видно, что для всех соединений объёмная магнитострикция демонстрирует большие отрицательные значения, при этом кривые $\omega(T)$ при нагреве не совпадают с таковыми при охлаждении образцов (наблюдается температурный гистерезис). Пик на кривых $\omega(T)$, наблюдаемый в процессе охлаждения, значительно больше, чем пик, наблюдаемый в процессе нагрева. Кроме того, температуры пиков, полученных при нагреве и охлаждении, не совпадают. Также Рис. 1 наглядно демонстрирует, что легирование тербием уменьшает как значения магнитострикции (по абсолютной величине), так и температурный гистерезис, а последующее добавление титана, наоборот, приводит к увеличению магнитострикции и гистерезиса.

В Таблице 1 приведены температуры структурных фазовых переходов (из моноклинной фазы в орторомбическую) и температуры максимальных значений магнитострикции как при нагреве, так и при охлаждении для всех исследованных образцов. Видно, что температуры структурных переходов при нагреве и охлаждении не совпадают для исследованных соединений. При этом легирование тербием приводит к уменьшению как температуры структурного перехода, так и температурного гистерезиса. На

основе этого можно предположить [3,4], что легирование тербием уменьшает разницу объёмов кристаллической ячейки в моноклинной и орторомбической фазах. Стоит отметить, что добавление титана приводит к противоположному эффекту. Температура структурного перехода, наоборот, повышается и температурный гистерезис увеличивается. Аналогичная ситуация имеет место для температур достижения максимумов магнитострикции.

Таким образом, для исследованных соединений $\text{Gd}_{5-x-y}\text{Tb}_x\text{Ti}_y\text{Si}_2\text{Ge}_2$ ($x = 0.5, 1; y = 0, 0.1$) показано, что с помощью частичного замещения атомов гадолиния атомами тербия и титана можно управлять как величиной магнитострикции, так и температурным гистерезисом (сводя его к минимальному).

Список литературы

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Pure and Applied Chemistry*, 2007, Vol. 79,8, pp. 1383-1402. <https://doi.org/10.1351/pac200779081383>
2. A. Pereira, E. Kampert, J. Moreira, et al. *Applied Physics Letters.*, 2011, Vol. 99, pp. 132510-132510. DOI: 10.1063/1.3640213.
3. Nikitin, S.A., et al. *J. Appl. Phys.*, 2018, Vol. 124, pp. 083902. <https://doi.org/10.1063/1.5036723>
4. I. A. Ovchenkova, A. A. Kurganskaya, A. E. Ovchenkova, et al., *J. Appl. Phys.*, 2023, Vol. 134, pp. 113903. DOI: 10.1063/5.0168358

INVESTIGATION OF TRITIUM'S MIGRATION THROUGH MOLTEN SALTS – LiF·BeF₂

O.A. Kuchеров¹, A.S. Anikin¹, A.A. Semenov¹, A.V. Lizunov¹, A.N. Bukin^{1,2}, N.E. Zabirowa¹, A.S. Kryukova¹, M.I. Belyakov¹, E.V. Kozlova¹, A.V. Ananiev¹, I.G. Lesina¹, V.R. Tarasov¹, R.V. Chekushin¹

¹ JSC A.A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials, Moscow, Russia

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of, Moscow, Russia

ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ТРИТИЯ ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ СОЛЕЙ – LiF·BeF₂

О.А. Кучеров¹, А.С. Аникин¹, А.А. Семенов¹, А.В. Лизунов¹, А.Н. Букин^{1,2}, Н.Е. Забиrowa¹, А.С. Крюкова¹, М.И. Беляков¹, Е.В. Козлова¹, А.В. Ананьев¹, И.Г. Лесина¹, В.Р. Тарасов¹, Р.В. Чекушин¹

¹ АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара», Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: OsaKuchеров@bochvar.ru

Abstract

Molten salt reactor (MSR) uses LiF·BeF₂ molten salt as a coolant. During the operation of the MSR, tritium is released in various forms, which diffuses well through the coolant and structural materials. The study aims to evaluate the ability of tritium to migrate through materials, as well as to study the dependence of diffusion on temperature and composition of FLiBe

Keywords: *tritium, diffusion coefficient, permeability, molten salt reactor, protium, hydrogen isotopes, lithium fluoride, beryllium fluoride, nickel, membrane*

Аннотация

Жидкосольевой реактор или реактор на расплавах солей использует в качестве несущей соли и теплоносителя расплавы солей на основе LiF·BeF₂. В ходе работы ЖСР выделяется тритий в различных формах, который интенсивно диффундирует в данных расплавах и через конструкционные материалы. Исследование направлено на оценку способности трития мигрировать в материалах, а также на изучение зависимости скорости диффузии от температуры и состава FLiBe.

Ключевые слова: *тритий, коэффициент диффузии, проницаемость, жидкосольевой реактор, протий, изотопы водорода, фторид лития, фторид бериллия, никель, мембрана*

Жидкосольевой реактор или реактор на расплавах солей (ЖСР, MSR) является логичным продолжением концепции двухкомпонентного замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) как звено, ответственное за трансмутацию минорных актинидов.

Принцип работы ЖСР заключается в циркуляции гомогенной расплавленной смеси солей состава: $2^7\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2\cdot(\text{Pu/MA})^{n+}\text{F}_n$, сокращённо FLiBe. Использование такой эвтектики позволяет проводить непрерывную коррекцию состава топливной соли.

Фторидная соль состава $2\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2$ предполагается для использования, как в качестве теплоносителя в ЖСР, так и носителя топливной композиции. Важным преимуществом состава $2\text{LiF}\cdot\text{BeF}_2$ – невысокая

температура плавления $T_{\text{пл}}=460$ °С композиции и низкое парциальное давление насыщенных паров – 10 Па при 700 °С [1,2]. Рабочий диапазон температуры FLiBe составляет примерно 600 – 700 °С.

В ходе работы жидкосольевого реактора происходит выделение радиоактивного изотопа водорода трития (Т).

Цель работы – определение диффузионных характеристик и закономерностей поведения водорода в расплаве FLiBe.

Условно проводимые работы следует разбить на следующие составляющие: подготовка перчаточного бокса для обеспечения работ с тритием и бериллием, разработка системы нагрева ячейки, обеспечение безопасной подачи и диагностики трития,

апробация вспомогательных газовых магистралей и элементов системы. Все эксперименты были проведены в вытяжном перчаточном боксе из нержавеющей стали. Для проведения исследований была разработана и изготовлена установка «ЖСР-2020». Управление установкой осуществляли в дистанционном режиме посредством персонального компьютера с оригинальным программным обеспечением на основе Scada-системы.

Центральным элементом установки является проточная диффузионная ячейка с мембраной из материала с известными диффузионными характеристиками изотопов водорода. С одной стороны, от мембраны подавали газовую смесь с изотопами водорода, с другой продували газ, в котором контролировали количество протиффундировавших изотопов водорода.

При проведении исследований растворения и диффузии трития в расплавах солей ЖСР, были использованы составы с условными обозначениями FLiBe состава 1 (73 мол. % LiF и 27 мол. % BeF₂) и состава 2 (67 мол. % LiF и 33 мол. % BeF₂). Составы зашихтовывали и переплавляли в графитовых тиглях в защитной атмосфере при температуре 1050 °С (рисунок 1), после чего отливали в предварительно прогретые массивные графитовые изложницы, получая отливки в форме усеченного широкогорлого конуса.

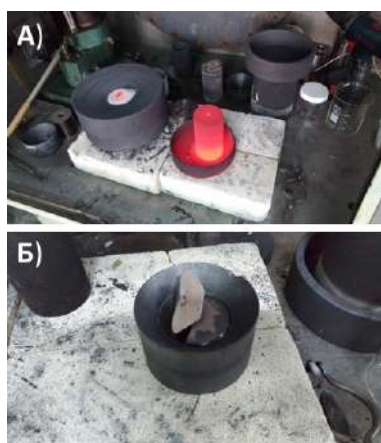


Fig. 1. FLiBe smelting process a) melting b) crystallization

Сначала для загрузки использовали дробленые слитки расплава, но затем установили, что для загрузки в установку «ЖСР-2020» намного удобнее использовать отливки из FLiBe в виде цилиндров диаметром 8 мм. Это существенно упростило дозирование и проведение экспериментов. Внешний вид

кинетических кривых проницаемости водорода через двухслойную FLiBe/Ni мембрану при температуре 700 °С представлен на рисунке 2. В экспериментах по исследованию проницаемости FLiBe поток водорода подавали только со стороны FLiBe. На рисунке 3 представлен график потока водорода через двухслойную мембрану FLiBe/Ni.

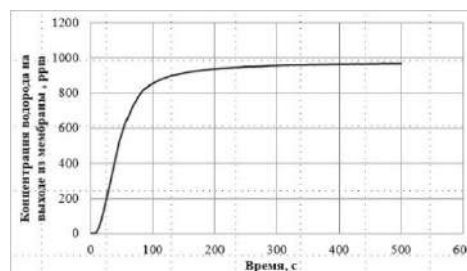


Fig. 2. Appearance of kinetic curves of hydrogen permeability through a two-layer FLiBe/nickel (ASG flow from the FLiBe side)

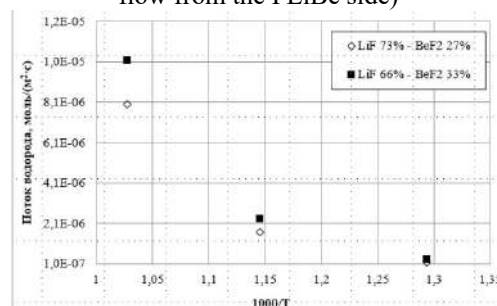


Fig. 3. Hydrogen flow through a two-layer FLiBe/Ni membrane (diffusion direction from the FLiBe side)

В ходе исследования установили, что растворимость водорода и его проницаемость через расплав соли с повышением температуры увеличиваются. Значение коэффициента диффузии трития в расплаве FLiBe состава 1 описывается уравнением вида:

$$D_{FLiBe-1, T_2} = 1,14 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{24000}{RT}\right) \text{ [M}^2/\text{c]},$$

а для FLiBe состава 2 уравнением вида

$$D_{FLiBe-2, T_2} = 3,90 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{38400}{RT}\right) \text{ [M}^2/\text{c]}.$$

Величина наблюдаемой энергии активации составила $24,0 \pm 4$ и $38,4 \pm 6$ кДж/моль соответственно.

Список литературы

1. Serp J. et al. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // *Progress in Nuclear Energy*. – 2014. – Т. 77. – С. 308-319.
2. Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В. и др. Жидкосольевые реакторы: новые возможности проблемы и решения / *Атомная энергия*. 2012. Т. 112. № 3. С. 135 – 143с

MAGNETOCALORIC MATERIAL BASED ON Gd, Tb, Dy AND Y HEAVY RARE EARTH ELEMENTS

*P.A. Krot¹, N.Yu.Pankratov², I.S. Tereshina²,
and V.N. Verbetsky¹*

¹ Lomonosov Moscow State University, Department of
Chemistry, Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Department of
Physics, Moscow, Russia

e-mail: pavelakrot@gmail.com

Abstract

The magnetocaloric effect in the medium-entropy rare-earth GdTbDyY alloy was studied in the region of magnetic phase transitions, observed in the temperature range 140-200 K.

Keywords: *magnetocaloric effect, magnetic phase transitions, rare earth metals, medium-entropy alloys*

Аннотация

В данной работе исследуется магнитокалорический эффект в среднеэнтропийном редкоземельном сплаве GdTbDyY в области магнитных фазовых переходов, наблюдаемых в температурном интервале 140-200 К.

Ключевые слова: *магнитокалорический эффект, магнитные фазовые переходы, редкоземельные металлы, среднеэнтропийные сплавы*

В настоящее время интерес к средне- и высокоэнтропийным сплавам (СЭС и ВЭС) непрерывно возрастает, на что указывает экспоненциальный рост ежегодных публикаций по данной теме в последнее десятилетие [1]. Формально СЭС могут содержать 3-4 элемента, в то время как ВЭС включают в себя 5 и более элементов. Согласно определению, мольная доля каждого из элементов должна находиться в пределах от 5 до 35%. Такому химическому составу соответствует чрезвычайно большое количество состояний систему (и, следовательно, высокая энтропия смешения сплава ΔS_{mix}) [2], что и придает соединению ряд уникальных свойств, таких как удельная прочность, устойчивость к разрушению и коррозии и прочие [3]. Будучи близкими друг к другу по кристаллической структуре, величинам ионного радиуса и электроотрицательности, редкоземельные металлы (РЗМ) являются одними из наиболее подходящих элементов для создания СЭС и ВЭС.

Для решения современных проблем энергобезопасности необходим поиск новых энерго- и ресурсосберегающих магнитокалорических материалов для

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Gd, Tb, Dy И Y

*П.А. Крот¹, Н.Ю.Панкратов²,
И.С. Терёшина², В.Н. Вербецкий¹*

¹ Московский Государственный Университет им.
М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия

² Московский Государственный Университет им.
М.В. Ломоносова, физический факультет,
Москва, Россия

магнитных твердотельных холодильных машин. Магнитокалорический эффект (МКЭ) — это явление адиабатического изменения температуры или изотермического изменения энтропии при воздействии внешнего магнитного поля. При комнатной температуре для построения магнитных холодильных машин основным функциональным материалом является гадолиний, который демонстрирует гигантский МКЭ при температуре 293 К в области магнитного фазового перехода парамагнетик-ферромагнетик (температура Кюри) [4]. Для создания холодильных машин, применяемых для биомедицинских задач и работающих в температурном диапазоне 150-250 К, нужны новые магнитокалорические материалы.

Целью данной работы являлось создание нового магнитокалорического материала на основе нескольких тяжелых редкоземельных металлов, а именно Gd, Tb, Dy и Y, и изучение его магнитокалорических характеристик.

Синтез сплава проводился в электродуговой печи из исходных элементов чистотой выше 99.9 масс. %. Затем сплав подвергался двухнедельному высокотемпературному отжигу

при температуре 900 °С. Для определения структурных параметров сплавов изучена морфология поверхности при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе LEO EVO 50 XVP™, уточнен элементный и фазовый состав посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и рентгенофазового анализа (XRD) на дифрактометре ARLX'TRA™. Содержание основной фазы составляло порядка 90%, оставшиеся 10% пришлось на фазу, обогащенную Y фазу. Тип решетки гексагональный (т.е. такой же, как у исходных РЗМ), параметры решетки основной фазы были вычислены как $a=b=3.59$ Å и $c=5.67$ Å. Уточненный состав основной фазы составил $Gd_{27}Tb_{26}Dy_{27}Y_{20}$.

Выше температуры $\Theta_2 = 201$ К сплав демонстрирует парамагнитное состояние. Магнитный момент при переходе из парамагнитного состояния в упорядоченное ориентируется антиферромагнитно. Ниже 140 К все магнитные моменты упорядочиваются ферромагнитно. Следовательно, при $\Theta_1 = 140$ К реализуется магнитный фазовый переход из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние. Таким образом, в исследуемом сплаве обнаружено два магнитных фазовых перехода при температурах 140 и 201 К.

Приложение магнитного поля вызывает подавление антиферромагнитного состояния (в

области температур от Θ_1 до Θ_2), так что в магнитном поле выше 10 кЭ на температурной зависимости намагниченности наблюдается только один фазовый переход в парамагнитное состояние. Подобное поведение характерно для Tb и Dy. Следовательно, основной вклад в магнитное состояние исследуемого СЭС определяется ионами Tb^{3+} и Dy^{3+} .

Магнитокалорический эффект был изучен косвенным методом. Изменение энтропии было рассчитано из соотношения Максвелла путем интегрирования полевых зависимостей намагниченности, измеренных в магнитном поле от 0 до 18 кЭ в интервале температур 100-210 К через каждые 5 К. В конце работы была проанализирована температурная зависимость МКЭ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-12-00038.

Список литературы

1. S. Rajendrachari. J. Alloys Comp. 2022, v. 1, p. 116–132.
2. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu. Mater. Today, V 19, P 349-362, 2016
3. T. Sonar, M. Ivanov, E. Trofimov, Mater Sci Energy Technol, V 7, P 35-60, 2024
4. Lee, J. physica status solidi (b) V241. P 1765 - 1768, 2004

ENERGY TRANSITION, NEW INDUSTRIAL REVOLUTION AND SANCTIONS IN THE COMPLEX OF OPPORTUNITIES AND THREATS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF THE ECONOMY OF CHEMICAL INDUSTRY ENTERPRISES IN RUSSIA

G.A. Ogannisian

Financial University under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia

e-mail: gtc.russia@mail.ru

Abstract

This article considers the opportunities and threats to sustainable economic development of Russian chemical industry enterprises, which are defined as energy transition, digital industrial revolution and anti-Russian sanctions. Article assesses the impact of key environmental factors on the sustainability of enterprises and the industry and shows the dual nature of the impact, in some cases forming threats that can turn into opportunities (energy transition and sanctions), and in other cases - opportunities that potentially turn into threats (digitalization).

Keywords: energy transition, digitalization, sanctions, chemical industry, chemical industry enterprises, economic sustainability, sustainable development of the enterprise economy

Аннотация

В работе рассматриваются возможности и угрозы устойчивого развития экономики предприятий химической промышленности России, в качестве которых определены энергопереход, цифровая индустриальная революция и антироссийские санкции. Проведена оценка влияния ключевых факторов внешней среды на устойчивость предприятий и отрасли, показан двойственный характер воздействия, в одних случаях образующего угрозы, которые могут перейти в возможности (энергопереход и санкции), а в других – возможности, потенциально переходящие в угрозы (цифровизация).

Ключевые слова: энергопереход, цифровизация, санкции, химическая промышленность, предприятия химической промышленности, экономическая устойчивость, устойчивое развитие экономики предприятия

Химическая промышленность на сегодня продолжает играть важнейшую роль в экономике Российской Федерации, однако индустрия по-прежнему находится в стадии значительной экономической турбулентности, пребывая в условиях воздействия многочисленных угроз и вызовов, прежде всего, внешнего характера, которые нарушают устойчивое развитие предприятий и отрасли в целом. Многие негативные воздействия, между тем, имеют двойственный (или более сложный) характер влияния на экономику предприятий (и индустрии в целом), открывая определенный спектр возможностей для укрепления устойчивости, формирования гибкости и

ЭНЕРГОПЕРЕХОД, НОВАЯ ИНДУСТРИАЛЬНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ И САНКЦИИ В КОМПЛЕКСЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И УГРОЗ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

Г.А. Оганнисян

ФГБОУ «Финансовый Университет при Правительстве Российской Федерации»

адаптивности экономических механизмов и организационных структур.

Публикация опирается на положения парадигмы энергетического перехода, новой индустриальной революции, цифровизации и сетизации экономики, устойчивого экономического и экологического развития. Материалы публикации включают положения, приведенные в релевантных литературных источниках, сведения государственного статистического учета, данные российских и международных рейтинговых агентств и консалтинговых компаний. Методология исследования включает методы анализа и синтеза, экстраполяции данных,

прогнозирования и форсайта, моделирования, сравнительного и системного подхода к осмыслению ключевых социально-экономических явлений.

