

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ»

На правах рукописи



Пухова Ольга Евгеньевна

**РАФИНИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ И
ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ
ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ С ГАРНИСАЖЕМ ИЗ
ПОРОШКА ГЛИНОЗЕМА**

2.6.2 - Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
профессор, д.т.н., Гаврилов С.А.

Москва, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Свойства платины и платинородиевых сплавов и их роль в промышленности	11
1.2 Влияние загрязняющих примесей на свойства платинородиевых сплавов	20
1.3 Современные методы рафинирования металлов платиновой группы	24
1.4 Выбор методов рафинирования в зависимости от поставленных задач.....	39
1.5 Плавка с гарнисажем и проблема удаления меди как приоритетной примеси.....	42
1.6 Выводы и постановка задач исследования	47
ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования.....	49
2.1 Объекты исследования.....	49
2.2 Приготовление модельных сплавов.....	54
2.3 Методы диагностики и их применение в процессе рафинирования.....	55
2.3.1 Подготовка для диагностики гарнисажного слоя	57
2.3.2 Определение температуры расплава	58
2.3.3 Атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектра.....	60
2.3.3.1 Разработка унифицированной методики атомно-эмиссионного анализа для нестандартных платинородиевых сплавов	61
2.3.4 Атомно-абсорбционный анализ	69
2.3.5 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ	71
2.3.6 Метод капиллярной конденсации азота	72
2.3.7 Рентгеноструктурный фазовый анализ	74
2.3.8 Спектроскопия комбинационного рассеивания (КР).....	75
2.3.9 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА-ТГА)	75
2.3.10 Сканирующая электронная микроскопия	75
2.3.11 Времяпролетная вторично-ионная масс-спектрометрия	76
2.3.12 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием (ИК - Фурье - спектроскопия)	76
2.4 Выводы	77
ГЛАВА 3 Исследование технологической схемы пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов с использованием индукционной плавки с гарнисажем из глинозема	78

3.1 Метод окислительного рафинирования.....	78
3.2 Исследование возможного влияния рафинирующего порошка на процесс рафинирования	84
3.3 Исследование процесса рафинирования Pt и PtRh сплавов от меди	88
3.3.1 Определение количества меди, проникшей в порошок из расплава за 1 цикл.....	88
3.3.2 Определение необходимого числа циклов очистки сплава от примеси меди	89
3.3.3 Расчет коэффициента диффузии меди из расплава	92
3.3.4 Исследование объема расплава на скорость рафинирования	94
3.4 Исследование структуры и свойств гарнисажного слоя	95
3.5 Исследование роли кислорода в системе расплав-газ-порошок в процессе очистки	106
3.6 Исследование механизма взаимодействия примеси Си с рафинирующим порошком	108
3.7 Исследование влияния некоторых (внешних) факторов на скорость рафинирования	113
3.7.1 Влияние содержания родия на скорость очистки	114
3.7.2 Влияние дисперсности и насыпной плотности порошка на скорость очистки	121
3.8 Зависимость температуры плавления материала от размера частиц.....	128
3.9 Исследование глубины проникновения соединений меди в рафинирующий порошок	132
3.10 Выводы к главе 3	136
ГЛАВА 4 Апробация режимов рафинирования Pt и сплавов PtRh90-10 и PtRh80-20 и унифицированного ДАЭС метода анализа в АО «НПК «Суперметалл»	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
Основные результаты и выводы.....	143
Приложение 1 Свидетельство об аттестации унифицированной методики	145
Приложение 2 Акт внедрения исследования в АО «НПК «Суперметалл».....	146
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	149

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования: Платиновые металлы (ПМ), их сплавы и соединения обладают уникальными свойствами и потому, несмотря на высокую стоимость широко применяются в различных областях науки и техники. Источниками платиновых металлов являются наряду с минеральным сырьем различные виды техногенного и вторичного сырья - шламы, образующиеся в процессе электролиза растворов при производстве меди и никеля, электронный лом, отработанные катализаторы, отходы ювелирной и медицинской промышленности и др.

Пирометаллургическое рафинирование в порошке, реализованное в производстве АО «НПК «Суперметалл» под руководством В.В. Васекина [1] заслуживает особого внимания, так как позволяет очищать сплавы от загрязняющих примесей без разделения на отдельные драгоценные металлы (ДМ). Преимуществом метода является то, что получаемые сплавы по технологическим и эксплуатационным свойствам отвечают всем требованиям, предъявляемым к сплавам для изделий технического назначения. Чистота платиновых металлов и их сплавов является одной из главных характеристик, поскольку примесные элементы оказывают сильное влияние на физические и механические свойства ПМ.

Среди примесей, загрязняющих платиновые сплавы в процессе их эксплуатации, наиболее трудноудаляемой является медь. Легко проникая в структуру платиновых сплавов и образуя ряд твердых растворов, медь оказывает негативное влияние на эксплуатационные характеристики изделий на их основе [2]. Несмотря на то, что метод пирометаллургического рафинирования в порошке в принципе известен, имеющиеся данные о механизме удаления примесей и о влиянии различных факторов на скорость процесса разрознены и не многочисленны (ограничены). В связи с этим, актуальным является комплексное исследование физико-химических процессов, протекающих при рафинировании в порошке для: уменьшения количества стадий производственного процесса, снижение продолжительности процесса и сокращение расхода химических реагентов. А также экспрессное и достоверное определение примесей на каждом этапе рафинирования с целью повышения эффективности процесса за счет сокращения количества и длительности технологических операций.

Цель работы - повышение эффективности пирометаллургического рафинирования платины и платинородиевых сплавов индукционной плавкой с гарнисажем из порошка глинозема.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- выбрать объекты исследования и диагностические методы исследования;
- разработать методику определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра;
- исследовать технологический процесс пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов с использованием индукционной плавки с гарнисажом из глинозема, включающий исследование структуры и свойств рафинирующего порошка;
- установить механизм извлечения в гарнисаж примеси меди из рафинируемого расплава в процессе пирометаллургического рафинирования;
- установить влияние содержания родия в расплаве, дисперсности порошка и насыпной плотности на скорость рафинирования;
- изучить влияние состава газовой среды в системе газ-расплав-порошок на процесс очистки;
- исследовать структуру и свойства гарнисажного слоя и механизм взаимодействия примеси с рафинирующим порошком;
- определить физико-химические особенности процессов при пирометаллургическом рафинировании платинородиевых сплавов, взаимодополняющими методами диагностики;
- скорректировать технологический процесс окислительного пирометаллургического рафинирования в АО «НПК «Суперметалл».

Научная новизна:

1. Установлено, что в процессе индукционной плавки вторичного сырья содержание примеси меди в сплаве PtRh90-10 снижается с 0,05 масс. % до 0,0042 и с 0,05 масс. % до 0,0008 масс. % в сплавах после 10 циклов рафинирования с увеличением насыпной плотности порошка с 2,074 г/см³ до 2,165 г/см³.

2. Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья PtRh90-10 степень очистки растет с увеличением насыпной плотности рафинирующего порошка. И составляет ~25 % от исходного содержания за один цикл при

насыпной плотности $2,074 \text{ г/см}^3$, $\sim 30\%$ - при использовании порошка с насыпной плотностью $2,101 \text{ г/см}^3$ и $\sim 35\%$ - при насыпной плотности порошка - $2,165 \text{ г/см}^3$.

3. На модельных образцах платины и сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 установлены скорости рафинирования при индукционной плавке с гарнисажем из порошка глинозема от примеси меди при ее содержании в исходном материале на уровне $0,05 \text{ масс.}\%$, которые изменялись с $2,52 \cdot 10^{-7}$ до $2,84 \cdot 10^{-8}$ моль/с для Pt; с $4,84 \cdot 10^{-7}$ до $7,82 \cdot 10^{-8}$ моль/с для PtRh90-10; с $5,13 \cdot 10^{-7}$ до $1,07 \cdot 10^{-7}$ моль/с для PtRh80-20.

4. Установлен эффект роста скорости рафинирования от примеси меди при индукционной плавке в среде кислорода модельных сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 по сравнению с платиной в 1,9 и 2,0 раза, соответственно, что обусловлено увеличением градиента температур в печи и смачиваемости рафинирующего порошка расплавом.

5. Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья сплавов Pt, PtRh90-10, PtRh80-20 степень перехода примеси меди из расплава в порошок постоянна для каждого цикла и составляет $\sim 20\%$ от исходного содержания за один цикл для Pt, $\sim 25\%$ для сплава PtRh90-10 и $\sim 38\%$ для PtRh80-20.

6. Предложен механизм «безаффинажного» рафинирования платины и платинородиевых сплавов от примеси меди методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка глинозема, основанный на диффузии меди в гарнисажный слой между частицами порошка, химической реакцией $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CuAlO}_2$ и проплавлением отдельных частиц Al_2O_3 , контактирующих с расплавом ниже 2323 К .

Практическая значимость:

1. Сокращено примерно на треть количество операций очистки, что привело к уменьшению безвозвратных потерь платиновых металлов (ПМ) также приблизительно на треть; сократилось количество ПМ, перешедших в гарнисаж, при переработке вторичных источников платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажем из порошка глинозема.

2. Установлены коэффициенты излучательной способности Pt и сплавов PtRh90-10, PtRh80-20, необходимые для точного (менее 5 отн. %) определения температуры расплава в процессе рафинирования с применением инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant.

3. Разработана и внедрена в Испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» оригинальная унифицированная методика атомно-эмиссионного анализа с улучшенными метрологическими характеристиками для нестандартных платинородиевых сплавов, обеспечивающая экспрессный контроль за содержанием примесей в платинородиевых сплавах (при содержании родия 0,1-36 масс. %) в процессе рафинирования.

4. Разработаны уравнения для предварительного расчета количества циклов рафинирования для сплавов PtRh90-10, PtRh80-20 в зависимости от содержания примеси меди в них, что позволяет прогнозировать производственный процесс и алгоритм действий для повышения эффективности реализации рафинирования платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнисажом из порошка глинозема.

5. На основе разработанных методик и полученных экспериментальных результатов предложены рекомендации по насыпной плотности и размеру частиц рафинирующего порошка, по предварительной очистке высокородиевых сплавов и предварительному расчету количества циклов очистки, а также по периодическому контролю температуры расплава в процессе рафинирования с применением методики высокоточного определения температуры при помощи ИК-пирометра. Сроки переработки вторичного сырья Pt и PtRh сплавов, содержащих примеси меди пирометаллургическим рафинированием, сократились на 30 % в производстве АО «НПК «Суперметалл» (акт внедрения). (Приложение 2).

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований особенностей физико-химических процессов в ходе очистки платины и платиновых сплавов от примесей методом пирометаллургического рафинирования:

1.1 Механизм перехода примеси меди в гарнисаж за счет ее химического взаимодействия с порошком.

1.2 Зависимость снижения концентрации меди от числа циклов плавки со сменным гарнисажом. При этом с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе.

1.3 Рассчитанные коэффициенты диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки в зависимости от числа циклов.

Коэффициент диффузии изменялся в образце с содержанием Cu - 0,034 масс. % от $2,19 \cdot 10^{-3}$ до $1,39 \cdot 10^{-5}$ см²/с, в образце с содержанием Cu- 0,043 масс. % от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Коэффициент диффузии уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента - Cu.

1.4 Установленная зависимость коэффициента диффузии от времени пирометаллургической очистки, которая подтверждает, что зависимость коэффициента диффузии меди от ее концентрации в платинородиевом сплаве описывается законом Фика.

2. Методика атомно-эмиссионного определения примесей в нестандартных по основному составу платинородиевых сплавах с улучшенными метрологическими характеристиками (св. № 222.0105/RA.RU.311866/2017).

Апробация результатов и публикаций. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих конференциях: 23-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: - М.: МИЭТ, 2016); XXI-Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Екатеринбург, ФГБУН, 2016, - С. 154); 24-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: тезисы докладов. - М.: МИЭТ, 2017) (2-е место в конкурсе работ аспирантов и студентов по секции «Материалы микро- и нано электроники»); III съезд аналитиков России, 8-13 октября.2017г.- Москва: ГЕОХИ РАН. 2017. С.310); 25-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов: - М.: МИЭТ, 2018; ANM2018, University of Aveiro, Portugal (2018), 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (2019); III Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием: - Краснодар, 2019, - с. 144; XXII - Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, ИОНХ РАН, 2019, - с. 99.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация полностью соответствует паспорту научной специальности 2.6.2 - Metallургия черных, цветных и редких металлов. В частности, областям исследований: расплавления и кристаллизации расплавов, пирометаллургические процессы рафинирования, снижение расхода матери-

альных и энергетических ресурсов при получении металлов и сплавов повышенного качества. Термодинамика и кинетика металлургических процессов.

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, непосредственном участии в проведении экспериментов, обработке и интерпретации результатов исследований, разработке методики определения примесей методом ДАЭС для нестандартных платинородиевых сплавов, обобщении и обосновании всех защищаемых положений.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав с выводами, общих выводов, содержит 160 страниц машинописного текста, включая 38 таблиц, 68 рисунков, 2 приложения и список использованных источников отечественных и зарубежных авторов из 146 наименований.

Результаты, полученные в диссертации, изложены в следующих основных публикациях:

1. Пухова О.Е. Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди. В сборнике: Микроэлектроника и информатика - 2017. Материалы научно-технической конференции. Сборник статей. 2017. С. 158-164.

2. Пухова О.Е. «Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди». - «Физика и химия обработки материалов». 2018, №1, с.83-87.

3. Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии. - «Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2018, Том 84. №4, с.22-26.

4. Pukhova O.E., Gavrilov S.A., Levchenko S.D., Shilyaeva Y.I. «Mechanism of oxidative refining of platinum group metals at the temperature gradient». 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRuS). - p.:1956-1959.

5. Пухова О.Е., Левченко С.Д. «Особенности окислительного рафинирования платинородиевых сплавов от примесей». - «Расплавы».2020, - №2, с.176-186.

6. Pukhova O. E. Modeling the parameters of powder material for the pyrometallurgical refining of platinum alloys. / Levchenko S. D. and Shilyaeva Y. I. Journal of Physics: Conference Series 1347 (2019) 012107.

7. Пухова О.Е., Васекина Т.Ф., Ровинская Н.В., Борягина И.В. Испытательная лаборатория НПК «Суперметалл»: быстро, надежно и достоверно. Аналитика. 2019. Т. 9. № 6. С. 460-466.

Публикации 2, 3 и 5 входят в рекомендованный ВАК список журналов. Публикации 4 и 6 индексируются в системах Scopus и Web of Science.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Уникальные свойства платины и платинородиевых сплавов - высокие температуры плавления, коррозионная устойчивость и прочность делают эти металлы незаменимыми. На основе этих металлов и сплавов изготавливают оборудование для производства высококачественных стекол, стеклянных волокон и монокристаллов оксидных соединений. Высокое потребление платиновых металлов и сплавов для указанных целей при ограниченности их рудных запасов в мире обуславливают наличие большого дефицита. Этот дефицит может быть в значительной мере уменьшен за счет повышения долговечности изделий из платиновых металлов и сплавов, критерием которой является уменьшение содержания примесных элементов и микровключений в исходной шихте.

1.1 Свойства платины и платинородиевых сплавов и их роль в промышленности

Металлы платиновой группы (МПГ) относятся к переходным элементам, характеризующимся высокой прочностью межатомной связи. Кристаллическая структура и физические свойства металлов и сплавов [3,4] сочетают в себе термостойкость, пластичность, коррозионную устойчивость, тепло- и электропроводность и др. Ряд свойств платины и родия, определяющий их широкое применение при эксплуатации при высоких температурах и коррозионных средах отражены в таблице 1.1. Уникальные физические и химические свойства характерны не только для самих металлов, но и для их сплавов применяемых в различных отраслях науки и техники: в электронике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, стеклоплавильной промышленности, ракетной и атомной технике. Платиновые металлы обеспечивают надежную работу вычислительных, измерительных, контролирующих приборов и устройств при высоких рабочих температурах.

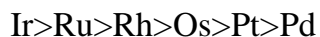
Содержание драгоценных металлов в земной коре (кларк) оценивается на уровне 10^{-5} - 10^{-11} %. Полезные ископаемые драгоценных металлов не образуют месторождений, перспективных для промышленного освоения. Они в основном перемежаются с основными рудообразующими сульфидными и реже - окисленными минералами меди, никеля, железа [5].

Таблица 1.1 Некоторые свойства Pt и Rh [3]

Свойство	Rh	Pt
Атомная масса	102,9	195,09
Атомный объем, см ³ /моль	8,286	9,085
Электронная конфигурация	4d ⁸ 5s ¹	5d ⁹ 6s ¹
Характерные степени окисления	+3	+2, +4
Ионный радиус, нм	0,065	0,064
Тип кристаллической решетки	г.ц.к.	г.ц.к.
Параметр решетки, а, нм	0,38038	0,39224
Плотность при 20 °С, г/см ³	12,41	21,45
Температура плавления, К	2237±6	2045
Температура кипения, К	3900	4100
Теплота плавления Q _{пл} , кДж/моль	27,3	22,5
Удельное электросопротивление при 300 К, ρ·10 ⁻⁸ Ом·см	5,01	10,81
Значение уд. электрической проводимости при 300 К, σ·10 ⁻⁸ См/м	0,199	0,0925

Поскольку платина и платиновые сплавы обладают высоким значением потенциала ионизации, они устойчивы к химическому воздействию кислот и щелочей. Реакционная способность платиновых металлов определяется склонностью к образованию интерметаллических соединений с другими элементами, присутствующими в металле или сплаве, а также степенью их дисперсности. Реакционная способность кроме того зависит от содержания примесей в металле или сплаве [6]. Наибольшей реакционной способностью обладают металлическая чернь, губка и порошкообразные металлы. Менее активными являются компактные металлы. На реакционную способность также влияет электронное строение атомов металлов и их способность к отдаче электронов [5].

Если расположить металлы платиновой группы в порядке понижения относительной коррозионной стойкости в кислотах, щелочах и окислителях, получим следующий ряд:



Платина в виде губки легко растворяется в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1:3), в отличие от компактной платины, которая растворяется медленнее, с азотной кислотой в обычных условиях не взаимодействует. Порошкообразная платина реагирует с соляной кислотой, содержащей кислород.

Металлический родий в компактном состоянии и в виде порошка не растворяется в минеральных кислотах и смеси концентрированных азотной и соляной кислот. Для растворения родия требуется приложение анодного потенциала в растворах перекиси водорода [7].

Способность ускорять различные химические процессы является одним из важных свойств платиновых металлов, такие как окисление, гидрогенизация, дегидрогенизация, циклизация, гидрокрекинг (риформинг), изомеризация и другие.

Высокая каталитическая активность, высокая пластичность и жаропрочность позволяет создавать каталитические системы с высокой удельной поверхностью. Так, при производстве азотной кислоты на стадии окисления аммиака катализатором служит сетка из сплава Pt и 5-10 % Rh (рис 1.1.), а при производстве уксусной кислоты взаимодействие метилового спирта с оксидом углерода (реакция карбонилирования) протекает в присутствии карбонильного комплекса Rh. Сплавы, из которых изготавливают каталитическую сетку, должны быть жаростойкими и каталитически активными.



Рис. 1.1 Пример каталитической сетки из платинородиевого сплава

Диаграмма состояния системы Pt-Rh (рис.1.2) [8] характеризуется неограниченной растворимостью исходных компонентов при температурах выше 600 °С. Ниже 600 °С происходит распад твердых растворов. Свойства сплавов системы Pt-Rh исследованы очень подробно [2,9].

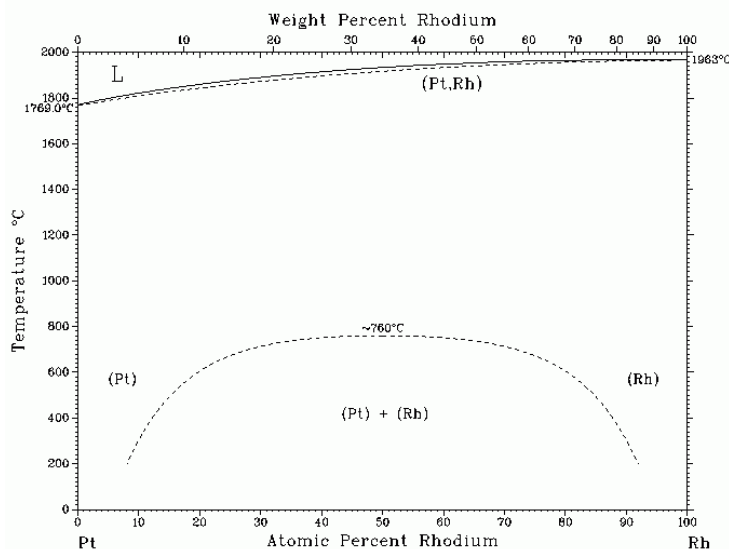


Рис. 1.2 Диаграмма состояния Pt-Rh [8]

Платинородиевые сплавы представляют значительный практический интерес, так как в двойной системе происходит изменение механических и термофизических свойств с увеличением в них содержания родия. Так сплавы, содержащие до 20% Rh, поддаются обработке давлением без особых затруднений при комнатной температуре, а сплавы с содержанием Rh 20% и выше обрабатывают в горячем состоянии. Родий считается наиболее эффективным легирующим элементом для платины [10].

Широко применяются термопары и термометры сопротивления из платины и платинородиевых сплавов для точного измерения температуры процессов, протекающих на воздухе и в окислительной атмосфере [11]. К термоэлектродным материалам термопар предъявляется ряд специфических физико-химических требований: высокая температура плавления, возможность получения тонкой проволоки, чистота по содержанию примесей, высокая термо - э. д. с., стабильность химических и физических свойств в широком интервале температур и в течение длительного времени, физическая и химическая однородность. Широкое применение находят платинородиевые термопары с содержанием Rh от 1 до 40 % [2,12].

Платина характеризуется устойчивой величиной удельного электросопротивления и его температурного коэффициента и применяется для термометров сопротивления [15]. Удельное электросопротивление сильно зависит от содержания и характера примесей, увеличение содержания которых снижает значения проводимости и температурного коэффициента.

Для микроэлектроники из металлов платиновой группы изготавливают проводящие и активные элементы интегральных схем, защитные покрытия, выводы и вспомогательные элементы [16]. При этом учитывают их коррозионную устойчивость в различных условиях изготовления и эксплуатации, высокую прочность при одновременной пластичности, хорошую технологичность получения элементов в виде микронных слоев, высокую скорость диффузии в полупроводниках и другие свойства.

Большое количество МПГ использует химическая промышленность в качестве конструкционных материалов. Жаропрочность и химическая нейтральность этих металлов в широком интервале температур определяет применение их в различных изделиях и аппаратах для аналитической химии, в конструкциях специальных сосудов для перегонки кислот, получения стекловолокна, оптических стекол, полупроводниковых соединений и лазерных кристаллов. Некоторые свойства платинородиевых сплавов представлены в Таблице 1.2.

Таблица 1.2 Сравнение некоторых свойств платинородиевых сплавов и платины [2,7]

Свойство/Сплав	Pt	PtRh95-5	PtRh90-10	PtRh85-15	PtRh80-20	PtRh70-30
Температура плавления, К	2042	2098	2123	-	2173	2293
Модуль упругости, Е, Гпа при 20 °С		190	209	220	-	282
Твердость после отжига, НV	40	55	65	-	82	95
Твердость после закалки, НV	100	130	160	-	210	250
Временное сопротивление после закалки МН/м ²	124	206	310	-	480	550
Механические свойства						

Свойство/Сплав	Pt	PtRh95-5	PtRh90-10	PtRh85-15	PtRh80-20	PtRh70-30
Предел прочности, σ_b , МПа	-	-	626	-	813	939
Предел прочности после отжига, σ_b , МПа	-	-	303	-	417	482
Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	-	-	604	-	719	786
Предел текучести после отжига, $\sigma_{0,2}$, МПа	-	-	122	-	130	147
Относительное удлинение, δ , %	-	-	1,7	-	1,3	0,5
Характеристики жаропрочности при $T=1400$ °С и $\sigma_{нач}=5$ МПа, на воздухе						
Скорость ползучести, E_6 %/ч	72,0	-	0,25	-	-	-
Время до разрушения, τ , час	2	-	100	-	-	-
Относительное удлинение, %	90	-	40	-	-	-

Как следует из Таблицы 1.2, увеличение концентрации Rh в наибольшей степени оказывает влияние на предел прочности, при сохранении механических характеристик. Широко применяемые сплавы (PtRh90-10, PtRh80-20, PtRh70-30) в отожженном состоянии обладают высокой пластичностью, пределом текучести менее $0,5 \sigma_b$, сплавы хорошо обрабатываются под давлением при комнатной температуре (прокатка, волочение), а также свариваются при использовании микроплазменной сварки [9].