Список литературы

1. Арутюнов В. С. О прогнозах глобального энергоперехода //ЭКО. 2022. №. 7. С. 51–66.
2. Данилов А. А., Силкина Г. Ю. Принципы функционирования промышленного предприятия в условиях устойчивого развития //π-Economy. 2020. Т. 13. №. 5. С. 82–94.
3. Пупкова М. А. и др. Влияние экономических санкций на тенденции и перспективы развития зеленой экономики в Российской Федерации //Экономика строительства. 2023. №. 2. С. 19–23.
4. Cavagnaro E., Curiel G. H. The three levels of sustainability. Taylor & Francis, 2022.

PRODUCTION OF FERROMAGNETIC MATERIALS

*K.O. Lyasnikov, O.V. Chernyshova,
K.O. Loginov*

MIREA – Russian technology university, Moscow, Russia

e-mail: lists77746@gmail.com

Abstract

The work is devoted to the synthesis of ferromagnetic materials based on tantalum oxide using bimetallic oxomethylates as precursors. This approach made it possible to reduce the synthesis temperature to 600 degrees while maintaining the phase purity of the product.

Keywords: *alkoxotechnology, electrochemical synthesis, tantalum oxomethylate, bimetallic alkoxides, complex oxides, ferrimagnets, precursors*

Аннотация

Работа посвящена синтезу ферромагнитных материалов на основе оксида тантала с использованием в качестве предшественников биметаллических оксометилатов. Данный подход позволил снизить температуру синтеза до 600 градусов при сохранении фазовой чистоты продукта.

Ключевые слова: *алкоксотехнология, электрохимический синтез, оксометилат тантала, биметаллические алкоксиды, сложные оксиды, ферромагнетики, прекурсоры*

В настоящее время большой интерес вызывают магнитные материалы на основе редких металлов. Особый интерес представляют структуры типа граната, пироклора, трирутила. Широкое применение находят сложнооксидные соединения на основе тантала, допированного оксидом никеля, оксидом цинка, оксидом кобальта и оксидом висмута. Они обладают пироэлектрическими, ферромагнитными, а также пьезоэлектрическими свойствами. [1, 3]

Основной методикой синтеза сложных оксидов системы $MO-Ta_2O_5$ является высокотемпературный твердофазный синтез, который протекает при температуре выше 900 °С. Такой подход позволяет получать многокомпонентные сложнооксидные системы, однако обладает значительными недостатками: твердофазные реакции требуют высокой температуры, а также не позволяют добиться высокой фазовой чистоты продуктов. Избежать названных проблем может помочь алкоксотехнология, обеспечивающая получение биметаллических алкоксидов переходных металлов - предшественников многокомпонентных сложнооксидных систем. [2, 3]

Электрохимический синтез биметаллических алкоксидов переходных металлов осуществляют в гальваностатическом режиме при плотностях тока 30-60 mA/cm^2 . В

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*К.О. Лясников, О.В. Чернышова,
К.О. Логинов*

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА)

качестве электролита использован обезвоженный метиловый спирт с токопроводящей добавкой хлоридом аммония с концентрацией 2% (масс). Электрохимический синтез позволяет с высокой точностью управлять составом полученных соединений.

Анодным растворением в гальваностатическом режиме при плотности тока 40 mA/cm^2 получили раствор метилата тантала заданной концентрации, к которому добавляли рассчитанное количество метанольного раствора либо $Ni(acac)_2$, либо $Co(acac)_3$ с последующей выдержкой раствора в течение часа при температуре 60°С. Впоследствии растворитель удален отгонкой. [4]

Полученные соединения – биметаллические оксометилаты тантала-никеля и тантала-кобальта – были исследованы методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ДТА и РФА.

На рис.3 приведен процесс термического разложения оксометилата тантала-никеля.

Термический анализ показал, что разложение оксометилата тантала начинается при 26 градусах, которое сопровождается потерей 5 % массы, причем наблюдается экзотермический эффект. Далее до 180 градусов соединение с небольшой скоростью теряет 13,5 % массы с незначительным экзотермическим эффектом.

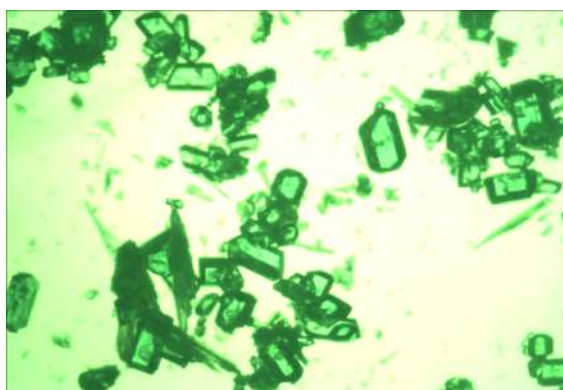


Fig.1. Tantalum-nickel oxomethylate crystals

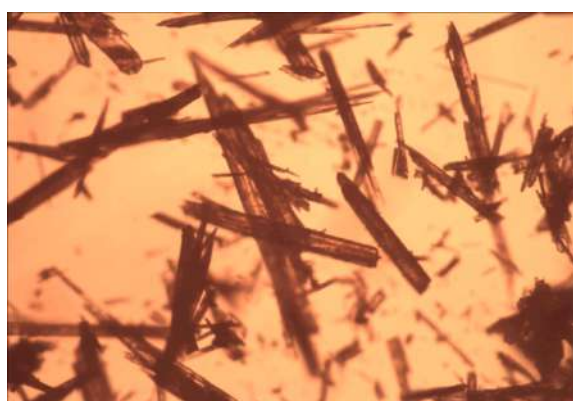


Fig.2. Tantalum cobalt oxomethylate crystals

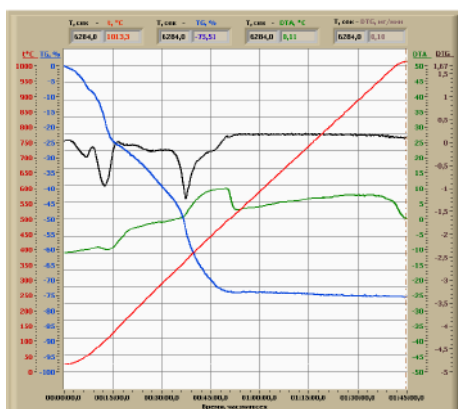


Fig.3. Derivatogram of the decomposition of tantalum-nickel oxomethylate

Значительная потеря массы в 11,5 % без выраженного термического эффекта происходит

в диапазоне 180 – 335 градусов. В диапазоне от 335 до 450 градусов наблюдается значительный экзотермический эффект с потерей массы 8 %. Далее, до 550 градусов наблюдается серия экзотермических эффектов, что предположительно связано с образованием сложных оксидов.

Образцы после термолиты были изучены с помощью РФА, который показал присутствие NiTa_2O_6 и $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ соответственно. Образование последнего по всей видимости связано с восстановлением Co^{III} до Co^{II} продуктами разложения органического лиганда.

Результаты эксперимента позволяют утверждать, что с использованием алкоксотехнологии получены сложные оксиды на основе Ta_2O_5 при температурах значительно более низких, чем твердофазный синтез, обладающие ферромагнитными свойствами.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (RF2296.61321X0010, №075-15-2021-689 от 01.09.2021).

Список литературы

1. J. M. Law, H. J. Koo, M. H. Whangbo, E. Brucher, V. Pomjakushin and R.K. Kremer, Investigation of the strongly correlated one-dimensional magnetic behavior of NiTa_2O_6 . *Physical Review*, 2014, P. 2-11.
2. H. Ehrenberg, Magnetic structures of the tri-rutiles NiTa_2O_6 and NiSb_2O_6 , G. Wltschek, J. Rodriguez-Carvajal, T. Vogt, H. Ehrenberg// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1998, №184, P. 111-115
3. Asiah Abdullah, Synthesis and Characterization of Bismuth Nickel Tantalate Pyrochlore, Wan Elina Faradilla Wan Khalid, Asiah Abdullah, Siti Zaubidah Abdullah// *Applied Mechanics and Materials*, 2015, V. 749, P. 30-35
4. Лясников К.О. Синтез биметаллического оксометилата никеля-тантала, Лясников К.О., Чернышова О.В., Логинов К.О.// *Технологическая независимость и конкурентоспособность Союзного Государства, стран СНГ, ЕАЭС и ШОС: сб. ст. VI Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения-2023» в 3 т. Минск, 06–08 декабря 2023 г. Минск: БГТУ, 2023, Т. 2, С. 274-278*

AN EFFECT OF HYDROGEN ATOM INTRODUCTION ON MAGNETIC BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY ALLOYS WITH THE LAVES PHASE C14 CRYSTAL STRUCTURE

A.D. Nikitin¹, O.A. Panchenko², Y.I. Markokhai³, S.A. Lushnikov², N.Yu. Pankratov^{1,3}

¹ Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Chemistry faculty, Moscow, Russia

³ Lomonosov Moscow State University, Physics faculty, Moscow, Russia

e-mail: pankratov@phys.msu.ru

Abstract

New high-entropy intermetallic compounds $TiZrCr_2Fe_2$, $TiZrMn_2Fe_2$, $TiZrVCrFeNi$, $TiZrVCrFeTa$ and their hydrides were obtained. The initial alloys and hydrides have the $MgZn_2$ -type structure of the C14 Laves phase. The temperature behavior of magnetic susceptibility were studied. It is shown that hydrogenation significantly increases the effective magnetic moment. It is found that there is a transformation of the magnetic ordering with a change in the sign of the exchange integral due to introduction of hydrogen atoms into crystal lattice.

Keywords: High-entropy alloys, intermetallic compounds, Curie temperatures, hydrides, magnetic moment

Аннотация

Получены новые высокоэнтروпийные интерметаллические сплавы $TiZrCr_2Fe_2$, $TiZrMn_2Fe_2$, $TiZrVCrFeNi$, $TiZrVCrFeTa$ и синтезированы гидриды данных соединений. Исходные сплавы и гидриды обладают структурой фазы Лавеса C14. Исследовано температурное поведение магнитной восприимчивости. Показано, что гидрирование существенно увеличивает эффективный магнитный момент. Найдено, что при внедрение водорода наблюдается трансформация магнитного упорядочения с изменением знака обменного интеграла.

Ключевые слова: Высоко-энтропийные сплавы, интерметаллиды, температуры Кюри, гидриды, магнитный момент

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) как класс новых материалов появились в начале века. Формально ВЭС определяются как сплавы, составленные из по меньшей мере пяти (в некоторых источниках четырех) или большего количества элементов, причем мольная доля каждого из них находится в пределах от 5 до 35%. ВЭС соответствуют центральным областям многокомпонентных диаграмм состояний. Такому химическому составу соответствует чрезвычайно высокое значение энтропии смешения сплава ΔS_{mix} , что и придает соединению ряд уникальных свойств, таких как удельная прочность, устойчивость к разрушению и коррозии. Путем изменения элементного состава можно формировать

ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗЫ ЛАВЕСА C14

А.Д. Никитин¹, О.А. Панченко², Я.И. Маркохай³, С.А. Лушников², Н.Ю. Панкратов^{1,3}

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

различными функциональные материалы с широким спектром физико-механические свойств, существенно расширяющие области применения. Уникальные характеристики позволяют значительно расширить области применения ВЭС, например, для мишеней для магнетронного распыления, диффузионных барьеров в микроэлектронике, деталей оборудования ядерной энергетики, криогенной техники, аэрокосмической промышленности и т. п.[1].

ВЭС демонстрируют уникальные свойства при механических нагрузках или воздействии магнитных полей. Сплавы на основе системы Co-Cr-Fe-Mn-Ni привлекают значительное внимание как перспективные конструкционные

материалы благодаря необычному сочетанию прочности и пластичности. В тоже время варьирование стехиометрического состава 3d-переходных элементов (соотношение Co/Cr, Fe/Cr, Ni/Cr) позволяет разрабатывать магнитомягкие материалы на их основе.

Неотъемлемой частью водородной энергетики является аккумулярование и транспортировка водорода. Поэтому, поиск материалов для эффективных и безопасных аккумуляторов водорода является актуальной задачей. Так для ВЭС TiVZrNbHf достигнуто отношение водород/металл порядка 2.5 [2].

С точки зрения расширения потенциала свойств материалов на основе ВЭС, интерес вызывают системы с участием металлов V группы (V, Nb, Ta) как материалов наиболее проницаемых для водорода. Такие сплавы являются многообещающими материалами-кандидатами для мембран разделения водорода. Целью данного доклада являлось исследование влияния гидрирования на кристаллические и магнитные параметры сплавов TiZrCr₂Fe₂, TiZrMn₂Fe₂, TiZrVCrFeNi и TiZrVCrFeTa.

Синтез исходных сплавов проводился в электродуговой печи, после чего сплав подвергался высокотемпературному отжигу (900 °C) в течение двух недель. Гидриды получены путем внедрения водорода из газообразной фазы. Для определения структурных параметров сплавов изучена морфология поверхности при помощи сканирующей электронной микроскопии, уточнен элементный и фазовый состав посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Магнитные свойства изучались методами магнитометрии на поликристаллических литых образцах. Температурные зависимости намагниченности получены на маятниковом магнитометре в магнитных полях до 10 кЭ.

Найдено, что новые ВЭС является однофазными, которая характеризуется гексагональной решеткой характерной для структуры фазы Лавеса C14. Синтезированная гидридная фаза имеет расширенную кристаллическую решетку и сохранила структуру гексагональной фазы Лавеса C14.

Относительное увеличение объема кристаллической решетки достигает 20 %.

Показано, что при температурах выше 80 К изучаемые ВЭС и их гидриды обладают парамагнитными свойствами. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри-Вейса. Для всех соединений определен эффективный магнитный момент и парамагнитная температура Кюри (T_C). Установлено, что гидрирование сплавов TiZrCr₂Fe₂ и TiZrMn₂Fe₂ со структурным типом MgZn₂ фазы Лавеса C14 приводит к увеличению магнитной восприимчивости и росту эффективного магнитного момента, при этом T_C тоже увеличивается. Такое поведение объясняется сильным возрастанием межатомных расстояний при внедрение атомов водорода в узлы кристаллической решетки.

В ВЭС TiZrVCrFeNi и TiZrVCrFeTa внедрение атомов водорода приводит к усилению отрицательных обменных взаимодействий при одновременном возрастании магнитной восприимчивости. Такое поведение магнитных свойств позволяет сделать вывод, что магнитообъемный эффект не является основным вкладом в изменение магнитного состояния.

Высокоэнтропийные сплавы отличаются хорошими механическими, магнитными, электрическими свойствами и способны в больших количествах поглощать водород. Благодаря этому исследованные ВЭС на основе элементов V группы могут быть материалом для хранения водорода. Таким образом можно получать чистый водород, что перспективно для «зеленой» водородной энергетики.

Исследование выполнено в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 «Физика изотопов водорода», 2023-2025.

Список литературы

1. Громов В.Е., Шлярова Ю.А., Коновалов С.В., и др. Применение высокоэнтропийных сплавов. *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. 2021, т.64(10), С. 747-754.
2. M. Sahlberg, et al. Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Scientific Reports*, 2016, v. 6, p. 36770

INVESTIGATION OF FORMATION PATTERNS GALLIUM FERRITE BASED MAGNETIC NANOPARTICLES SYNTHESISED BY SOL-GEL METHOD

A. Mamatova, A. Y. Kochetkova

National Research Tomsk Polytechnic University,
Tomsk, Russia

e-mail: amm25@tpu.ru

Abstract

In this study, the synthesis of magnetic gallium ferrite nanoparticles by the sol-gel method using ethylene glycol as a solvent and reducing agent was tested. Based on the literature data and observations of the experimental process, the reaction equations theoretically occurring during the synthesis were formulated. Qualitative and quantitative elemental analysis was conducted using X-ray fluorescence analysis. The structure of the obtained samples was identified using X-ray diffraction analysis and IR-Fourier spectroscopy.

Keywords: *gallium ferrite, sol-gel method, spinel-structured ferrites, ethylene glycol*

Аннотация

В данном исследовании опробован синтез магнитных наночастиц феррита галлия золь-гель методом с использованием этиленгликоля в качестве растворителя и восстановителя. На основе литературных данных и наблюдений за ходом экспериментов были написаны уравнения реакций, теоретически протекающих в процессе синтеза. Качественный и количественный элементный анализ проведен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Структура полученных образцов была идентифицирована с помощью рентгенофазового анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Ключевые слова: *феррит галлия, золь-гель метод, ферриты со структурой шпинели, этиленгликоль*

В последние годы интерес к использованию магнитных наночастиц (МНЧ) со шпинельной структурой в биомедицине возрос благодаря их уникальным многофункциональным свойствам. МНЧ являются перспективным материалом для адресной доставки лекарств и контраста для магнитно-резонансной томографии. Подобранные параметры синтеза, магнитные частицы можно «настроить» так, чтобы они нагревались при наложении внешнего магнитного поля. Это свойство позволяет использовать МНЧ в онкологической гипертермии.

За последние три десятилетия галлий приобрел важное значение в медицине и фармакологии. Многочисленные клинические исследования показали, что галлий подавляет рост раковых клеток, в частности, в отношении некоторых лимфом, уротелиальной карциномы, карциномы шейки матки и т.д. [1]. Таким образом, целью данной работы стало получение

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ГАЛЛИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А. Маматова, А. Я. Кочеткова

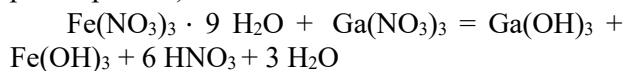
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет,
Томск, Россия

и исследование свойств магнитных наночастиц феррита галлия для его потенциального применения в биомедицине.

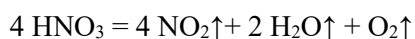
Частицы $Ga_xFe_yO_z$ были синтезированы золь-гель методом согласно методике, описанной в [2]. В рамках исследования была проведена серия экспериментов при различных соотношениях Fe:Ga (1:1; 2:1 и 2,5:1). Так как наиболее высокими магнитными свойствами обладают ферриты со структурой шпинели, отвечающие формуле $MeFe_2O_4$, где Me – катион двухвалентного металла, то нам было необходимо получить магнитные наночастицы феррита галлия с соответствующей структурой. Для этого в ходе синтеза необходимо было восстановить галлий до двухвалентного состояния. Проанализировав литературные источники, было выдвинуто предположение о том, что этиленгликоль может проявлять восстановительные свойства при определенных условиях. Согласно [3] были написаны

уравнения химических реакций, которые теоретически могут протекать в ходе синтеза:

1) смешивание веществ (этиленгликоль, разбавленный водой (1:1) - в качестве растворителя)

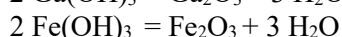
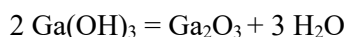


2) нагрев до 150 °С – удаление продуктов разложения азотной кислоты:



Частицы помещали в сушильный шкаф на сутки и прокаливали 1 час при 500 °С. В процессе прокаливания происходит ряд промежуточных стадий:

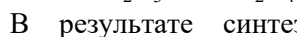
3) разложение гидроксидов галлия и железа:



4) восстановление галлия этиленгликолем:



5) образование структуры феррита:



В результате синтеза были получены частицы, проявляющие магнитный отклик при воздействии внешнего поля, причем с увеличением соотношения Fe:Ga отклик на магнит также возрастает.

Для качественного и количественного анализа элементного состава образцов был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Структура и фазовый состав синтезированных частиц были изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-Фурье спектроскопии.

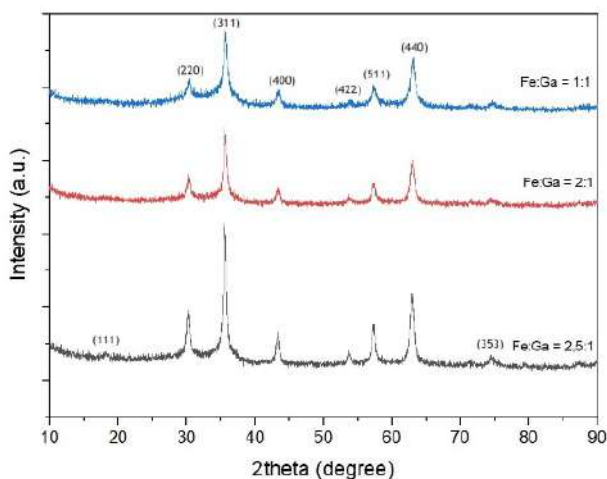


Fig.1. Diffractograms of the synthesized particles

Наличие пиков при 29.31°, 33.35°, 53.56°, 57.27°, 63.01°, соответствующие (202), (311), (242), (511), (404) на дифрактограмме (Fig.1) свидетельствует о формировании кубической

структуры шпинели с пространственной группой $fd-3m$. По данным количественного рентгенофлуоресцентного анализа был проведен теоретический расчет молекулярной формулы полученных соединений, по результатам которого можно говорить об образовании смеси феррита галлия со структурой шпинели GaFe_2O_4 и некоторого количества оксида железа. В ходе расчета было принято условие, что в системе находятся только Ga, Fe и O. Однако, в ней могут присутствовать остатки гидроксидов железа и галлия, а также молекулы воды. Данный факт подтверждается результатами ИК-Фурье спектроскопии. На ИК-спектрах было выявлено два пика (3436), (2974), связанных с O-H группой, что свидетельствует о наличии остатков гидроксида в образцах, а также об абсорбированных молекулах воды. На спектрах также присутствуют пики (426), (578), (1386), (1404) характерные для ферритов галлия.

В результате исследования синтезированы наночастицы феррита галлия со шпинельной структурой, перспективные для тераностики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РФФИ № 23-23-00511.

Автор выражает благодарность сотрудникам Международного научно-исследовательского центра «Пьезо- и магнитоэлектрические материалы», Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ, а также научному руководителю – к.т.н., доценту ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ Леоновой Лилии Александровне за содействие в проведенных исследованиях.

Список литературы:

1. С. R. Chitambar. *IJERPH*, 2010, Т. 7, №. 5. pp. 2337-2361.
2. Sánchez J. et al. *Chem. Mater.*, 2014, Т. 25, pp. 2237-2242.
- Fiévet F. et al. *Chemical Society Reviews*, 2018, Т. 47, pp. 5187-5233.

DEVELOPMENT OF INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS

M.V. Ananyev, V.A. Eremin, V.A., Dybov, A.R. Akhmadeev, S.A., Strelkov, A.D. Prokhorov, I.N. Volkov, G.S. Safronov, A.A. Markin

GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

e-mail: MVaAnanyev@rosatom.ru

Abstract

The report outlines the results of the team's work with partners to develop materials and technologies for the fabrication of power generation systems based on intermediate temperature planar metal-supported solid oxide fuel cells working with oxygen-ionic electrolyte.

Keywords: intermediate temperature solid oxide fuel cells, IT-SOFC, electrochemical power generation system, oxygen-ionic electrolyte, cathode, anode, current collector, metal support, interconnect.

Аннотация

В докладе излагаются результаты работ коллектива с партнерами в направлении создания материалов и технологий для производства энергетических установок на основе среднетемпературных планарных твердооксидных топливных элементов на металлической основе, работающих на кислородно-ионном электролите.

Ключевые слова: среднетемпературные твердооксидные топливные элементы, СТ-ТОТЭ, электрохимический генератор, кислородно-ионный электролит, катод, анод, токовый коллектор, металлическая основа, интерконнект.

Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы (СТ-ТОТЭ) – это электрохимические устройства, которые напрямую преобразуют энергию химической реакции в электроэнергию и тепло. Работают на водороде, синтез-газе, природном газе, продуктах газификации угля, твердых бытовых отходов и др. Могут использоваться для обеспечения электроэнергии и теплом частные хозяйства и объекты специального назначения, далекие от линий электропередач (коммунальная сфера, фермерские хозяйства, метеостанции, станции связи, дата-центры и др.). Обладают электрическим КПД 45%.

Среди современных среднетемпературных топливных элементов на данный момент в мире параллельно развиваются две технологии: на кислородно-ионных электролитах (SOFC – solid oxide fuel cells) и протонных электролитах (PCFC – protonic ceramic fuel cells). В обзоре Zhang с соавт. показано, что в области температур 550–700°C максимальная удельная мощность, снимаемого с единичного топливного элемента на кислородно-ионном электролите выше, чем на протонных электролитах, рис. 1.

РАЗРАБОТКА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

М.В. Ананьев, В.А. Еремин, В.А. Дыбов, А.Р. Ахмадеев, С.А. Стрелков, А.Д. Прохоров, И.Н. Волков, Г.С. Сафронов, А.А. Маркин

АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина Москва, Россия

В АО «Гиредмет» с 2022 года ведется разработка полностью отечественной технологии создания энергетических установок на основе СТ-ТОТЭ с кислородно-ионным двухслойным электролитом на основе галлата лантана и диоксида церия.

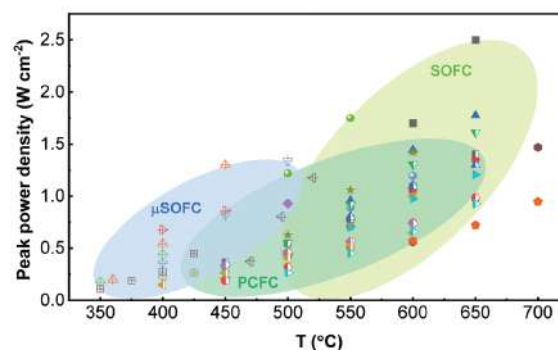


Рис. 1. Сравнение максимальной удельной мощности единичных твердооксидных топливных элементов на кислородно-ионных и протонных электролитах (цит. по [1])

Разработаны технологии синтеза и испытаны функциональные материалы для единичного элемента: кислородно-ионный

электролит на основе галлата лантана, материал для буферного слоя на основе диоксида церия, катодные и анодные композиционные материалы для функциональных слоев, материал для воздушного коллекторного слоя. Разработаны экспериментальные сплавы для несущих основ единичных элементов и интерконнекторов. Оработана технология создания несущих основ для единичных СТ-ТОТЭ. Все функциональные материалы подобраны, исходя из их химической и механической совместимости, см. рис. 2, 3, и наиболее высоких электрохимических и электрофизических свойств.

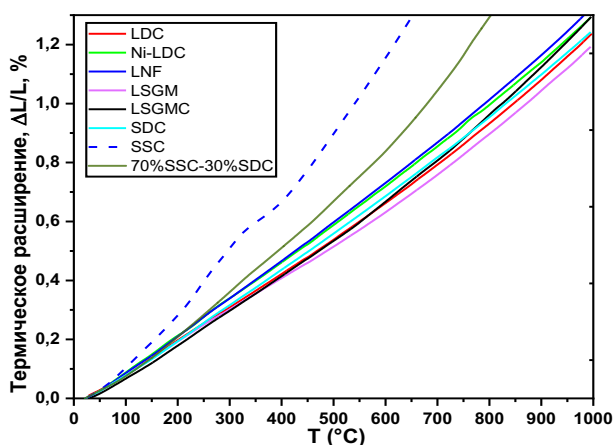


Рис. 2. Зависимость относительного линейного расширения функциональных материалов от температуры

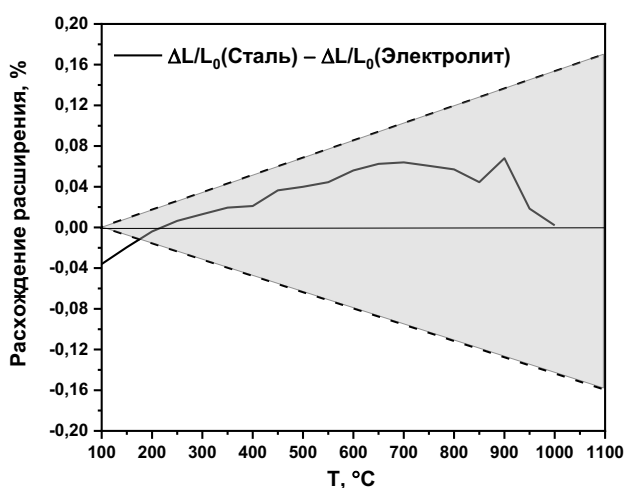


Рис. 3. Расхождение относительного линейного расширения экспериментального сплава для несущей основы от кислородно-ионного электролита на основе галлата лантана

Разработаны эскизные проекты токогенерирующих повторяющихся элементов

батареи СТ-ТОТЭ планарного типа на несущем металлическом коллекторе и испытательных стендов для получения характеристик функциональных материалов и электрохимических ячеек. Разработан эскизный проект батареи СТ-ТОТЭ номинальной мощностью 1,5 кВт. Модули мощностью 1,5 кВт являются сборочными единицами для энергоустановок 10 кВт.



Рис. 4. Эскизный проект электрохимического генератора на СТ-ТОТЭ мощностью 1,5 кВт

Подготовлена первая редакция национального стандарта ГОСТ Р МЭК «Технологии топливных элементов. Часть 7-2. Методы тестирования – Тестирование производительности единичных элементов и батарей твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)», 04.12.2023 закончился этап публичного обсуждения. Выполняются работы по сертификации и стандартизации разрабатываемых технологий при участии кафедры стандартизации и аналитического контроля НИТУ МИСИС.

Партнеры проекта: лаборатория ионки твердого тела ИХТТ УрО РАН (зав. лаб. А.Ю. Сунцов), ЦНИИчермет им. И.П. Бардина (директор НЦПССМ В.В. Соснин), кафедра информационных компьютерных технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева (зав. каф. Э.М. Кольцова).

Работа выполнена в рамках единого отраслевого тематического плана, проект ЕОП-ВЭ-493 и Субсидии Минпромторга РФ №1649.

Список литературы

1. Zhang J et al. Adv. Funct. Mater. 2022, 32, 2111205

THERMOELECTRIC CONVERSION FOR POWER PLANTS WITH DIFFERENT THERMAL CYCLES

V.A. Dybov¹, A.A. Mikhailova^{1,2},
E.V. Argunov^{1,2}, M.V. Ananyev¹

¹ GIREDMET State Research & Design Institute of Rare Metal Industry, JSC, Moscow, Russia

² National Research Technological University «MISIS», Moscow, Russia

e-mail: VIADybov@rosatom.ru

Abstract

At present the world is facing critical problems related to ecology and lack of cheap energy. In this regard, the main tasks of science in this direction are both the transition to alternative energy sources and increasing the efficiency of energy generation in massively used power plants on various thermal cycles. This work reveals the possibility of using thermoelectric converters to create hybrid power plants based on Rankine, Carnot and Allam thermal cycles, to increase their efficiency by recycling waste heat.

Keywords: Thermoelectric materials, Seebeck effect, TEG, Thermoelectric generators, Waste heat recovery.

Аннотация

В настоящее время мир сталкивается с критическими проблемами, связанными с экологией и недостатком дешевой энергии. В связи с этим основными задачами науки в данном направлении являются как переход на альтернативные источники энергии, так и повышение эффективности выработки энергии в массово используемых энергетических установках на различных тепловых циклах. Данная работа раскрывает возможность использования термоэлектрических преобразователей для создания гибридных энергетических установок на тепловых циклах Ренкина, Карно и Аллама, для повышения их эффективности за счет переработки отводимого бросового тепла.

Ключевые слова: Термоэлектрические материалы, эффект Зеебека, ТЭГ, термоэлектрический генератор, переработка бросового тепла.

Сохранение экологии и снижение антропогенного воздействия на естественные природные экосистемы, которое стало причиной глобального изменения климата, являются важнейшими задачами современности. Основными направлениями прикладывания усилий для решения этой проблемы является использование различных методов сведения к минимуму или устранения использования ископаемого топлива. Наиболее эффективные способы заключаются в:

– повышении эффективности текущих процессов, которые применяются в различных секторах промышленности, за счет утилизации отходящего (бросового) тепла и, следовательно, повышении КПД этих процессов;

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА РАЗЛИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ ЦИКЛАХ

В.А. Дыбов¹, А.А. Михайлова^{1,2},
Е.В. Аргунов^{1,2}, М.В. Ананьев¹

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

– развитию новых эффективных устройств преобразования энергии с низким уровнем выбросов или вообще без них;

– развитие эффективных и доступных (экономически оправданных) возобновляемых источников энергии.

В условиях, когда в атмосферу сбрасывается колоссальное количество бросового тепла, которое можно было бы частично конвертировать в электричество, утилизация бросового тепла является одной из важных задач в модернизации современной мировой энергетики и промышленности, т.к. переход на возобновляемые источники энергии может занять длительный период.

Термоэлектрический генератор (ТЭГ) — устройство, которое за счет утилизации

выделяемого бросового тепла энергетических установок, повышает общую эффективность установки, преобразовывая тепловую энергию непосредственно в электрическую посредством эффекта Зеебека. Преимуществами ТЭГ является отсутствие движущихся частей, долговечность, автономность, надежность, относительная простота конструкции, а также возможность работы в широком температурном диапазоне (от 20 до 1000°C).

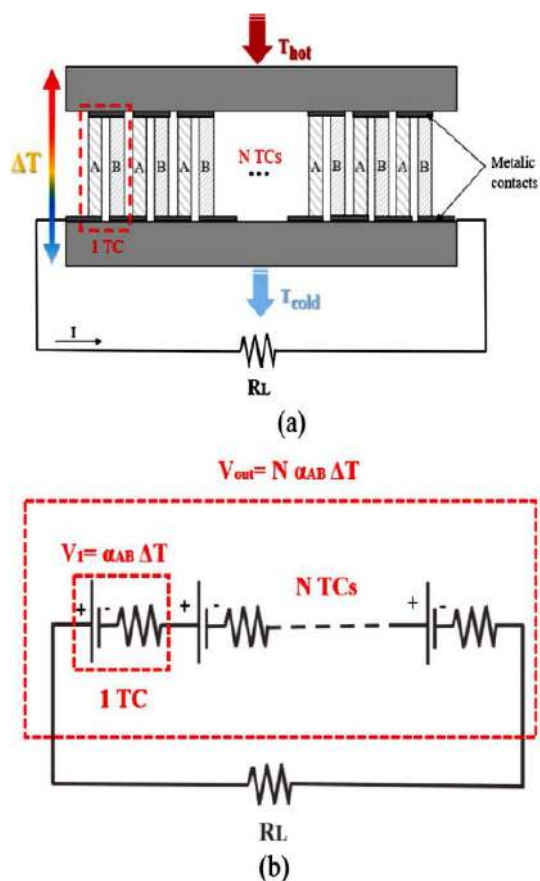


Fig. 1. Thermoelectric generator: (a) basic principle and (b) electrical circuit

термоэлектрических модулей;

- Разработка конструкции термоэлектрических модулей из высокоэффективных термоэлектрических материалов и создание ее цифровой модели;

ТЭГ состоят из множества термобатарей, каждая из которых содержит несколько термопар, соединенных параллельно термически и последовательно электрически, как показано на рис. 1.

ТЭГ являются устройствами широкоприменимыми в промышленности, так как его конструкция дает возможность даже самым сложным системам реализовать любое инженерное решение.

В работе рассмотрены применения ТЭГ для преобразования избыточного тепла в циклах работы энергоустановок на твердооксидных топливных элементах и циклах Аллама. Циклах Карно в двигателях внутреннего сгорания для применения в гибридных автомобилях и электромобилях. Циклах Ренкина в современных газотурбинных тепловых энергоустановках большой мощности. Рассмотрены применения в системах рекуперации тепла с теплообменниками, фотовольтаике, а также в гибридных системах. Термоэлектрические генераторы могут использовать низкопотенциальное тепло солнечного теплового спектра и человеческого тела.

Лаборатория термоэлектрических материалов АО «Гиредмет» ведет разработки в направлении внедрения ТЭГ для вышеперечисленных применений.

Основные направления работы лаборатории:

- Технологии синтеза термоэлектрических материалов *n* и *p*-типа, эффективно работающих в различных температурных областях. Системы: Bi-Te, Ge-Te, Pb-Te, Sn-Te, Sb-Te, Pb-Se, Sn-Se, Pb-S, Sn-S, Mg-Sb и др.

- Компактирование порошкового термоэлектрического материала;

- Изготовление ветвей и др. компонентов

- Ресурсные испытания термоэлектрических материалов и модулей;

- Разработка технологий получения функциональных покрытий для термоэлектрических модулей и генераторов.

ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE AIR ELECTRODES BASED ON LAYERED COBALTITES

M.V. Yurchenko¹, E.S. Tropin², E.P. Antonova³, A.Yu. Suntsov¹

¹ Institute of Solid State Chemistry UB RAS
Yekaterinburg, Russia

² Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
SB RAS, Novosibirsk, Russia

³ Institute of High-temperature Electrochemistry,
UB RAS, Yekaterinburg, Russia

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

Abstract

In this work, composite materials were studied where the main component, PrBaCo₂O_{6-δ} oxide (PBCO), was partially diluted with cobaltite CCO. In this way, a wide range of mixtures were obtained containing from 10 to 90 wt% CCO in PBCO in 20% increments. It has been shown that the composite has the most favorable phase ratio in the ratio 70/30 in favor of PBCO. This mixture demonstrates an acceptable balance between moderate CTE values and high electrical conductivity.

Keywords: *cobaltite, layered structure, solid oxide fuel cell, area specific resistance, air electrode.*

Аннотация

В рамках настоящей работы были исследованы композитные материалы, где основной компонент, оксид PrBaCo₂O_{6-δ} (PBCO), был частично разбавлен кобальтитом CCO. Таким образом, был получен широкий ряд смесей, содержащих от 10 до 90 массовых % CCO в PBCO с шагом в 20 %. Показано, что наиболее благоприятным соотношением фаз обладает композит в соотношении 70/30 в пользу PBCO. Такая смесь демонстрирует приемлемый баланс между умеренными значениями КТР и высокой электропроводностью.