В результате легирования платины родием наблюдается значительное повышение сопротивления ползучести. Влияние легирующего элемента на жаропрочность системы в основном выражается в его влиянии на диффузионную подвижность в сплаве. Rh понижает диффузионную подвижность в твердом растворе с Pt. При этом повышается его жаропрочность (сопротивление ползучести). PtRh сплав более тугоплавкий по сравнению с чистой платиной. При высоких температурах исследований (1300 и 1400 °С) эффект упрочнения особенно заметен. Предел прочности PtRh сплава с 20% Rh повышается в этих условиях по сравнению с нелегированной платиной в 3 и 3,5 раза соответственно. Легирование даже 7% Rh повышает предел прочности по сравнению с исход-

ной платиной при всех температурах испытания более чем в 2 раза, а при 1400 °С - почти в 3 раза [9].

Производство стекловолокна и стеклопластиков - крупнейший потребитель платиновых металлов. Возможность использования сплавов в качестве материалов стеклоплавильных сосудов определяется сочетанием жаропрочных характеристик (временем до разрушения при ползучести и скоростью ползучести на установившейся стадии), с малой смачиваемостью жидкой стекольной массой и высокой коррозионной стойкостью в расплавленном стекле. Платинородиевые сплавы используются в качестве основного технологического узла процесса выработки стекловолокна - стеклоплавильного аппарата (рис.1.3).

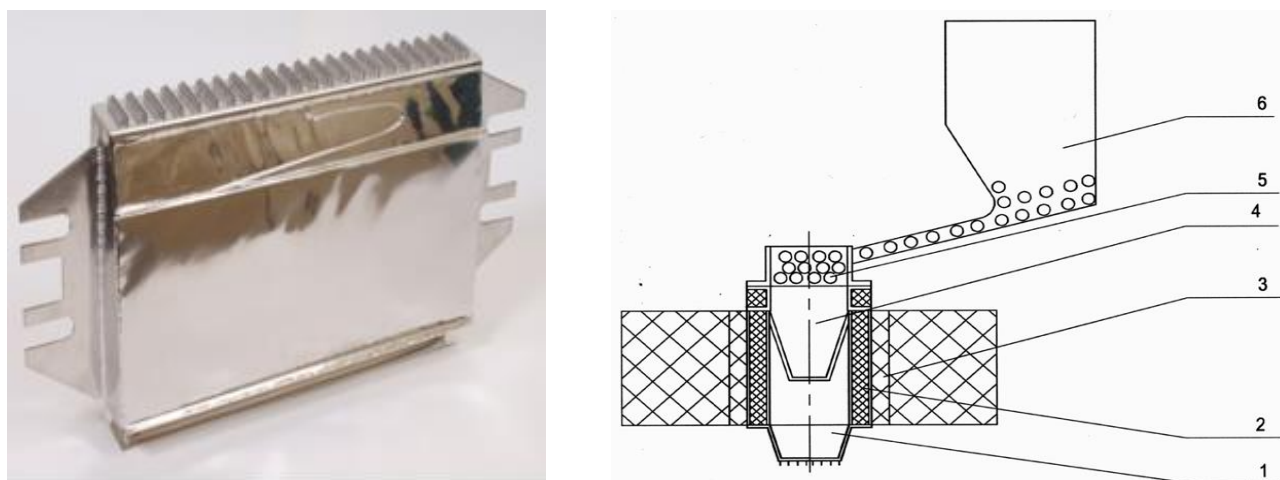


Рис. 1.3 Пример оборудования для стеклоплавильного устройства

(1 - втулка малогабаритная, 2 - керамическая емкость, 3 - емкость для нагрева, 4 - плавильная камера, 5,6 - оборудование для непрерывной загрузки стеклянных шариков)

Долговечность работы сосудов из МПГ - основа эффективного и экономичного использования платины в стеклоплавильной промышленности. При изготовлении материалов для химической (стеклоплавильной) промышленности большую роль играет чистота исходных металлов. Причина выхода изделия из строя - это разрушение под влиянием ползучести из-за локальных малопластичных и легкоплавких включений в матрице конструкционных материалов. Несмотря на наличие примесей (кремния, сурьмы, меди, свинца, алюминия и магния) в пределах, допускаемых ГОСТом [13] в сплаве ПлРд93-7 имел при T-1300-1400 °С почти в полтора раза меньше время до разрушения при ползучести, чем сплав с минимальным содержанием этих примесей [14]. Основные требования к изделиям технического назначения из МПГ - высокая жаропрочность и

коррозионная стойкость, достаточное удельное сопротивление и хорошая обрабатываемость.

Чистота исходных материалов технических изделий (рис.1.4), используемых при варке оптических стекол имеет еще большее значение. Находящиеся в платиновом сплаве примеси растворяются в стекле, окрашивают его и снижают его оптические характеристики.



Рис.1.4 Оборудование для варки оптических стекол

Платинородиевые сплавы имеют широкое применение в электротехнике, гальванотехнике, оптике, полупроводниковых приборах, изделиях электронной техники, изготовлении лабораторной посуды, в атомной и ядерной энергетике и многих других областях промышленности. Переоценить вклад использования МПГ невозможно: несмотря на высокие затраты, применение этих металлов в промышленности дает большие технологические и экономические преимущества перед другими материалами. Во многих случаях никакой другой металл или группа металлов не могут обеспечить такое сочетание высокой эффективности и приемлемой стоимости материалов.

Изучение механизмов процессов, происходящих между металлами платиновой группы и различными средами, реагентами, огнеупорами [17] при высоких температурах и различных давлениях, позволяет полнее использовать уникальные свойства этих металлов, усовершенствовать способы их переработки и продлить срок службы изделий [14,16].

К Pt и PtRh сплавам применяются определенные требования по чистоте, поэтому необходимо рассмотреть влияние тех и или иных примесей на их свойства.

Источниками металлов платиновой группы служат платиновыми концентратами, полученные из медно-никелевых шламов (ПК), природные концентраты [18]. Вместе с первичным сырьем, для получения МПГ, также важным источником возобновления

этих металлов является переработка различных видов вторичного сырья: отработанные автомобильные катализаторы, катализаторные сетки, лабораторная посуда, электронный лом содержащий МПГ, отходы фото- и кинопромышленности и т.п., а также техногенное сырье: шлаки, кеки, пыли. При этом доля вторичного сырья поступающего на переработку в общем объеме перерабатываемого сырья неуклонно растет. В таблицах 1.3 и 1.4 представлены спрос и предложения по платине и родию с 2013 по 2018 года по данным всемирно известной компании Johnson Matthey.

Таблица 1.3 - Pt. Предложение и спрос, тонн [19]

Предложение	2013 г	2014 г	2015 г	2016 г	2017 г	2018 г
Итого предложение	181,8	160,3	189,9	189,2	185,8	190,0
Итого брутто-спрос	261,8	247,1	254,4	255,6	248,9	243,3
Итого утилизация	-62,6	-64,4	-53,3	-60,1	-64,3	-68,9
Итого нетто-спрос	199,2	182,7	201,1	195,5	182,4	174,4
Изменение запасов	-17,4	-22,8	-11,8	-4,5	5,3	15,6

Таблица 1.4 - Rh. Предложение и спрос, тонн [19]

Предложение	2013 г	2014 г	2015 г	2016 г	2017 г	2018 г
Итого предложение	21,7	19,1	23,5	24,0	23,6	23,6
Итого брутто-спрос	30,1	29,4	28,6	31,1	32,6	31,5
Утилизация	-8,7	-9,4	-8,1	-8,4	-9,7	-10,7
Изменение запасов	0,3	-1,1	3,0	1,3	0,7	2,8

Из представленных данных видно, что спрос на потребность в платиновых металлах значительно превышает предложения. При этом количество возобновляемого сырья также уменьшается. При этом спрос на платину и родий не снижается, и заменить их другими материалами, являющимися менее редкими и менее дорогостоящими, невозможно.

Приоритетными задачами являются: внедрение технологий, обеспечивающих сокращение числа стадий производственного процесса переработки вторичного сырья МПГ; сокращение времени процесса; замена энергоемкого электролиза на энергосберегающие процессы; сокращение объема химических реагентов; улучшение экологической безопасности за счет увеличения оборота вторичных сырьевых ресурсов.

1.2 Влияние загрязняющих примесей на свойства платинородиевых сплавов

Примеси, содержащиеся в платиновых металлах и сплавах - это химические элементы, присутствие которых связано с составом исходного рудного сырья или с технологическими операциями их получения, обработки и эксплуатации [2].

Примесные элементы также могут попадать в сплавы с исходными шихтовыми материалами или в процессе переработки сплавов и изготовления из них изделий. При эксплуатации стеклоплавильных сосудов [2] сплав загрязняется не только материалом стекломассы, но и примесными элементами, содержащимися в огнеупорной обмуровке.

Чистота платиновых металлов и их сплавов является одной из главных характеристик, поскольку примесные элементы оказывают сильное влияние на физические и механические свойства МПГ. Наиболее часто встречающиеся примесные элементы образуют с металлами платиновой группы твердые растворы с температурой плавления ниже, чем у основных и легирующих компонентов (Cu, Fe, Ni и др.) или легкоплавкие и хрупкие составляющие (Ag, Pb, Sn, Si, Sb, Bi, P, Se, Te, As, Zn, Ba, Al).

Вероятность высокотемпературного взаимодействия примесных элементов с платиновыми металлами тем значительнее, чем больше их концентрация. Однако технологические и эксплуатационные свойства платиновых металлов и сплавов могут существенно изменяться и при наличии в них очень малых количеств примесных элементов (в пределах сотых и даже тысячных долей процента) [20]. При весьма малом содержании примесей в объеме металла или сплава их концентрация в отдельных зонах, чаще всего, в межкристаллитных или у границ внутри кристаллитов, может быть очень высокой. Примесные элементы могут концентрироваться в микроучастках металла. Локальная концентрация этих примесей в таких зонах может в несколько раз превышать их среднюю концентрацию в объеме металла. Локальное скопление примесей в объеме ме-

талла может быть следствием их равновесной или неравновесной сегрегации, а также наличием инородных включений [6,7].

К вредным примесям в благородных металлах следует отнести в первую очередь элементы, способные образовывать между собой и с платиновыми металлами хрупкие и легкоплавкие составляющие, которые вызывают разрушение металла в условиях воздействия напряжений и высоких температур. В зависимости от содержания вредных примесей и характера их распределения в металле степень их воздействия меняется. С увеличением содержания примесных элементов вероятность хрупкого разрушения металла при нагревании возрастает. Эта опасность велика даже при незначительном скоплении примесных элементов на отдельных участках, а не во всем объеме металла.

По характеру взаимодействия с основой все примесные элементы можно условно разделить на две группы. В первую группу входят Fe, Ni, Cu, Co и др., которые образуют с платиновыми металлами твердые растворы. Ко второй группе можно отнести Ag, As, Ba, Al, Bi, Si, Pb, Sn, Sb, P, Se, S, Te, Zn, и др. Эти элементы образуют с МПГ легкоплавкие или хрупкие составляющие (интерметаллические соединения, зерна эвтектики и др.) и являются наиболее вредными примесями [21].

При анализе платиновых металлов в условиях промышленного производства контролируется содержание порядка 15 - 18 примесей, содержание этих элементов не превышает тысячные доли процента. Однако есть примеси, содержание которых может достигать сотых долей процента, это прежде всего медь и железо, которые загрязняют сплавы при их обработке и эксплуатации. Наличие даже незначительных количеств примесей может приводить к снижению жаропрочности сплавов платиновых металлов и их разрушению при высоких температурах. Так как в сплавах имеет место взаимодействие не только примесей с основными легирующими компонентами сплава, но и самих примесных элементов между собой, этот эффект может усиливаться.

Содержащиеся примеси неблагородных элементов в платиновых сплавах снижают их сопротивление ползучести и разрушению. Так, наличие в сплаве примесей кремния, сурьмы и свинца приводит к снижению времени до разрушения почти в два раза и увеличению скорости ползучести в 5 раз при 1300 °С и в 2 раза при 1400 °С по сравнению со сплавом, в котором эти примеси отсутствуют.

Платиновые сплавы загрязняются примесными элементами не только в процессе изготовления стеклоплавильных аппаратов (СПА), но в процессе их эксплуатации.

Спектральный анализ платиновых сплавов после их длительного контакта с расплавом стекломассы и огнеупорными керамическими материалами в процессе эксплуатации показывает возможность перехода, и накопления неблагородных элементов из расплавов стекла и футеровки на поверхность или в объем платиновых сплавов.

Оксиды железа и меди, находясь не только в расплаве стекла, но и в футеровке ускоряют разрушение изделий из платинородиевых сплавов. Результат химического взаимодействия вредных элементов с материалом СПА приводит к образованию характерных сквозных отверстий кратерообразной формы. Размеры отверстий на внешней поверхности стенки бывают больше, чем с внутренней стороны, контактирующей с расплавом стекла. Спектральный анализ металла непосредственно около зоны разрушения показывает повышенное содержание железа, в то время как вне пораженных участков, как правило, железо не обнаруживают [2,14].

Если примесь растворима в металле, она образует с металлом малоцентрированный твердый раствор. При этом самостоятельный структурный компонент не формируется. Такие примеси мало влияют на механические свойства металлов, но сильно изменяют их физико-химические свойства - ухудшают коррозионную стойкость, тепло- и электропроводность. В случае, когда примесь нерастворима в металле, она поступает в металл в составе эвтектики, попадающей по границам зерен основного металла. Нерастворимые примеси могут влиять на механические и технологические свойства металлов даже при малых концентрациях. Также возможно, что примесь образует химическое соединение с основным металлом. Разные примеси могут взаимодействовать друг с другом, образуя самостоятельные соединения. Часто это проявляется в снижении пластичности. Но также бывают случаи когда вредное воздействие одних примесей нейтрализуется другими. Растворимые примеси изменяют физико-химические свойства металла. Примеси, образующие структурные компоненты, влияют на механические и технологические свойства и часто ухудшают коррозионные свойства.

Данные [2] показывают, что в промышленном сплаве PtRh93-7 могут содержаться такие примеси неблагородных элементов, как кремний, сурьма, свинец, алюминий, магний, железо и медь (Таблица 1.5). Суммарное содержание этих примесей менее 0,05 %, что укладывается в пределы, указанные в ГОСТ [13] на эту марку.

Вполне закономерно, что образцы из сплава PtRh93-7 с меньшим содержанием примесей (№ 5-7) имеют лучшие жаропрочные свойства.

Хотя полученные результаты (Таблица 1.5) и не позволяют судить о влиянии той или иной примеси на скорость ползучести и время до разрушения, но они дают возможность сделать общий вывод о том, что сплав, содержащий больше вредных примесей, будет менее жаропрочным.

Таблица 1.5 Влияние примесей на скорость ползучести ($\dot{\epsilon}$) и время до разрушения (τ) сплава PtRh93-7 при T - 1300 и 1400 °С и начальном напряжении 0,5 кгс/мм² [2].

№	Содержание элементов							T, °С	$\dot{\epsilon}$, %/мин	τ
	Si	Sb	Fe	Cu	Pb	Al	Mg			
1	0,013	0,007	Сл.	0,0073	0,005	0,002	0,006	1300	0,0070	55
								1400	0,0190	28
2	0,007	0,004	Сл.	-	0,003	Сл.	0,003	1300	0,0030	68
								1400	0,0160	38
3	0,008	0,006	Сл.	0,0050	0,004	Сл.	0,013	1300	0,0022	56
								1400	0,0097	40
4	0,01	0,003	0,01	-	0,001	Сл.	-	1300	0,0025	104
								1400	0,0092	34
5	-	-	Сл.	-	Сл.	Сл.	-	1300	0,0033	86
								1400	0,0151	46
6	-	-	Сл.	-	Сл.	Сл.	-	1300	0,0031	85
								1400	0,0190	47
7	-	-	-	-	Сл.	Сл.	-	1300	0,0013	103
								1400	0,0097	54

Содержание Pt во всех образцах: от 92,98 до 93,07 масс. %, Rh- от 6,89 до 6,93.

Следовательно, при прочих равных условиях причиной сокращения срока службы технических изделий из PtRh сплавов может быть повышенное содержание тех или иных неблагородных примесей в металле.

Поэтому для конкретных целей металл с чистотой 99,6% может оказаться хуже металла 99,5%, если у них разное содержание критической примеси [2]. В многокомпонентных сплавах количество примесей всегда больше, чем в чистых металлах (они попадают в сплав с каждым компонентом), кроме того, примеси могут взаимодействовать не только друг с другом, но и с легирующими компонентами. Структурные составляю-

щие, образованные примесями, как правило, ухудшают коррозионные свойства, конструкционную прочность и технологичность сплавов.

Увеличение содержания примесей часто ведет к изменению температуры начала рекристаллизации, т.е. изменяет жаропрочность. Свойства чистых металлов и сплавов характеризует не содержание основного металла, а количество конкретных примесей. Разные примеси присутствуют в разной форме и по-разному влияют на свойства основного металла.

В процессе рафинирования необходимо быстро и достоверно определять содержание примесей в сплаве на каждом этапе рафинирования. Существующие на сегодняшний день стандартные методики атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра не охватывают весь перечень анализируемых PtRh сплавов, в связи с этим необходима разработка новой унифицированной методики, охватывающей более широкий диапазон определяемых элементов и их нижних границ определения.

1.3 Современные методы рафинирования металлов платиновой группы

При рафинировании МПГ в зависимости от содержания примесей используются разные способы переработки вторичного сырья.

Существует ряд способов переработки металлов платиновой группы, и для каждой конкретной задачи используются специально подобранные схемы и способы, включающие в себя ряд технологических операций и используемых реагентов. В настоящем разделе рассмотрим основные способы переработки МПГ.

Процесс извлечения платиновых металлов сводится к добыче песков из месторождений МПГ и их обогащению гравитационными методами. Однако требования, предъявляемые к чистоте выпускаемых металлов, заставляют применять технологические схемы для отдельного получения чистых платиновых металлов [20].

Получение чистых платиновых металлов является чрезвычайно сложной технологической задачей и возможно только при внедрении в производство высокоэффективных процессов очистки. При переработке полиметаллических руд цветных металлов на всех технологических этапах присутствуют и драгоценные металлы, которые концентрируются на «сыром» металле и, на заключительном этапе, концентрируются на шлаках, из которых на начальном этапе получают богатые концентраты МПГ, а затем, в

процессе аффинажа сами металлы. Аффинаж является заключительной стадией переработки практически всех видов платиносодержащего сырья для получения аффинированных металлов, получаемых в виде слитков и порошков, которые по чистоте должны отвечать требованиям ГОСТ [13].

Аффинажу подвергаются как первичное сырье в виде концентратов, так и вторичное сырье в виде электронного лома, отработанных катализаторов, вышедших из употребления изделий из МПГ, лома лабораторной посуды, электролитов, жидких отходов производств и других изделий технического назначения после эксплуатации.

В аффинажном производстве переработка сырья, содержащего МПГ, включает операции растворения металлов платиновой группы с получением хлоридного раствора. Выбор метода растворения металлов платиновой группы из сырья (выщелачивание непосредственно исходного продукта или использование предварительных операций термообработки с добавками) зависит от его состава. При этом максимальная степень извлечения платины составляет 99 масс. % для загрязненной платины и 97 масс. % для платинородиевых сплавов.

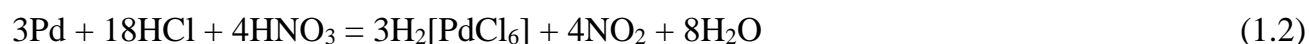
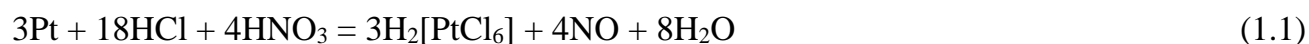
Для максимального извлечения ценных компонентов с минимальными потерями, необходимо рационально сочетать в технологическом цикле известные методы и приемы. Выбор технологической схемы и оптимальных режимов технологических операций зависит от количественного и качественного состава сырья, подлежащего переработке. Технологические схемы аффинажа платиновых металлов насчитывают большое количество операций, результатом которых является постепенное выделение тех соединений, из которых непосредственно можно получить очищенные платиновые металлы.

Существующие технологии аффинажа МПГ, представляют собой гидрометаллургический процесс, и базируется преимущественно на осадительных методах и приемах. Такая технология неизбежно сопровождается образованием промежуточных продуктов и маточных растворов, что делает ее многооперационной и приводит к уменьшению извлечения драгоценных металлов.

В технологии аффинажа широко используется способ осаждения платиновых металлов из растворов в виде малорастворимых комплексных солей: в частности, платину осаждают из растворов аффинажного производства в виде гексахлороплатината (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (ГХПА), палладий - в виде транс-дихлородиамминпалладия (II) транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, иридий - гексахлороиридата (IV) аммония, родий - осаждением

аммоний-натрий гексанитрородиата (III) (АНГ) с последующей его переработкой в растворы, поступающие на электролиз. Растворение платиносодержащего сырья осуществляют в смеси концентрированных азотной и соляной кислот при температуре 70 °С, причем сырье загружается в предварительно нагретую до указанной температуры соляную кислоту, а затем добавляется рассчитанное количество HNO_3 [21].

Так платина, палладий и золото растворяются по следующим реакциям:



Для полного осаждения большая часть платины должна находиться в степени окисления +4, чтобы обеспечить высокий выход ГХПА (IV). При этом палладий и иридий в степени окисления +4 также образуют нерастворимые гексахлорометаллаты, изоструктурные с ГХПА (IV). Поэтому для последующего избирательного осаждения платины в виде ГХПА (IV) необходимо предварительно перевести иридий (IV) в иридий (III), а палладий (IV) в палладий (II), иначе при осаждении платины хлористым аммонием иридий и палладий также выпадут в осадок. Обычно восстановление проводят 20% -ным сахарным сиропом при нагревании не выше 100 °С, который также восстанавливает золото до металлической формы. Также, для восстановления иридия и золота используют и этиловый спирт, однако, который разрушает остатки азотной кислоты [21]. Затем платину осаждают последовательным введением хлорида аммония в виде 5, 12,5 и 25% -ных растворов. Осадок гексахлороплатината (IV) аммония прокаливают в муфельных электропечах в течение 10-12 часов с постепенным повышением температуры до 1000 °С. В процессе образуется губчатая форма платины, содержащая примеси других металлов.



Поэтому ее повторно растворяют в смеси соляной и азотной кислоты и переосаждают.

Другой вариант аффинажа (рафинирования) МПГ - жидкостная экстракция, представляющая собой процесс извлечения, концентрирования и разделения близких по свойствам элементов. Благодаря ряду химических свойств платины и платиноидов, таких как, склонность к комплексообразованию, переменная валентность в соединениях, возможность изменения внутренней координационной сферы комплексов платиновых металлов (что позволяет изменять знак заряда комплекса, а, следовательно, и делает возможным приме-

нение всех основных типов экстрагентов), кинетические факторы (при медленных реакциях обмена или при комплексообразовании) позволяет успешно разделять металлы [22].

По механизму катионообменной экстракции экстрагируются металлы, находящиеся в водной фазе в виде катионов. Экстрагент в данном процессе «поставляет» анионную часть экстрагируемого соединения. Катионообменная экстракция реализуется во всех случаях, когда используется экстрагент кислой природы или его соль [23]. Для кислот:



Для солей:



Таким образом, экстрагенты этого класса извлекают из водной фазы металлы, находящиеся в форме катионов.

В солянокислых растворах платиновые металлы, в том числе платина, находятся в виде ацидокомплексных анионов, так что катионная экстракция для них не характерна.

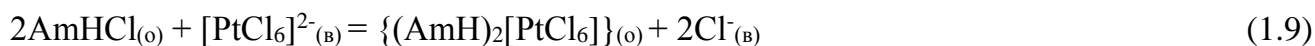
По механизму анионообменной экстракции экстрагируются металлы, находящиеся в водной фазе в форме анионов. Экстрагент в этом случае «поставляет» катионную часть экстрагируемого соединения [23].

К органическим основаниям относятся соединения различного строения с общей формулой $R_n\text{Э}$ или их соли (где R-радикал или атом Н, Э = N, P, As и т.д.). Наиболее широко применяемые из них - соли первичных, вторичных и третичных аминов с общей формулой $R_nNH_m \cdot HA$ (где $n = 1, 2, 3$; $m = 2, 1$; А - анион кислоты), а также соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), общая формула которых R_4NA . В некоторых случаях к этой группе экстрагентов относят оксиды аминов, фосфинов, арсинов и др. При анионообменной экстракции органическими основаниями происходит взаимодействие анионов, содержащих извлекаемый металл, с солями органических соединений или катионами этих солей. Реакцию данной экстракции можно представить, как ионный обмен или реакцию присоединения. Например, ниже указаны реакции для ЧАО и прочих аминов:



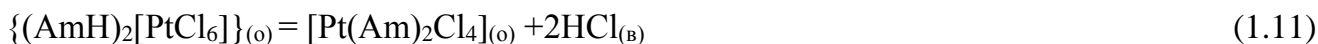
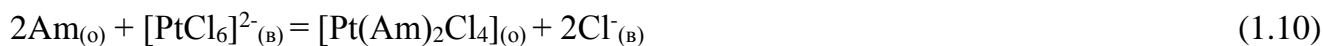
Экстракция МПГ анионообменными экстрагентами, среди которых важное место занимают амины и соли ЧАО, может проходить по двум механизмам [23]:

а) Межфазный анионный обмен:



реакция происходит в кислых растворах, третичные амины предпочтительнее вторичных и первичных, ионообменный процесс протекает быстро.