Ключевые слова: *кобальтит, слоистая структура, твердооксидный топливный элемент, поляризационное сопротивление, воздушный электрод.*

Сложные оксиды на основе кобальтитов щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов являются объектами интенсивного изучения в области дизайна новых материалов для твердотельных устройств, работающих при высоких температурах. В таких условиях кобальтиты демонстрируют повышенную активность при взаимодействии с газовой фазой, обеспечивая обратимые процессы интеркаляции и выделения кислорода. При этом происходит образование дефектов кристаллической и электронной структуры, в совокупности обеспечивающих высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости. Таким образом, нестехиометричные по кислороду кобальтиты относятся к классу смешанных полупроводников,

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ

М.В. Юрченко¹, Е.С. Тропин², Е.П. Антонова³, А.Ю. Сунцов¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН
Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии,
СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт высокотемпературной электрохимии УрО
РАН, Екатеринбург, Россия

обладающих привлекательным сочетанием функциональных характеристик для катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Обзор литературы показывает, что наиболее перспективными соединениями для таких приложений являются кобальтиты со структурой мисфита Ca₃Co₄O_{9-δ} (ССО) и перовскитоподобные оксиды с общей формулой LnBaCo₂O_{6-δ} (LBCO), где Ln – элемент лантаноидного ряда. Данные оксиды, несмотря на различную кристаллическую структуру, обладают общей особенностью, а именно слоистым расположением структурных элементов, что обеспечивает устойчивую анизотропию переноса заряда и диффузии ионов кислорода.

Кобальтит кальция обладает умеренным коэффициентом температурного расширения (КТР), сопоставимым с большинством твердооксидных электролитов. Это обеспечивает конкурентные преимущества данного оксида в сравнении с другими кобальтитами, поскольку близкие значения КТР способствуют высокому качеству твердотельного интерфейса электролит / катод, минимизируя механические напряжения и продлевая ресурс ячеек в условиях термоциклирования. Однако довольно низкий уровень электронной проводимости ССО приводит к появлению поляризационных потерь на электроде, и предполагает использование дополнительного коллекторного слоя. Перовскито-подобные кобальтиты отличаются высокими значениями электропроводности, достигающими 10^3 См/см, однако обладают чрезвычайно высоким КТР, что делает практически невозможным получение качественной границы с твердым электролитом и требует использования дополнительных приемов для улучшения адгезионных характеристик. Обзор литературы показывает, что наиболее эффективным и популярным подходом является создание композиционных структур, где вторым компонентом помимо LSCO является материал электролита. Реализация такого подхода приводит к некоторому снижению электротранспортных характеристик, однако позволяет решить основную проблему, связанную с припеканием функционального слоя к электролиту.

В рамках настоящей работы были исследованы композитные материалы, где основной компонент, оксид $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-8}$ (PBCO), был частично разбавлен кобальтитом ССО. Исследование химической стабильности показало образование устойчивой на воздухе композитной структуры, состоящей из двух исходных компонентов, не взаимодействующих между собой. Таким образом, был получен широкий ряд смесей, содержащих от 10 до 90 массовых % ССО в PBCO с шагом в 20 %. Показано, что наиболее благоприятным соотношением фаз обладает композит в соотношении 70/30 в пользу PBCO. Такая смесь демонстрирует приемлемый баланс между умеренными значениями КТР и высокой электропроводностью. Измерение поляризационного сопротивления катодов PBCO/ССО в составе симметричных электрохимических ячеек на несущем слое $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,8}$ (SDC) показало, что данный состав также обладает наименьшими поляризационными потерями при температуре 700°C , что выгодно отличает исследуемый композит от аналогичных систем PBCO/SDC, описанных ранее в литературе. Установлено, что одним из определяющих факторов высокой электрохимической активности композита является развитая пористость, обусловленная специфической формой частиц ССО. Таким образом, совокупность проведенных исследований позволяет рекомендовать композит PBCO/ССО в соотношении 70/30 для использования в качестве катодного функционального слоя в среднетемпературных ТОТЭ.

GAS PHASE OXYGEN EXCHANGE WITH OXIDES
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Ta, W)
IN NON-EQUILIBRIUM CONDITIONS

A.R. Akhmadeev¹, V.A. Eremin¹,
 M.V. Ananyev^{1,2}

¹ Sazhin Giredmet JSC, Moscow, Russia
² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

e-mail: albertakhmadeev1@gmail.com

Abstract

Oxygen chemical surface exchange coefficient k^δ for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) have been measured by oxygen pressure relaxation method in the temperature range 600–800 °C and oxygen pressure 1.3–34.7 mbar. The values of tracer k^* and chemical k^δ oxygen surface exchange coefficients allow to evaluate the surface thermodynamic factor $w_O|_{x=\pm L}$ via following interrelation equation $k^\delta = k^*w_O|_{x=\pm L}$. The surface thermodynamic factor was found to be different in comparison with the bulk thermodynamic factor $w_O = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(pO_2)}{\partial \ln(3-\delta)}$ which can be calculated from $T - pO_2 - (3 - \delta)$ -diagram.

Keywords: Oxygen surface exchange, oxygen diffusion, BSCF, oxygen pressure relaxation, mixed ionic-electronic conducting membrane, thermodynamic factor

Аннотация

Химический коэффициент поверхностного обмена кислорода k^δ для оксидов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) был измерен с помощью метода релаксации давления кислорода в температурном интервале 600–800 °C и в диапазоне давления кислорода 1.3–34.7 мбар. Величины изотопного k^* и химического k^δ поверхностных коэффициентов обмена позволили рассчитать поверхностный термодинамический фактор $w_O|_{x=\pm L}$ через следующее соотношение $k^\delta = k^*w_O|_{x=\pm L}$. Установлено, что поверхностный термодинамический фактор отличается от объемного термодинамического фактора $w_O = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(pO_2)}{\partial \ln(3-\delta)}$, который может быть рассчитан из $T - pO_2 - (3 - \delta)$ -диаграммы.

Ключевые слова: Поверхностный обмен кислорода, кислородная диффузия, BSCF, релаксация давления кислорода, мембраны со смешанной кислородно-ионной и электронно-дырочной проводимостью, термодинамический фактор

Среди оксидных материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью кобальтито-феррит бария-стронция с номинальным составом $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) известен как один из наиболее перспективных материалов для использования в качестве воздушного электрода твердооксидных топливных элементов и смешанно проводящих мембран [1–3]. Метастабильность в условиях работы высокотемпературных электрохимических устройств ограничива-

ОБМЕН КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ОКСИДАМИ
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me – Ta, W)
В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

A.P. Akhmadeev¹, B.A. Eremin¹,
 M.B. Ananyev^{1,2}

¹ АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет» имени Н.П. Сажина Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

ет широкое применение этого материала [4]. Допирование высокозарядных катионов, таких как Ta, в подрешётку кобальта и железа является известным способом стабилизации кристаллической структуры BSCF. Влияние таких катионов на фазовый состав поверхности и кинетику обмена кислородом в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия было изучено нами в работе [5]. Но остается слабо изученным влияние таких катионов на кинетику обмена кислорода в условиях

работы смешанно проводящих мембран (в градиенте химического потенциала кислорода). Целью данной работы стало изучение влияния Ta в оксиде на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ кинетику взаимодействия оксидов с кислородом газовой фазы в неравновесных условиях и провести сравнение с равновесными данными.

Оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ ($Me = Ta, W$) были синтезированы стандартным твердофазным методом. Для получения плотной керамики порошкообразные образцы были спрессованы в таблетки и спечены при 1300°C . Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав, кристаллическая структура и микроструктура синтезированных оксидов.

По результатам рентгенофазового анализа все оксиды являются однофазными и имеют кубическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}m$). В результате анализа СЭМ-изображений было установлено, что поверхность оксидов является гомогенной и не имеет в своем составе фаз, отличающихся по химическому составу.

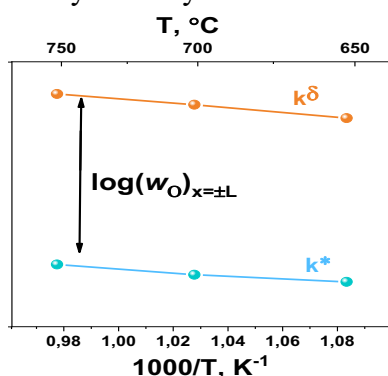


Fig.1. Comparison of isotope and chemical exchange coefficients for $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$

Методом релаксации давления кислорода был измерен химический коэффициент обмена кислородом k^δ в интервале температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$ и диапазоне давлений кислорода $1\text{--}26,7$ мбар. Из литературы известна взаимосвязь изотопного D^* и химического D^δ коэффициентов диффузии кислорода: $D^\delta = w_{\text{O}} \cdot D^*$, где $w_{\text{O}}^{\text{об}} = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln(p_{\text{O}_2})}{\partial \ln(3-\delta)}$ – объемный термодинамический фактор, который может быть определен из зависимости содержания кислорода в оксиде от

парциального давления кислорода. Зная химический и изотопный коэффициенты обмена кислорода (k^δ и k^* , соответственно) можно определить термодинамический фактор, относящийся к поверхности $w_{\text{O}}^{\text{об}}$: $k^\delta = w_{\text{O}}^{\text{об}} \cdot k^*$ (Рисунок 1).

На основе экспериментальных данных по обмену кислородом в градиенте химического потенциала кислорода и данных по изотопному обмену кислорода [5], в данной работе впервые проведено сравнение двух кинетических параметров (k^δ и k^*), полученных для одного и того же оксида в сходных условиях. На основе соотношения для k^δ и k^* , а также данных по кислородной нестехиометрии [6] были рассчитаны поверхностный $w_{\text{O}}^{\text{об}}$ и объемный $w_{\text{O}}^{\text{об}}$ термодинамические факторы соответственно. Установлено, что поверхностный термодинамический фактор на порядок превышает объемный. На основе данных по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [5] было показано, что отличие значений термодинамических факторов связано с отличием фазового состава поверхности $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ и его объема. Т.о., показано, что в силу отличий структуры и химического состава, процессы переноса на поверхности и в объеме смешанно проводящих мембран отличаются значительно.

Работа частично выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д.И. Менделеева «Приоритет-2030». Эксперимент по изотопному обмену кислорода выполнен в ИВТЭ УрО РАН с использованием уникальной установки. Авторы выражают благодарность Б.В. Волошину за синтез и предоставление образцов.

Список литературы

- Shao Z. et al. Journal of Membrane Science. 2000. Vol. 172, № 1–2. P. 177–188.
- Zhang Y. et al. Solid State Ionics. 2008. Vol. 179, № 7–8. P. 250–255.
- Vente J.F., Haije W.G., Rak Z.S. Journal of Membrane Science. 2006. Vol. 276, № 1–2. P. 178–184.
- Niedrig C. et al. Solid State Ionics. Elsevier B.V., 2011. Vol. 197, № 1. P. 25–31.
- Akhmadeev A.R. et al. Applied Surface Science. 2023. Vol. 629. P. 157312.
- Voloshin B. et al. Materials Today: Proceedings. Elsevier Ltd., 2019. Vol. 25. P. 455–457.

СОДЕРЖАНИЕ

FOREWORDS / ПРИВЕТСТВИЯ	10
Section 1 / Секция 1	
Sustainable use and processing of rare metal containing mineral resources, secondary raw materials and industrial wastes	
Технологии рационального использования и переработки природного и техногенного минерального сырья, содержащего редкие металлы	
RARE EARTH METALLOGENY IN WESTERN INDIA <i>M.B. Verma</i>	22
МИРОВОЙ РЫНОК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПО ИТОГАМ 2023 ГОДА <i>Г.В. Гончаров</i>	23
WORLD MARKET OF RARE METALS IN 2023 <i>G.V. Goncharov</i>	
FUTURE POTENTIAL ALTERNATIVE RARE EARTH ELEMENT RESOURCES <i>V. Balaram</i>	25
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И РАССОЛОВ <i>Р.Х. Хамизов, В.А. Зайцев</i>	27
RESOURCE-SAVING METHOD FOR LITHIUM RECOVERY FROM ORE MATERIALS AND BRINES <i>R.Kh. Khamizov, V.A. Zaitsev</i>	
РАСТВОРЫ ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ (ПВ) УРАНА – ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ ИСТОЧНИК РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ <i>В.Н.Рычков, Г.М. Буньков, А.С. Малышев, Ж.С. Бочкарева, А.О. Таукин, И.А. Дедюхин</i>	29
THE IN SITU LEACHING URANIUM LIQUORS – A POTENTIAL SOURCE OF RARE METALS <i>V.N. Rychkov, G.M. Bunkov, A. S. Malyshev, Zh.S. Bochkareva, A.O. Taukin, I.A. Dedyukhin</i>	
КИНЕТИКА СОРБЦИИ СКАНДИЯ КАТИОНООБМЕННИКОМ PUROLITE MTS9580 <i>М.Б. Алехина, У.М. Есимканова, М.М. Матаев</i>	31
KINETICS OF SCANDIUM SORPTION BY PUROLITE MTS9580 CATION EXCHANGER <i>M.B. Alekhina, U.M. Yessimkanova, M.M. Mataev</i>	
ОСАЖДЕНИЕ КОНДИЦИОННОГО ТРИФТОРИДА СКАНДИЯ ИЗ КАРБОНАТНЫХ ДЕСОРБАТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ СОРБЦИИ УРАНА <i>С.И. Андреева, А.В. Татарников, А.А. Соловьев, Е.Ю. Мешков, И.Д. Трошкина</i>	33
PRECIPITATION OF CONDITIONED SCANDIUM TRIFLUORIDE FROM CARBONATE DESORBATES DURING PROCESSING OF URANIUM SORPTION PROCESS SOLUTIONS <i>S.I. Andreeva, A.V. Tatarnikov, A.A. Solovov, E.U. Meshkov, I.D. Troshkina</i>	
ЭКСТРАГЕНТЫ СКАНДИЯ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ <i>А.А. Семенов, С.А. Ухов, С.А. Семенов, А.М. Резник</i>	35
SCANDIUM EXTRACTANTS BASED ON NITROGEN-CONTAINING PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMERS <i>A.A. Semenov, S.A. Ukhov, S.A. Semenov, A.M. Reznik</i>	

- ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА СКАНДИЯ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЕВО-СКАНДИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ 37
Ю.В. Соколова, Р.Н. Черепанин, К.Ю. Пироженко
- OBTAINMENT SCANDIUM FLUORIDE FROM WASTE PRODUCTION OF ALUMINUM-SCANDIUM MASTER ALLOYS
Y.V. Sokolova, R.N. Cherepanin, K.Y. Pirozhenko
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 39
В.О. Кордик, Ю.В. Соколова
- DETERMINATION OF OPTIMAL PARAMETERS FOR LEACHING CATHODE MATERIALS OF SPENT LITHIUM-ION BATTERIES
V.O. Kordik, Y.V. Sokolova
- АЛГАМИНСКОЕ РУДОПРОЯВЛЕНИЕ - НОВЫЙ НЕТРАДИЦИОННЫЙ ТИП ЦИРКОНИЕВОГО ОРУДЕНЕНИЯ 41
Е.Н. Левченко, Е.Г. Ожогина, Е.Г. Лихникевич
- ALGAMIN ORE OCCURRENCE - A NEW NON-TRADITIONAL TYPE OF ZIRCONIUM MINERALITY
E.N. Levchenko, E.G. Ozhogina, E.G. Likhnikovich
- ИЗВЛЕЧЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ ИЗ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА, МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ 43
О.В. Юрасова, Е.О. Королева, Е.А. Скуратова, Н.В. Петрикова, А.В. Терешенков
- EXTRACTION OF COBALT AND NICKEL FROM LITHIUM-CONTAINING SOLUTIONS OF COMPLEX COMPOSITION BY LIQUID EXTRACTION METHOD
O.V. Yurasova, E.O. Koroleva, E.A. Skuratova, N.V. Petrikova, A.V. Teresenkov
- СОРБЦИЯ РЕНИЯ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА 45
И.Д. Трошкина, А.В. Бардыш, А.Л. Гакиев, Вей Мое Аунг, А.В. Плевака, О.Н. Ушанова
- SORPTION OF RHENIUM BY MATERIALS BASED ON CARBON
I.D. Troshkina, A.V. Bardysh, A.L. Gakiev, Wei Moe Aung, A.V. Plevaka, O.N. Ushanova
- ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ СОРБЦИИ ПЕРРЕНАТ-ИОНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 47
А.В. Бардыш, И.Д. Трошкина
- MAKING AND APPLICATION OF CARBON COMPOSITE FOR SORPTION OF PERRHENATE ION FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS
A.V. Bardysh, I.D. Troshkina
- РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РУД И РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ) 49
В.П. Молчанов, М.А. Медков, А.А. Юдаков
- DEVELOPMENT OF THE BASICS OF TECHNOLOGY FOR EXTRACTING USEFUL COMPONENTS FROM COMPLEX ORES AND PLACERS OF SIKHOTE-ALIN (PRIMORYE)
V.P. Molchanov, M.A. Medkov, A.A. Yudakov

- ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВОГО И ПЕРОВСКИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ 51
К.В. Пикулин, Л.Ю. Удоева, Р.И. Гуляева, С.В. Сергеева, С.Н. Агафонов, А.С. Вусихис, С.Н. Тюшняков
- STUDYING THE PROCESS OF JOINT CARBOTHERMAL REDUCTION OF ILMENITE AND PEROVSKITE CONCENTRATES
K.V. Pikulin, L.Yu. Udoeva, R.I. Gulyaeva, S.V. Sergeeva, S.N. Agafonov, A.S. Vusikhi, S.N. Tyushnyakov
- ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО НИТРИРУЮЩЕГО ОБЖИГА КВАРЦ-ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОЛУЧЕНИЕМ TiN-ПРОДУКТА ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ХЛОРИРОВАНИЯ 53
М.Д. Панова, К.Г. Анисонян, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов
- INVESTIGATION OF THE CONDITIONS OF REDUCING NITRIDING FIRING OF QUARTZ-ILMENITE CONCENTRATE TO OBTAIN A TiN-PRODUCT FOR LOW-TEMPERATURE CHLORINATION
M.D. Panova, K.G. Anisonyan, T.V. Olyunina, G.B. Sadikhov
- ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФТОРИРОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТА ДИФТОРИДОМ АММОНИЯ 54
Ю.Ю. Верхолотов, А.Н. Дьяченко
- STUDY OF HYDROFLUORIDATION OF ILMENITE WITH AMMONIUM DIFLOURIDE
Yu.Yu. Verkholotov, A.N. Dyachenko
- ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТАНТАЛА ИЗ ПОЛУПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РЕНИЙ-НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА 57
М.А. Солодовников, И.Д. Трошкина
- RECOVERY OF TANTALUM FROM A SEMI-PRODUCT OF COMPLEX PROCESSING OF RHENIUM-NICKEL SUPERALLOY
M.A. Solodovnikov, I.D. Troshkina
- ПЛАЗМЕННОЕ ВСКРЫТИЕ ЦИРКОНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕМ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ 59
А.Б. Лисафин
- PLASMA TREATMENT OF ZIRCON SAND FOLLOWED BY LEACHING TO PRODUCE ZIRCONIUM DIOXIDE
A.B. Lisafin
- ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНАТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА 61
С.А. Герасёв, Т.Е. Литвинова
- EXTRACTION OF THE RARE EARTH METALS DURING PHOSPHOGYPSUM CARBONATE-ALKALINE PROCESSING
S.A. Gerasev, T.E. Litvinova
- ТВЕРДОФАЗНОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ПРОДУКТОВ АПАТИТОВОГО ПРОИЗВОДСТВА 63
В.В. Сергеев, Е.С. Лукьянцева, Д.А. Алферова
- SOLID-PHASE EXTRACTION OF INDIVIDUAL RARE EARTH ELEMENTS FROM APATITE PRODUCTION PRODUCTS
V.V. Sergeev, E.C. Lukyantseva, D.A. Alferova

- ЭКСТРАКЦИЯ АКТИНОИДОВ И ЛАНТАНОИДОВ ПОЛИДЕНТАТНЫМИ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ 65
А.М. Сафулина
EXTRACTION OF ACTINIDES AND LANTHANIDES WITH POLYDENTATE
ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS
A.M. Safiulina
- СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ РАФИНАТА PUREX ПРОЦЕССА
СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ 67
А.М. Сафулина, А.В. Иванов, Н.Е. Борисова
SYNERGISTIC EXTRACTION OF PALLADIUM FROM PUREX RAFFINATE
BY SYSTEMS BASED ON IONIC LIQUIDS
A.M. Safiulina, A.V. Ivanov, N.E. Borisova
- ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФОРИЛКЕТОНОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ
МЕТАЛЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ 69
А.М. Сафулина, Е.И. Горюнов, В.К. Брель, А.А. Семенов, А.В. Лизунов
THE USE OF PHOSPHORYL KETONES FOR THE EXTRACTION OF RARE METALS FROM
NATURAL AND MAN-MADE RAW MATERIALS
A.M. Safiulina, E.I. Goryunov, V.K. Brel, A.A. Semenov, A.V. Lizunov
- МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ИХ МЕСТО В ПЕРЕРАБОТКЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ
ИСТОЧНИКОВ РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ: БУРЫХ УГЛЕЙ, ЗОЛЫ УНОСА И
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ 71
Т.С. Скрипкина, Л.И. Юдина, У.Э. Никифорова, А.Д. Кирьянов
MECHANOCHEMICAL TECHNOLOGIES AND THEIR PLACE IN PROCESSING OF ALTERNATIVE
SOURCES OF RARE AND RARE-EARTH METALS: BROWN COAL, FLY ASH
AND ASH-AND-SLAG WASTE
T. S. Skripkina, L. I. Yudina, U.E. Nikiforova, A.D. Kiryanov
- ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУРЫХ УГЛЯХ 73
Л.И. Юдина, Т.С. Скрипкина
APPLICATION OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON THE REDISTRIBUTION OF RARE EARTH
ELEMENTS IN BROWN COALS
L. I. Yudina, T. S. Skripkina
- РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСВОЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИРОВАЛЬНЫХ
ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ 75
*А.В. Солодовников, Ж.Н. Галиева, А.В. Алдушкин, А.З. Зарганяев, А.А. Звездов,
В.А. Кочетков, А.В. Сергеев, Ю.А. Шабалтас*
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY AND MASTERING THE PRODUCTION
OF POLISHING POWDERS BASED ON CERIUM OXIDE
*A. V. Solodovnikov, Zh.N. Galiyeva, A. V. Aldushkin, A. Z. Zarganayev, A. A. Zvezdov, V. A. Kochetkov,
A. V. Sergeev, YU. A. Shabaltas*
- ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГАДОЛИНИЯ 77
С.В. Хидирова, С.А. Василенко, И.Н. Соколова
RECYCLING OF WASTE FROM THE PRODUCTION OF HIGH-PURITY GADOLINIUM METAL
S. V. Khidirova, S. A. Vasilenko, I. N. Sokolova

- ОСВОЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОГИПСА ОАО «ВМУ». СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ 79
А.М. Абрамов, Ж.Н. Галиева, Ю.Б. Соболев
 DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR COMPLEX PROCESSING OF PHOSPHOGYPSUM AT «VMU» OJSC.STATUS OF PRODUCTION, DEVELOPMENT PROSPECTS
A.M. Abramov, Zh.N. Galieva, Yu.B. Sobol
- КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТЫХ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ РУД ЧУКТУКОНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 81
Д.Г. Агафонов, Д.Ю. Копьев, Г.Б. Садыхов
 COMPREHENSIVE USING OF HIGH-IRON RARE METAL ORES OF THE CHUKTUKON DEPOSIT
D.G. Agafonov, D.Y. Kopyev, G.B. Sadykhov
- СОРБЦИЯ УРАНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СКВАЖИННОГО ПОДЗЕМНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДЕПРЕССИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ 83
Е.Ю. Мешков, А.В. Татарников, Н.А. Чернобровкин, А.А. Соловьев, С.И. Андреева, И.Д. Трошкина, Е.С. Бояркина
 SORPTION OF URANIUM FROM SULPHURIC ACID SOLUTIONS OF IN-SITU LEACHING IN THE PRESENCE OF DEPRESSING IMPURITIES
E.U. Meshkov, A.V. Tatarnikov, N.A. Chernobrovkin, A.A. Solovev, S.I. Andreeva, I.D. Troshkina, E.S. Boyarkina
- ХЛОРИРОВАНИЕ СЫРЬЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЫ 85
А.А. Семенов, А.А. Цурика, С.А. Ухов, А.В. Лизунов, А.М. Сафиулина
 CHLORINATION OF RAW MATERIALS OF RARE METALS IN THE PRESENCE OF SULFUR
A.A. Semenov, A.A. Tsurika, S.A. Ukhov, A.V. Lizunov, A.M. Safiulina
- ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РУДНОГО ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИДЕНТАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ БИПИРИДИНА 87
Н.Е. Борисова, П.И. Матвеев, А.М. Сафиулина, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, С.Н. Калмыков
 EXTRACTION ISOLATION OF RARE METALS FROM ORE EUDIALITE CONCENTRATE USING POLYDENTATE COMPOUNDS BASED ON BIPYRIDINE
N.E. Borisova, P.I. Matveev, A.M. Safiulina, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, S.N. Kalmykov
- ПЕРЕРАБОТКА БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЕРМАКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 89
А.Н. Дьяченко
 PROCESSING OF BERYLLIUM CONCENTRATES OF THE ERMAKOVSKOE DEPOSIT
A.N. Dyachenko
- ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА МОЛИБДЕНА 91
А.З. Зарганаев, Ж.Н. Галиева, И.С. Белкина, Д.В. Дронов, М.Г. Тарасова, Б.А. Быданов, В.О. Быданова
 TECHNOLOGY FOR PROCESSING DEACTIVATED CATALYSTS FOR HYDROTREATING DIESEL FUEL $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ TO PRODUCE MOLYBDENUM OXIDE
A.Z. Zarganaev, Zh.N. Galieva, I.S. Belkina, D.V. Dronov, M.G. Tarasova, B.A. Bydanov, V.O. Bydanova

- ПЕРЕРАБОТКА ЗОЛ ОТ СЖИГАНИЯ МАЗУТА НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ
 С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ВАНАДИЯ 93
Д.Ю. Кашеков, К.В. Гончаров, Т.В. Олюнина, Г.Б. Садыхов, В.Б. Смирнова
 PROCESSING OF ASHES FROM THE COMBUSTION OF FUEL OIL AT TPP WITH THE
 EXTRACTION OF VANADIUM
D.Yu. Kashekov, K.V. Goncharov, T.V. Olyunina, G.B. Sadykhov, V.B. Smirnova
- РЕГЕНЕРАЦИЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ СОРБИРОВАННЫХ
 ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОМ ЖЕЛЕЗА 95
П.В. Давыдова, В.А. Бабаин, В.А. Королев, П.В. Сластихина
 REGENERATION OF PLATINUM GROUP METALS ADSORBED WITH IRON HEXACYANOFERRATE
P.V. Davydova, V.A. Babain, V.A. Korolev, P.V. Slastikhina
- КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД 96
*П.А. Соколов, С.И. Степанов, А.В. Бояринцев, Е.О. Королева, С.О. Франкив,
 А.Д. Фекличев*
 COMPLEX PROCESSING OF IRON ORE BENEFICIATION WASTE
P.A. Sokolov, S.I. Stepanov, A.V. Boyarintsev, E.O. Koroleva, S.O. Frankiv, A.D. Fecklichev.
- РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОТХОДАХ УГЛЕПЕРЕРАБОТКИ КУЗБАССА 98
Т.Г. Черкасова, Е.В. Черкасова, А.В. Тухомирова, Д.А. Баранцев, М.О. Пилин
 RARE EARTH ELEMENTS IN KUZBASS COAL REFINING WASTE
T.G. Cherkasova, E.V. Cherkasova, A.V. Tikhomirova, D.A. Barancev, M.O. Pilin
- ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТАНТАЛА И НИОБИЯ, РАЗРАБОТАННЫЕ
 В АО «ВНИИНМ» 100
*О.А. Кучеров, А.А. Семенов, А.Л. Небера, А.В. Лизунов, И.Г. Лесина,
 А.М. Сафиулина, Д.В. Иванец*
 FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON TANTALUM AND NIOBIUM DEVELOPED AT JSC «VNIINM»
O.A. Kucherov, A.A. Semenov, A.L. Nebera, A.V. Lizunov, I.G. Lesina, A.M. Safiulina, D.V. Ivanets
- ОРГАНИЗАЦИОННО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЕКТАМИ ПО
 ИЗВЛЕЧЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ
 КОМПАНИИ 102
Ю.В. Зворыкина, Т.С. Будина
 ORGANIZATIONAL ECONOMIC MECHANISM MANAGEMENT OF PROJECTS ON EXTRACTION
 RARE-EARTH ELEMENTS FROM MINING COMPANIES' WASTE
U.V. Zvorykina, T.S. Budina
- РАДИАЦИОННАЯ ОБСТАНОВКА В БЛИЗЛЕЖАЩИХ РАЙОНАХ ПОСЕЛКА КАЖЫ-САЙ 104
*А.Б. Мукашова, У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибаев, К. Шаршеев, А.Ш.
 Бейшебаев,
 М.Е. Касымалиев*
 RADIATION SITUATION IN NEARBY VILLAGES KAZHY-SAI
*A.B. Mukashova, U.K. Mamytbekov, M.M. Kidibaev, K. Sharsheev, A.Sh. Beishebaev²,
 M.E. Kasymaliev*
- ПРОГРЕССИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРАТЕГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И
 ИМПОРТОЗАВИСИМЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ 106
Е.Г. Лихникевич, Н.А. Пермякова, В.Н. Соколова, С.И. Ануфриева
 INNOVATIVE TECHNOLOGIES FOR THE EXTRACTION OF STRATEGICALLY IMPORTANT AND
 IMPORT-DEPENDENT METALS FROM DOMESTIC MINERAL RAW MATERIALS
E.G. Likhnikievich, N.A. Permyakova, V.N. Sokolova, S.I. Anufrieva

Section 2 / Секция 2

Rare, refractory and rare-earth metals, rare earth magnets, rare metal alloys and dispersed media based on them.

Технологии получения редких, тугоплавких и редкоземельных металлов, сплавов и дисперсных сред на их основе, магнитных сплавов

- ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СФЕРИЧЕСКИХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ РЗМ 109
V.V. Savin, L.A. Savina, I.O. Stasyuk, I.A. Pastukhov, E.K. Poghosyan
THE USE OF THE MELT QUENCHING BY GAS ATOMIZATION FOR THE PRODUCTION
OF SPHERICAL CORROSION-RESISTANT POWDER MATERIALS CONTAINING REM
V.V. Savin, L.A. Savina, I.O. Stasyuk, I.A. Pastukhov, E.K. Poghosyan
- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДИСПРОЗИЯ,
НЕОДИМА И ЛАНТАНА С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ 110
X.B. Kushkhov, A.A. Khotov, Zh.Z. Ali, F.A. Kischeva, A.S. Kholkina
ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF DYSPROSIUM,
NEODYMIUM AND LANTHANUM WITH IRON TRIAD METALS IN CHLORIDE MELTS
H.B. Kushkhov, A.A. Khotov¹, Zh.Z. Ali, F.A. Kischeva, A. S. Kholkina
- СИНТЕЗ Li-Sm ФЕРРИТОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА 113
E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, Yu.S. Elkina, A.P. Surzhikov
SYNTHESIS OF Li-Sm FERRITES: STRUCTURE AND PROPERTIES
E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, Yu.S. Elkina, A.P. Surzhikov
- ИННОВАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-ТИТАН-ЦИРКОНИЕВЫХ
СПЛАВОВ ИЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 115
S.A. Krasikov, S.N. Agafonov, O.A. Pichkaleva, E.M. Zhilina, T.V. Osinkina, A.A. Ponomarenko
INNOVATIVE TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF ALUMINUM-TITANIUM-ZIRCONIUM
ALLOYS FROM OXIDE MATERIALS
S.A. Krasikov, S.N. Agafonov, O.A. Pichkaleva, E.M. Zhilina, T.V. Osinkina, A.A. Ponomarenko
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ МАГНИЯ С БЕРИЛЛИЕМ И
СОЗДАНИЕ НА ОСНОВАНИИ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ НОВЫХ СПЛАВОВ СПЕЦИАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ 117
S.A. Trebukhov, V.N. Volodin, R.A. Abdulvaliev, A.V. Nitsenko
THERMODYNAMIC STUDIES OF THE DOUBLE SYSTEM OF MAGNESIUM WITH BERYLLIUM AND
THE CREATION OF NEW SPECIAL PURPOSE ALLOYS BASED
ON THE DATA OBTAINED
S.A. Trebukhov, V.N. Volodin, R.A. Abdulvaliev, A.V. Nitsenko
- РАЗРАБОТКИ АО «ВНИИНМ» ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА 119
В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ
A.A. Semenov, A.V. Lizunov, I.M. Abdyuhanov, A.M. Safiulina, I.G. Lesina
DEVELOPMENTS OF BOCHVAR INSTITUTE IN THE FIELD OF RARE METAL TECHNOLOGY
A.A. Semenov, A.V. Lizunov, I.M. Abdyuhanov, A.M. Safiulina, I.G. Lesina

- ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЕ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА 121
Самохин А.В., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Фадеев А.А., Астахов А.Г., Кирпичев Д.Е., Дорофеев А.А.
 TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION AND TREATMENT OF POWDER MATERIALS IN THERMAL PLASMA OF ELECTRIC ARC DISCHARGE
Samokhin A.V., Alekseev N.V., Sinayskiy M.A., Fadeev A.A., Astashov A.G., Kirpichev D.E., Dorofeev A.A.
- ПОЛУЧЕНИЕ ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ 123
О.Н. Будин, А.М. Чапыгин, П.М. Покушалов, Н.С. Буниц, И.М. Мельникова
 OBTAINING EXPERIMENTAL SAMPLES OF ZIRCONIUM POWDERS
O.N.Budin, A.M.Chapygin, P.M.Pokushalov, N.S. Bunits, I.M. Melnikova
- ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НЕОДИМА ИЗ ОКСИДА МЕТОДОМ ЛИТИЙТЕРМИИ 125
С.А.Василенко, В.Э. Польшкин, А.М. Чапыгин, Н.С. Буниц, О.Н. Будин
 PRODUCTION OF METAL NEODYMIUM FROM OXIDE BY LITHIUM THERMIC REDUCTION METHOD
S.A.Vasilenko, V.E. Polkin, A.M. Chapygin, N.S. Bunits, O.N. Budin
- ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СПЛАВА ВЖЛ718, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ PREP В СЕЛЕКТИВНОМ ЛАЗЕРНОМ СПЛАВЛЕНИИ 127
А.Е. Князев
 APPLICATION OF METAL-POWDER COMPOSITIONS OF VZrL718 ALLOY MADE BY PREP METHOD IN SELECTIVE LASER MELTING
A.E. Knyazev
- ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ И ВЛИЯНИЕ РЗМ НА СВОЙСТВА МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СПЛАВОВ ТИПА АВ и АВ5 129
В.В. Санин, А.А. Ржеуцкий, С.А. Мельников, И.Д. Шамов, Солнцева Е.Б.
 METALLURGY AND INFLUENCE OF RARE EARTH METALS ON PROPERTIES OF METAL HYDRIDE ALLOYS OF AB and AB5 TYPE
V.V. Sanin, A.A. Rzhetsky, S.A. Melnikov, I.D. Shamov, Solntseva E.B.
- ВЛИЯНИЕ РМ И РЗМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ СВС-СПЛАВОВ 131
В.В. Санин, М.И. Агеев, В.Н. Санин, Е.А. Левашов
 MECHANICAL PROPERTIES AND OXIDATION KINETICS OF NICKEL SHS-ALLOYS WITH DOPANT RM AND REM
V.V. Sanin, M.I. Aheiev, V.N. Sanin, E.A. Levashov
- УЛУЧШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРАМИДНОЙ ТКАНИ ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПОРОШКОВ 133
В.М.Гавриш, Ю.О.Шагова, Н.В. Сабиров, Е.Ф. Харченко
 IMPROVING THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ARAMID FABRIC-BASED COMPOSITES THROUGH THE USE OF HIGHLY DISPERSED TUNGSTEN-CONTAINING POWDERS
V.M.Gavrish, Yu.O.Shagova, N.V. Sabirov, E.F. Kharchenko

- ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ МОЛИБДАТА ХРОМА(III), ПОЛУЧЕННЫЕ
 ТВЕРДОФАЗНЫМ СИНТЕЗОМ 135
М.Н. Мирошниченко, В.Н. Колосов
 HIGHLY DISPERSED CHROME(III) MOLYBDATE POWDERS OBTAINED
 BY SOLID-PHASE SYNTHESIS
M.N. Miroshnichenko, V.N. Kolosov
- ТИТАНОГАФНИЕВЫЕ НИТРИДНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ
 МАТЕРИАЛОВ 137
М.М. Гребенщикова, М.М. Миронов, В.В. Костылев
 TITANIUM HAFNIUM NITRIDE PROTECTIVE COATINGS FOR MEDICAL MATERIALS
M.M. Grebenshchikova, M.M. Mironov, V.V. Kostylev
- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СОСТАВА
 Pb_3Ln_5 (Ln – ЛАНТАНОИДЫ) И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ 139
С.А. Гадоев, Б.Ш. Рахмонов, Б.Б. Эшов, А.Б. Бадалов
 THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS Pb_3Ln_5
 (Ln -LANTHANIDES) AND THE PATTERNS OF THEIR CHANGE
S.A. Gadoev, B.Sh. Rahmonov, B.B. Eshov, A. B. Badalov
- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ВОЛЬФРАМА
 В РАСТВОРАХ КАРБОНАТА АММОНИЯ 141
*О.Г. Кузнецова, А.М. Левин, М.А. Севостьянов, О.М. Левчук, А.О. Больших, В.Г.
 Леонтьев*
 ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF MICRODISPENSED TUNGSTEN OXIDE POWDER IN
 AMMONIUM CARBONATE SOLUTIONS
O.G. Kuznetsova, A.M. Levin, M.A. Sevostyanov, O.M. Levchuk, A.O. Bolshikh, V.G. Leontyev
- СИНТЕЗ ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
 ПОРОШКОВ ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ 143
С.М. Маслобоева, Л.Г. Арутюнян, М.Н. Палатников
 SYNTHESIS OF CRYSTAL POWDERS OF LITHIUM TANTALATE DOPED WITH RARE EARTH
 ELEMENTS
S.M. Masloboeva, L.G. Arutyunyan, M.N. Palatnikov
- ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ КАЛЬЦИОТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИОТЕРМИЧЕСКИХ
 ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ 145
В.М. Орлов, М.В. Крыжанов
 STUDY OF THE POROSITY OF CALCIOTHERMIC AND MAGNESIOTHERMIC TANTALUM AND
 NIOBIUM POWDERS
V.M. Orlov, M.V. Kryzhanov
- СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОПОДОБНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ОКСОНИТРАТА МЕТОДОМ
 ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ 147
А.В. Жуков, С.В. Чижевская, В.О. Идрисов
 SYNTHESIS OF CRYSTAL-LIKE ZIRCONIUM HYDROXIDE FROM OXONITRATE BY HETEROPHASE
 CONVERSION
A.V. Zhukov, S.V. Chizhevskaya, V.O. Idrisov

- ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТАНТАЛА ЛИТИЕМ В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ 149
Р.О. Медведев, В.И. Сачков, Г.А. Байгонакова, Д.И. Леонов, Р.Р. Димухамедов
STUDY OF HETEROGENEOUS REACTION OF REDUCTION OF METALLIC TANTALUM BY LITHIUM IN ORGANIC SOLVENT
R.O. Medvedev, V.I. Sachkov, G.A. Baigonakova, D.I. Leonov, R.R. Dimukhamedov
- ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОНАХ СВЕРХГЛУБОКОГО ПРОНИКАНИЯ 151
С.М. Ушеренко, Ю.С. Ушеренко
DYNAMIC SYNTHESIS OF NEW CHEMICAL ELEMENTS IN SUPER DEEP PENETRATION ZONES
S.M. Usherenko, Y.S. Usherenko
- ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МИКРОПРОВОДОВ PrDyFeCoB 153
Е.В. Дворецкая, Р.Б. Моргунов
INFLUENCE OF VACUUM ANNEALING ON THE STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF MULTICOMPONENT MICROWIRES PrDyFeCoB
E.V. Dvoretzkaya, R.B. Morgunov
- ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МОЛИБДЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИБОРОВ МИКРО- И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ 155
Е.Е. Едренникова, М.В. Воробьева, В.Е. Карцев, В.В. Иванов
PRODUCTION OF NANODISPERSED MOLYBDENUM POWDERS FOR THE CREATION OF NEW GENERATION MICRO- AND OPTOELECTRONICS DEVICES
E.E. Edrennikova, M.V. Vorob'eva, V.E. Kartsev, V.V. Ivanov
- АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ И СМЕСИ НА ИХ ОСНОВЕ КАК СЕЛЕКТИВНЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ РЯДА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 157
А.Г. Касиков, А.М. Дворникова
ALIPHATIC ALCOHOLS AND EXTRACTATION MIXTURES ITS BASED AS SELECTIVE EXTRACTANTS OF SOME RARE METALS FROM SULPHURIC ACID
A.G. Kasikov, A.M. Dvornikova
- ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВОГО АНГИДРИДА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА 159
С.Ф. Колегов, С.А. Мельников, Е.Б. Солнцева
STUDY OF THE EFFECT OF TUNGSTEN ANHYDRIDE GRINDING ON GRANULOMETRIC COMPOSITION OF TUNGSTEN METAL POWDER
S.F. Kolegov, S.A. Melnikov, E.B. Solntseva
- ОСОБЕННОСТИ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ АЛЮМИНИЙ – ЛАНТАНИДЫ 161
Ш.И. Мирзоев, Б.Б. Эшов, Ш.А. Ахмедов, М.Ч. Чаманова, А.Б. Бадалов
FEATURES OF THE PATTERN OF CHANGES IN THE MELTING TEMPERATURE OF INTERMETALLIC COMPOUNDS OF ALUMINUM - LANTHANIDE SYSTEMS
Sh.I. Mirzaev, B.B. Eshov, Sh.A. Akhmedov, M.Ch. Chamanova, A.B. Badalov

- ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗГОНОВ СПЛАВА ГАФНИЙ-НИКЕЛЬ 163
А.Н. Почтарев, А.М. Чапыгин, О.Н. Будин, Н.С. Горбачева, В.С. Калимулин, И.А. Чапыгин, В.В. Мальков, И.М. Мельникова
- STUDY OF THE POSSIBILITY OF PROCESSING SUBLIMATES OF HAFNIUM-NICKEL ALLOY
A.N. Pochtarev, A.M. Chapygin, O.N. Budin, N.S. Gorbacheva, V.S. Kalimulin, I.A. Chapygin, V.V. Malkov, I.M. Melnikova
- СОЛЕВОЙ ГИДРОЛИЗ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА С ПОЛУЧЕНИЕМ 165
 НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ АНАТАЗА
А.Н. Почтарев, Д.И. Кушнирук
- SALT HYDROLYSIS OF CHLORINE-CONTAINING TITANIUM COMPOUNDS TO PRODUCE
 NANOSCALE ANATASE POWDERS
A.N. Pochtarev, D.I. Kushniruk
- НОВЫЕ ПОДХОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОСТОЯННЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТА 167
 СТРОНЦИЯ
Б.Д. Чернышев, И.В. Щетинин
- NEW APPROACHES TO PRODUCTION OF STRONTIUM HEXAFERRITE PERMANENT MAGNETS
B.D. Chernyshev, I.V. Schetinin
- ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЯ ЛИТИЙТЕРМИЧЕСКИМ ВОСТАНОВЛЕНИЕМ 169
Н.С. Буниц, О.Н. Будин, А.М. Чапыгин, Г.А. Жуков, В.Э. Польшкин, С.А. Василенко
- PRODUCTION OF METALLIC YTTRIUM BY LITHIUM-THERMAL REDUCTION
N.S. Bunits, O.N. Budin, A.M. Chapygin, G.A. Zhukov, V.E. Polkin, S.A. Vasilenko
- СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВЫХ ФЕРРИТОВ, 171
 МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ЛАНТАНА
Ю.С. Елькина, В.А. Власов, Е.Н. Лысенко, А.П. Суржигов
- STRUCTURAL AND ELECTRO-MAGNETIC PROPERTIES OF LITHIUM FERRITES MODIFIED BY
 LANTHANUM OXIDE
Y.S. Elkina, V.A. Vlasov, E.N. Lysenko, A.P. Surzhikov
- ДЕФОРМАЦИОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ПЛЕНКАХ 173
 И МИКРОПРОВОДАХ Gd
С.Н. Кашин, Р.Б. Моргунов
- STRAIN ENGINEERING OF THE MAGNETOCALORIC EFFECT IN GD FILMS AND MICROWIRES
S.N. Kashin, R.B. Morgunov
- ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА 175
 ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Fe₃₀Ni₃₀Mn₃₀Cr₁₀
Адхам Абуайяш, К.М. Нестеров, Р.К. Исламгалиев
- THE INFLUENCE OF PLASTIC DEFORMATION ON THE STRUCTURE AND CORROSION
 PROPERTIES OF THE HIGH-ENTROPY ALLOY Fe₃₀Ni₃₀Mn₃₀Cr₁₀
Adham Abuayyash, K.M. Nesterov, R. Islamgaliev
- ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДХОДА К РАЗДЕЛЕНИЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С 176
 ПОМОЩЬЮ АЛАНИНАТА НИКЕЛЯ
Д.Д. Семешкина, В.Д. Долженко
- THEORETICAL FOUNDATIONS OF THE APPROACH TOWARDS SEPARATION OF RARE EARTH
 ELEMENTS BY NICKEL ALANINATE
D.D. Semeshkina, V.D. Dolzhenko

Section 3 / Секция 3**Технологии лёгких редких металлов (Li, Be, Rb, Cs).****Technologies of light rare metals (Li, Be, Rb, Cs)**

- ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ГОРНОРУДНОГО И ГИДРОМИНЕРАЛЬНОГО ЛИТИЕВОГО СЫРЬЯ 179
А.П. Немудрый
 TECHNOLOGIES FOR RECOVERING OF LITHIUM FROM DOMESTIC MINERAL AND HYDROMINERAL LITHIUM RAW MATERIALS
A. Nemudry
- ИЗОТОПЫ ЛИТИЯ В ТОПЛИВНОЙ СОЛИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА (ИЖСР) 181
Н.С. Пителин, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, Д.А. Коробейников
 LITHIUM ISOTOPES IN THE FUEL SALT OF RESEARCH MOLTEN SALT REACTOR (RMSR)
N.S. Pitelin, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, D.A. Korobeynikov
- ИММОБИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕРИЛЛИЙ, В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕМЕНТОБЕТОНАХ 183
Д.А. Коробейников, А.А. Семенов, С.П. Заикин, М.С. Шевердяев, Н.С. Пителин
 IMMOBILIZATION OF WASTE CONTAINING BERYLLIUM IN MODIFIED CEMENT CONCRETE
D.A. Korobeynikov, A.A. Semenov, S.P. Zaikin², M.S. Sheverdyayev, N.S. Pitelin
- ОПЫТ АО «ВНИИНМ» В РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ 185
Н.С. Пителин, Д.А. Коробейников, М.С. Шевердяев, А.А. Семенов
 EXPERIENCE OF JSC «VNIINM» IN THE DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF BERYLLIUM AND ITS COMPOUNDS
N.S. Pitelin, D.A. Korobeynikov, M.S. Sheverdyayev, A.A. Semenov
- ПОТРЕБНОСТИ РУ ИЖСР В БЕРИЛЛИЙСОДЕРЖАЩЕМ СЫРЬЕ. ТРЕБОВАНИЯ К ЧИСТОТЕ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ 187
П.В. Аксютин, Г.А. Апальков, В.О. Громов
 MOLTEN-SALT RESEARCH REACTOR DEMAND FOR BERYLLIUM-CONTAINING FEED. REQUIREMENTS FOR THE FEED PURITY
P.V. Aksyutin, G.A. Apalkov, V.O. Gromov
- СИНТЕЗ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ СОСТАВА LiF-BeF₂ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЖИДКОСОЛЕВОГО РЕАКТОРА (ИЖСР) 189
Н.С. Пителин, М.С. Шевердяев, Д.А. Коробейников, А.А. Семенов
 SYNTHESIS OF LiF-BeF₂ SALT COMPOSITIONS FOR A RESEARCH MOLTEN SALT REACTOR (RMSR)
N.S. Pitelin, M.S. Sheverdyayev, D.A. Korobeynikov, A.A. Semenov

Section 4 / Секция 4**Технологии рассеянных элементов (In, Ga, Sb, Ge, Re)****Technologies of scattered elements (In, Ga, Sb, Ge, Re)**

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ГЕРМАНИЯ В РОССИИ <i>А.А. Семенов, С.А. Ухов, В.В. Вахрин, К.В. Ивановских, А.В. Лизунов, А.М. Сафиулина</i>	192
ALTERNATIVE RAW MATERIALS SOURCES OF GERMANIUM IN RUSSIA <i>A.A. Semenov, S.A. Ukhov, V.V. Vakhryn, K.V. Ivanovskikh, A.V. Lizunov, A.M. Safiulina</i>	
ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГАЛЛИЯ И ИНДИЯ ИЗ ЦИНКОВОГО СЫРЬЯ <i>А.А. Семенов, С.А. Ухов, А.В. Лизунов, А.М. Сафиулина</i>	194
ASSOCIATED EXTRACTION OF GALLIUM AND INDIUM FROM ZINC RAW MATERIALS <i>A.A. Semenov, S.A. Ukhov, A.V. Lizunov, A.M. Safiulina</i>	
ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ЭКСТРАГЕНТОВ ИНДИЯ <i>С.А. Семенов, С.А. Ухов</i>	196
ADVANTAGES AND DRAWBACKS OF EXTRACTANTS FOR INDIUM <i>S.A. Semenov, S.A. Ukhov</i>	
ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>С.А. Семенов, С.А. Ухов</i>	198
DESCRIPTION OF THE STATE OF RARE AND DISPERSED ELEMENTS IN AQUEOUS SOLUTIONS <i>S.A. Semenov, S.A. Ukhov</i>	
Section 5 / Секция 5	
Полупроводниковые и оптические материалы, материалы радиационной и ИК фотоники на основе соединений редких металлов. Особо чистые материалы на основе редких металлов.	
Semiconductor and optical materials, radiation and IR photonic materials based on rare metal compounds. High purity materials based on rare metals.	
FUNCTIONAL MATERIALS VIA IONIC LIQUIDS <i>P. Ghosh</i>	201
RARE-EARTH DOPED NaYF ₄ :Ln ³⁺ PHOSPHORS FOR LIGHT EMITTING DISPLAY, LIGHT HARVESTING AND BIOLOGICAL APPLICATIONS <i>Ruchi Agrawal, Manas Srivastava, Raghmani Singh Ningthoujam</i>	203
DEVELOPMENT OF PRECLINICAL PET SCANNER BASED ON LYSO/SIPM DETECTOR <i>Mohammad Reza Ay</i>	205
RARE EARTH-BASED FUNCTIONAL MATERIALS FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS <i>P.H. Borse</i>	206
КАНАЛЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВО ФТОРИДАХ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ КАТИОНАМИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВУФ ИЗЛУЧЕНИЕМ <i>А.Н. Васильев, К.В. Ивановских, И.Н. Шпиньков</i>	207
ENERGY TRANSFER CHANNELS IN FLUORIDES WITH RARE-EARTH CATIONS UNDER EXCITATION BY VUV RADIATION <i>A.N. Vasil'ev, K.V. Ivanovskikh, I.N. Shpinkov</i>	

- РОЛЬ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В РАЗРАБОТКЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 209
М.В. Коржик
THE ROLE OF RARE EARTH IONS IN THE DEVELOPMENT OF A NEW GENERATION
OF SCINTILLATION MATERIALS
M.V. Korzhik
- СИНХРОТРОННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ФЕМТОСЕКУНДНЫЕ ЛАЗЕРЫ В ИССЛЕДОВАНИИ
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 211
*А.Н. Васильев, К.В. Ивановских, И.А. Каменских, М.В. Коржик, В.Н. Махов,
В.М. Ретивов, Е.Д. Рубцова, И.Н. Шпиньков*
SYNCHROTRON RADIATION AND FEMTOSECOND LASERS IN THE STUDY OF RARE-EARTH
BASED LUMINESCENT MATERIALS
*A.N. Vasil'ev, K.V. Ivanovskikh, I.A. Kamenskikh, M.V. Korzhik, V.N. Makhov, V.M. Retivov,
E.D. Rubtsova, I.N. Shpinkov*
- ОБЪЕМНЫЕ КРИСТАЛЛЫ C-Gd₂O₃: РОСТ, ДОПИРОВАНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 213
*Н.Г. Наумов, Р.Е. Николаев, А.А. Павлюк, В.А. Трифонов, М.С. Тарасенко, Д.А.
Тавронов, В.А. Пустоваров*
BULK C-Gd₂O₃ CRYSTALS: GROWTH, DOPING AND OPTICAL PROPERTIES
*N.G. Naumov, R.E. Nikolaev, A.A. Pavlyuk, V.A. Trifonov, M.S. Tarasenko, D.A. Tavrunov,
V.A. Pustovarov*
- РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОЙ РТУТИ 215
*Л.М. Левченко, А.Ю. Манаков, А.А. Сагидуллин, С.С. Скиба, В.А. Минин,
В.В. Косенко, Н.В. Гельфонд*
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF HIGH-PURITY MERCURY
*L.M. Levchenko, A.Yu. Manakov, A.A. Sagidullin, S.S. Skiba, V.A. Minin, V.V. Kosenko,
N.V. Gelfond*
- ПОДЛОЖКИ CdZnTe С МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ «EPI-READY» ДЛЯ СИНТЕЗА
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ A₂B₆ МЕТОДОМ МЛЭ 217
*А.А. Трофимов, И.А. Денисов, Ю.Б. Андрусов, М.Б. Гришечкин,
Д.О. Царегородцев, В.Е. Антонова, К.А. Гладышева*
«EPI-READY» CdZnTe SUBSTRATES FOR SYNTHESIS A₂B₆ BY MBE
*A.A. Trofimov, I.A. Denisov, Yu.B. Andrusov, M.B. Grishechkin, D.O. Tsaregorodtsev,
V.E. Antonova, K.A. Gladysheva*
- ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОНКИХ СЕТЧАТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИЗ СЦИНТИЛЛЯТОРА
(Gd,Y)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce С ПОМОЩЬЮ DLP 3D ПЕЧАТИ 219
*П.С. Соколов, Л.В. Ермакова, В.Г. Смылова, П.В. Карпюк, Р.Р. Сайфутяров,
Д.Е. Лелекова, А.Г. Бондарев, В.А. Мечинский, М.В. Коржик*
FABRICATION OF FINE LATTICE CERAMIC STRUCTURES FROM SCINTILLATOR
(Gd,Y)₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce BY DLP 3D PRINTING
*P.S. Sokolov, L.V. Ermakova, V.G. Smyslova, P.V. Karpyuk, R.R. Saifutyarov, D.E. Lelekova,
A.G. Bondarau, V.A. Mechinsky, M.V. Korzhik*
- НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ
И РОСТА СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ИНХ СО РАН 221
В.Н. Шлегель
NEW APPROACHES AND THE RELATIONSHIP BETWEEN THE TASKS OF INITIAL MATERIALS
PURIFICATION AND GROWTH OF PERFECT CRYSTALS AT THE NIIC
V.N. Shlegel

- ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ 223
А.Г. Белов, И.А. Денисов, В.Е. Каневский, Ю.Б. Андрусев
 THE DETERMINATION OF FREE CHARGE CARRIER CONCENTRATION IN HEAVILY DOPED SEMICONDUCTORS BY REFLECTION SPECTRA
A.G. Belov, I.A. Denisov, V.E. Kanevskii, Yu.B. Andrusov
- ЛЁГКИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ 225
И.Ю. Комендо, В.А. Мечинский, А.А. Растимешин, Д.Е.Лелекова, А.Г. Бондарев,
П.В. Карпюк, Е.А. Литвинович, М.Д. Скорохватов, М.В. Коржик
 LIGHT SCINTILLATING MATERIALS FOR IONIZING RADIATION DETECTION
I.Yu. Komendo, V.A. Mechinsky, A.A. Rastimeshin, D.E. Lelekova, A.G. Bondarau,
P.V. Karpyuk, E.A. Litvinovich, M.D. Skorokhvatov, M.V. Korzhik
- ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА GYAGG: Ce, Tb С ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ СЦИНТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КТ-СКАНЕРАХ 227
П.В. Карпюк, В.Г. Смылова, Д.Е. Лелекова, М.В. Коржик, В.А. Мечинский, А.Г. Бонадрев
 TRANSPARENT GYAGG:Ce,Tb CERAMICS WITH HIGH SCINTILLATION EFFICIENCY FOR USE IN CT SCANNERS
P.V. Karpyuk, V.G. Smysova, D.E. Lelekova, M.V. Korzhik, V.A. Mechinsky, A.G Bondarau
- КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ТЕКСТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II) 229
С.А. Кузнецова
 CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF TIN(II) OXIDE
S.A. Kuznetsova
- РОСТ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ CsI:Yb²⁺ 231
Д.О. Софич, Р.Ю. Шендрик
 GROWTH AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF CsI:Yb²⁺ SINGLE CRYSTALS
D.O. Sofich, R.Yu. Shendrik
- ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ LSO-CE ДЛЯ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ 233
А.В. Иванова, И.М. Ермоченков, О.В. Юрасова, К.В. Ивановских, М.П. Белоусов, В.Ю. Иванов
 STUDY OF THE OPTICAL CHARACTERISTICS OF LSO-CE SINGLE CRYSTALS FOR POSITRON EMISSION TOMOGRAPHY
A.V. Ivanova, I.M. Ermochenkov, O.V. Yurasova, K.V. Ivanovskikh, M.P. Belousov, V.Yu. Ivanov
- СМЕШАННЫЕ ВОЛЬФРАМАТЫ СВИНЦА И ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ — НОВЫЙ СТАРЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ 235
И.Ю. Комендо, А.Л. Михлин, А.Е. Амелина, В.А. Мечинский, В.Н. Шлегель, А.Г. Бондарев, П.В. Карпюк, П.С. Соколов, Д.Е.Лелекова, А.Г. Поступаева, М.В. Коржик
 MIXED LEAD AND ALKALINE EARTH TUNGSTATES - A NEW OLD MATERIAL FOR DETECTING X-RAY AND GAMMA RADIATION
I.Yu. Komendo, A.L. Mikhlin, E.A. Amelina, V.A. Mechinsky, V.N. Shlegel, A.G. Bondarau,
P.V. Karpyuk, P.S. Sokolov, D.E. Lelekova, A.G. Postupaeva, M.V. Korzhik

- ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РОСТА МОНОКРИСТАЛЛА КРС-5 ПУТЁМ РАСЧЁТА ГРАДИЕНТА
ТЕМПЕРАТУРЫ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 237
С.В. Ерохин, К.С. Зараменских, М.С. Кузнецов, С.М. Пилюшко
- OPTIMIZATION OF KRS-5 SINGLE CRYSTAL GROWTH PROCESS BY CALCULATION
OF TEMPERATURE GRADIENT USING FINITE ELEMENT METHOD
S.V. Erohin, K.S. Zaramenskikh, M.S. Kuznetsov, S.M. Pilyushko
- ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОКРУЖЕНИЯ НА СТРУКТУРУ CdS В ПЛЕНКАХ НАНОКОМПОЗИТОВ 239
ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕН - СУЛЬФИД КАДМИЯ
О.П. Иванова, А.В. Кривандин, А.А. Пирязев, С.А. Завьялов
- EFFECT OF CHEMICAL ENVIRONMENT ON CdS STRUCTURE IN POLY (*p*-XYLYLENE) -
CADMIUM SULPHIDE NANOCOMPOSITE FILMS
O.P. Ivanova, A.V. Krivandin, A. A. Piryazev, S. A. Zav'yalov
- ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 241
КЕРАМИКИ YAG: Ce
В.Е. Супрунчук, Ф.Ф. Малявин, А.А. Кравцов, В.А. Тарала
- INFLUENCE OF COMPACTING MODES ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF YAG: Ce
CERAMICS
V.E. Suprunchuk, F.F. Malyavin, A.A. Kravtsov, V.A. Tarala
- ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В БЛИЖНЕЙ ИК ОБЛАСТИ 243
КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦИНКОМ ДО ПЕРВОГО
КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПОРОГА
М.В. Смирнов, Н.В. Сидоров, М.Н. Палатников, В.Б. Пикулев
- THERMAL QUENCHING OF PHOTOLUMINESCENCE IN THE NEAR-IR REGION OF LITHIUM
NIOBATE CRYSTALS DOPED WITH ZINC UP TO THE FIRST CONCENTRATION THRESHOLD
M.V. Smirnov, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, V.B. Pikulev
- ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ LiNbO₃:Tb 245
Л.А. Бобрева, Н.В. Сидоров, А.Ю. Пятышев
- DEFECT STRUCTURE OF LASER MATERIALS BASED ON LiNbO₃:Tb SINGLE CRYSTALS
L.A. Bobreva, N.V. Sidorov, M.N. Palatnikov, A. Yu. Pyatyshev
- ОКСИНИТРИДЫ АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ 247
И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
*Н.С. Ахмадуллина, А.В. Ищенко, В.П. Сиротинкин, И.А. Вайнштейн,
Ю.Ф. Каргин*
- ALUMINUM OXYNITRIDES DOPED WITH RARE-EARTH AND TRANSITION METALS IONS
N.S. Akhmadullina, A.V. Ishchenko, V.P. Sirotkin, I.A. Weinstein, Yu.F. Kargin
- МОДИФИКАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, 249
ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ЦЕРИЯ
*У.А. Марьина, Б.Б. Синельников, Г.Г. Меграбян, И.В.Босянов, С.М. Власов,
Д.А. Катаев*
- MODIFICATION OF THE LUMINESCENT PROPERTIES OF YTTRIUM ALUMINUM GARNET DOPED
WITH RARE EARTH CERIUM IONS
U.A. Marina, B.B. Sinelnikov, G.G. Mehrabyan, I.V. Bosyanov, S.M. Vlasov, D.A. Kataev

- ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЕРЕПЛАВА НА ПРОДУКТЫ
КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТАНТАЛА ИЗ Ta₂O₅ 251
А.П. Хрусталёв, Е.С. Марченко, И.А. Жуков, Р.Р. Димухамедов
STUDY OF THE INFLUENCE OF ELECTRON BEAM REMELTING ON THE PRODUCTS OF
CARBOTHERMAL REDUCTION OF TANTALUM FROM Ta₂O₅
A.P. Khrustalev, E.S. Marchenko, I.A. Zhukov, R.R. Dimukhamedov
- ОПТИЧЕСКАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ 253
МОНОКРИСТАЛЛОВ NaF-Ce и NaF-U, Ce
А.А. Эгамбердиева, А.С. Ганиева
OPTICAL AND THERMAL STABILITY OF RADIATION CENTERS OF SINGLE CRYSTALS
NaF-Ce and NaF-U, Ce
A.A. Egamberdieva, A.S. Ganieva
- ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ НА ФОРМУ ОБРАЗОВАНИЯ SiO₂ В ВОДНОМ КОЛЛОИДНОМ 255
РАСТВОРЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЁВ КАРБИДА КРЕМНИЯ
Н.М. Сергеева, С.П. Богданов
INFLUENCE OF SILICON STRUCTURE ON THE FORM OF FORMATION OF SiO₂ IN AN AQUEOUS
COLLOIDAL SOLUTION ON THE SURFACE OF EPITAXIAL LAYERS OF SILICON CARBIDE
N.M. Sergeeva, S.P. Bogdanov
- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЗАДЕЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОХЛАЖДАЕМЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ 257
ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ БРОМИДА ТАЛЛИЯ
К.С. Зараменских, М.С. Кузнецов, И.С. Лисицкий, С.М. Пилушко,
А.А. Пахомова
TECHNOLOGICAL GROUNDWORK FOR THE PRODUCTION OF UNCOOLED SEMICONDUCTOR
IONIZING RADIATION DETECTORS BASED ON THALLIUM BROMIDE CRYSTALS
K.S. Zaramenskikh, M.S. Kuznetsov, I.S. Lisitsky, S.M. Pilyushko, A.A. Pakhomova
- ОСОБЕННОСТИ ВЫЯВЛЕНИЯ ВЫХОДОВ ДИСЛОКАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАСТИН GaAs 259
Р.А. Вербицкий, К.С. Ползикова, Ю.В. Сыров
FEATURES OF DETECTING DISLOCATION OUTPUTS ON THE SURFACE OF GaAs PLATES
R.A. Verbitsky, K.S. Polzikova, Y.V. Syrov
- ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Pr³⁺ И РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫХ ДЕФЕКТОВ В 261
КОМПЛЕКСНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ
С.А. Киселев, В.А. Пустоваров, К.В. Ивановских, Ц. Ши, М.О. Калинин,
М.О. Петрова
LUMINESCENCE OF Pr³⁺ IONS AND RADIATION-INDUCED DEFECTS IN COMPLEX INORGANIC
COMPOUNDS
S.A. Kiselev, V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, Q. Shi, M.O. Kalinkin, M.O. Petrova
- ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ПОДСЧЕТА 263
ДИСЛОКАЦИЙ «КОЛИБРИ»
Р.А. Вербицкий, В.Д. Латонов, Ю.В. Сыров
TECHNICAL IMPLEMENTATION OF THE AUTOMATED "KOLIBRI" DISLOCATION
COUNTING SYSTEM
R.A. Verbitsky, V.D. Latonov, Y.V. Syrov

- МЕТОД МОДУЛЯЦИИ ВЕСОВОГО СИГНАЛА ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ РОСТОМ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ЗАКРЫТОМ ТЕПЛОМ УЗЛЕ 265
П.В. Касимкин
WEIGHTING SIGNAL MODULATION METHOD FOR CONTROLLING THE GROWTH OF
SEMICONDUCTOR AND OXIDE CRYSTALS IN A CLOSED THERMAL UNIT
P.V. Kasimkin
- ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОЧИСТКА ГАФНИЯ ОТ ЦИРКОНИЯ И ПРИМЕСЕЙ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ 267
ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕД НА БАЗЕ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ ЭКСТРАКТОРОВ
Е.Н. Винцайтис, В.В. Кучин, Е.С. Копарулина, А.Г. Зиганшин
ADDITIONAL PURIFICATION OF HAFNIUM FROM ZIRCONIUM AND IMPURITIES WITH TRIBUTYL
PHOSPHATE FROM NITRIC ACID MEDIA BASED ON CENTRIFUGAL EXTRACTORS
E.N. Vintsaitis, V.V. Kuchin, E.S. Koparulina, A.G. Ziganshin
- ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ ПЛАСТИН INSB НА ИХ ПОВЕРХНОСТНЫЕ 269
ХАРАКТЕРИСТИКИ
*М.С. Нестюркин, Н.Ю. Комаровский, Д.А. Тихонов, Е.В. Молодцова, Р.Ю.
Козлов*
RESEARCH ON THE IMPLICATION OF ORIENTATION OF InSb WAFERS ON THEIR SURFACE
CHARACTERISTICS
M.S. Nestyurkin, N. Yu. Komarovsky, D.A. Tikhonov, E.V. Molodtsova, R.Y. Kozlov
- НИЗКОГРАДИЕНТНЫЙ МЕТОД БРИДЖМЕНА- СТОКБАРГЕРА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ 271
КРИСТАЛЛОВ ДВОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
А.Ф. Курусь, С.И. Лобанов, П.Г. Криницын, Л.И. Исаенко
LOW THERMAL GRADIENT BRIDGMAN-STOCKBARGER METHOD FOR DOUBLE
CHALCOGENIDE CRYSTALS GROWTH
A.F. Kurus, S.I. Lobanov, P.G. Krinitsyn, L.I. Isaenko
- ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА 273
А.В. Шергин, Е.А. Белая
ION EXCHANGE SYNTHESIS OF PHOSPHORS BASED ON YTTRIUM ALUMINUM GARNET
A.V. Shergin, E.A. Belaya
- ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТРИЧНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПЭТ ТОМОГРАФА 275
*И.М. Ермоченков, Ю.Д. Заварцев, В.П. Данилов, Н.М. Аркадов, О.В. Юрасова,
А.В. Иванова, Д.М. Блитман*
MANUFACTURING TECHNOLOGY OF A MATRIX DETECTOR FOR A PET SCANNER
*I.M. Ermochenkov, Yu.D. Zavartsev, V.P. Danilov, N.M. Arkadov, O.V. Yurasova, A.V. Ivanova,
D.M. Blitman*
- ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ GYAGG:Ce,Tb,Yb И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ 277
СВОЙСТВ
*В.В. Дубов, П.В. Карпюк, И.Ю. Комендо, А.Г. Бондарев, Д.Е. Лелекова, М.В.
Коржик,
В.А. Пустоваров*
OBTAINING OF GYAGG:Ce,Tb,Yb CERAMICS AND STUDY OF LUMINESCENT PROPERTIES
*V.V. Dubov, P.V. Karpyuk, I.Yu. Komendo, A.G. Bondarau, D.E. Lelekova, M.V. Korzhik,
V.A. Pustovarov*

- ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ИОН- РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОХ $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ 279
А.С. Ганыева, К. Шаршеев, М.М. Кидибает, Райымкул кызы Н
 THE INFLUENCE OF IMPURITIES ON THE FORMATION OF RADICAL IONS IN IRRADIATED $\text{LiNaSO}_4\text{-Cr}^{3+}$ CRYSTALS
A.S. Ganyeva, K.Sharsheev, M.M. Kidibaev, Raiymkul kyzy N
- СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ 281
А.В. Иванова, О.В. Юрасова, И.М. Ермоченков, Д.А. Таверунов, В.А. Пустоваров
 SYNTHESIS AND PROPERTIES OF $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ PHOSPHORS ACTIVATED BY RARE EARTH IONS
A.V. Ivanova, O.V. Yurasova, I.M. Ermochenkov, D.A. Tavrunov, V.A. Pustovarov
- ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ Gd И Sb 283
Р.Д. Мухачев, С.Т. Байдак, А.В. Лукоянов
 FEATURES OF BAND STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS AND SEMIMETALS BASED ON Gd AND Sb
R.D. Mukhachev, S.T. Baidak, A.V. Lukoyanov
- ПРОБЛЕМЫ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ И СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ AIII^{IV} 285
С.Н. Князев, Н.Ю. Комаровский, Д.А. Тихонов, Е.В. Молодцова
 PROBLEMS OF CONCENTRATION AND STRUCTURAL HETEROGENEITY IN SINGLE CRYSTALS OF THE III-V GROUP
S.N. Knyazev, N. Yu. Komarovsky, D.A. Tikhonov, E.V. Molodtsova
- ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ ИОНАМИ СКАНДИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В КРИСТАЛЛАХ ГРАНАТОВ 287
Ф.Д. Федюнин, А.Н. Васильев, О.А. Бузанов, Д.А. Спасский
 INFLUENCE OF PARTIAL SUBSTITUTION OF ALUMINUM AND GALLIUM IONS BY SCANDIUM IONS ON ENERGY TRANSFER PROCESSES IN GARNET CRYSTALS
F.D. Fedunin, A.N. Vasil'ev, O.A. Buzanov, D.A. Spassky
- НОВЫЕ ВИТЛОКИТОПОДОБНЫЕ ВАНАДАТЫ С ПЕРСПЕКТИВНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ 289
Э.М. Галлямов, В.В. Титков, О.В. Барышникова, Б.И. Лазорьяк
 NEW WHITLOCKITE-LIKE VANADATES WITH PROMISING FUNCTIONAL PROPERTIES
E.M. Gallyamov, V.V. Titkov, O.V. Baryshnikova, B.I. Lazoryak
- ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Cr^{3+} В КРИСТАЛЛАХ KDP, ADP ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ 291
А.А. Баязова, У.К. Мамытбеков, М.М. Кидибает, К. Шаршеев, А.Т. Арымбаева, М.Е. Касымалиев
 CHANGES IN THE OPTICAL ABSORPTION SPECTRA OF Cr^{3+} IONS IN KDP, ADP CRYSTALS UNDER THE INFLUENCE OF X-RAY IRRADIATION
A.A. Bayazova, U.K. Mamytbekov, M.M. Kidibaev, K. Sharsheev, A.T. Arymbaeva, M.E. Kasymaliev

- ТЕТРАГЕКСАФТОР-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (+3) КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТОАКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУР СПИНОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ 293
В.П. Штефанец
 TETRAHEXAFLUORO-ACETYLACETONATES OF RARE EARTH METALS (+3) AS PROMISING MAGNETICALLY ACTIVE MEDIA FOR NANO AND MICROSTRUCTURES OF SPIN ELECTRONICS
V.P. Shtefanets
- ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ Sc НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) ТИПА NASICON 294
Н. Крутяк, Д. Спасский, Э.М. Галлямов, А.В. Мосунов, В.А. Морозов
 INFLUENCE OF Sc SUBSTITUTION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF NASICON-TYPE $\text{Na}_3\text{Sc}_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_3$ (R=Eu, Tb, Dy) PHOSPHORS
N. Krutyak, D. Spassky, E.M. Gallyamov, A.V. Mosunov, V.A. Morozov
- ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ОРТОАЛЮМИНАТОВ ЛАНТАНА И ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III) 296
А.Ю. Ягодина, Л.Н. Мишенина
 LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANUM AND YTTRIUM ORTHOALUMINATES ACTIVATED BY EUROPIUM (III) IONS
A.Yu. Yagodina, L.N. Mishenina
- ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КАНАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ В МОНОКРИСТАЛЛАХ InSb (Te), ВЫРАЩЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЯХ 298
Е.О. Журавлев, Е.В. Молодцова, Р.Ю. Козлов, С.Н. Князев, М.С. Нестюркин, Н.Ю. Комаровский
 REGULARITIES OF CHANNEL HETEROGENEITY FORMATION IN InSb (Te) SINGLE CRYSTALS GROWN IN DIFFERENT CRYSTALLOGRAPHIC DIRECTIONS
E.O. Zhuravlev, E.V. Molodtsova, R. Yu. Kozlov, S.N. Knyazev, M.S. Nestyurkin, N.Yu. Komarovskiy
- ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫХ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ ЭРБИЯ 300
А.А. Чубова, У.А. Марьяна, Б.Б. Синельников, А.Н. Белоусов, Н.С. Гусев, В.В. Дубровский, Б.Р. Машевец
 RESEARCH OF LASER ACTIVE ELEMENTS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM GARNET DOPED WITH RARE-EARTH ERBIUM IONS
A.A. Chubova, U.A. Maryina, B.B. Sinelnikov, A.N. Belousov, N.S. Gusev, V.V. Dubrovsky, B.R. Mashevets
- ЯРКАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ УФ-С ДИАПАЗОНА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ 302
Д. Спасский, А.Н. Васильев, И.М. Кондратьев, Д. Дейнеко, И. Никифоров
 BRIGHT UV-C LUMINESCENCE OF $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{PO}_4$ SOLID SOLUTIONS
D. Spassky, A.N. Vasil'ev, I.M. Kondrat'ev, D. Deyneko, I. Nikiforov
- СИНТЕЗ ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА SrLaAlO_4 МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ 304
В.А. Шишова, Л.Н. Мишенина
 SYNTHESIS OF PHOSPHOR BASED ON STRONTIUM-LANTHUM ALUMINAATE SrLaAlO_4 BY COMBUSTION METHOD
V.A. Shishova, L.N. Mishenina

Section 6 / Секция 6

Chemical analysis, testing and certification of minerals and materials containing rare metals

Химическая аналитика, испытания и сертификация минерального сырья, сплавов и материалов на основе редких металлов

- ОПРОБОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФОРМ ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОРОДА В ПОРОШКАХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ 307
Б.А. Румянцев
 TESTING THE METHOD FOR IDENTIFYING THE FORMS OF THE PRESENCE OF OXYGEN IN INTERMETALLIDE POWDERS
B.A. Rumyantsev
- ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Sc И In В ОТХОДАХ ОБОГАЩЕНИЯ ОЛОВОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА 309
С.И. Иванников, Н.С. Маркин, В.П. Зверева, Л.А. Земскова
 EVALUATION OF Sc AND In CONTENT IN THE TAILINGS FROM THE TIN ORE DEPOSITS ENRICHMENT IN THE RUSSIAN FAR EAST REGION BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS
S.I. Ivannikov, N.S. Markin, V.P. Zvereva, L.A. Zemskova
- ЛАЗЕРНЫЙ ИСКРОВОЙ ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА ВЕЩЕСТВ 311
А.И. Лепилов, С.А. Портнов, Т.Н. Соколова, С.Н. Соколов, Е.Л. Сурменко, В.И. Титов
 LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY – A PROMISING METHOD FOR STUDYING THE COMPOSITION OF SUBSTANCES
A.I. Lepilov, S.A. Portnov, T.N. Sokolova, S.N. Sokolov, E.L. Surmenko, V.I. Titov
- МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ТЕТРАХЛОРИДЕ КРЕМНИЯ ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ 313
О.Д. Хорозова, С.В. Хидирова, С.А. Василенко, И.М. Мельникова, Е.С. Шукман
 THE MOLECULAR COMPOSITION OF IMPURITIES IN SILICON TETRACHLORIDE ACCORDING TO IR FOURIER SPECTROSCOPY
O.D. Khorozova, S.V. Khidirova, S.A. Vasilenko, I.M. Melnikova, E.S. Shukman
- ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ АНОРТОЗИТА МЕТОДОМ МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ 315
М.А. Сибрина, А.В. Жилкина, Д.А. Тюрин, Д.Н. Догадкин, И.Н. Громяк, В.П. Колотов
 DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN A STANDARD SAMPLE OF ANORTHOSITE BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY
M.A. Sibrina, A.V. Zhilkina, D.A. Tyurin, D.N. Dogadkin, I.N. Gromyak, V.P. Kolotov

Section 7 / Секция 7

Materials and technologies of the 4th energy transition. Modern rare metal-based functional materials.