б) Внедрение экстрагента во внутреннюю сферу комплекса:



реакция протекает замедленно в слабокислой или щелочной среде.

Для извлечения платиновых металлов и отделения их от цветных металлов и железа пригодны оба механизма. Для отделения платины и разделения платиновых металлов друг от друга подходит только механизм обмена (а). Для подавления реакций внедрения используют третичные амины и кислую среду [23].

Для подавления реакций механизма внедрения также интересны соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО). Они извлекают комплексы платиновых металлов значительно лучше, чем соли аминов. При этом Pt (IV), Pt (II), Pd (II), Ir (IV), Ru (IV) экстрагируются хорошо, тогда как Rh (III), Ir (III), Ru (III) - слабо [23]. Это позволяет лучше разделять платиновые металлы. Соли ЧАО, а также первичные, вторичные и третичные амины широко применяются в гидрометаллургии платины и МПГ.

Экстракция нейтральными органическими соединениями (НОС). К данному классу экстрагентов относятся экстрагенты, содержащие электронодонорный атом кислорода, фосфора, серы. Механизм экстракции НОС во многом зависит от условий проведения процесса. В нейтральной и слабокислой среде осуществляется координационный механизм - непосредственная координация растворителя у атома, экстрагируемого металла. В кислой среде электронодонорный атом протонируется и реализуется гидратно-сольватный механизм.

В общем виде экстракцию кислот и солей нейтральными экстрагентами можно представить [23]:



Одним из наиболее распространенных и универсальных нейтральных экстрагентов является трибутилфосфат (ТБФ) – эфир фосфорной кислоты с формулой $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$. ТБФ - хороший комплексообразователь для кислот и солей металлов, может экстрагировать ионы металлов из кислых и нейтральных сред. Комплексообразова-

ние происходит за счет передачи избыточной электронной плотности с фосфорильного кислорода на протон или на свободные орбитали металла [24]. МПГ экстрагируются 100% - ным трибутилфосфатом в следующей последовательности $Pt > Pd > Ir(III) > Rh$ или $Pt > Ir(IV) > Pd > Rh$ в зависимости от степени окисления иридия [25].

Экстракционные равновесия с участием платины и палладия устанавливаются в течение 10 мин, для иридия и родия равновесие устанавливается более продолжительное время [25]. Чтобы экстракция могла конкурировать с классическими осадительными методами, необходимо выполнение ряда условий [22]: иметь устойчивость к окислению органических растворителей, иметь высокий коэффициент распределения экстрагируемого иона металла, реэкстракция соединений из органической фазы должна происходить достаточно полно, все реагенты должны быть доступными, недорогими и не давать побочных реакций, из реэкстракта ионы металлов должны легко извлекаться либо в виде металла, либо в виде нерастворимых солей и комплексов, экстрагент должен быть селективным по отношению к экстрагируемому иону и обладать достаточной емкостью.

Все экстракционные методы обладают рядом недостатков, таким как: потери экстрагентов и растворителей вследствие их частичной растворимости в воде и испарения, невысокие коэффициенты распределения и медленную кинетику. Эти недостатки могут быть устранены путем фиксации реагента, поглощающего извлекаемые ценные металлы, в водонерастворимой матрице с развитой поверхностью [22]. Учитывая неоспоримые преимущества сорбции по сравнению с экстракцией, ее целесообразно организовать в сорбционно-колонном варианте. Этот вариант позволяет проводить разделение близких по свойствам МПГ и его отделение от цветных металлов, железа, свинца, титана, серебра.

Сорбция - массообменный процесс, представляющий переход растворенного в жидкой фазе вещества в твердую фазу. Процесс, обратный сорбции, то есть переход поглощенного вещества из твердой фазы (сорбента) в новый растворитель, называется десорбцией [26]. Основными сорбентами для извлечения платины из ее концентратов являются: органические полимеры (смолы) с подразделением на ионообменные и комплексообразующие и неорганические сорбенты на основе кремнезема. Ионообменные смолы (ИОС) - сорбенты, способные сорбировать из раствора вещества, имеющие ионную природу, за счет эквивалентного обмена ионов сорбента и ионов растворенного вещества. Ионообменные смолы - это высокомолекулярные органические соединения, по-

лученные методом полимеризации или поликонденсации, имеющие сетчатую трехмерную структуру, нерастворимые в воде, но набухающие в ней с образованием гелей. В зависимости от заряда обменивающихся ионов ИОС подразделяются на: катиониты $\text{RAn}^- \text{H}^+$ и аниониты $\text{RKat}^+ \text{OH}^-$ [26]. Для связывания катионов используют катионообменники, несущие сильнокислотные $-\text{SO}_3^-$ группы или слабокислотные $-\text{COO}^-$ или $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{O}^-$ группы. Для связывания анионов распространение получили сильноосновные анионообменники с четвертичными аммониевыми $-\text{NR}_3^+$ группами. Учитывая форму нахождения платины в солянокислых растворах в виде отрицательно заряженных хлоридных комплексов, следовательно, их сорбция на катионитах является неперспективной. Для извлечения ионов платиновых металлов из растворов наиболее часто используют сильноосновные аниониты, содержащие четвертичные аммониевые группы, а также слабоосновные аниониты с первичными, вторичными, третичными аминами, пиридиновыми и сходными с ними слабоосновными группами, которые приобретают анионообменные свойства за счет протонирования в кислой среде. Важнейшей особенностью комплексообразующих смол является их селективность по отношению к ионам определенных металлов. Функциональные группы комплексообразующих ионитов обладают способностью образовывать комплексы или хелаты с определенными ионами, а также продукты взаимодействия свободных ионных пар и селективно поглощают один вид или ограниченную группу ионов из сложных смесей. Основной проблемой, препятствующей широкому применению комплексообразующих смол для сорбции платины и платиновых металлов, является кинетическая инертность ионов МПГ, вследствие чего реакции их комплексообразования с органическими лигандами протекают зачастую при повышенной температуре в течение длительного времени [27]. В ряду $\text{Pd} - \text{Pt} - \text{Rh}$ наиболее лабилен Pd , тогда как самым инертным является Rh .

В качестве восстановителей при получении металлов платиновой группы используют такие восстановители, как водород, муравьиная кислота, гидразин, оксид углерода (II) и другие. Наибольшее распространение для восстановления МПГ получил процесс цементации, предполагающий использование для восстановления металлических порошков [28].

Известен способ [29], в котором осаждение платины и палладия из растворов осуществляется при температуре 60 - 95 °С путем выделения порошковых материалов на основе металлического железа до окислительно-восстановительного потенциала пульпы

0 - 25 мВ. При этом степень извлечения платиновых металлов в осадок составляет, %: Pt - 98,8; Pd - 99,9; Rh - 71,0; Ru - 58,3; Ir - 29,9.

Способ [30] совместного выделения платины и палладия из растворов с содержанием 50 г/л, основанный на восстановлении гидразином при pH 2 - 4 и температуре 70 - 80 °С с получением платино-палладиевого концентрата.

Также известно [31] разделение металлов из сплава платина - палладий - родий (Pt-Pd-Rh). Сплав растворяют с получением раствора хлорокомплексов H_2PtCl_6 , H_2PdCl_4 , H_3RhCl_6 . Из получаемого раствора выделяют платину в форме гексахлороплатината аммония $(NH_4)_2PtCl_6$ путем приготовления водной пульпы и обработки пульпы монооксидом углерода CO при атмосферном давлении и $t = 25-70$ °С. При достижении системой величины окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) значения 250 мВ обработку прекращают, отделяют выпавший осадок палладия и платины от раствора, а фильтрат продолжают обрабатывать монооксидом углерода CO при прежних условиях до достижения величины ОВП = 0 мВ, после чего отделяют выпавший осадок и прокаливают при 1000 °С с получением платины высокой чистоты. Растворы, полученные от выделения $(NH_4)_2PtCl_6$ и платины, смешивают и продолжают обрабатывать монооксидом углерода CO при атмосферном давлении и комнатной температуре достижения величины ОВП системы 0 мВ. Выделившийся осадок порошка палладия отделяют от раствора, после чего оставшийся раствор обрабатывают щелочью до величины $pH \geq 8$ с выделением родия в виде тонкодисперсного порошка, который после кипячения отделяют от раствора [31]. Способ позволяет повысить степень разделения и извлечения благородных металлов с высокой степенью чистоты.

Также известен способ [32] получения металлического порошка платины путем восстановления комплексных хлоридов платины муравьиной кислотой при добавлении к реакционной массе раствора аммиака. Раствор аммиака добавляют порционно до установления pH - 6-6,5. Процесс восстановления ведут при нагревании до температуры 80-90 °С и перемешивании. Сухой порошок на 100 % представлен в виде металлической платины. Содержание платины в маточном растворе не более 2 мг/л. Данный способ позволяет снизить расходы на реагенты, снизить содержание металла в маточном растворе, получить чистый порошок платины и упростить процесс [32]. Недостатком данного способа является обязательное поддержание среды процесса (pH - 6-6,5), поскольку

при $pH > 6,5$ приведет к переходу платины в раствор и увеличению ее содержания в маточном растворе, а при $pH < 6$ уменьшается выход платины в металлический порошок.

Процессы осаждения с использованием восстановителей можно использовать для получения коллективного платино-палладиевого концентрата при использовании относительно слабых восстановителей. Предпочтительным для осаждения платиновых металлов является применение органических реагентов, что позволяет проводить процесс восстановления платиновых металлов с образованием газообразных, нетоксичных продуктов, выделяющихся из сферы реакции.

Одним из основных направлений научно-технического прогресса является повышение полноты и комплексности использования минерального сырья. Минеральные ресурсы постепенно истощаются, вырабатываются безвозвратно, а вновь открываемые источники минерального сырья либо труднодоступны, либо требуют значительно больших затрат на их переработку. Поэтому возникает необходимость использования вторичного сырья с уменьшением количества операций, необходимых для его переработки. Зачастую при рафинировании МПГ нет необходимости в разделении компонентов благородных металлов.

В таблице 1.6 представлены промышленные методы рафинирования платинородиевых сплавов без разделения на индивидуальные платиновые металлы, а также их преимущества и недостатки.

Таблица 1.6 Методы рафинирования без разделения на индивидуальные МПГ

Метод рафинирования/ источник литературы	Достоинства	Недостатки
Индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-индукционная плавка в керамическом тигле [34,35]	Дает возможность хорошо перемешивать и усреднять сплавы, окислять часть примесей и ассимилировать их в материал тигля.	Практически не меняется концентрация Pd, Au и Cu. Невозможно достичь требуемой чистоты металла по газообразным примесям, таким как кислород. Вероятность загрязнения расплава частицами материала тигля.

Метод рафинирования/ источник литературы	Достоинства	Недостатки
Индукционная плавка в керамическом тигле на воздухе и вакуумно-индукционный переплав в медном секционном водоохлаждаемом тигле [3]	Дает возможность хорошо перемешивать и усреднять сплавы, расплав не загрязняется материалом тигля.	Характеризуется низким энергетическим КПД из-за больших тепловых потерь в медных стенках тигля.
Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)/ зонная электронно-лучевая плавка [36]	Позволяет снизить содержание газообразных примесей на порядок, значительно уменьшает количество металлических примесей за счет вакуумной дистилляции - перехода примесей в газовую фазу веществ с более высоким, чем у основного металла, парциальным давлением. Неметаллические включения вытесняются на боковую поверхность слитка и в дальнейшем полностью удаляются токарной обработкой его поверхностного слоя.	В процессе ЭЛП в расплавленном состоянии находится верхняя часть металла, которая в ходе плавки перемещается по высоте переплавляемой заготовки. При ЭЛП происходит перераспределение примесей на границе металл-расплав, что характерно для зонной очистки. Процесс является дорогостоящим, поскольку в пар переходит до 4% драгоценных металлов.

Метод рафинирования/ источник литературы	Достоинства	Недостатки
Вакуумно-дуговой переплав с не расходующим электродом [3]	Высокий уровень очистки от примесей, кроме W.	Неизбежное загрязнение расплава вольфрамом из которого изготовлен электродом
Вакуумно-дуговой переплав с расходующим электродом [3]	Позволяет снизить содержание кислорода в 5 раз, углерода и азота в 9 раз, фтора, магния, хлора, серы, калия, железа, цинка, брома, мышьяка, сурьмы, бария и свинца - на порядок и более.	Для подготовки электрода исходные материалы прессуют или сваривают способом аргонодуговой сварки вольфрамовым электродом, что приводит к дополнительным затратам. Металл ограниченное время находится в расплавленном состоянии и процесс рафинирования не успевает протекать достаточно полно. Выход в годный слиток составляет 41 %. Содержание меди остается высоким.
Выщелачивание металлов платиновой группы смесью соляной кислоты и гипохлоритов щелочных металлов [37]	Экономия средств и снижение себестоимости полученной конечной продукции. Способ позволяет выделять платину и палладий в готовый продукт (гексахлорметаллаты) как совместно, так и в раздельном виде [37]	Экологическая опасность процесса хлорирования обусловлена выделением токсичных газов и сбросных вод, высокой температурой реакции в случае хлорирования газообразным хлором. Жидкофазное хлорирование приводит к безвозвратным потерям части основы, которая растворяется в концентрированной соляной кислоте. Для выделения пла-

Метод рафинирования/ источник литературы	Достоинства	Недостатки
		тины из раствора необходимы многостадийные дополнительные операции [37]
Индукционный переплав в насыпном материале [38]	Рафинирование от Fe, Ni, Sn, Cu.	Расход рафинирующего порошка

С точки зрения рационального использования драгоценных металлов, а также для сокращения сроков переработки и уменьшения при этом безвозвратных потерь приемлемым оказывается пирометаллургическое рафинирование сплавов в порошке [38], которое позволяет проводить очистку этих металлов и сплавов от технологических примесей без разделения на компоненты.

Летучесть примесей зависит от упругости паров чистых компонентов и их активности [39]. Активность определяется содержанием примеси, характером взаимодействия с другими компонентами и температурой расплава [40]. На рисунке 1.5 представлена рассчитанная зависимость давления насыщенных паров в соединении PtRh90-10+Me (Me-примесь), причем содержание примеси (Me) равно 0,05 масс. %. В качестве примесей рассмотрены наиболее часто встречающиеся как в исходном сырье, так и при переработке вторичного сырья.

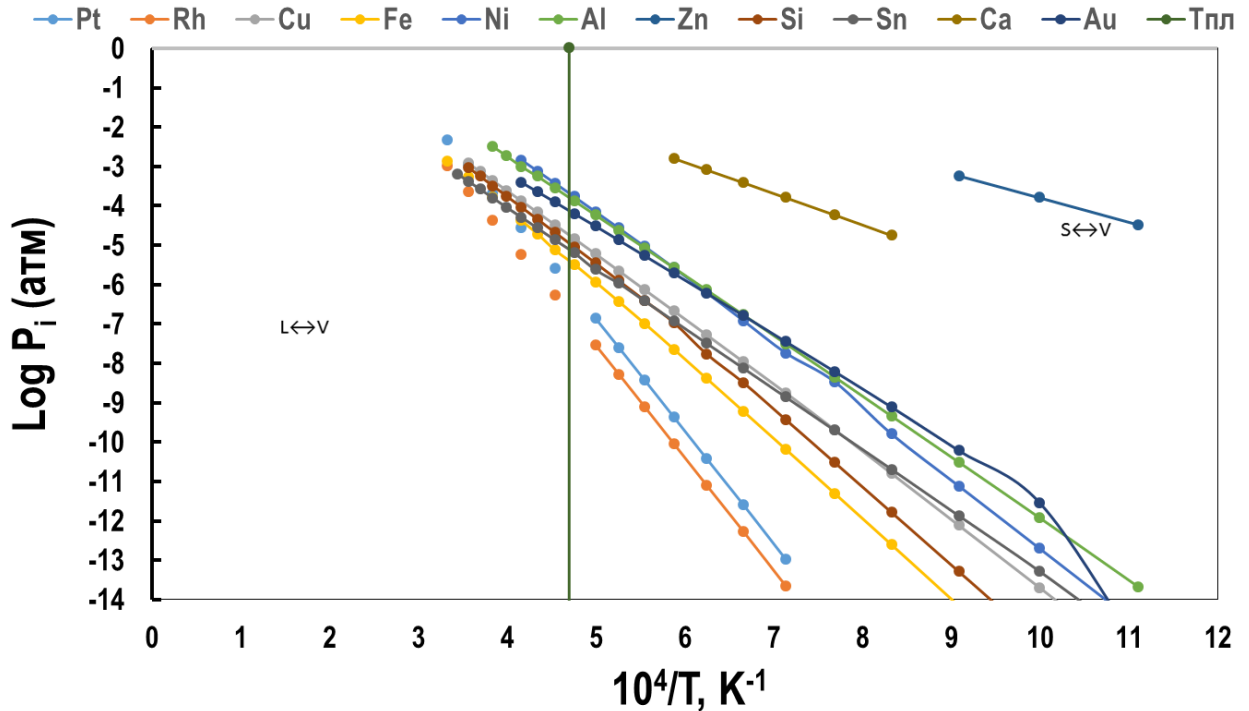


Рис.1.5 Зависимость давления пара некоторых элементов в PtRh90-10+Me [28]

Согласно диаграмме зависимости упругости паров сплава (рис.1.5) от температуры и данных Таблицы 1.8 можно сделать вывод, что Cu является трудно удаляемой примесью. Медь загрязняет изделия из платиновых сплавов, оказывая негативное влияние на их свойства [2]. Она проникает в структуру платиновых сплавов, образуя твердые растворы с платиной и родием [41-45], а также ряд интерметаллических соединений с платиной при температурах ниже температуры плавления меди, таких как PtCu [42], PtCu₃, PtCu₄ и PtCu₇ [43].

Для пирометаллургических процессов рафинирования (Таблица 1.6) важным является способность металла образовывать устойчивые оксиды. Склонность металла к окислению определяется сродством к кислороду (Таблица 1.7), которое можно оценить по величине теплоты образования оксида ΔH , отнесенной к 1 молю кислорода.

Таблица 1.7 Теплота образования оксидов некоторых металлов [2]:

	PtO ₂	PtO	Pt ₃ O ₄	RhO	Rh ₂ O ₃	Rh ₂ O	CuO	Cu ₂ O
$\Delta H_{298}^{\circ} \cdot 10^{-6}$, (-Дж/кмоль)	133,98	71,18	267,96	96,04	285,96	95,04	156,75	337,74

Чем больше отрицательная величина теплоты образования, тем выше сродство металла к кислороду, тем более устойчив оксид.

Скорость окисления зависит не только от температуры, но и от энергии активации процесса, что следует из уравнения Аррениуса:

$$K_0 = Ae^{-\frac{Q}{RT}}, \quad (1)$$

где A - постоянная; e - основание натурального логарифма; Q - энергия активации (Таблица 1.8), ккал/моль; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура, К.

Таблица 1.8 Энергия активации Pt, Rh и Cu [2]

Элемент	Pt	Rh	Cu
Энергия активации, Q (кДж/моль)	284,7024	372,6252	174,0871

На рис. 1.6 представлены фазовые диаграммы Pt-Cu и Rh-Cu. Cu имеет ГЦК-решетку, а ее атомный радиус (1,28 Å) близок к атомным радиусам платины (1,387 Å) и родия (1,345 Å) - разность составляет менее 10%.

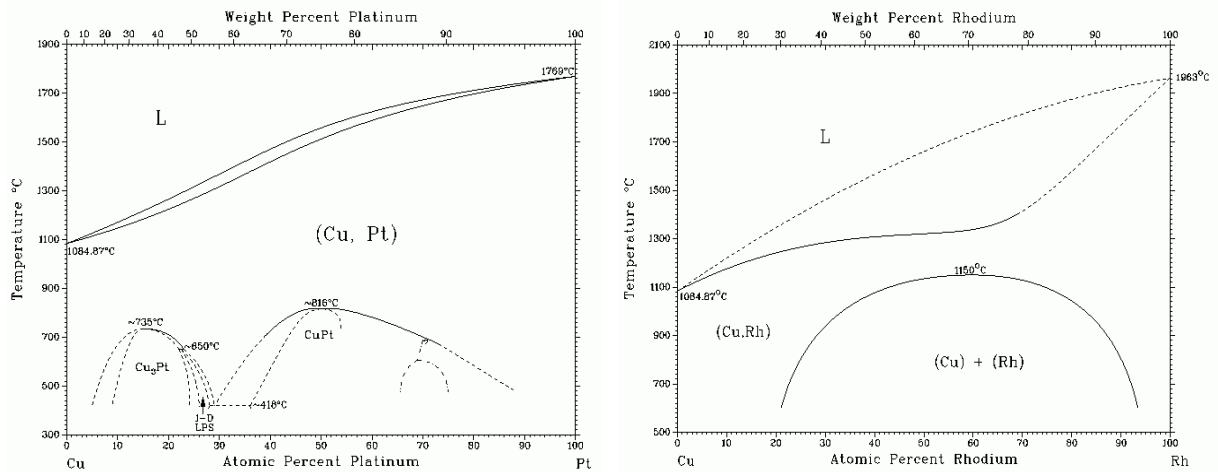
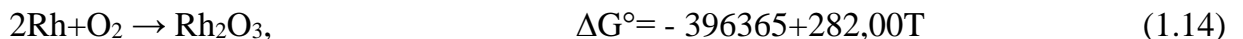


Рис. 1.6 Диаграммы состояния Pt- Cu [31] и Rh-Cu [32]

Помимо твердых растворов Cu-Pt [31] и Cu-Rh при температуре 1000 °С в присутствии кислорода родий образует сложные оксиды с медью [45]. Диаграмма представлена на рис. 1.7.

Согласно [32] могут протекать следующие реакции (кДж/моль·К):



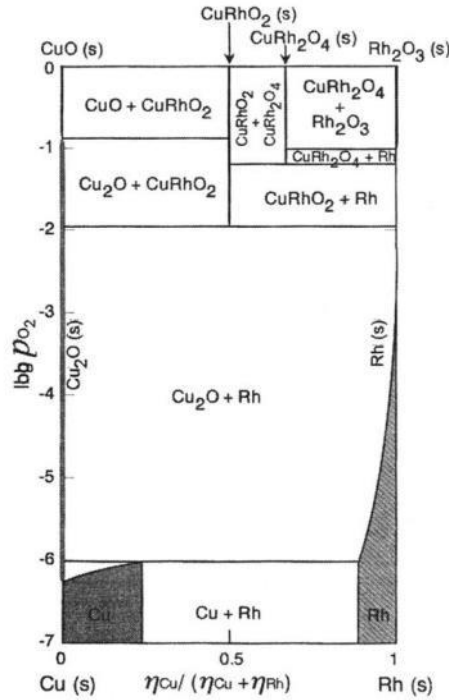
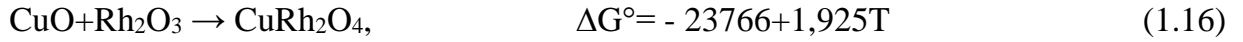
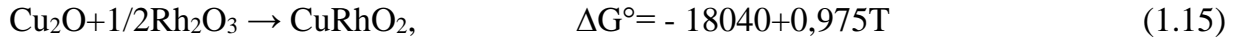


Рис. 1.7 Диаграмма состояния Cu-Rh-O [32] при $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 1.8 показана зависимость давления пара [35] для сплава $\text{Pt}_{89.95}\text{Rh}_{10.00}\text{Cu}_{0.05}$ от температуры.

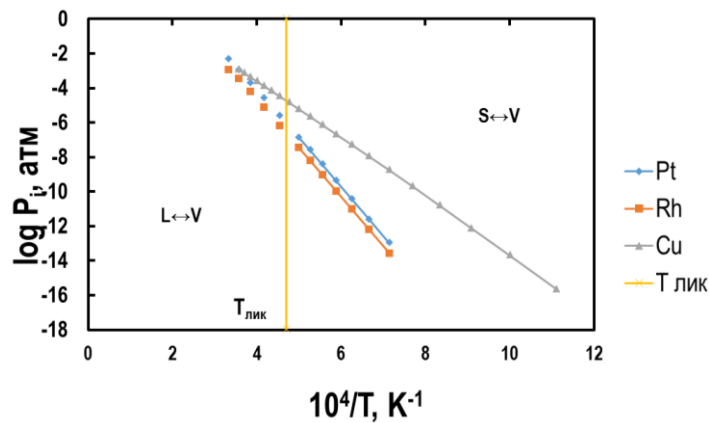


Рис. 1.8 Зависимость давления пара в $\text{Pt}_{89.95}\text{Rh}_{10.00}\text{Cu}_{0.05}$ для Pt, Rh и Cu

Равновесный состав насыщенного пара над расплавом $\text{Pt}_{89.95}\text{Rh}_{10.00}\text{Cu}_{0.05}$ (в большинстве случаев именно такое количество Cu встречается во вторичном сырье СПА после эксплуатации) представлен в Таблице 1.9.

Таблица 1.9. Равновесный состав насыщенного пара

	a	b	y	P_i (атм)	X_i (V)
Pt	-2,7044	6,6936	-6,01505	9,65947E-07	0,049366
Rh	-2,7108	6,1834	-6,55532	2,78406E-07	0,014228
Cu	-1,6046	2,8034	-4,73701	1,83226E-05	0,936405

Преимуществом «безаффинажной» переработки сырья являются существенно более низкая трудоёмкость и сокращение безвозвратных потерь драгоценных металлов [13]. При этом по технологическим и эксплуатационным свойствам получаемые пирометаллургическим способом сплавы отвечают всем требованиям, предъявляемым к сплавам для изделий технического назначения [14].

1.4 Выбор методов рафинирования в зависимости от поставленных задач

Рациональное использование платиновых металлов может идти двумя путями: создание сплавов с неблагородными металлами и частичной замены Pt и Rh тугоплавкими и редкими металлами; повышение чистоты используемых платиновых металлов, за счет оптимизации процессов рафинирования и аффинажа с сокращением количества и времени технологических операций. Это позволит значительно повысить качество и долговечность изделий.

Особенностью процесса рафинирования с использованием рафинирующего порошка в индукционной установке в отличие от ЭЛП и зонной электронно-лучевой плавки является перевод в расплав всего образца, однородное перемешивание всех компонентов, а также меньшее количество технологических операций. При рафинировании МПГ в алундовых тиглях происходит очистка от летучих примесей, а сам расплав практически не взаимодействует с тиглем. Доведение температуры расплава до температуры, необходимой для расплавления тигля, приведет к порче самого тигля, а также к протеканию расплава из него через стенки тигля, потерям МПГ и их загрязнению.

Рафинирование в порошке [38] в отличие от аффинажа и жидкостной экстракции требует меньшего количества технологических операций, расхода дорогостоящих реагент и продолжительности при сопоставимых степенях извлечения ПМ.

Процессы протекающие в гетерогенных системах в большинстве случаев имеют поверхность раздела несмешивающихся фаз. Поэтому поверхностные свойства имеют значение в пирометаллургических процессах. Размеры устойчивого зародыша, процесс коалесценции фаз в расплаве, смачивание, кинетика взаимодействия и проникновение фаз друг в друга зависят от величины поверхностного натяжения на границе фаз. Поверхностные свойства расплавов влияют на скорость многих пирометаллургических процессов. Между величиной поверхностного натяжения и природой связи в жидкостях существует определенная корреляция [15]. У расплавов соединений с молекулярной связью межмолекулярные связи являются слабыми, что проявляется в малой величине поверхностного натяжения ($2-3 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$). У ионных расплавов величина поверхностного натяжения заметно выше ($10-20 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$). У расплавов, включающих сильные в энергетическом отношении катионы, в которых связь носит смешанный ионно-ковалентный характер, величина поверхностного натяжения колеблется в пределах $20-40 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$. К этому классу принадлежат металлургические шлаки. В расплавах металлов с сильной молекулярной связью величина поверхностного натяжения составляет $120-130 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$ [40].

В качестве насыпного порошка в индукционной установке необходимо использовать материал, который обладает огнеупорностью, является устойчивым к электромагнитному излучению, имеет температуру плавления выше или близкую к исследуемым Pt и PtRh сплавам, инертен к этим материалам и взаимодействует с примесями, содержащимися в расплаве [17,35,41]. В Таблице 1.10 представлены свойства некоторых порошков, представляющих собой диэлектрики.

Таблица 1.10 Сравнение некоторых свойств диэлектрических порошков [47]

Параметр/ Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	ZrO ₂
Мол. масса (в а.е.м.)	101,96	60,08	40,30	123,22
T плавления, К	2323	1998	3073	2983
T кипения, К	3803	3223	3873	4873
Плотность, г/см ³	3,96	2,65	3,58	5,68
Стандартная энтальпия ΔН	-1676 (т)	-910,9 (т)	-601,8 (т)	-1100,3

Параметр/ Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	ZrO ₂
(298 К, кДж/моль)				
Стандартная энергия Гиббса ΔG (298 К, кДж/моль)	-1582 (т)	-856,7 (т)	-569,6 (т)	-302,81
Стандартная энтропия S (298 К, Дж/моль·К)	50,92 (т)	41,84 (т)	26,9 (т)	50,39
Стандартная мольная тепло- емкость Cp (298 К, Дж/моль·К)	79,04 (т)	44,43 (т)	37,8 (т)	55,92
Энтальпия плавления ΔH _{пл} (кДж/моль)	113	8,54	77	90
Поверхностное натяжение (в мН/м)	690 (2050°С)	-	-	-

При расплавлении платинородиевого сплава в порошке MgO, расплав перегревается и начинает кипеть, но при этом взаимодействия примесей и рафинируемого расплава с MgO не наблюдается, поскольку температура расплава значительно ниже температуры плавления и спекания данного оксида.

При расплавлении PtRh в порошке SiO₂, используемый порошок расплавляется достаточно быстро, но очистки от примесей не происходит, поскольку не протекают химические реакции.

Порошок ZrO₂ также, как и MgO имеет достаточно высокую температуру плавления, при этом в ряде работ [34,35] указывается, что даже при расплавлении PtRh в тиглях на основе ZrO₂ происходит загрязнение расплава материалом тигля, поскольку платиновые сплавы сильно смачивают поверхность ZrO₂ (угол смачивания $\theta < 90^\circ$), при этом наблюдается восстановление ZrO₂ до металлической фазы на межфазной границе и его переход в расплав.

Оксид алюминия хороший электрический изолятор и характеризуется высоким электрическим сопротивлением при очень высоких температурах. Диапазон оптического перехода монокристаллического алюминия составляет ~ 9,9 эВ. Из-за сильной кова-

лентной связи в ромбоэдрической структуре, пластическая деформация вызывает движения дислокаций в кристалле, ограниченная высокими температурами (1030-1100 °С). Факт роста вязкости с увеличением объема фракции наноразмерных частиц, тогда как микронная фракция агломерирует и консолидируется с наименьшим количеством деформации в любой момент времени и при любой температуре.

Теплоемкость материала напрямую связана с его структурой или колебательной конфигурационной энтропией. Увеличение молярной теплоемкости в наноструктурированных порошках алюминия зафиксированы в [48], что связано с повышением атомных взаимодействий в связи с увеличением объема наноструктурированного оксида алюминия и примесей. Это позволяет предположить наличие избыточной энергии по отношению к границе зерен наноразмерных материалов.

По данным авторов [49] рассеяние в поликристаллических микроструктурах предполагает шероховатую поверхность за счет наличия примесей в оксиде алюминия. Активные центры на поверхности оксида алюминия во многом определяют его физико-химические и каталитические свойства. Алюмоокислородная система имеет два стабильных состояния - кристаллические тригидроксиды алюминия и корунд, при этом существует непрерывный ряд промежуточных состояний, располагающихся между $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образующихся при переходе системы из одного стабильного состояния в другое. Одним из таких промежуточных состояний является низкотемпературный оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который может присутствовать в значительных количествах в устойчивой фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активные центры на поверхности оксида алюминия при прокаливании не претерпевают значительных изменений, т.е. результаты, полученные на какой-либо модификации оксида алюминия, можно распространить и на другие модификации.

Рафинирование в порошке из глинозема широко применяется в производстве [38] АО «НПК «Суперметалл». При этом изучение механизма протекающих процессов при пирометаллургическом рафинировании позволит сократить сроки переработки вторичного сырья ПМ, содержащего примесь Си.

1.5 Плавка с гарнисажем и проблема удаления меди как приоритетной примеси

Взаимодействие меди с огнеупорной керамикой изучено достаточно подробно [50-60].

Авторы F. Shehata и другие [56] использовали два различных варианта механохимического синтеза нанокompозитных порошков Cu-Al₂O₃. В первом случае процесс осуществляли добавлением порошка меди к водному раствору нитрата алюминия, во втором добавлением порошка меди к водному раствору нитрата алюминия и гидроксида аммония. В обоих случаях смеси нагревали на воздухе, восстанавливали в атмосфере водорода и измельчали механическим способом для получения ультрадисперсных порошковых оксидов CuO и Al₂O₃.

Раствор меди и нитрата алюминия высушивали при 180 °C с получением порошка-предшественника. Порошок предшественник нагревали до 850 °C на воздухе в течение одного часа. Таким образом, оксид меди (CuO) и термодинамически стабильная фаза (α -Al₂O₃) получены в соответствии со следующим уравнением:



Дифрактограммы нанокompозитных порошков (Cu-12,5% Al₂O₃) после термической обработки и до восстановления CuO показывали три кристаллических пика, которые были идентифицированы как CuO, Al₂O₃ и CuAlO₂. Образование этой фазы возможно термодинамически на контактных поверхностях Cu-Al. Оксид CuO восстанавливается до Cu через промежуточную фазу Cu₂O, а не подвергается прямому восстановлению до элементарной меди. Однако фаза наночастиц Al₂O₃ осталась в неизменном виде после воздействия водорода. Частицы оксида алюминия равномерно диспергированы в медной матрице. Рентгеновская дифракция порошка после восстановления водородом показала наличие двух пиков, которые соответствуют элементарным наночастицам Cu и Al₂O₃. Было подтверждено образование ярко выраженной третьей фазы (CuAlO₂), выявленной на границе раздела медь-оксид алюминия, которая образует прочную связь на границе раздела.

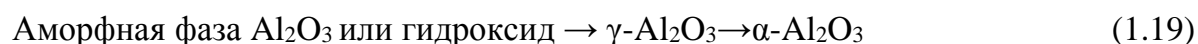
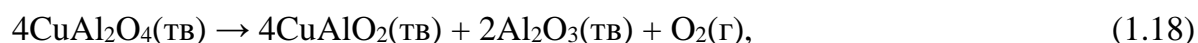
В работе [57] представлены результаты исследования взаимодействия оксида меди с оксидом алюминия. Порошки CuO и Al₂O₃ измельчали, затем смесь этих порошков прокачивали на воздухе при температуре - 1000 °C в муфельной печи в течение 6 часов. Рентгенофазовый анализ показал наличие таких фаз как CuO, Al₂O₃, CuAlO₂ и CuAl₂O₄.

Было установлено, что образование CuAl₂O₄ происходит при разных температурах в зависимости от формы Al₂O₃. Используемый α -Al₂O₃ визуально не реагировал с CuO при 900 °C. Процедуру измельчения и прокачивания в течение 6 часов того же образца повторили еще четыре раза, но пики, принадлежащие CuAl₂O₄ в рентгенофазовых

дифрактограммах отсутствовали. Однако при прокаливании на воздухе при более высокой температуре 1000 °С в течение 6 часов, образовалось значительное количество CuAl_2O_4 , а дальнейшее измельчение и прокаливание привело к образованию CuAlO_2 почти со всем свободным глиноземом после 4-ого отжига. Прокаливание при 950 °С смеси CuO и Al_2O_3 приводит к образованию небольшого количества CuAl_2O_4 , но при этом в материале не было обнаружено CuAlO_2 . При использовании γ -глинозема уже после отжига при 850 °С в течение 6 часов, наблюдалось образование CuAl_2O_4 . Соединения $\text{Al}(\text{OH})_3$ реагировали уже при 750 °С с образованием CuAl_2O_4 и CuAlO_2 .

Авторами [56] также был изучен процесс разложения на Cu , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в среде, содержащей 5% водорода, при температуре 1000 °С и давлении кислорода $P_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^{-3}$ бар, в течение 10 часов.

Авторами была рассчитана энергия Гиббса для реакции:



Авторами [54,57] проводились эксперименты по синтезированию алюминатов меди путем нагревания прессованных гранул оксидов меди и алюминия, помещенных в тигли из ZrO_2 при температуре 1100 °С в течение 3 суток. Циклы измельчения, гранулирования, и нагрев повторяли на каждом образце для обеспечения полной реакции. Образование CuAl_2O_4 было неполным, шпинели были приготовлены соосаждением из гидроксидов CuSO_4 и NH_4OH с последующим прокаливанием на воздухе при 1000 °С. Продукт получался коричнево-оранжевого цвета. Процесс проходил в среде аргона (чистота 99,98% Ar). Массу затем высушивали и раскисляли.

По результатам исследования были предложены диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{O-CuO-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1.9) при разных давлениях кислорода: А - экспериментальные данные, В - данные, термодинамических вычислений.

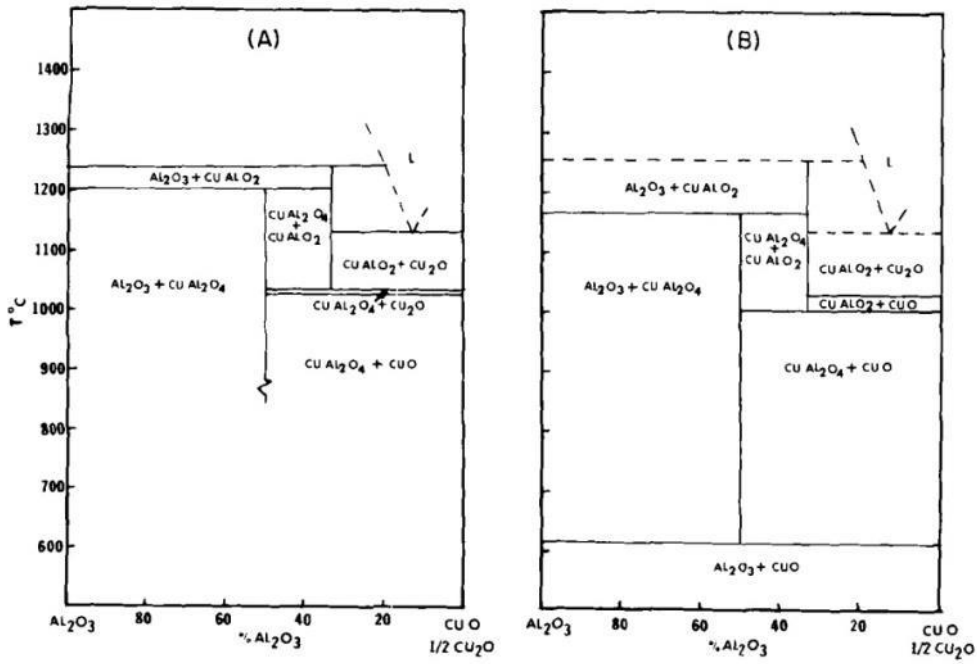


Рис.1.9 а Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при $p_{\text{O}_2} = 0,21$ атм [57]

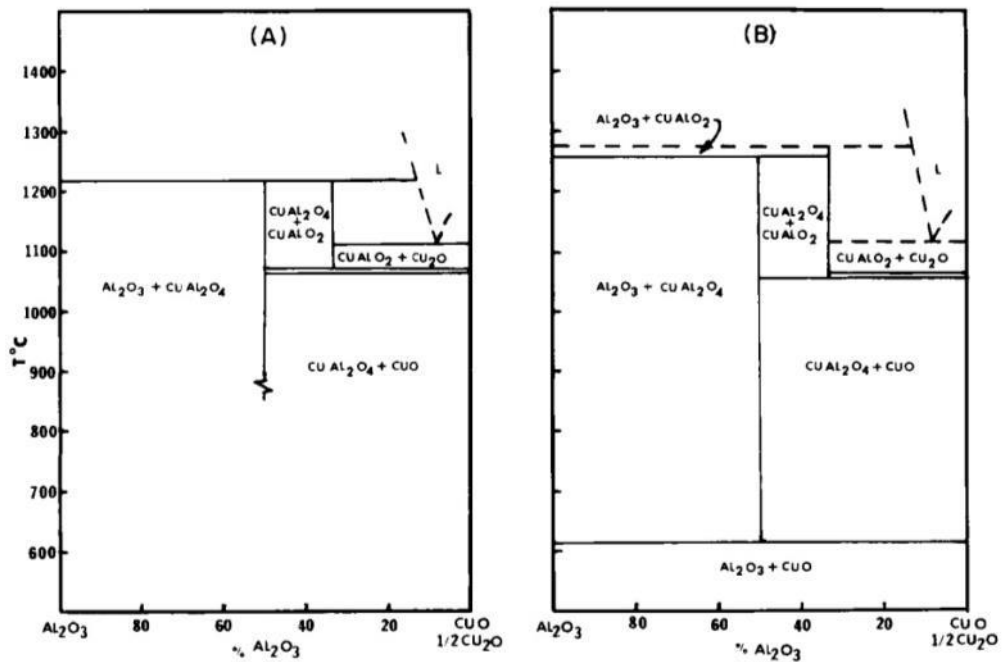
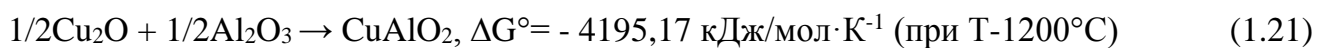
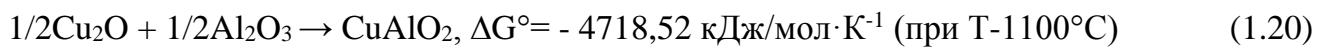


Рис.1.9 б Диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при $p_{\text{O}_2} = 0,40$ атм [57]

Авторами [57] было экспериментально установлено:



Авторами [57] было также изучено образование тонких пленок CuAlO_2 , которые были получены путем осаждения пленок-предшественников Cu_2O и Al_2O_3 на (0001) сапфир и сопровождалась быстрым термическим отжигом выше 1000°C для ускорения образования CuAlO_2 при взаимодействии Cu_2O и Al_2O_3 . Поскольку Cu_2O превратился в жидкую фазу и мог образовывать капли жидкости на подложке во время процесса отжига, тонкий слой Al_2O_3 , нанесенный на Cu_2O , был необходим для сохранения непрерывности пленки Cu_2O . Это способствовало успешной реакции для тонких пленок. Пленки-предшественники Cu_2O и Al_2O_3 наносились путем реактивного магнетронного распыления в газовой смеси Ar/O_2 без предварительного нагрева подложки. Cu и Al в этих экспериментах использовались в виде металлических мишеней с чистотой 5N. Камера распыления была вакуумирована до $1 \cdot 10^{-9}$ атм и затем снова наполнена газовой смесью Ar и O_2 (4%) до давления $5 \cdot 10^{-6}$ атм. Чтобы выяснить механизм образования пленки CuAlO_2 , было изучено влияние среды (воздух, чистый кислород или вакуум) в процессе отжига и условия отжига (скорость нагрева и температура выдержки) при получении CuAlO_2 пленки. Shih и Tseng [55,58] также провели несколько экспериментов, прерывая процесс после короткого периода отжига. Поскольку реакция не была завершена, печь вакуумировали на стадии охлаждения, чтобы избежать окисления непрореагировавшего Cu_2O .

Фазы (такие как CuO , Cu_2O и CuAl_2O_4) и кристаллическая структура CuAlO_2 были исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра (РФА). Микроструктуры пленок наблюдали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Конфигурация химических связей в пленке была изучена с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектроскопа [61,62]. Авторами было показано, что при термическом отжиге в чистом кислороде Cu_2O может окислиться с образованием CuO . Реакция между CuO и Al_2O_3 ведет к образованию CuAl_2O_4 , то есть $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CuAl}_2\text{O}_4$. При отжиге в вакууме ($2 \cdot 10^{-8}$ атм) возможно превращение Cu_2O в оксиды, богатые Cu , такие как Cu_4O_3 . Обобщенная схема результатов экспериментов показана на рис. 1.10

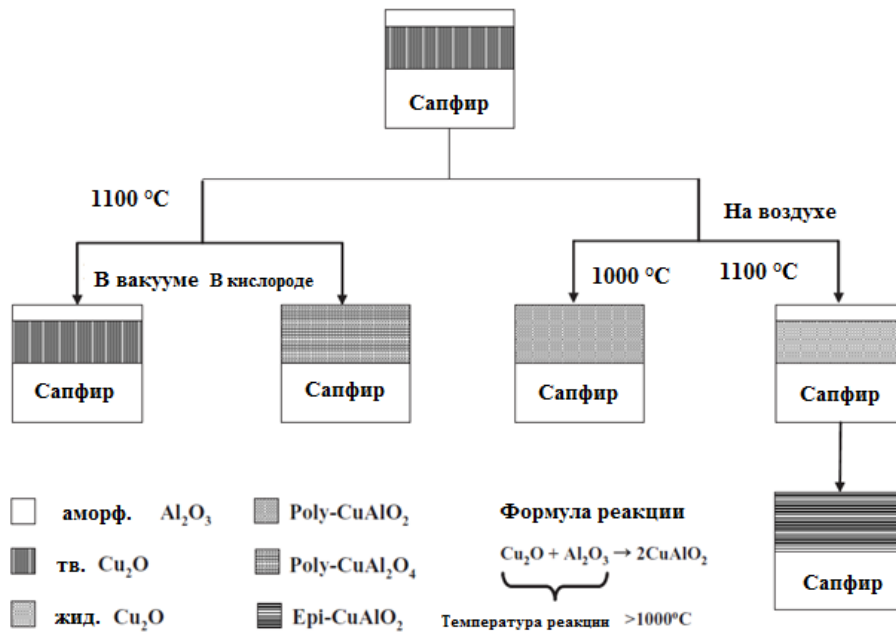


Рис.1.10 Обобщенная схема, полученных экспериментальных данных [57]

Рассматривая, представленные литературные данные [54-59], стоит отметить, что пирометаллургическое рафинирование платинородиевых сплавов от меди в рафинирующем порошке происходит при температурах значительно выше представленных исследований и требует более детального изучения.

1.6 Выводы и постановка задач исследования

Обобщение данных о влиянии примесных элементов на свойства платиновых и платинородиевых сплавов и способах очистки ПМ позволило обосновать необходимость разработки оптимальных условий очистки ПМ, а также методики достоверного и экспрессного определения примесей в рафинируемых сплавах.

Выбранный метод индукционного переплава в рафинирующем порошке позволяет проводить очистку от примесей без разделения сплава на индивидуальные МПГ, минуя ряд технологически сложных операций, и исключить расход дорогостоящих реагентов. Поэтому проведение исследований физико-химических особенностей процессов, протекающих при индукционном переплаве платинородиевых сплавов в рафинирующих порошках с целью повышения эффективности процесса очистки, является актуальной задачей.

Процесс рафинирования с образованием гарнисажного слоя достаточно сложен и мало изучен. Это обусловлено как физико-химическими характеристиками насыпного порошка Al_2O_3 (низкая проводимость, высокое электрическое сопротивление при высоких температурах и т.д.), так и процессами, протекающими в зоне контакта расплава МПГ с рафинирующим порошком.

С учетом выбранных направлений исследований необходимо решать следующие задачи:

- выбрать объекты исследования и диагностические методы исследования;
- разработать методику определения примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра;
- исследовать технологический процесс пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов с использованием индукционной плавки с гарнисажем из глинозема, включающий исследование структуры и свойств рафинирующего порошка;
- установить механизм извлечения в гарнисаж примеси меди из рафинируемого расплава в процессе пирометаллургического рафинирования;
- установить влияние содержания родия в расплаве, дисперсности порошка и насыпной плотности на скорость рафинирования;
- изучить влияние состава газовой среды в системе газ-расплав-порошок на процесс очистки;
- исследовать структуру и свойства гарнисажного слоя и механизм взаимодействия примеси с рафинирующим порошком;
- определить физико-химические особенности процессов при пирометаллургическом рафинировании платинородиевых сплавов, взаимодополняющими методами диагностики;
- скорректировать технологический процесс окислительного пирометаллургического рафинирования в АО «НПК «Суперметалл».

ГЛАВА 2 Объекты и методы исследования

В данной главе приведены характеристики объектов исследования, описаны методики их получения и проведения экспериментов по изучению их свойств, приведен обзор инструментального обеспечения исследований и перечень использованных реактивов и материалов.

2.1 Объекты исследования

Исследуемыми объектами в работе (Таблица 2.1) были выбраны образцы платины и платинородиевых сплавов, подлежащих рафинированию, исходный рафинирующий порошок и образовавшийся гарнисажный слой, а также отходы производства.