Материалы и технологии четвертого энергетического перехода. Современные функциональные материалы на основе редких металлов.

- БЕРИЛЛИД ТИТАНА $TiBe_{12}$ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОТРАЖАТЕЛЕЙ ЯДЕРНЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗООХЛАЖДАЕМЫХ РЕАКТОРОВ
Е.В. Франц, М.Г. Колмаков, Б.Л. Зорин, М.К. Кылышканов, М.А. Подойников, С.В. Ударцев 318
- TITANIUM BERYLLIDE $TiBe_{12}$ – AN ADVANCED FUNCTIONAL MATERIAL FOR REFLECTORS OF NUCLEAR HIGH TEMPERATURE GAS COOLED REACTORS
Ye. Frants, M. Kolmakov, B. Zorin, M. Kylyshkanov, M Podoinikov, S. Udartsev
- WOMEN IN HYDROGEN: IGNITING DIVERSITY IN THE GREEN HYDROGEN SECTOR 320
Dalia Samir
- EGYPT'S BOOMING HYDROGEN ECONOMY 322
Khaled Nageib
- СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ - БОРОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ 324
У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Ф.А. Назаров, О.А. Азизов
- SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ENERGY-INTENSIVE SUBSTANCES - RARE-EARTH METAL BOROHYDRIDES
U.M. Mirsaidov, A. Rakhimova, F.A. Nazarov, O.A. Azizov
- ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ 326
У.М. Мирсаидов, Ф. Хамидов, А.М. Исоев, А. Бадалов, О.А. Азизов
- OBTAINING ENERGY-INFORMING SUBSTANCES BASED ON ALUMINUM FOR HYDROGEN ENERGY
U.M. Mirsaidov, F. Khamidov, A.M. Isoev, A. Badalov, O.A. Azizov
- МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МИКРОСТРУКТУРАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СПЛАВОВ 328
Р.Б. Моргунов
- MAGNETOCALORIC EFFECTS IN MICROSTRUCTURES OF RARE-EARTH ALLOYS
R.B. Morgunov
- ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ЧЕТВЕРТОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ ($CdTe$) - ДОСТОЙНЫЕ КОНКУРЕНТЫ СОЛНЕЧНЫМ ПАНЕЛЯМ, БАЗИРУЮЩИМСЯ НА КРЕМНИИ 330
В.Н. Абрютин, Е.В. Давыдова
- SEMICONDUCTOR TECHNOLOGIES AND MATERIALS OF THE FOURTH ENERGY TRANSITION BASED ON CADMIUM TELLURIDE (CDTE) ARE WORTHY COMPETITORS TO SOLAR PANELS BASED ON SILICON
V.N. Abryutin, E.V. Davydova
- ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО И СТРУКТУРНОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ 332
Ш.Р. Курбанбеков, Б.К. Рахадиллов, Ю.О. Амангельдиева, Д.Е. Балтабаева
- INVESTIGATION OF THE PHASE AND STRUCTURAL COMPOSITION OF TITANIUM-BASED INTERMETALLIC COMPOUNDS OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING

Sh.R. Kurbanbekov, B.K. Rakhadilov, Yu.O. Amangeldieva, D.E. Baltabaeva

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛЬЦИТЕРМИЧЕСКИХ
ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ 334

В.М. Орлов, Т.Ю. Прохорова

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON CHARACTERISTICS OF CALCIO THERMAL
TANTALUM POWDERS

V.M. Orlov, T.Yu. Prokhorova

КОНКУРЕНЦИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ГИБРИДИЗАЦИИ В СКОРОСТИ
МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МАГНИТА Er³⁺, ПОМЕЩЕННОГО В
ФЕРРОМАГНИТНУЮ МАТРИЦУ 335

Е.И. Куницына, Р.Б. Моргунов

COMPETITION BETWEEN DIPOLE INTERACTION AND HYBRIDIZATION IN THE RATE
OF MAGNETIC RELAXATION OF Er³⁺ MOLECULAR MAGNET PLACED
IN A FERROMAGNETIC MATRIX

E.I. Kunitsyna, R.B. Morgunov

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ КАК ОСНОВЫ УСТОЙЧИВОГО
РАЗВИТИЯ ЭНЕРГЕТИКИ 338

Е.А. Данилов, А.Б. Шахназарова, А.А. Хачатурян, М.В. Ананьев

CARBON MATERIALS WITH CONTROLLED STRUCTURE AS A BASIS OF PROSPECTIVE
ELECTROCHEMICAL DEVICES FOR SUSTAINABLE ENERGY PRODUCTION DEVELOPMENT

E.A. Danilov, A.B. Shakhnazarova, A.A. Khachaturian, M.V. Ananyev

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СПЛАВАХ ДЛЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА
ОСНОВЕ La(Fe,Si)₁₃ 340

А.П. Каманцев, Ю.С. Кошкидько, А.А. Амиров, А.М. Алиев

MAGNETOCALORIC EFFECT IN ALLOYS FOR MAGNETIC COOLING BASED ON La(Fe,Si)₁₃

A.P. Kamantsev, Yu.S. Koshkid'ko, A.A. Amirov, A.M. Aliev

ПРОИЗВОДСТВО ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ 342

*С.В. Беленов, В.С. Меньшиков, Е.Р. Бескопильный, И.А. Герасимова,
Д.В. Алексеенко, К.О. Паперж, А.А. Алексеенко.*

PRODUCTION OF DOMESTIC PLATINUM CONTAINING CATALYSTS FOR LOW TEMPERATURE
FUEL CELLS AND ELECTROLYSERS

*S.V. Belenov, V.S. Menshikov, E.R. Beskopylny, I.A. Gerasimova, D.V. Alekseenko,
K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko*

СОРБЦИЯ ЛЕГКИХ И СРЕДНИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СОПОЛИМЕРАМИ N,N-
ДИАЛЛИЛ-N'-АЦИЛГИДРАЗИНОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ 344

Т.Д. Батуева, С.А. Заболотных, В.О. Гоголишвили

SORPTION OF LIGHT AND MEDIUM RARE EARTH METALS BY COPOLYMERS
OF N,N-DIALLYL-N'-ACYLHYDRAZINES WITH ACRYLONITRILE

T.D. Batueva, S.A. Zabolotnykh, V.O. Gogolishvili

СИНТЕЗ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ЛИТИЙ-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОДУКТА ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА 346

Г.Б. Куншина, И.В. Бочарова, Е.А. Щелокова, А.Г. Касиков

SYNTHESIS OF SOLID ELECTROLYTES WITH HIGH LITHIUM-ION CONDUCTIVITY USING A
PRODUCT OF SPODUMENE CONCENTRATE PROCESSING

G.B. Kunshina, I.V. Bocharova, E.A. Shchelokova, A.G. Kasikov

- СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ
GdFeCo/Ir/GdFeCo 348
М.В. Бахметьев, А.Д. Таланцев, Р.Б. Моргунов
STATISTICAL DISTRIBUTIONS OF MAGNETIZATION REVERSAL IN GdFeCo/Ir/GdFeCo THIN FILMS
M.V. Bakhmetiev, A.D. Talantsev, R.B. Morgunov
- АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 350
*И.Д. Пономарев, А.Б. Шахназарова, М.Р. Волкова, Е.А. Данилов,
А.А. Шиндров, Н.В. Косова, А.Я. Акыева, М.Е. Гурко, М.В. Ананьев*
HARD CARBON ANODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES
*I.D. Ponomarev, A.B. Shakhnazarova, M.R. Volkova, E.A. Danilov, A.A. Shindrov, N.V. Kosova,
A.Ya. Akyeva, M.E. Gurko, M.V. Ananyev*
- МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО LiCoPO₄ С УЛУЧШЕННЫМИ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ 352
Н.В. Жаров, М.В. Маслова
DEVELOPMENT OF A METHOD FOR OBTAINING HIGHLY ORDERED LiCoPO₄ WITH IMPROVED
ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS
N.V. Zharov, M.V. Maslova
- ТЕХНОЛОГИЯ МАГНИТНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ СПЛАВА GdNi₂ 354
*К.А. Колесов, А.В. Маширов, И.И. Мусабилов, А.С. Кузнецов, В.В. Коледов,
В.Г. Шаэров*
MAGNETIC COOLING TECHNOLOGY BASED ON GdNi₂ ALLOY
K.A. Kolesov, A.V. Mashirov, I.I. Musabirov, A.S. Kuztentsov, V.V. Koledov, V.G. Shavrov
- ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДОБРОТНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
MGSB – MGBI N-ТИПА 356
А.А. Михайлова, Е.В. Аргунов, Н.Ю. Табачкова, В.А. Дыбов, М.В. Ананьев
ENHANCEMENT OF THERMOELECTRIC MERIT OF N-TYPE MGSB - MGBI SOLID SOLUTION
A.A. Mikhailova, E.V. Argunov, N.Y. Tabachkova, V.A. Dybov, M.V. Ananyev
- ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ПОСЛЕ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ 358
А.И. Аверина, Н.В. Каширин, Р.В. Сидоров
STUDY OF THE CHANGE IN THE POTENTIAL OF THE DIELECTRIC SURFACE AFTER
PLASMOCHEMICAL ETCHING
A.I. Averina, N.B. Kashirin, R.V. Sidorov
- ОБЗОР ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ОПЫТА В СТАНДАРТИЗАЦИИ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 360
А.Д. Прохоров, М.В. Ананьев, Е.И. Хунузиди
REVIEW OF DOMESTIC AND FOREIGN EXPERIENCE IN FUEL CELL STANDARDIZATION
A.D. Prokhorov, M.V. Ananyev, E.I. Khunuzidi
- ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОЕМКОСТИ СПЛАВА Ti-Zr-V КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ 362
В.В. Мальков, Л.Г. Петрова
INVESTIGATION OF THE HYDROGEN CAPACITY OF Ti-Zr-V ALLOY- A PROMISING MATERIAL
FOR HYDROGEN ENERGY
V.V. Malkov, L.G. Petrova

- ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМОВАНИЯ СЛИТКОВ ДЛЯ ВАКУУМНО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ 364
М.А. Домашенков, С.В. Буйначев, Н.Д. Бородин, В.А. Корнеев, М.А. Машковцев
 THE EFFECT OF THE GRANULOMETRIC COMPOSITION OF STABILIZED ZIRCONIUM DIOXIDE POWDERS ON THE PROCESS OF FORMING INGOTS FOR VACUUM BEAM EVAPORATION
M.A. Domashenkov, S.V. Buinachev, V. V. Korneev, N.D. Borodin, M.A. Mashkovtsev
- ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЙ ЦИРКОНИЯ И РЗЭ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ЗНАЧЕНИИ PH 366
С.В. Буйначев, Е.С. Баженова, М.А. Машковцев, М.А. Домашенков, В.Н. Рычков
 STUDY OF THE PROPERTIES OF ZIRCONIUM AND REE HYDROXY COMPOUNDS OBTAINED BY THE CONTROLLED PRECIPITATION METHOD AT A CONSTANT PH VALUE
S.V. Buinachev, E.S. Bazhenova, M.A. Mashkovtsev, M.A. Domashenkov, V.N. Rychkov
- ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ GYAGG:Ce СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ 3D ПЕЧАТЬЮ 368
Л.В. Ермакова, В.Г. Смыслова, В.В. Дубов, П.В. Карпюк, П.С. Соколов, Д.Е. Лелекова, И.Ю. Комендо, А.Г. Бондарев, В.А. Мечинский, М.В. Коржик
 PREPARATION OF TRANSLUCENT GYAGG:Ce CERAMICS VIA DLP 3D PRINTING
L.V. Ermakova, V.G. Smyslova, V.V. Dubov, P.V. Karpyuk, P.S. Sokolov, D.E. Lelekova, I.Yu. Komendo, A.G. Bondarau, V.A. Mechinsky, M.V. Korzhik
- МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С КРЕМНИЕМ И ГЕРМАНИЕМ 370
А.А. Курганская, Ю.А. Овченкова, А.Е. Богданов, А.В. Морозкин, И.С. Терёшина
 MAGNETOSTRICTION EFFECT IN RARE EARTH COMPOUNDS WITH SILICIUM AND GERMANIUM
A.A. Kurganskaya, I.A. Ovtchenkova, A.E. Bogdanov, A.V. Morozkin, I.S. Tereshina
- ИССЛЕДОВАНИЕ МИГРАЦИИ ТРИТИЯ ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ СОЛЕЙ – LiF·BeF₂ 372
О.А. Кучеров, А.С. Аникин, А.А. Семенов, А.В. Лизунов, А.Н. Букин, Н.Е. Забирова, А.С. Крюкова, М.И. Беляков, Е.В. Козлова, А.В. Ананьев, И.Г. Лесина, В.Р. Тарасов, Р.В. Чекушин
 INVESTIGATION OF TRITIUM'S MIGRATION THROUGH MOLTEN SALTS – LiF·BeF₂
O.A. Kucherov, A.S. Anikin, A.A. Semenov, A.V. Lizunov, A.N. Bukin, N.E. Zabiroya, A.S. Kryukova, M.I. Belyakov, E.V. Kozlova, A.V. Ananiev, I.G. Lesina, V.R. Tarasov, R.V. Chekushin
- МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ Gd, Tb, Dy И Y 374
П.А. Крот, Н.Ю. Панкратов, И.С. Терёшина, В.Н. Вербецкий
 MAGNETOCALORIC MATERIAL BASED ON Gd, Tb, Dy AND Y HEAVY RARE EARTH ELEMENTS
P.A. Krot, N.Yu. Pankratov, I.S. Tereshina and V.N. Verbetsky
- ЭНЕРГОПЕРЕХОД, НОВАЯ ИНДУСТРИАЛЬНАЯ РЕВОЛЮЦИЯ И САНКЦИИ В КОМПЛЕКСЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ И УГРОЗ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ 376
Г.А. Оганнисян
 ENERGY TRANSITION, NEW INDUSTRIAL REVOLUTION AND SANCTIONS IN THE COMPLEX OF OPPORTUNITIES AND THREATS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT OF THE ECONOMY OF CHEMICAL INDUSTRY ENTERPRISES IN RUSSIA
G.A. Ogannisian

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>К.О. Лясников, О.В. Чернышова, К.О. Логинов</i>	378
PRODUCTION OF FERROMAGNETIC MATERIALS <i>K.O. Lyasnikov, O.V. Chernyshova, K.O. Loginov</i>	
ВЛИЯНИЕ ВНЕДРЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА НА МАГНИТНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ ФАЗЫ ЛАВЕСА C14 <i>А.Д. Никитин, О.А. Панченко, Я.И. Маркохай, С.А. Лушников, Н.Ю. Панкратов</i>	380
AN EFFECT OF HYDROGEN ATOM INTRODUCTION ON MAGNETIC BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY ALLOYS WITH THE LAVES PHASE C14 CRYSTAL STRUCTURE <i>A.D. Nikitin, O.A. Panchenko, Y.I. Markokhai, S.A. Lushnikov, N.Yu. Pankratov</i>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ГАЛЛИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ <i>А.Маматова, А.Я. Кочеткова</i>	382
INVESTIGATION OF FORMATION PATTERNS GALLIUM FERRITE BASED MAGNETIC NANOPARTICLES SYNTHESISED BY SOL-GEL METHOD <i>A.Mamatova, A.Y. Kochetkova</i>	
РАЗРАБОТКА СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДОКИСНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>М.В. Ананьев, В.А. Еремин, В.А. Дыбов, А.Р. Ахмадеев, С.А. Стрелков, А.Д. Прохоров, И.Н. Волков, Г.С. Сафронов, А.А. Маркин</i>	384
DEVELOPMENT OF INTERMEDIATE TEMPERATURE SOLID OXIDE FUEL CELLS <i>M.V. Ananyev, V.A. Eremin, V.A., Dybov, A.R. Akhmadeev, S.A., Strelkov, A.D. Prokhorov, I.N. Volkov, G.S. Safronov, A.A. Markin</i>	
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ДЛЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК НА РАЗЛИЧНЫХ ТЕПЛОВЫХ ЦИКЛАХ <i>В.А. Дыбов, А.А. Михайлова, Е.В. Аргунов, М.В. Ананьев</i>	386
THERMOELECTRIC CONVERSION FOR POWER PLANTS WITH DIFFERENT THERMAL CYCLES <i>V.A. Dybov, A.A. Mikhailova, E.V. Argunov, M.V. Ananyev</i>	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ <i>М.В. Юрченко, Е.С. Тропин, Е.П. Антонова, А.Ю. Сунцов</i>	388
ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE AIR ELECTRODES BASED ON LAYERED COBALTITES <i>M.V. Yurchenko, E.S. Tropin, E.P. Antonova, A.Yu. Suntsov</i>	
ОБМЕН КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С ОКСИДАМИ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me – Ta, W) В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ <i>А.Р. Ахмадеев, В.А. Еремин, М.В. Ананьев</i>	390
GAS PHASE OXYGEN EXCHANGE WITH OXIDES $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}Me_xO_{3-\delta}$ (Me = Ta, W) IN NON-EQUILIBRIUM CONDITIONS <i>A.R. Akhmadeev, V.A. Eremin, M.V. Ananyev</i>	

3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024): Сборник тезисов. Москва, 3–5 апреля 2024 г. – Москва: АО «Гиредмет» им. Н.П. Сажина, 2024. – 416 с.

The 3rd International Conference on Technologies, Properties and Applications of Rare Metals and Related Materials (RAREMET-2024), Book of Abstracts, Moscow, April 3-5, 2024, GIREDMET JSC, P. 416.

В сборнике представлены материалы 3-й Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» («РЕДМЕТ-2024»), посвященной памяти академика Николая Петровича Сажина. Мероприятие состоялось в Москве в период с 3 по 5 апреля 2024.

Website: <https://redmet.giredmet.ru>

E-mail: RareMetals@rosatom.ru