Таблица 2.1 Объекты исследования

Объект исследования	Основной состав, масс. %	Содержание примесей, масс. %	Цель эксперимента	Происхождение
порошок Al_2O_3 г, мкм-55-65	α - Al_2O_3 >98%	следы Si, Fe, K, Na	исследование влияния дисперсности и насыпной плотности	коммерческий порошок
порошок Al_2O_3 г, мкм- 110-125	α - Al_2O_3 >98%	следы Si, Fe, K, Na		
порошок Al_2O_3	α - Al_2O_3 >98%	следы Si, Fe, K, Na		смесь
PtRh10	Pt-90, Rh-10	Cu-0,173, Pd-0,01, остальные <0,005	определение количества меди за 1 цикл очистки	вторичное сырье
PtRh10	Pt-90, Rh-10	Cu-0,050, Pd-0,20, остальные < 0,005	исследование влияния дисперсности и насыпной плотности	вторичное сырье
Pt	Pt ~99,9	<0,005	исследование кра-	модельный

Объект исследования	Основной состав, масс. %	Содержание примесей, масс. %	Цель эксперимента	Происхождение
PtRh10	Pt-90, Rh-10	<0,005	евого угла	модельный
PtRh20	Pt-90, Rh-20	<0,005		модельный
Pt	Pt-99,5, Rh-0,22	Cu-0,051 масс. %, остальные <0,001	исследование влияния родия на скорость рафинирования	модельный
PtRh10	Pt~90, Rh-10	Cu-0,049 масс. %, остальные <0,001		модельный
PtRh20	Pt~80, Rh-20	Cu-0,050, остальные <0,001		модельный
~PtRh10	Pt~88÷93, Rh~7÷12	Cu 0,005-0,20, Pd~0,02, остальные <0,005	прогнозирование количества циклов рафинирования от содержания родия	вторичное сырье
~PtRh20	Pt~77÷82, Rh~18÷23	Cu 0,005-0,46, Pd~0,02, остальные <0,005		
~PtRh10	Pt~90, Rh~10	Cu 0,005-0,12, Pd~0,03, остальные <0,005	анализ рафинирования по годам	вторичное сырье
гарнисажный слой	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt	исследование механизма	результат эксперимента
отходы металлургического производства	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt	сравнительный анализ отходов АО «НПК «Суперметалл»	результат производственного
отходы рафинирования в глиноземе	Al ₂ O ₃ - основа	Cu, Rh, Fe, Si, Pt		рафинирования

Рафинирование проводили на образцах Pt и PtRh сплавов. В качестве исследуемых образцов использовали как модельные сплавы (шихтованные по Rh и Cu), так и сплавы после эксплуатации в стеклоплавильной промышленности, с содержанием Cu от 0,03 масс. %, в состав которых не входили другие примеси. Эти образцы подвергались пирометаллургическому рафинированию при плавлении в индукционной установке, заполненный порошком на основе Al_2O_3 в окислительной атмосфере [63].

Содержание примесей (Fe, Ni, Ca, Ru, Ir, Zn, Sn, Sb, Pb) во вторичном сырье находилось ниже границ определения и не влияло на исследования, примеси (Au и Pd) оставались постоянными на каждом цикле рафинирования.

Пирометаллургическое рафинирование в порошке глинозема [38] позволяет проводить рафинирование платины и платинородиевых сплавов от примесей Fe, Ni, Sn, Pb, Mo, Co, Cr, Ag, V и Zn. Опыт «АО «НПК «Суперметалл» [38] показывает, что наиболее трудноудаляемой и при этом самой распространенной загрязняющей примесью во вторичном сырье стеклоплавильных устройств является медь. В связи с этим для детального анализа механизма рафинирования именно медь была выбрана в качестве объекта исследования.

В качестве рафинирующего порошка для индукционной установки был выбран электроплавленный порошок корунда (ЭПК) Al_2O_3 разной дисперсности (производство АО «РУСАЛ Бокситогорский глинозем»). Сырьем для его получения является глинозем, представляющий собой окись алюминия с незначительным количеством примесей. Глинозем получают из бокситов, нефелинов, каолинов и других продуктов. Внешний вид порошка показан на рис. 2.1. Основные характеристики используемого порошка указаны в Таблице 2.2 [64].



Рис.2.1 Рафинирующий порошок на основе Al_2O_3

Оксид алюминия Al_2O_3 имеет восемь метастабильных модификаций, из них только несколько кристаллических форм. Такой полиморфизм характеризуется сложными взаимными переходами из одной модификации в другую, причем температуры фазовых переходов зависят от термической истории образца, присутствующих в нем примесей, дисперсности, дефектности структуры и т.д [64].

Чистый оксид алюминия встречается в двух модификациях - структурах α и γ . Основным конечным продуктом оксида алюминия является корунд ($\alpha-Al_2O_3$), который является единственной равновесной устойчивой модификацией структуры оксида алюминия. В оксиде алюминия, соотношение ионов Al и O ($67,5Al^{3+}/126O^{2-}$) составляет около 0,53. Следовательно, катион Al^{3+} можно рассматривать как находящийся в центре октаэдра, окруженного шестью анионами O^{2-} . Таким образом, в структуре корунда, каждый атом алюминия оказывается окруженным шестью атомами кислорода, которые образуют алюмооксидный октаэдр. Октаэдры соединены друг с другом из-за ионно-ковалентного характера, и получается общую кристаллическую структуру $\alpha-Al_2O_3$. Кристаллическая структура корунда представляет ромбоэдрическую решетку по Браве, но она близко приближается к гексагональной структуре. Второй модификацией структуры оксида алюминия является $\gamma-Al_2O_3$ (технический глинозем). Модификация $\gamma-Al_2O_3$ представляет собой нестабильную структуру и преобразуется в $\alpha-Al_2O_3$ при температуре выше 1200 °C [64].

Температура спекания корунда (Al_2O_3 99 - 99,5%) без добавок обычно составляет 1700 - 1750°C. При этой температуре средняя плотность спеченного корунда достигает 3,75 – 3,85 г/см³. Прочность такой керамики при изгибе составляет 120 - 150 МПа, а размер зерна – 30 – 40 мкм. Повышение температуры до 1800 - 1850 °C и длительные выдержки практически не приводят к увеличению плотности. Высокая температура спекания способствует рекристаллизации, образованию внутренней пористости и уменьшению прочности. Невозможность достижения беспористой структуры у чистого корунда при высокой температуре спекания и длительных выдержках обусловлено близкими значениями энергии активации спекания и роста кристаллов, что приводит к интенсивной рекристаллизации в присутствии значительной пористости, которая захватывается растущими кристаллами [65]. Дисперсность корунда оказывает влияние не только на температуру спекания, но в целом на способность корунда к спеканию. С увеличением

дисперсности общая поверхностная энергия, площадь контакта между зернами увеличивается, а структура становится дефектной.

Кроме обычных видов глинозема изготавливается электроплавленный корунд в широком диапазоне дисперсности 0,01 - 3 мм. Наиболее широко электрокорунд используют для изготовления корундовых огнеупоров для службы при максимально высоких температурах.

Полагают, что керамика из электрокорунда не спекается до высокой плотности, так как зерна электрокорунда инертны к диффузионным процессам. Для спекания электрокорунда при более низких температурах используют добавки эвтектических составов, расплав которых хорошо смачивает поверхность зерен электрокорунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава обеспечит стягивание зерен до максимальной упаковки. Для недопускания спекания при пониженных температурах необходимо использовать электрокорунд зернистости выше 10 - 15 мкм.

Таблица 2.2 Характеристики используемых порошков при рафинировании [64]

Параметр/Марка	1 (F-150)	2(F-70)	3(F-100)
Массовая доля Al_2O_3 , %, не менее:	99,5	99,6	99,5
Содержание примесных элементов не более:			
Fe_2O_3 , масс. %	0,03	0,03	0,03
SiO_2 , масс. %	0,1	0,1	0,1
Na_2O , масс. %	0,3	0,2	0,3
Диапазон размера частиц, d, мкм	45 - 150	150 - 355	75 - 212
Основной диапазон размера частиц, d, мкм	75 - 106	212 - 250	125 - 150

В работе [49] рассмотрено влияние добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 на формирование $\alpha-Al_2O_3$ в волокнах оксида алюминия, получаемых по золь-гель технологии. Авторами показано, что добавки Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 концентрация которых ниже 1% по массе не оказывают значительного влияния на температуру образования $\alpha-Al_2O_3$, но способствуют уменьшению размера кристаллитов корунда.

Некоторыми авторами установлено [66], что при введении SiO_2 в микроколичествах в корундовую керамику наблюдается аномальный рост зерен корунда. Диоксид кремния распределяется по границам зерен в виде тонкой пленки аморфного SiO_2 , которая остается в аморфном состоянии вплоть до температуры образования муллита. Есть сведения [67], что добавка SiO_2 приводит к более узкому распределению частиц корунда по размерам. Представленные данные были учтены при анализе порошков Al_2O_3 .

Таким образом, исследуемыми объектами в работе являлись образцы платины и платинородиевых сплавов, подлежащие рафинированию, исходный порошок глинозема (Таблица 2.2) и образовавшийся гарнисажный слой.

2.2 Приготовление модельных сплавов

Для введения примеси меди в чистые платинородиевые сплавы применялся индукционный переплав в тигле из глинозема в защитной атмосфере с введением заведомо рассчитанного количества примеси. Процесс проводился согласно схеме, приведенной на рис. 2.2

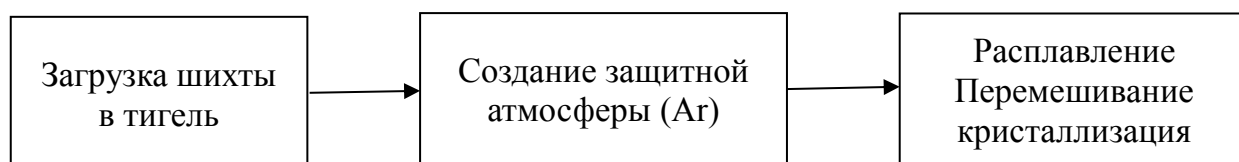


Рис.2.2 Схема ввода примесей в чистый сплав

Медь в виде пластины помещали на дно тигля, сверху добавляли платинородиевый сплав, затем тигель закрывали крышкой, создавали защитную атмосферу, подавая через небольшую трубку аргон со скоростью 10-12 л/мин.

Изменяющийся (во времени) поток вектора магнитной индукции, созданный индуктором установки, пронизывает нагреваемый объект и индуцирует электрическое поле. Электрические линии этого поля расположены в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного потока, и замкнуты, т.е. электрическое поле в нагреваемом объекте носит вихревой характер. Под действием электрического поля возникают токи проводимости (вихревые токи). Нагреваемый объект (PtRh сплав) плавится и взаимо-

действует с вводимой примесью, образуя твердый раствор. За счет наличия защитной атмосферы не происходит испарения ни Cu, ни Pt, ни Rh.

Для определения необходимого количества вводимой примеси меди проводили элементный анализ методами атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС) и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) исходных компонентов шихты, а также полученных слитков после ввода Cu. Пример расчета шихты ввода примеси Cu приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 Расчет шихты для ввода примеси меди

№	Сплав	Масса сплава, г	Примесь Cu масс, г	Cu, масс. %
1	Pt	1050,00	0,5000	0,05
2	PtRh90-10	1050,00	0,5000	0,05
3	PtRh80-20	1050,00	0,5000	0,05

Для отбора навесок меди, использовались весы 1-го (специального) класса точности с дискретностью 0,00001 г, обладающие как внутренней (встроенной), так и внешней калибровкой. Для анализа элементного состава платинородиевых сплавов, а также для анализа продуктов реакций применялись методы элементного, фазового, структурного и других видов анализов.

2.3 Методы диагностики и их применение в процессе рафинирования

Образцы платины и платинородиевых сплавов (модельные сплавы и сплавы после эксплуатации в стеклоплавильной промышленности, с содержанием Cu от 0,03 масс. %), а также на всех стадиях рафинирования анализировались с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра, атомно-абсорбционной спектрометрии с атомизацией в пламени при содержании меди выше 0,05 масс. %, а также с использованием рентгеноспектрального флуоресцентного анализа [68,69].

Образующийся в процессе рафинирования гарнисажный слой представляет собой проплавленный (спекшийся) порошок на основе Al_2O_3 . В процессе рафинирования в по-

рошке происходят изменения, связанные с его структурой, составом и протекающими в нем химическими реакциями. Проплавленный порошок в результате контакта с расплавом может содержать включения МПГ и примесей, от которых проводится очистка. Таким образом, исследование порошка Al_2O_3 и образующегося гарнисажного слоя комплексом взаимодополняющих методов диагностики (Таблица 2.4) позволило определить механизм протекающих реакций при пирометаллургическом рафинировании с целью оптимизации этого процесса.

Таблица 2.4 Методы исследования рафинирующего порошка и гарнисажного слоя

Цель исследования	Метод исследования
Определение содержания примесей в рафинируемых сплавах	Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС) Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (при содержании Cu > 0,05 масс. %) (ААС)
Определение удельной поверхности рафинирующих порошков	Метод капиллярной конденсации азота
Определение кристаллической структуры исходного порошка и гарнисажного слоя	Метод рентгеноспектрального фазового анализа (РФА) Спектроскопия комбинирующего рассеивания (КР)
Определение элементного состава исходного порошка и гарнисажного слоя	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа
Исследование эволюции рафинирующего порошка при его проплавлении	Метод инфракрасной (ИК) спектроскопии.
Исследование содержания диффундирующей меди в гарнисажный слой	Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

Цель исследования	Метод исследования
Идентификация ионных фрагментов и их распределение по толщине гарнисажного слоя	Метод времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС)
Исследование термического поведения гарнисажного слоя	Методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТА-ТГА).

2.3.1 Подготовка для диагностики гарнисажного слоя

Для исследования структуры, состава и присутствующих фаз образец Al_2O_3 (гарнисажный слой), контактировавшего с PtRh расплавом измельчали в вибрационном измельчителе Пугачева (ИВП)-100 (производство ООО Группа Компаний «Пугачев и Партнеры»). Принцип его работы основан на многократном измельчении материала пробы в размольных герметичных сосудах при помощи концентрированных ударов и истирания от исходной крупности до величины в зависимости от продолжительности работы вибратора. За счет выполнения дна размольного сосуда в виде сферической поверхности, а нижней наружной поверхности штока в виде выпуклой сферы обеспечивается концентрация удара в зоне просыпания материала и его эффективное измельчение. Вытесняемый потоком воздуха измельченный материал, проходя через радиальные зазоры в верхнюю полость сосуда, за счет трения боковой поверхности штока о стенки сосуда истирается, улучшая тем самым качество помола. Таким образом, материал, циркулирует в сосуде по замкнутой траектории, через заданное время достигает необходимого для анализа размера частиц и по окончании цикла после остановки вибростола собирается в полости штока. ИВП предназначен для одновременного измельчения до 14-ти сухих лабораторных проб, что дает возможность измельчения близких друг к другу размеров проб.

Размольная гарнитура измельчителя выполнена из закаленной хромистой стали и может загрязнять пробу железом, хромом и марганцем. Эти особенности необходимо учитывать при анализе измельченных проб Al_2O_3 .

Исходные и контактирующие порошки Al_2O_3 для сокращения проб делили квартованием (рис.2.3). Пробу разделяли на несколько частей и отбирали для анализа 6 об-

разцов для параллельных измерений. Растворение пробы проводили в автоклавной установке при температуре 220 °С в течение 4 часов. После этого содержимое автоклава фильтровали от нерастворимого осадка, фильтрат выпаривали и отгоняли окислы азота с добавлением соляной кислоты. Наличие оксидов азота проверяли с помощью раствора дифениламина в серной кислоте. В смеси кислот растворялась не только медь, но и остальные металлы, перешедшие в порошок в процессе рафинирования, однако их количество в металле было небольшим по сравнению с медью. Извлеченные элементы, которые могли перейти в керамику, а из нее в солянокислый раствор в процессе выщелачивания даже в равных концентрациях не оказывают влияния на определение меди атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией пробы.



Рис. 2.3 Квартование измельченного гарнисажного слоя для анализа

2.3.2 Определение температуры расплава

Измерение температуры расплава проводили с помощью инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant.

Характеристики пирометра: температурный диапазон, (К): 223÷2523; погрешность: $\pm 1,5$ % или $\pm 1,5$ °; оптика: 50:1; регулируемый (корректирующий) коэффициент излучения; время измерения: 250 мс.

Пирометр позволяет проводить измерения высокой температуры в режиме реального времени, сохраняя значения.

По мере возрастания температуры любого накаливаемого тела яркость его свечения увеличивается, а цвет изменяется, так как изменяется процентное соотношение лучей

различных длин волн, испускаемых телом и определяющих цвет излучения. В связи с этим появилась необходимость определения коэффициента излучения для PtRh сплавов при высоких температурах.

Для измерения температуры расплава в процессе пирометаллургического рафинирования расчетно-экспериментальным путем установлены параметры коэффициентов излучательной способности для расплавов платины и платинородиевых сплавов, обеспечивающие повышение точности определения температуры с использованием инфракрасных высокотемпературных пирометров.

Корректирующий коэффициент (коэффициент излучения) ε связан со значением излучательной способности измеряемого объекта. Однако методик, позволяющих получить метрологически значимые величины ε (т.е. с метрологически подтвержденным значением погрешности измерений) нет, поскольку коэффициент излучения - величина не только материалозависимая, но и приборнозависимая. Коэффициент излучения одного и того же материала в одних и тех же условиях может быть разным для разных приборов с различной спектральной чувствительностью приемников излучения. Для определения коэффициента излучения платиновых и платинородиевых расплавов, проводилось расплавление-кристаллизация-расплавление чистых (шихтованных из аффинированных слитков и порошков, чистотой не ниже 99,98%) платины и платинородиевых сплавов с фиксацией точки расплавления и подбором коэффициента излучения при этом использовались справочные данные температур плавления Pt, и PtRh сплавов (PtRh90-10 и PtRh80-20) (рис. 2.4)

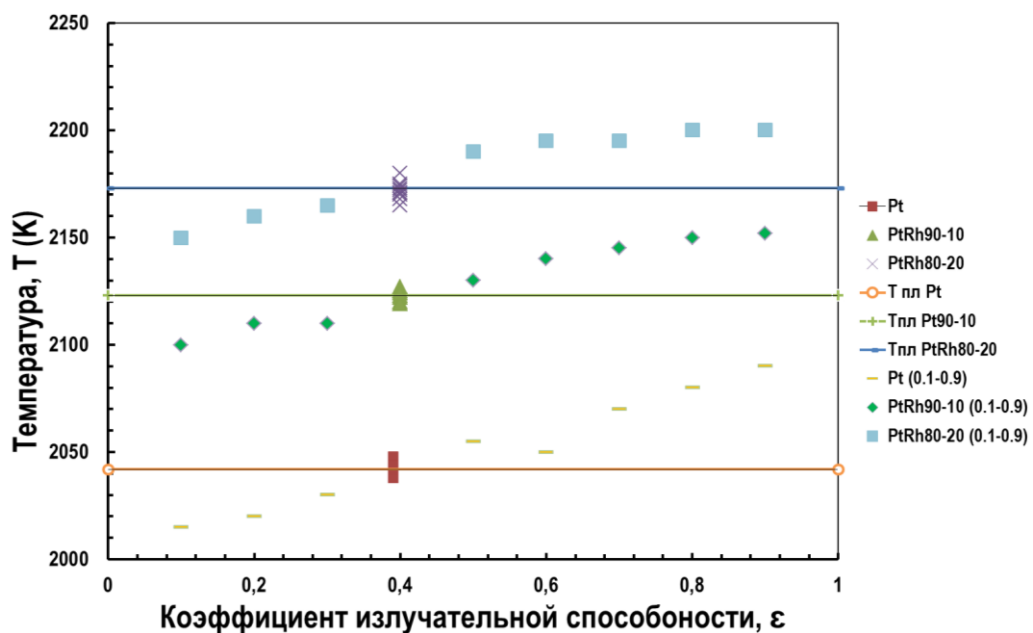


Рис. 2.4 Зависимость значений температур расплава от коэффициента излучения

Также проводилось определение коэффициента излучательной способности при температуре 1000 °С при нахождении раскаленного расплава в муфельной печи. Для каждого расплава проводили по 10 измерений, которые являлись средним арифметическим 3 единичных измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [70]. Таким образом, для платиновых и платинородиевых расплавов были определены коэффициенты излучения ϵ при использовании инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant (Таблица 2.5) повышающие точность определения температуры расплава.

Таблица 2.5 Коэффициенты (ϵ) излучения Pt и модельных сплавов PtRh90-10 PtRh80-20

Температура	Pt	PtRh90-10	PtRh80-20
1273 К	0,69	0,70	0,70
Температура расплава: Pt (2041 К) PtRh90-10 (2123 К) PtRh80-20 (2173 К)	0,39	0,40	0,40

Полученные расчетно-экспериментальным путем коэффициенты излучательной способности позволили определять температуру расплава в процессе рафинирования с высокой точностью.

2.3.3 Атомно-эмиссионный анализ с дуговым возбуждением спектра

Исследование примесей в МПГ на всех стадиях эксперимента проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра (ДАЭС).

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), основана на том, что каждый атом элемента имеет свой характеристический спектр - индивидуальное распределение энергии излучения в зависимости от длины волны. Эмиссионный спектр пробы (спектр испускания) является суперпозицией характеристических спектров, составляющих её атомов, и сплошного излучения источника [71,72]. Процесс атомно-эмиссионного анализа (АЭА) включает испарение анализируемой пробы, диссоциацию (атомизацию) ее моле-

кул, возбуждение излучения атомов и ионов, разложение получаемого излучения в спектр, регистрацию спектра, идентификацию спектральных линий для установления элементного состава пробы, измерение интенсивности аналитических линий элементов и нахождение содержания элементов с помощью градуировочных зависимостей [73].

Метод ДАЭС входит в число лидирующих методов анализа, широко применяется для контроля в промышленном производстве. В отличие от других известных элементных методов он обладает высокой чувствительностью ($n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-6}$ % масс.), дает экспрессное определение металлических проб, не требуя их растворения, имеет возможность возбуждения спектра материалов с различными физико-химическими свойствами, позволяет одновременное определение до 70 элементов Периодической системы, а также имеет высокую производительность. Эти преимущества позволяют точно определять примеси на каждом цикле рафинирования. Несмотря на его преимущества, метод имеет существенный недостаток - отсутствие стандартных образцов утвержденного типа для построения градуировочных характеристик, а также их дорогостоящее изготовление из ПМ [74]. Так, используемые в промышленности PtRh сплавы часто являются нестандартными, их состав не соответствует утвержденным типам стандартных образцов, что затрудняет аналитический контроль таких сплавов экспрессным ДАЭС методом. Существующие на сегодняшний день комплекты стандартных образцов PtRh сплавов не охватывают полностью потребности лабораторий, анализирующих такие сплавы. В связи с этим появилась необходимость создания унифицированной методики, учитывающей влияние матрицы на определяемые примеси.

2.3.3.1 Разработка унифицированной методики атомно-эмиссионного анализа для нестандартных платинородиевых сплавов

Исследование условий проведения анализа каждого объекта - важный этап при разработке методик дугового атомно-эмиссионного анализа. От выбора условий проведения анализа и параметров спектрометра, влияющих на процессы в кратере электрода, в значительной степени зависят основные метрологические показатели разрабатываемых методик. Аналитический сигнал в виде интенсивности спектральных линий определяемых элементов зависит не только от концентрации элементов в анализируемой пробе, но и от процессов, обуславливающих излучение линий при испарении вещества в

источнике возбуждения спектра. Температура и эффективный ионизационный потенциал плазмы дуги определяется в значительной степени потенциалом ионизации и концентрацией присутствующих в облаке дуги атомов, то есть зависят от состава анализируемой пробы и процессов ее испарения [73,74].

Средствами измерения и вспомогательными устройствами, используемыми при разработке методики, являлись: спектрометр с генератором дуги постоянного (переменного) тока и аналитический комплекс на базе спектрографа средней дисперсии с анализатором эмиссионных спектров типа МАЭС и генератором дуги постоянного (переменного) тока; весы лабораторные по ГОСТ 24104 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,0006$ г; электроды графитовые диаметром 6 мм, заточенные на полусферу, а также диаметром 4 мм с кратером глубиной 1 - 3 мм; станок для заточки графитовых электродов с набором фрез.

Для разработки методики анализа нестандартных PtRh сплавов использовали образцы сравнения (ОС), которые получали путем пропорционального смешивания аттестованных стандартных образцов и аффинированных порошков Pt и Rh. Навески стандартных образцов и порошков аффинированных металлов взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00001 г и помещали их в кратер нижнего электрода: на дно кратера насыпался порошок металла, а сверху помещалась навеска стандартного образца. Общая масса образца для исследования составляла 0,1 г. Для всех испытуемых образцов проводилась процедура предотжига в течение 1 - 2 секунд. За это время порошок металла и стандартный образец сплавляются и гомогенизируются в кратере электрода.

Испытания проводили на атомно-эмиссионном спектрометре СПАС-01 [75] и спектрографе дифракционном ДФС-8 с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) [76]. Источником возбуждения спектров являлся генератор дуги постоянного или переменного тока с силой до 15 А.

Для работы на спектрометре использовалось программное обеспечение со следующими возможностями: управление системами возбуждения и регистрации; переключение между различными аналитическими методиками; проведение рутинных измерений по выбранной методике; создание аналитических методик, построение градуировочных графиков; просмотр спектра измеренных образцов и редактирование аналитической задачи.

В качестве электродов применялись графитовые электроды диаметром 6 мм. Нижний электрод, который служил анодом, представлял собой электрод с миллиметровым

углублением в торце. Электрододержатели очищали спиртом от поверхностных загрязнений перед каждым измерением нового образца. Для верхних электродов применяли графитовые стержни, заточенные на полусферу, которые являлись катодом. Применение верхних электродов, заточенных на полусферу, в отличие от электродов, заточенных на усеченный конус [71], приводит к меньшему выгоранию верхнего электрода. В этом случае увеличение расстояния между электродами во время сжигания пробы меньше и соответственно требуется меньшая корректировка расстояния между электродами в процессе прожига. Варьирование межэлектродного расстояния для исследуемых образцов показало, что интенсивности аналитических линий изменяются незначительно, однако расстояние 3 мм является оптимальным с точки зрения стабильности газового разряда в процессе горения дуги.

Аналитические линии и линии сравнения (Таблица 2.6) выбирали с учетом чувствительности определения в диапазоне определяемых примесей, не допуская их насыщения. Особое внимание уделялось присутствию спектральных наложений в случае часто перекрывающихся линий основы - Pt и Rh и увеличению интенсивности спектральных линий за счет увеличения содержания родия [70,73]. Для этого использовались возможности программного обеспечения спектрометров.

Таблица 2.6 Выбранные длины волн аналитических и сравнения линий, нм

Название аналитической линии примеси	Длина волны аналитической линии / длина волны линии сравнения	Название аналитической линии примеси	Длина волны аналитической линии/ длина волны линии сравнения
Ag	338,29/342,56	Mg	285,21/281,82
Al	208,22/273,84	Mn	279,48/288,81
As	234,99/240,01	Ni	303,79/310,09
Au	302,92/305,96	Pb	283,30/288,81
Bi	298,90/300,11	Pd	292,25/295,91
Ca	396,85/399,67	Pd	340,46/336,70

Название аналитической линии примеси	Длина волны аналитической линии / длина волны линии сравнения	Название аналитической линии примеси	Длина волны аналитической линии/ длина волны линии сравнения
Cr	425,43/439,19	Ru	343,67/343,18
Cu	217,90/227,48	Ru	349,89/333,58
Cu	218,17/227,48	Sb	231,15/228,05
Fe	296,69/295,92	Si	288,16/227,48
Ir	292,48/294,47	Sn	286,33/238,68
Ir	322,08/326,84	Zn	206,20/206,75

Значение ширины щели принято в соответствии с рекомендациями [71]. Время экспозиции было установлено по результатам изучения спектров выгорания примесей в стандартных образцах, причем выбирались образцы с наибольшим содержанием каждой примеси. Время экспозиции составило 45 секунд.

Проведено исследование влияния силы постоянного тока дуги для получения максимального отношения значений интенсивностей спектральных линий примесей и основы. В результате установлено, что значение 8 А является наиболее приемлемым. При меньших значениях силы тока не происходит полное выгорание примесей, а при больших интенсивность некоторых аналитических линий, например Pd 340,46 нм, Mg 285,21 нм, переходит в насыщение.

Для проведения исследования были приготовлены следующие смеси: PtRh98-2, PtRh95-5, PtRh81-9, PtRh86-14, PtRh76-24, PtRh70-30 и PtRh64-36. Экспериментальные смеси готовились из:

- аффинированных порошков Pt (марка 99,98) и Rh (марка 99,98) с паспортами завода изготовителя, с указанием содержания примесных компонентов;
- ГСО 9058-2008 - Государственные стандартные образцы состава платины (комплект Пл1);
- СОП свидетельство №№707569-707573-97 - стандартные образцы предприятия состава сплава PtRh90-10;

- ГСО 8677-2005 - Государственные стандартные образцы состава сплава платинородиевого типа PtRh80-20 (комплект PtRh-20).

Содержания примесных компонентов в приготовленных смесях рассчитывались с учетом метрологических характеристик стандартных образцов и аффинированных порошков Pt и Rh. Количества необходимых веществ, помещаемых в кратер электрода, представлено в таблице 2.7.

Измерения проводили для всех уровней всех определяемых элементов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 [70], при этом для каждого уровня каждого определяемого элемента было получено по 10 результатов анализа, которые являлись средним арифметическим 3 единичных измерений, каждое из которых выполнено из отдельной навески.

Таблица 2.7 Состав смеси, помещаемый в кратер электрода

Состав пригот- овленной смеси	Состав стан- дартного об- разца (СО)	Масса компонентов смеси, г		
		Стандартный образец (СО)	Pt (марка 99,98)	Rh (марка 99,98)
PtRh98-2	Pt	0,098	-	0,002
PtRh95-5	Pt	0,095	-	0,005
PtRh93-7	PtRh90-10	0,07	0,03	-
PtRh91-9	PtRh80-10	0,09	0,01	-
PtRh84,95-14,05	PtRh90-10	0,0955	-	0,0045
PtRh76-24	PtRh80-20	0,095	-	0,005
PtRh69,6-30,4	PtRh80-20	0,087	-	0,013
PtRh64-36	PtRh80-20	0,08	-	0,02

Сплавы с содержанием родия от 0,1 % масс. до 5 % масс. включительно анализировались по градуировочным графикам, построенным на ГСО Pt, от 5 % масс. до 15 % масс. - по градуировочным графикам, построенным на СОП PtRh90-10 и от 15 % масс. до 35 % масс. - по градуировочным графикам, построенным на ГСО PtRh80-20 [77].

За результат анализа для меди и иридия принимали среднее арифметическое значение измерений по двум аналитическим линиям. В случае определения палладия для разных содержаний примеси использовали разные аналитические линии за счет их различной чувствительности: при содержании Pd свыше 0,02 % масс. предпочтение отдается линии Pd (292,25 нм).

Полученные в результате эксперимента данные (Таблица 2.8) показали, что массовая доля примесей в приготовленных смесях может быть определена по градуировочным характеристикам, построенным с использованием государственных стандартных образцов состава платины, стандартных образцов предприятия состава сплава PtRh90-10, государственных стандартных образцов состава сплава платинородиевого типа PtRh80-20. Такая закономерность наблюдалась во всем диапазоне (Таблица 2.8) для всех примесей, входящих в состав экспериментальных смесей.

Таблица 2.8 Результаты расчетных и экспериментальных данных по содержанию массовых долей примесей в приготовленных смесях состава PtRh95-5, PtRh86-14 и PtRh70-30 (L = 10, n = 3, P = 0,95)

Определяемый элемент	Приготовленная смесь PtRh95-5		Приготовленная смесь PtRh84,95-14,05		Приготовленная смесь PtRh69,6-30,4	
	Расчетн. значение, % масс.	Экспер. значение, % масс.	Расчетн. значение, % масс.	Экспер. значение, % масс.	Расчетн. значение, % масс.	Экспер. значение, % масс.
Ag	0,0102±0,0005	0,0107±0,0013	0,0023±0,0003	0,0024±0,0004	0,0034±0,0004	0,0030±0,0005
Al	0,0039±0,0001	0,0040±0,0002	0,0069±0,0008	0,0072±0,0010	0,0122±0,0009	0,0107±0,0012
As	0,0232±0,0013	0,0238±0,0033	-	-	-	-
Au	0,0010±0,0001	0,0011±0,0003	0,0085±0,0009	0,0093±0,0011	0,0270±0,0026	0,0300±0,0038
Bi	0,0099±0,0006	0,0105±0,0011	-	-	0,0040±0,0005	0,0040±0,0006
Ca	0,0044±0,0003	0,0040±0,0004	-	-	0,0393±0,0040	0,0404±0,0054
Cr	0,0020±0,0001	0,0021±0,0002	-	-	-	-
Cu	0,0561±0,0057	0,0575±0,0089	0,0048±0,0004	0,0049±0,0006	0,0877±0,0091	0,0915±0,0123
Ir	0,0076±0,0006	0,0074±0,0009	0,0163±0,0006	0,0170±0,0007	0,1656±0,0131	0,1543±0,0176
Fe	0,0014±0,0001	0,0013±0,0002	0,0297±0,0038	0,0307±0,0047	0,1115±0,0113	0,1016±0,0145
Mg	0,0042±0,0002	0,0041±0,0003	0,0018±0,0003	0,0022±0,0005	0,0110±0,0012	0,0094±0,0015
Mn	0,0012±0,0001	0,0012±0,0002	0,0086±0,0009	0,0095±0,0014	0,0113±0,0011	0,0101±0,0014
Ni	0,0205±0,0018	0,0225±0,0031	0,0052±0,0006	0,0049±0,0008	0,0012±0,0003	0,0013±0,0004
Pb	0,0012±0,0001	0,0012±0,0002	0,0134±0,0019	0,0113±0,0034	0,0245±0,0034	0,0218±0,0042
Pd	0,0025±0,0001	0,0023±0,0003	0,1433±0,0111	0,1535±0,0162	0,3055±0,0147	0,3025±0,0256
Ru	0,0581±0,0048	0,0585±0,0068	0,0392±0,0038	0,0401±0,0045	0,0110±0,0013	0,0111±0,0024
Sb	0,00074±0,00021	0,00076±0,00025	0,0105±0,0019	0,0101±0,0022	0,0050±0,0005	0,0048±0,0008
Si	0,0033±0,0005	0,0030±0,0006	0,0106±0,0019	0,0106±0,0023	0,0149±0,0018	0,0159±0,0024
Sn	0,0261±0,0011	0,0272±0,0028	0,0026±0,0003	0,0023±0,0005	0,0349±0,0026	0,0319±0,0047
Zn	0,0336±0,0013	0,0317±0,0031	0,0172±0,0019	0,0170±0,0022	0,0030±0,0003	0,0030±0,0005

В результате проведенных исследований было установлено, что в выбранных диапазонах (Таблица 2.9) основного состава Rh практически не влияет на определение примесей. Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что в выбранных диапазонах с изменением содержания Rh в образце температура плавления последнего меняется незначительно.

Таким образом, сплавы, концентрация компонентов состава которых находятся в указанных диапазонах, оказываются в условиях близких к тем, при которых строятся градуировочные характеристики с использованием стандартных образцов. В этом случае также возможно нивелирование матричных эффектов, обычно связанных с процессом ввода пробы в плазму: различия между матрицами стандартного и анализируемого объекта невелики и не влияют на эффективность ввода пробы в прибор.

Таблица 2.9 Диапазоны содержания элементов

Определяемый элемент	Интервал содержания родия в исследуемых сплавах, % масс.		
	0,1-5,0	5,0-15,0	15,0-35,0
Ag	0,0003 - 0,0249	0,0010 - 0,0170	0,0010 - 0,0528
Al	0,0010 - 0,0316	0,0010 - 0,0310	0,0010 - 0,1000
As	0,0010 - 0,0245	-	-
Au	0,0003 - 0,0421	0,0010 - 0,0990	0,0010 - 0,0990
Bi	0,0005 - 0,0400	-	0,0010 - 0,0098
Ca	0,0009 - 0,0393	-	-
Cd	0,0003 - 0,0134	-	-
Cr	0,0005 - 0,0206	-	-
Cu	0,0005 - 0,059	0,0010 - 0,0230	0,0010 - 0,1000
Fe	0,0005 - 0,0282	0,0020 - 0,0880	0,0067 - 0,1280
Ir	0,0010 - 0,1560	0,0010 - 0,2000	0,0020 - 0,1900
Mg	0,0005 - 0,0181	0,0010 - 0,0290	0,0010 - 0,0137
Mn	0,0005 - 0,0290	0,0005 - 0,0090	0,0010 - 0,0102
Ni	0,0005 - 0,0492	0,0010 - 0,0470	0,0010 - 0,0400
Pb	0,0005 - 0,0183	0,0010 - 0,0300	0,0010 - 0,0280
Pd	0,0010 - 0,0740	0,0030 - 0,1500	0,0010 - 0,3510
Ru	0,0030 - 0,0610	0,0040 - 0,1500	0,0040 - 0,1930
Sb	0,0006 - 0,0258	0,0010 - 0,0320	0,0010 - 0,0153
Si	0,0005 - 0,0174	0,0010 - 0,0280	0,0010 - 0,0170
Sn	0,0005 - 0,0164	0,0010 - 0,0500	0,0010 - 0,0400
Zn	0,0005 - 0,0354	0,0010 - 0,0480	0,0010 - 0,0380

Полученные экспериментальные данные (Таблица 2.8) позволили разработать унифицированную методику определения массовой доли примесей в PtRh сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии [78,79].

В процессе разработки методики анализа рассчитывались такие показатели как, относительная стандартная неопределенность результатов измерений в условиях повторяемости и относительная стандартная неопределенность результатов измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности по типу А («случайная погрешность»). Тип А объединяет в себе факторы неопределённости случайного характера (изменение внешних условий) и основывается на расчетно-экспериментальных данных. Кроме того, рассчитывалась относительная стандартная неопределенность смещения по типу В («систематическая погрешность»). Тип В объединяет в себе факторы неопределённости заведомо известного характера (постоянные или переменные величины, изменяющиеся по известным законам).

Для всех определяемых элементов во всем диапазоне были установлены показатели качества методики (Таблица 2.10): показатели повторяемости ($S_{r,отн}$), показатели внутрилабораторной прецизионности ($S_{R,л,отн}$), показатели правильности (Δ_c) показатели точности (Δ_l), расширенная неопределенность измерения ($U_{л,м}$) [79].

Таблица 2.10 Показатели точности методики измерения массовых долей примесей Al, Ag, As, Au, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Si, Sn, и Zn ($P = 0,95$).

В относительных процентах					
Диапазоны измерений массовых долей примесей, % масс.	S_r	$S_{R,л}$	$\pm\Delta_c$	$\pm\Delta_l$	$\pm U_{л,м}$
от 0,0003 до 0,05 включительно	12	17	12	35	37
от 0,05 до 0,35 включительно	7	7	6	15	17

За значение погрешности измерений, представленных в таблице 4.4, были выбраны максимальные значения, полученные для указанных диапазонов экспериментальным путем. Также были установлены показатели нормативов контроля методики [79,80]: предел повторяемости ($r_{отн}$), критический диапазон ($CR_{0,95(4)отн}$), предел внутрилабораторной прецизионности ($R_{л,отн}$) и представлены в таблице 2.11.

Метрологические характеристики разработанной методики (Таблица 2.10) не уступают метрологическим характеристикам методик анализа аффинированных платиновых металлов. Данная методика аттестована и внедрена в испытательной лаборатории АО «НПК «Суперметалл» (Приложение 1).

Таблица 2.11 Предельные значения показателей точности методики измерения массовых долей примесей Al, Ag, As, Au, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ir, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Ru, Sb, Si, Sn, и Zn ($P = 0,95$) [79]

В относительных процентах			
Диапазоны измерений массовых долей примесей, % масс.	r (при $n=3$)	$CR_{0,95}(4)$ (при $n=4$)	R_L
от 0,0003 до 0,05 включительно	40	43	47
от 0,05 до 0,35 включительно	23	25	19

Разработанная унифицированная методика определения примесей в нестандартных платинородиевых сплавах позволила быстро и достоверно определять примесные элементы на каждом цикле рафинирования.

2.3.4 Атомно-абсорбционный анализ

Часть образцов МПГ, содержащих более 0,05 % Cu исследовались методом атомно-абсорбционного анализа (ААА) на спектрометре «novAA-330» с пламенным атомизатором (производство Analytik Jena, Германия).

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении интенсивности аналитических (резонансных) спектральных линий определяемых элементов, полученных в результате испарения и атомизации раствора пробы в пламени газовой горелки, и последующем определении содержания элементов по градуировочным характеристикам или по методу ограничивающих растворов, комбинированному с методом добавок. При небольшом содержании определяемых элементов платиновые металлы не мешают их определению, поэтому влияние матричного раствора (раствора платиноидов) в этом случае не учитывают. Для меди это содержание составляет 0,5%.

Определение массовой доли элементов по методу ограничивающих растворов, комбинированному с методом добавок, заключается в нахождении содержания определяемого элемента в исследуемой пробе по линейной зависимости абсорбции проб с добавками немного меньшего и немного большего фиксированного количества определяемого компонента. Метод применяется, когда существуют опасения

относительно нарушения стабильности измерения, а также в случае анализа сплавов сложного или неустановленного состава [70].

Вскрытие проб проводили следующим образом. Три навески анализируемого образца сплава массой $0,10 \pm 0,15$ г, взятых на аналитических весах с точностью до $0,00006$ г, каждую отдельно помещали в стаканы вместимостью 50 см^3 и растворяли в смеси 10 см^3 концентрированной азотной и 30 см^3 концентрированной соляной кислот при нагревании, прикрыв стаканы часовыми стеклами. После растворения образцов часовые стекла смывали водой в соответствующие стаканы. Растворы выпаривали до объема $\sim 10 \text{ см}^3$ и количественно переносили в мерные колбы вместимостью $25\text{-}50 \text{ см}^3$ и доводили до метки раствором соляной кислоты 1:5. Затем определяли массовую концентрацию элемента по градуировочным характеристикам или по методу ограничивающих растворов, комбинируемому с методом добавок с использованием государственных стандартных образцов утвержденного типа с установленными метрологическими характеристиками.

Аналитическую пробу керамических материалов рассыпали на пластиковом поддоне слоем не более 5 мм, делили на 16 квадратов и из каждого квадрата вычерпыванием брали равные части на всю глубину слоя таким образом, чтобы получить три навески по ~ 5 г каждая. Навески взвешивали на аналитических весах с точностью до $0,00006$ г, помещали во фторопластовые реакционные камеры установки автоклавного растворения, приливали смесь 10 см^3 концентрированной азотной и 30 см^3 концентрированной соляной кислот, закрывали фторопластовыми крышками, герметизировали в металлических кожухах с помощью специального ключа и помещали в холодный термостат установки. На приборе регулирования температуры устанавливали температуру $220 \text{ }^\circ\text{C}$ и включали нагрев термостата. При температуре $220 \text{ }^\circ\text{C}$ автоклавы с керамическими материалами выдерживали 4 часа, затем прибор регулирования температуры отключали, автоклавы при помощи устройства для переноса автоклавов перемещали в камеру охлаждения и охлаждали до комнатной температуры. После охлаждения проводили разгерметизацию автоклавов при помощи специального ключа и извлекали реакционные камеры и содержимое каждой камеры фильтровали на воронке Бюхнера через обеззоленный фильтр «синяя лента». Каждый осадок на фильтре промывали 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1. Фильтрат и промывные воды от каждой навески объединяли и переносили в стеклянные стаканы вместимостью 400 см^3 , удаляли окислы азота, выпаривая

раствор до влажного осадка с избыточным количеством соляной кислоты, которую добавляли к остатку по 5 см³ не менее 3 раз. Полноту удаления окислов азота проверяли при помощи индикаторного 1% - ного раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте. Растворы выпаривали до объема ~ 10 см³, количественно переносили в мерные колбы вместимостью 50-100 см³ и доводили до метки раствором соляной кислоты [82].

2.3.5 Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Определение основных компонентов в PtRh сплавах, а также в порошке, в котором производили индукционный переплав в процессе рафинирования сплавов, проводили с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре спектроскан «МАКС-G» (производство ООО «НПО «Спектрон», г. Санкт-Петербург).

Метод основан на регистрации интенсивности характеристических линий флуоресцентного излучения, возникающего при облучении исследуемого образца рентгеновской трубки. Исследуемый образец помещали в рабочую зону облучения рентгеновской трубки. Испускаемое трубкой первичное излучение, взаимодействуя с веществом образца, возбуждает флуоресцентное излучение элементов, входящих в его состав. Выделяя из вторичного спектра излучение определенной длины волны (энергии), соответствующей какому-либо химическому элементу, можно судить о наличии этого элемента в составе исследуемого образца. Измеренная интенсивность (скорость счета) спектра для этой энергии позволяет определить содержание элемента.

Сканирующий кристалл-дифракционный канал позволяет измерять интенсивность излучения определенной длины волны (энергии). Рабочий диапазон длин волн сканирующего канала обеспечивает измерение интенсивностей спектральных линий химических элементов в диапазоне от кальция (20 Ca) до урана (92 U). Предел допускаемой дополнительной относительной погрешности измерения температуры в рабочем диапазоне температур не более $\pm 2,5\%$.

Анализ пробы выполняли в четырех параллельных определениях на четырех разных образцах одной и той же пробы. За результат параллельного определения принимали результат, полученный при регистрации в течение одной экспозиции

аналитического сигнала с последующей автоматической подстановкой в уравнение градуировочной характеристики и выраженный в единицах массовой доли элемента, с последующим выводом образца из-под облучения.

2.3.6 Метод капиллярной конденсации азота

Исследование исходных порошков разной дисперсности проводили на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр-М» (производство ЗАО «Катакон», г. Новосибирск).

Образец помещался в стеклянную ампулу и взвешивался на электронных весах. Масса образца определялась как разность масс ампулы с образцом и пустой ампулы. Затем ампула с образцом помещалась в станцию подготовки образцов анализатора удельной поверхности, где образец отжигался для удаления ранее адсорбированных веществ при температуре 200 °С в течение 1 ч.

После дегазации ампулу с образцом помещали в измерительный порт и охлаждали до 77 К в жидком азоте. В ампулу подавали смесь азота и гелия (азот - адсорбат, гелий - носитель), в результате чего происходила адсорбция азота на поверхности образца. В смеси пошагово увеличивалась доля азота до достижения парциального давления близкого к насыщенному. На каждом шаге производили выдержку образца при измеряемом парциальном давлении. После этого образец нагревали, в результате чего происходила десорбция азота с поверхности образца. Объемная доля азота в смеси определялась с помощью детектора теплопроводности (ДТП). Выходным рабочим сигналом ДТП являлся преобразованный в электрический сигнал пик повышенной концентрации азота при его тепловой десорбции с поверхности образца. Площадь этого пика пропорциональна объему азота, десорбированного с поверхности образца. После достижения парциального давления, близкого к насыщенному, производили построение изотермы десорбции. Для этого образец сначала насыщали азотом при его парциальном давлении близком к насыщенному, затем меняли состав газовой среды и измеряли количество десорбированного азота. Таким образом, итерационно строилась изотерма десорбции.

В области относительных давлений от ~0,05 до ~0,3 - 0,4 происходило формирование монослоя адсорбата на поверхности образца. Поэтому из данной области сорбционной кривой рассчитывали удельную поверхность образца.

В области средних и высоких относительных давлений изотерма проявляет гистерезис, связанный с наличием мезопор в образце. Основным методом расчета удельной поверхности являлся метод Брунауэра-Эммета-Теллера, основанный на физической сорбции газов материалами при низких температурах.

Уравнение БЭТ имеет вид:

$$\frac{\frac{\rho}{\rho_0}}{\alpha(1-\frac{\rho}{\rho_0})} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m} C \cdot \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (2)$$

где a - величина адсорбции на данном образце, мл/г; a_m - емкость монослоя - объем газа-адсорбата, необходимый для формирования монослоя на поверхности образца, мл/г; C - константа, p - давление газа-адсорбата (азота), p_0 - давление насыщенных паров азота при 77 К. Данная зависимость имеет вид прямой линии. Отсечка на оси ординат и тангенс угла наклона прямой позволяют определить константы a_m и C .

При относительном давлении, близком к давлению насыщенных паров, все имеющиеся в образце поры заполнены. Поэтому по величине адсорбции при данном относительном давлении рассчитали удельный объем всех пор (удельный объем пор по предельному заполнению) как объем жидкого адсорбата:

$$V_{pore} = a \left(\frac{p}{p_0} \sim 1 \right) \cdot \frac{V_{Ml}}{V_{Mg}} \quad (3)$$

где $V_{Ml} = 34,7$ мл/моль - молярный объем жидкого азота.

Расчет распределения пор по размерам для насыпного порошка выполняли по методу Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ).

В области средних и высоких относительных давлений изотерма проявляет гистерезис, связанный с наличием мезопор в образце. Наряду с адсорбцией в пористых телах наблюдается явление капиллярной конденсации. В результате адсорбции стенки пор оказываются покрытыми тонкой пленкой адсорбированного вещества. Это обеспечивает хорошее смачивание стенок жидким сорбатом и поэтому в порах легко образуется вогнутый мениск жидкости. Связь между радиусом мениска и давлением пара, находящегося в равновесии с мениском, задается уравнением Кельвина:

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2\sigma V_{Ml}}{r_m R T} \quad (4)$$

где $\sigma = 8,85$ мН/м - поверхностное натяжение жидкого азота, $T = 77$ К - температура жидкого азота, $R = 8,31$ Дж/(моль·К), p/p_0 - относительное давление, r_m - радиус мениска.

Дифференциальную кривую можно получить графическим дифференцированием интегральной кривой. Также ее можно получить, откладывая отношения $V_{pn}/\Delta d$ от d_n для каждого этапа расчета.

Для получения кривых распределения используют десорбционный участок изотермы адсорбции, так как именно она отвечает сферическим менискам для всех без исключения пор. Распределения пор по размерам в образцах порошков разной дисперсности, были рассчитаны методом БДХ. Из полученных изотерм адсорбции рассчитаны значения удельной поверхности методом БЭТ, и удельный объем пор по формуле (3). Погрешность анализа не превышает 6 отн. %

Размер частиц насыпных порошков также определяли с помощью инвертированного микроскопа Axiovert (методы исследования - светлое и темное поле).

2.3.7 Рентгеноструктурный фазовый анализ

Метод фазового рентгеноструктурного анализа (XRD), в основе которого лежит явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, применялся для идентификации фаз материала, контактировавшего с платиновыми и платинородиевыми расплавами.

Исследования кристаллической структуры образцов проводили на приборе «X-Ray MiniLab» производства ООО «Институт рентгеновской оптики», г. Москва, работающем в режиме дифрактометра. Параметры исследования кристаллической структуры композитов на приборе «X-Ray MiniLab»: фокусировка по Брэггу - Brentano, расстояния от фокуса рентгеновской трубки до образца и от образца до приемной щели детектора составляли 300 мм. Излучение $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54 \text{ \AA}$ от медного анода острофокусной рентгеновской трубки БСВ-21, фильтр Ni толщиной 15 мкм, напряжение на трубке 30 кВ, анодный ток 10 мА, щель коллиматора - 100 мкм, приемная щель - 49.

Анализ образца проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на дифрактограмме. Для каждого кристаллического вещества существует индивидуальный набор пиков (2θ), которые возможно идентифицировать при сравнении с банком данных [83]. Также данный метод позволяет получать информацию о количественном содержании фаз по относительной интенсивности пиков.

2.3.8 Спектроскопия комбинационного рассеивания (КР)

Исследование насыпного порошка и гарнисажного слоя проводили методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) с помощью спектрометра HORIBA LabRAM HR Evolution с использованием аргонового лазера 514 нм. Параметры съемки: объектив - olympus mplan n 100x/0.90 FN22, мощность лазера - 5мВт, фильтр - 100%, дифракционная решетка 600штр/мм, время накопления-30 секунд, число накоплений - 2, разрешение по оси X $\pm 1,5\text{см}^{-1}$. Несмотря на то, что предельное разрешение традиционной конфокальной рамановской микроскопии составляет около 1 мкм, метод обладает высокой информативностью по отношению к эффектам ближнего порядка и динамики решетки. Прибор также позволяет проводить детектирование примесных фаз.

2.3.9 Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДТА-ТГА)

Исследование фазовых переходов в гарнисажном слое проводили с помощью термоанализатора SDT Q600 (TA Instruments, США). Образец массой около 20 мг помещался в открытый корундовый тигель. Измерения проводились от комнатной температуры до 1300 °С со скоростью нагрева 10 гр./мин в потоке воздуха (100 мл/мин).

2.3.10 Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктура контактировавших порошков с PtRh расплавом, а также исходных порошков на основе Al_2O_3 исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM 6390LA. Ускоряющее напряжение от 0,5 до 20 кВ. Диапазон увеличений составляет от x8 до x300000 при напряжении большем 11кВ и от x5 до x300 000 при напряжении меньшем 10кВ. Характеристики микроскопа дают возможность полноценно исследовать морфологию полученных порошков, измерять размеры кристаллитов и частиц, проводить элементный анализ.

2.3.11 Времяпролетная вторично-ионная масс-спектрометрия

Исследование контактировавшего рафинирующего порошка с PtRh расплавом методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии проводилось на приборе ToF. SIMS 5. Анализ положительно заряженных элементов проводился ионами Bi^+ с энергией 30 кВ, ток ионного пучка 1,4 пА. Ионное распыление образца для профильного анализа проводилось ионами O_2^+ с ускоряющим напряжением 1 кэВ. Область травления составляла 300×300 мкм, область анализа - 100×100 мкм. Анализ отрицательно заряженных элементов проводился ионами Bi_3^{++} с ускоряющим напряжением 30 кВ, ток ионного пучка 0,65 пА. Ионное распыление образца для профильного анализа проводилось ионами Cs^+ с ускоряющим напряжением 1 кэВ. Область травления составляла 300×300 мкм, область анализа - 100×100 мкм.

2.3.12 Инфракрасная спектроскопия с преобразованием (ИК - Фурье - спектроскопия)

Анализ исходного порошка и контактировавшего с PtRh расплавом для идентификации фаз проводили методом ИК-Фурье спектроскопии.

Инфракрасные (ИК) спектры поглощения образцов порошка на основе Al_2O_3 , полученного после проведения индукционной плавки, регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Eq.55 (Bruker, Германия) в диапазоне частот $200 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Спектрометр снабжен поляризаторами для всей спектральной области, что дает возможность изучать фон-фонные процессы с целью получения структурных характеристик и анализа коллективных явлений в твердом теле. Высокая чувствительность спектрометра (соотношение сигнал/шум 60000:1) позволяет проводить анализ следовых количеств примесей в различных образцах, несмотря на небольшую интенсивность характерных для определенных элементов полос в спектре. Спектральное разрешение обеспечивает высокую точность количественной идентификации полос в спектре, особенно в случае газообразных соединений.

2.4 Выводы

Комплексный подход к исследованию процесса пирометаллургического рафинирования с применением представленных методов [69] дает возможность детально изучить механизмы процессов, протекающих в технологическом процессе очистки, выявить их особенности, а также скорректировать технологическую схему промышленного рафинирования платинородиевых сплавов при индукционном переплаве в насыпном материале с образованием гарнисажного слоя при градиенте температур в окислительной атмосфере. Разработанная методика определения примесей в нестандартных PtRh сплавах дала возможность быстро и достоверно определять содержание примесей на каждом цикле рафинирования. Расчетно-экспериментально установленные параметры коэффициентов излучения (ϵ) для рафинируемых сплавов позволили повысить точность и достоверность определения температуры расплава в процессе пирометаллургического рафинирования.

ГЛАВА 3 Исследование технологической схемы пирометаллургического рафинирования платины и платиновых сплавов с использованием индукционной плавки с гарнисажем из глинозема

В данной главе представлены результаты комплексного исследования физико-химических процессов, протекающих при пирометаллургическом рафинировании Pt и PtRh сплавов в индукционной установке при градиенте температур в окислительной атмосфере. Приведены данные элементного анализа рафинируемых сплавов. Рассмотрено влияние дисперсности насыпной плотности порошка Al_2O_3 на скорость рафинирования. Приведены экспериментальные данные, демонстрирующие влияние содержания Rh на скорость очистки и влияние газовой среды рафинирования на ее эффективность. На основе полученных экспериментальных и расчетных данных скорректирована схема пирометаллургического рафинирования Pt и PtRh сплавов.

3.1 Метод окислительного рафинирования

Пирометаллургическая очистка от Cu, Fe, Ni, Sn, Mo, Co проводится в индукционной плавильной неповоротной установке открытого типа в засыпке порошка Al_2O_3 (электроплавленного корунда) с использованием кислородного дутья [84,85]. Принцип действия заключается во взаимодействии указанных примесных элементов, содержащихся в расплаве, с насыпным порошком с образованием гарнисажного слоя. Окислительное рафинирование заключается в частичном окислении компонентов расплава, имеющих большее сродство к кислороду, чем основной компонент, и переходе оксидных форм в рафинирующий порошок.

Данный метод применяется в АО «НПК «Суперметалл» [38] для рафинирования платины и платинородиевых сплавов (от 0,1 масс. % до 40,0 масс. %) от примесей меди, железа, никеля, олова, кобальта и молибдена.

Анализ [38] показал, что из представленных рафинируемых примесей медь является наиболее трудноудаляемой и при этом самой распространенной загрязняющей примесью во вторичном сырье стеклоплавильных устройств. В связи с этим для детального анализа механизма рафинирования именно медь была выбрана в качестве объекта исследований.

Для успешного рафинирования одной разницы в упругостях диссоциации недостаточно. Оксиды примесей в ряде случаев (в частности, для меди) все же остаются в расплаве рафинируемого сплава за счет растворимости оксида в расплаве и образования соединений между оксидами примесей и оксидами рафинируемого металла и малой разности в плотностях этих соединений [86,87]. Введенный в расплав кислород окисляет примеси и частично рафинируемый металл и затем между оксидами рафинируемого металла (Me) и оксидами примесей (Me', Me''...) устанавливаются сопряженные равновесия: $MeO + Me' = Me'O + Me$; $MeO + Me'' = Me''O + Me$. Такая система будет состоять из жидкой металлической фазы - сплава металлов Me', Me'' с небольшим количеством растворенных оксидов [76]. При воздействии кислорода на загрязненный металл большая часть кислорода взаимодействует с основным компонентом, т.к. он составляет подавляющую часть металлического расплава. Затем происходит реакция обмена кислородом между оксидом основного металла и растворенными примесями: $MeO + Me' = Me'O + Me$. Если оксид рафинируемого металла имеет значительную растворимость в самом металле, то реакции рафинирования могут осуществляться по всему расплаву [74]. Окисление примеси описывается следующими уравнениями: $2[Me'] + O_2 = 2Me'O$ и $2[Me'] + O_2 = 2Me'O$.

В начале процесса рафинирования концентрация оксида основного металла, упругость его диссоциации и способность отдавать свой кислород примесям высокая [89]. При контакте расплавленного металла с рафинирующим порошком последний частично спекается, а частично плавится, при этом обе жидкие фазы обмениваются растворенными оксидами металлов. В условиях равновесия концентрации оксида в металлической фазе и гарнисажном (шлаковом) слое пропорциональны своим растворимостям [85], согласно закону распределения. Активности оксидов в данном случае одинаковы. Таким образом, гарнисажный слой, растворяя оксиды примеси, понижает упругость их диссоциации, что облегчает окисление примеси.

Использование индукционного нагрева дает возможность высокоточной стабилизации температурных параметров процесса [90]. Индукционная установка имеет собственный воздухозаборник вытяжной вентиляции, расположенный вблизи индуктора. К установке подведены аргон под давлением 0,1 - 0,2 МПа и кислород под давлением 0,1 - 0,2 МПа. Установка имеет держатель для жаростойкой трубки, через которую на поверхность расплава осуществляется подача аргона или кислорода.

В процессе выдержки Pt и/или PtRh расплавов в индукционной установке в рафинирующем порошке на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается образование гарнисажного слоя за счет частичного плавления и спекания используемого порошка, контактирующего с рафинируемым расплавом. Погружение расплава по глубине индукционной установки происходит за счет разницы в плотностях рафинируемого металла и порошка, а также частичного его проплавления и спекания. При этом гарнисаж вытесняется от центра (зоны контакта расплава и порошка) к краям образуемого канала из-за барботирования подаваемым газом (кислород/аргон). Слой рафинирования (канал) образуется по мере прохождения расплава металла вглубь насыпного порошка (рис.3.1).

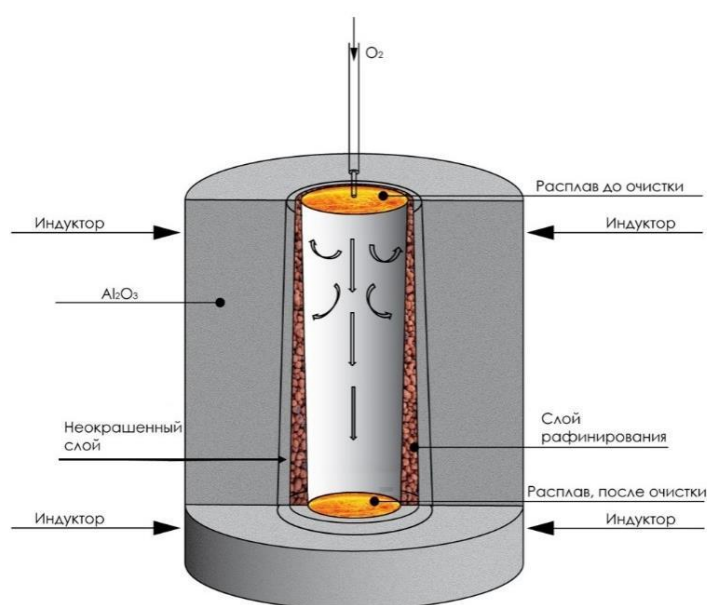


Рис.3.1 Схема окислительного рафинирования

Методика окислительного рафинирования состоит из нескольких этапов (Таблица 3.1).

1. На предварительном этапе проводится:

- заполнение индукционной установки порошком Al_2O_3 до такого уровня, чтобы поверхность верхнего торца поставленного на него слитка металла оказалась вровень с краем индуктора. Слиток располагается по центру, оставшийся объем индуктора полностью заполняется порошком Al_2O_3 , при этом поверхность верхнего торца слитка остается свободной (рис.3.2 а);
- задается необходимое напряжение на индукционной установке для расплавления металла (рис. 3.2 б).



а

б

Рис. 3.2 Вид рафинируемого образца на начальном этапе очистки: а -загрузка шихты, б - процесс расплавления сплава

2. Когда слиток металла расплавится полностью, на поверхность расплава подается струя кислорода. Ввод кислорода в расплав металла осуществляется прямым вдуванием технически чистого кислорода. Трубка подачи кислорода (или аргона) устанавливается вертикально над серединой слитка в 10-15 мм от его поверхности. Расход кислорода составляет 13-15 л/мин. Схема подачи кислорода в систему изображена на рис. 3.3.

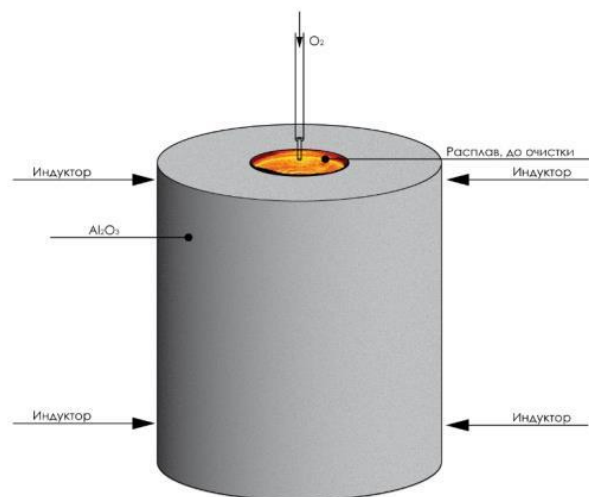


Рис. 3.3 Схема подачи кислорода в PtRh расплав

3. Через 15-18 минут, когда расплав достигнет нижнего уровня витков индуктора, прекращается подача кислорода и подается аргон (скорость 5-7 л/мин). Расплав выдерживается в атмосфере аргона 2,0-3,0 минуты (рис. 3.4). Затем печь выключается.

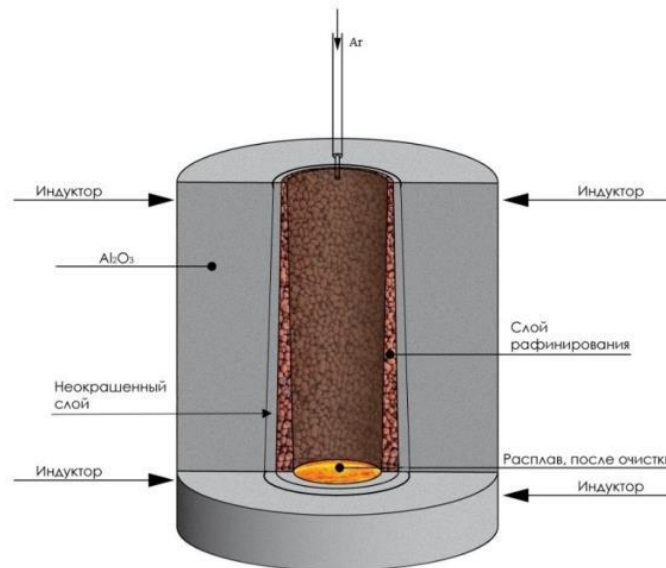


Рис.3.4 Схема подачи аргона на стадии кристаллизации расплава

4. Через 3-4 минуты, когда произойдет полное затвердевание металла, подача аргона прекращается. Из индуктора с помощью клещей извлекается слиток вместе с образовавшейся коркой (каналом) (рис.3.5) и охлаждается на воздухе.



Рис. 3.5 Образовавшийся канал после переплава в индукционной установке

5. С помощью молотка и щетки со стальным ворсом, образовавший слиток очищается от образовавшейся корки (рис.3.6 а).

На рис. 3.6.б представлен в разрезе образующийся канал, имеющий гарнисажный слой. Окраску гарнисажному слою придает наличие в нем примесей.

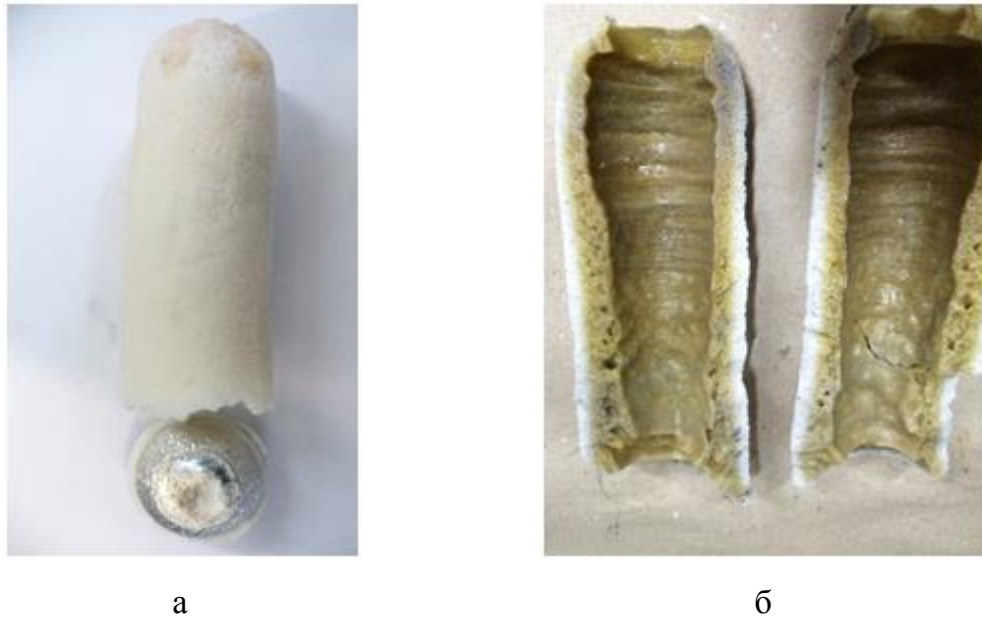


Рис. 3.6 Канал, образующийся в процессе рафинирования (а): в разрезе (б)

Переplав в рафинирующем порошке прекращается при достижении необходимой степени очистки сплавов от примесей, то есть после получения удовлетворительных результатов анализа пробы. Проба отбирается из расплава перед окончанием плавки (в период подачи аргона) вытягиванием стержня из расплава с помощью кварцевой трубки и охлаждением пробы в воде комнатной температуры [78]. Проба является представительной, однородной по химическому составу и микроструктуре, и идентична химическому составу всего слитка, т.к. происходит быстрая кристаллизация металла, которая обеспечивается неглубоким погружением пробоотборной трубки, её низкой исходной температурой (комнатной) и быстротой взятия пробы.

После всех операций очистки проводится заключительная плавка слитка в вакуумной индукционной плавильной установке, для удаления содержащихся газов в металле. Отличие заключительной плавки состоит в том, что в плавильный тигель загружаются несколько очищенных, откованных слитков массой 1000-1500 г каждый.

После достижения в плавильной камере давления ≤ 100 Па, перед разливкой расплава проводят выдержку под вакуумом в течение 20-25 мин при температуре, превышающей температуру плавления сплава на 100-150 °С.

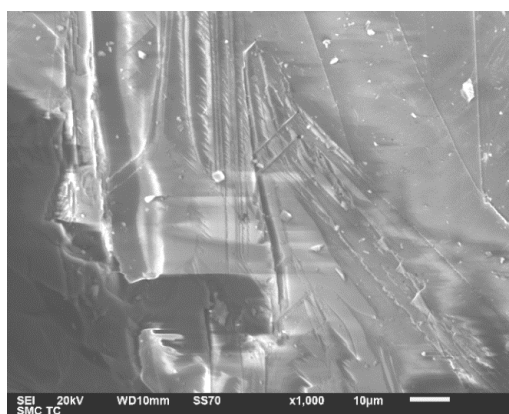
Таблица 3.1 Основные этапы и параметры рафинирования

№	Название этапа	Параметр	Значение параметра
1	Расплавление:	Время, мин	4
2	Подача кислорода:	Время, мин Расход O ₂ , л/мин	18 13-15
3	Подача аргона:	Время, мин Расход Ar, л/мин	3 5-7
4	Выключение печи:	Время, мин	4

3.2 Исследование возможного влияния рафинирующего порошка на процесс рафинирования

Исследование коммерческого электроплавленного рафинирующего порошка необходимо для определения его исходных параметров и возможного влияния на процесс рафинирования. Используемые в работе порошки Al₂O₃ были исследованы рядом методов для определения элементного и фазового составов [91,92,93].

На рисунке 3.7 представлены снимки микроструктуры порошка, применяемого в качестве насыпного материала в индукционной установке в процессе пирометаллургического рафинирования. Данные микроскопии свидетельствуют о том, что порошок состоит из частиц разной формы, образующих конгломераты. Микроструктура частиц характеризуется вкраплениями и микротрещинами.

Рис.3.7 Микрофотография образца порошка Al₂O₃

На рис. 3.8 представлены результаты анализа исходного порошка Al_2O_3 , полученные на сканирующем электронном микроскопе, которые показали присутствие таких элементов как Na и K. Наличие данных примесей в порошке обнаружено в количествах, допустимых в соответствии с ГОСТ [64,91].

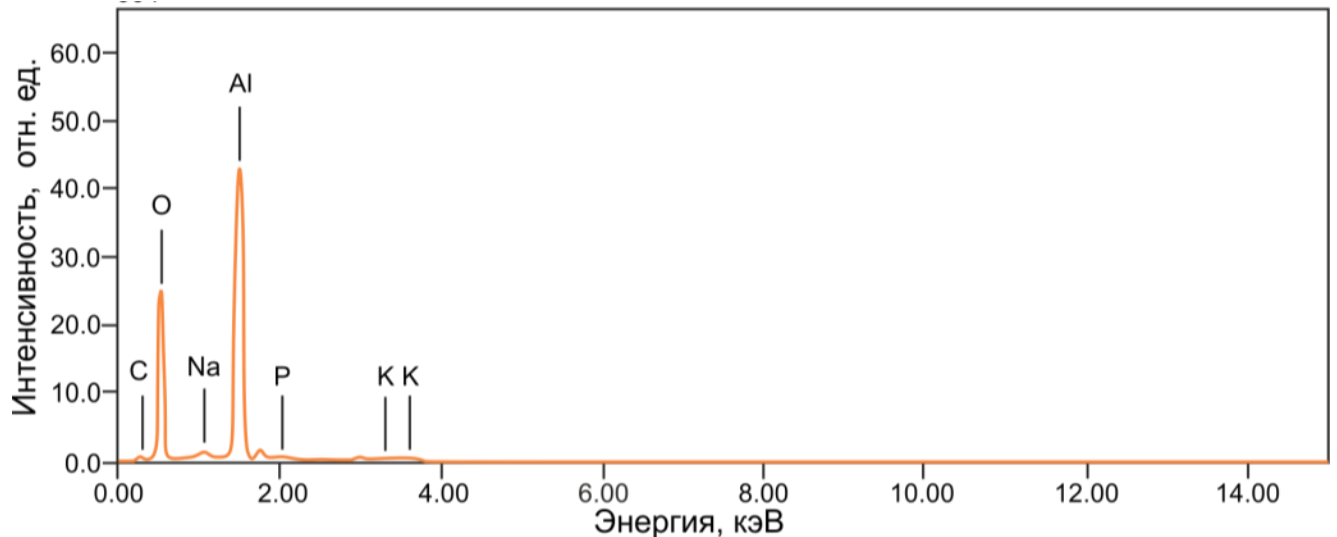


Рис. 3.8 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия исходного порошка

Кристаллическую структуру исходного порошка Al_2O_3 исследовали методом рентгеноструктурного фазового анализа. Полученная дифрактограмма представлена на рис. 3.9.

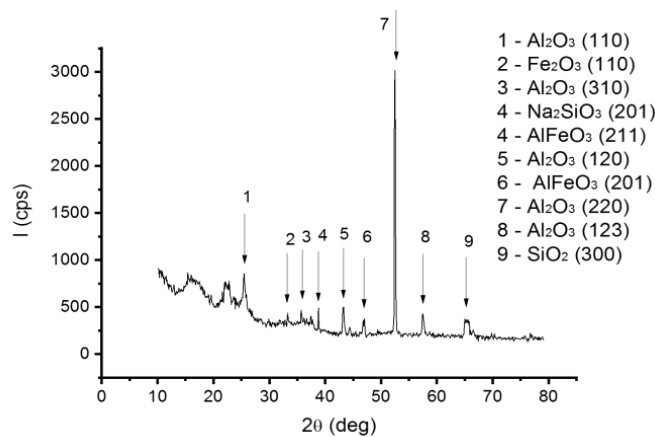


Рис.3.9 Дифрактограмма исходного порошка на основе Al_2O_3

Идентификацию кристаллических фаз осуществляли сопоставлением полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей пиков с величинами, приведенными в базе дифракционных данных международной картотеки PDF-2 (JCPDS). Расчет значений области когерентного рассеяния ОКР дифракционных рефлексов рассчитывали по базовому уравнению Селякова-Шеррера [83,92]:

$$d = k \cdot \lambda / \beta \cos \theta, \quad (5)$$

где d - средний размер частиц, K - безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ - длина волны рентгеновского излучения, β - ширина рефлекса на высоте (в радианах, и в единицах 2θ), θ - угол дифракции.

Дифракционная картина поликристаллического вещества (порошка) - набора рефлексов представлена в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 Параметры дифрактограммы порошка на основе Al_2O_3

Параметры								Лит. данные / Источник	
2 θ	d	Интен.	Полу-ширина	Фаза	h	k	l	d	PDF-2 №
25,46	3,4957	145	0,118	α - Al_2O_3	1	1	0	3,48	74-1081
35,73	2,5108	130	0,103	α - Fe_2O_3	1	1	0	2,51	79-7
37,45	2,3997	99	0,087	η - Al_2O_3	3	1	1	2,39	50-741
38,79	2,3196	300	0,089	Na_2SiO_3	2	0	1	2,31	16-818
38,79	2,3196	300	0,089	α - $AlFeO_3$	2	1	1	2,31	84-2154
43,21	2,0919	180	0,178	α - Al_2O_3	1	2	0	2,09	74-1081
47,04	1,9301	106	0,092	α - $AlFeO_3$	3	3	1	1,93	30-24
52,46	1,7429	2906	0,112	α - Al_2O_3	0	2	4	1,74	46-1212
57,45	1,6028	128	0,104	α - Al_2O_3	1	1	6	1,60	46-1212
65,77	1,4187	103	0,082	α - SiO_2	3	0	0	1,42	CAS7631-86-9

На основе полученной дифрактограммы были рассчитаны параметры кристаллической решетки для гексагональной сингонии с использованием соотношений:

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{3} \cdot \frac{A_1 \cdot B_2 - A_2 B_1}{B_2 \sin^2 \theta_1 - B_1 \sin^2 \theta_2}, \quad (6)$$

$$c^2 = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \frac{A_1 \cdot B_2 - A_2 B_1}{A_1 \sin^2 \theta_2 - A_2 \sin^2 \theta_1}, \quad (7)$$

где

$$A = H^2 + HK + K^2 \quad (8)$$

$$B = L^2 \quad (9)$$

Вычисленные параметры элементарной ячейки Al_2O_3 составили $a=4,01 \text{ \AA}$, $c=12,94 \text{ \AA}$, что соответствует данным JCPDS 46-1212 [83] для корунда, и α -фаза является преобладающей в исследуемом порошке.

Для определения полуколичественного содержания $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пробе измеряли высоту всех его пиков на дифрактограмме и находили среднее значение [93,94]. Затем суммировали средние значения пиков всех минералов и определяли их процентное содержание [95]. Полуколичественный метод показал содержание $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не менее 87,12%. Высокое содержание неравновесных дефектов в мехактивированных порошковых материалах также приводит к уширению рентгеновских пиков [49, 96]. Таким образом, можно сделать вывод, что в исходном порошке Al_2O_3 преобладает фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, другие фазы Al_2O_3 присутствуют в значительно меньшем количестве. В порошке также обнаружены небольшие количества соединений Fe, Na, K и Si, в виде их простых и сложных оксидов.

Для подтверждения данных РФА проведен анализ рафинирующего порошка методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) [94].

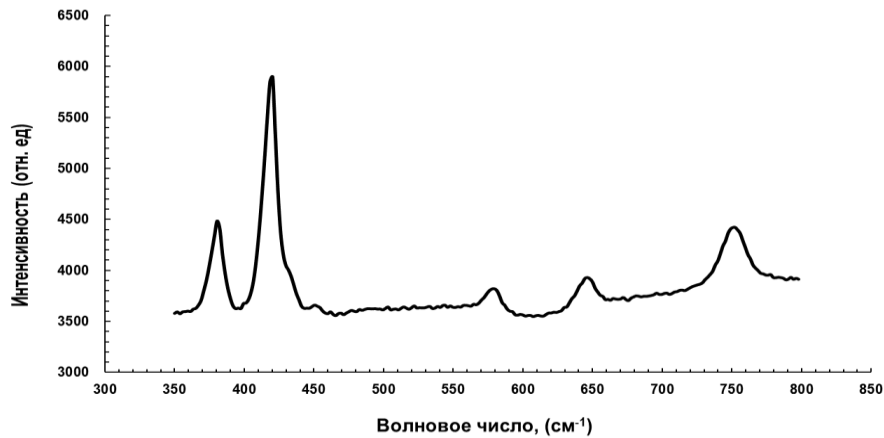


Рис. 3.10 КРС исходного порошка на основе Al_2O_3

Представленный на рис. 3.10 обобщенный спектр характеризуется наличием пиков при значениях волнового числа: $372\text{-}382 \text{ см}^{-1}$, $410\text{-}420 \text{ см}^{-1}$, 450 см^{-1} , $570\text{-}580 \text{ см}^{-1}$, $637\text{-}647 \text{ см}^{-1}$ и $740\text{-}755 \text{ см}^{-1}$ и подробно представлены в таблице 3.3.

На основании рамановских спектров (рис.3.10 и таблицы 3.3) исходных компонентов порошка Al_2O_3 можно сделать вывод, что в спектрах присутствуют основные пики для фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), и они преобладают.

Таблица 3.3 Сравнение пиков исходных порошков Al_2O_3 с литературными данными:

	Волновое число, cm^{-1}						
[96]	378	418	432	451	578	645	751
среднее	376,79	415,02	429,90	450,19	574,42	641,45	746,96
СКО*	3,77	4,11	9,82	1,69	4,12	4,17	4,95
СКО, %	1,00	0,99	2,28	0,38	0,72	0,65	0,66

*СКО - среднеквадратичное отклонение

Смещение основных пиков относительно ряда литературных данных [97-99] можно объяснить следующими причинами: фокусировка лучей на порошке затруднительна, невозможно контролировать толщину образца исследуемой области. Уширение пиков, а также их сдвиг указывают на различный характер молекулярных колебаний. Наличие в виде примесей оксидов железа, натрия и кремния способствует смещению основных пиков Al_2O_3 в сторону уменьшения волнового числа [48]. Наибольшее смещение и разброс результатов наблюдается на позиции 432 см^{-1} . Это обусловлено тем, что на позиции 418 см^{-1} находится основной более мощный пик Al_2O_3 , при этом происходит наложение основных пиков [100,101].

3.3 Исследование процесса рафинирования Pt и PtRh сплавов от меди

3.3.1 Определение количества меди, проникшей в порошок из расплава за 1 цикл

Для исследования механизма процесса очистки в первую очередь необходимо было определить содержание Cu, перешедшей из платинородиевого сплава в рафинирующий порошок Al_2O_3 . Для исследования был выбран платинородиевый сплав состава PtRh90-10 для проведения 1 цикла рафинирования массой $m_{PtRh10} = 914,43\text{ г}$.

В процессе 1 цикла рафинирования были отобраны две 2 пробы в начале процесса плавки (Проба 1) и в конце цикла очистки (Проба 2), которые были проанализированы методом ААС. В данном случае контролировали полноту извлечения меди из расплава в гарнисажный слой за 1 цикл очистки. Масса образовавшегося канала составила 1200 г.

ААС анализ показал содержание меди в Пробе 1- $0,173 \pm 0,010$ масс. %, а в пробе 2 - $0,124 \pm 0,007$ масс.%. Таким образом можно утверждать, что за 1 цикл рафинирования удаляется $0,049$ масс. % меди, что составляет $0,4480$ г. Образовавшийся в результате рафинирования канал измельчили в вибрационном измельчителе ИВП - Пугачева, до размера частиц менее $20-30$ мкм (рис. 3.11).

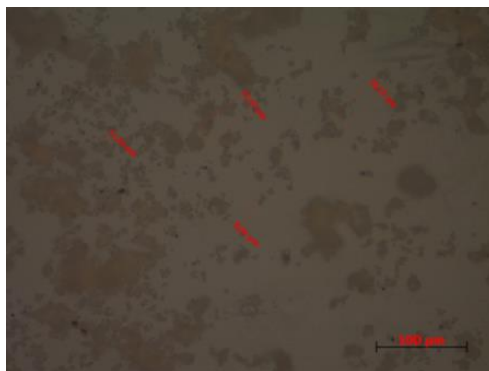


Рис. 3.11 Микрофотография гарнисажного слоя после измельчения

Затем измельченный канал квартованием сокращали до необходимой массы, остаток делили на 16 квадратов и из каждой ячейки вычерпыванием равными долями формировали образцы для 6 параллельных измерений. Масса каждого образца составляла ~ 5 г [81]. Суммарное содержание меди в гарнисажном слое по результатам 6 параллельных измерений методом ААС составило $0,0369 \pm 0,004$ масс. %. Таким образом, количество меди, перешедшей в канал рафинирования, составило $m_{2Cu} = 0,4436$ г.

Из представленных данных следует, что масса (m_{Cu1}) меди, перешедшей из рафинируемого сплава в гарнисажный слой, составила $0,4480 \pm 0,027$ г, а масса меди, найденной в материале насыпного порошка, составила $m_{Cu2} = 0,4436 \pm 0,026$ г. Следовательно, практически вся медь переходит из расплава МПГ в рафинирующий порошок и не улетучивается в виде паров [101,102]. Небольшие отклонения обусловлены погрешностью ААС анализа [81].

3.3.2 Определение необходимого числа циклов очистки сплава от примеси меди

Для исследования были выбраны образцы (слитки) вторичного сырья сплава PtRh90-10, содержащие $0,034$ масс. % Cu (образец А) и $0,046$ масс. % Cu (образец В). Содержание других примесей было ниже предела обнаружения. Каждый образец был разделен на три части весом ~ 1200 г каждая, идентичных по составу, для исключения

случайных ошибок. Образцы А и В были подвергнуты процедуре пирометаллургической обработки при температуре ~ 2000 °С в течение 18 минут 7 и 8 раз соответственно (Рис. 3.12). При выдержке расплава металла в контакте с рафинирующим порошком, очистка происходила в процессе проплавления и спекания засыпки порошка в окислительной атмосфере.

«Огненно-жидкую» пробу для определения примесей в расплаве и фрагмент проплавленного («спёкшегося») порошка с явными включениями примесных элементов отбирали в конце каждой плавки. «Огненно-жидкую» пробу отбирали с помощью кварцевой трубки вытягиванием стержня из расплава. Температура расплава при отборе пробы была на ~ 100 градусов выше температуры плавления металла.

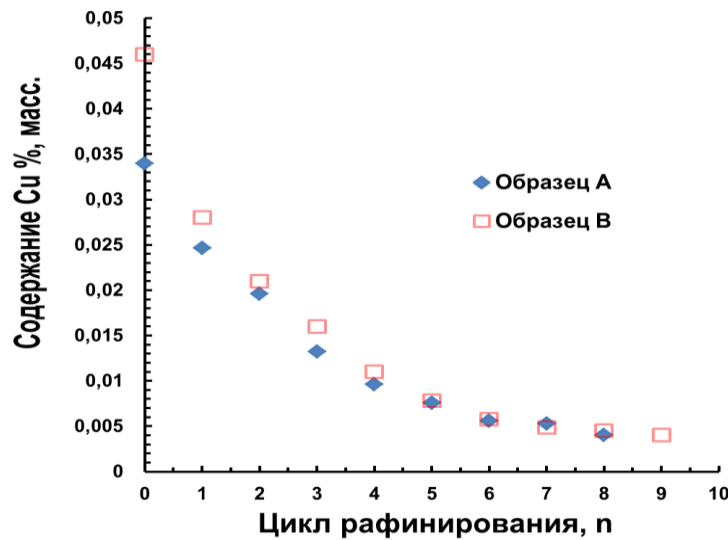


Рис. 3.12 Зависимость содержания Cu в образцах от числа циклов

На основании полученных экспериментальных данных установлено изменение содержания меди от времени рафинирования (рис. 3.12). После 7-8 циклов рафинирования соответственно в обоих образцах содержание меди составило 0,004 масс. %.

Вид «спёкшегося» порошка, контактировавшего с расплавом, загрязненного (а) и очищенного металла (б) представлен на рисунках 3.13 а и б.

При рафинировании этих сплавов А и В, были также рассчитаны потери (П) драгоценных металлов (PtRh) сплава по формуле:

$$П(\%) = \frac{(m_{исх} - m_{кон} - \Delta m_{Cu})}{(m_{исх} - m_{Cu_{исх}})}, \quad (10)$$

где $m_{исх}$ - масса исходного рафинируемого слитка, г; $m_{кон}$ - масса конечного рафинируемого слитка, г; Δm_{Cu} - убыль массы рафинируемого примеси; $m_{Cuисх}$ - масса примеси в рафинируемом сплаве.



после 1-го цикла очистки (а)



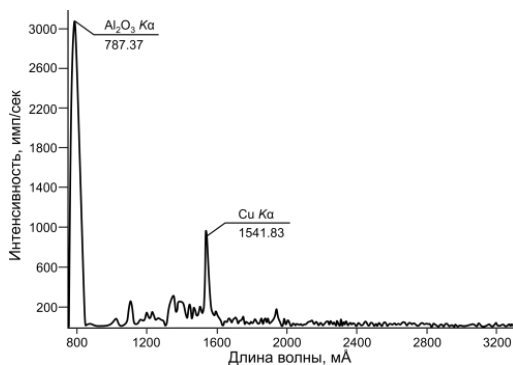
после 7-го цикла очистки (б)

Рис.3.13 Гарнисажный слой (проплавленный порошок на основе Al_2O_3)

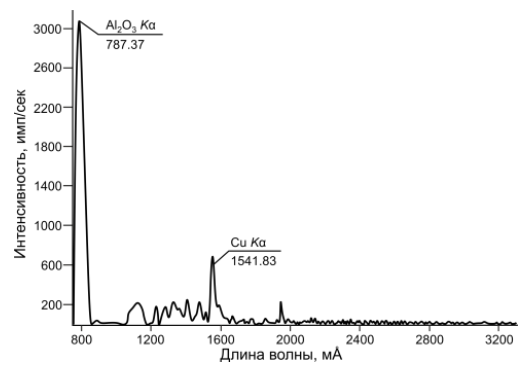
Так, для образца А, потери ДМ составили 0,20 масс. % от общей массы, а для образца В - 0,40 масс. %. Потери ДМ при проведении пирометаллургического рафинирования в рафинирующем порошке на порядок ниже потерь ДМ при других способах переработки (Таблица 1.6).

Содержание платины в гарнисажном слое после 7 циклов образца А очистки составило – $0,021 \pm 0,002$ масс. %, в гарнисажном слое после 8 циклов очистки образца В – $0,040 \pm 0,004$ масс. %.

Для установления элементного состава гарнисажного слоя после 1-го и 5-го циклов очистки был проведен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, на содержание элементов (рис. 3.14).



а (после 1 цикла рафинирования)



б (после 5 цикла рафинирования)

Рис.3.14 Спектры флуоресценции образцов гарнисажного слоя

Данные свидетельствуют о том, что содержание Си в гарнисажном слое уменьшается от начальных к последующим циклам переплава. Это обусловлено уменьшением содержания меди в самом расплаве и, следовательно, уменьшением скорости очистки [71].

3.3.3 Расчет коэффициента диффузии меди из расплава

На основании данных, свидетельствующих о полном переходе Си из расплава в контактирующий порошок, был рассчитан коэффициент диффузии примеси меди в рафинирующий порошок Al_2O_3 .

Согласно закону Фика, в изотропной среде количество диффундирующего вещества j (потока), переходящего за единицу времени через единицу площади поперечного сечения, пропорционально градиенту концентрации, измеряемому по нормали к сечению:

$$j = -DSgradC, \quad (11)$$

где D - коэффициент диффузии, m^2/c ; C - концентрация диффундирующего вещества, kg/m , S - диффузионная поверхность.

Для частного случая диффузии при переходе примеси меди из одной жидкости (расплава) в другую (рафинирующий материал) и допустив предположение, что частица имеет сферическую форму, может быть использовано следующее уравнение [89,103]:

$$D = \frac{2,3R^2}{\pi^2\tau} \left(\lg \frac{6}{\pi^2} - \lg \frac{\bar{c}-c_1}{c_0-c_1} \right), \quad (12)$$

где D - коэффициент диффузии, m^2/c ; τ - время, c ; R - радиус частицы, C_0 - начальная концентрация, kg/m^3 ; C_1 - концентрация растворенного вещества во внешней среде, kg/m^3 ; \bar{C} - усредненная концентрация в рафинирующем порошке.

На основании полученных зависимостей были рассчитаны коэффициенты диффузии (рис. 3.15). В образце А коэффициент диффузии изменялся от $2,19 \cdot 10^{-3}$ до $1,39 \cdot 10^{-5}$ cm^2/c , в образце В от $1,25 \cdot 10^{-3}$ до $8,8 \cdot 10^{-6}$ cm^2/c . Коэффициент диффузии уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента. Также предполагается, что разные значения коэффициентов диффузии обусловлены разным содержанием примесного компонента в исходных сплавах.

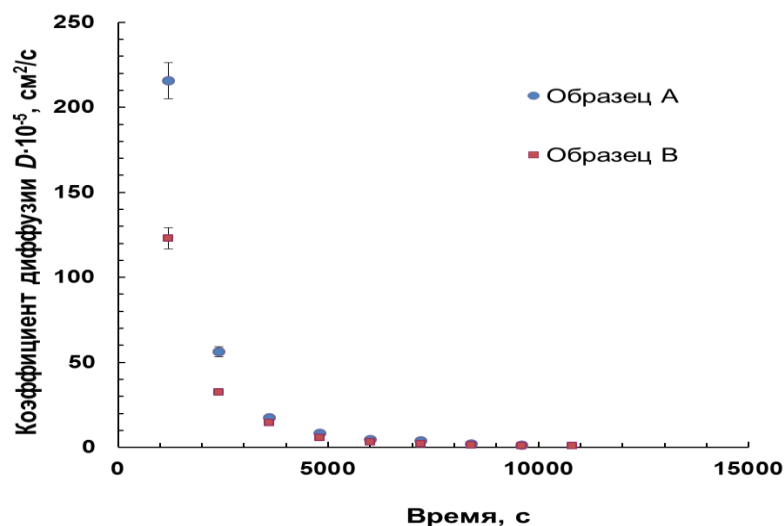


Рис. 3.15 Изменение коэффициента диффузии для образцов А и В

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что диффузия примесного компонента (меди) идет по вакансионному механизму и подчиняется основным законам диффузии [103]. Зависимость коэффициента диффузии меди от ее концентрации в платинородиевом сплаве описывается законом Фика. Коэффициент диффузии уменьшается с уменьшением концентрации примесного элемента в сплаве, что обусловлено уменьшением потока диффундирующего элемента - меди.

Для определения распределения диффундирующей меди из расплава по длине образовавшегося канала был проведен ААС анализ. Из верхней, средней и нижней частей проплавленного канала вырезали одинаковые количества гарнисажного слоя, тщательно измельчали и перемешивали, после этого из каждой части отбирали по 2 параллельные пробы. Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы состава ионов $\text{Cu}(\text{II})$ ГСО 7836-2000, МСО 0295:2002. В смеси концентрированных азотной и соляной кислот растворялась не только медь, но и другие металлы, перешедшие в керамику в процессе рафинирования. Однако их количество в металле было небольшим по сравнению с Cu ; извлечённые элементы, которые могли перейти в керамику, а из нее - в раствор после выщелачивания смесью азотной и соляной кислот, даже в равных концентрациях не оказывают влияния на определение содержания Cu ААС методом [81].

Содержание Cu в гарнисажном слое при рафинировании на разных стадиях одного цикла неодинаково, о чем свидетельствуют результаты атомно-абсорбционного анализа: в начале процесса содержание Cu - $0,037 \pm 0,002$ масс. %, в середине -

0,032±0,002 масс. % и в конце - 0,028±0,001 масс. %. Это обусловлено тем, что при погружении расплава металла вглубь печи, воздействие кислорода уменьшается за счет того, что растет расстояние между трубкой, подающей O₂ и расплавом, а также за счет уменьшения содержания Си в самом расплаве.

3.3.4 Исследование объема расплава на скорость рафинирования

Для исследования влияния объема (реакционной площади поверхности) расплава на скорость рафинирования были выбраны три объекта вторичного сырья разной массы с одинаковым исходным массовым содержанием примеси меди - 0,038±0,002 масс. %.

Масса слитка № 1 составляла 515,9 г, масса слитка № 2 - 1016,3 г, масса слитка № 3 - 1913,0 г. Рафинирование проводили на одной и той же индукционной установке, в идентичных условиях. Время рафинирования при продувке кислородом (со скоростью 12 л/мин) составило 12 минут. При этом скорость расплавления слитка № 1 составила 7 минут, слитка № 2 - 4 минуты, слитка № 3 - 3 минуты. Сокращение времени расплавления обусловлено большей массой расплавляемого объекта под действием индукционного нагрева с одинаковой силой тока.

В результате окислительного рафинирования за 1 цикл содержание примеси меди в образце № 1 составило 0,027±0,002 масс. %, что соответствует удалению 0,062 г меди, в образце № 2 составило 0,029±0,002 масс. %, что соответствует удалению 0,0915 г меди, в образце № 3 составило 0,029±0,002 масс. %, что соответствует удалению 0,172 г меди.

Таким образом, можно сделать вывод, что масса рафинируемого сплава не влияет существенно на процентное содержание меди после 1 цикла очистки. Однако, при этом чем больше масса рафинируемого сплава, тем большее количество меди (в граммах) переходит в гарнисажный слой. Стоит отметить, что при рафинировании образца № 1 длина гарнисажного слоя (образовавшегося канала) составила 11 см, а толщина 11 мм, при рафинировании образца № 2 длина гарнисажного слоя (образовавшегося канала) составила 12 см, а толщина 12 мм, а при рафинировании образца № 3 длина гарнисажного слоя образовавшегося канала составила 14,5 см, а толщина 14 мм. Увеличение размеров образовавшегося канала обусловлено большей реакционной площадью поверхности между расплавом и рафинирующим порошком. При этом, несмотря на увеличение массы (515,9 г) очищаемого слитка в 2 и 4 раза, его реакционная площадь поверхности увеличивается в ~1,5 и ~2,2 раза соответственно.

3.4 Исследование структуры и свойств гарнисажного слоя

В результате выдержки расплава в насыпном порошке в индукционной установке под воздействием кислородного дутья образуются слитки, внешний вид которых представлен на рис. 3.16.



а (верхняя часть слитка)

б (нижняя часть слитка)

Рис.3.16 Внешний вид закристаллизовавшегося металла

Полученный после рафинирования слиток характеризуется впадиной в верхней части, образовавшейся в результате дутья аргона в процессе кристаллизации расплава (рис. 3.16 а). Воздействие аргона необходимо для удаления кислорода из расплава и отделения слитка от образовавшегося гарнисажного слоя. На нижней части слитка (рис. 3.16 б) видны характерные кратеры, образующиеся из-за сильного сцепления металла с Al_2O_3 (работа адгезии при 2073 К до 1278 мДж/м²) [104,105], а также за счет извлечения кислорода из рафинирующего порошка.

Для изучения механизма рафинирования гарнисажный слой был исследован различными методами.

Для определения элементного состава гарнисажного слоя, был проведен элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 3.17).

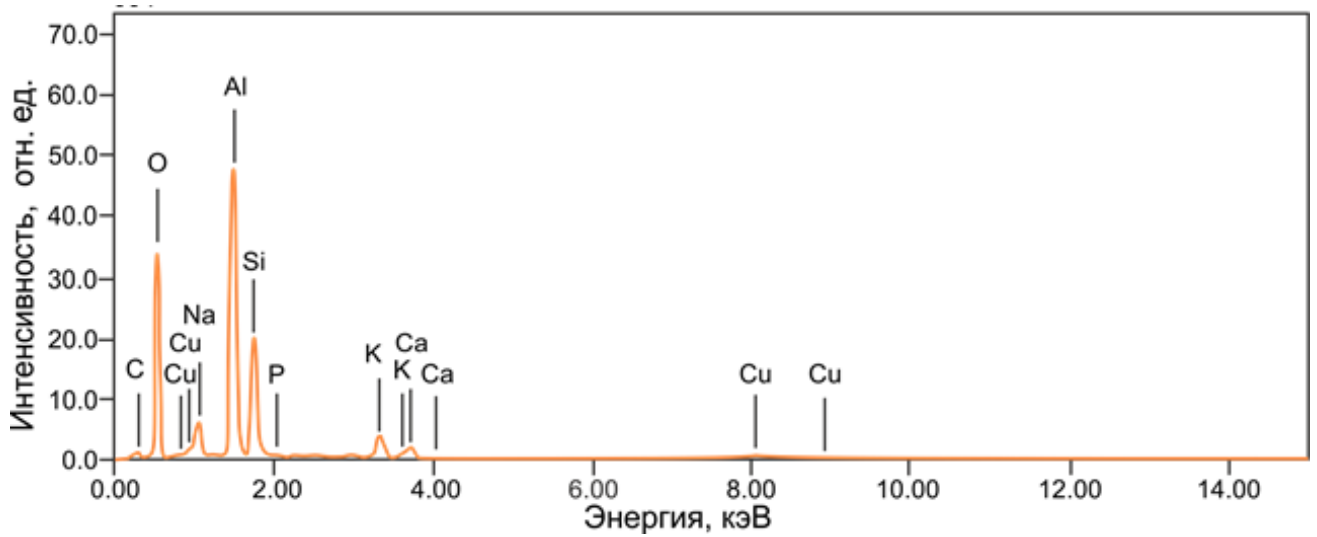


Рис. 3.17 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия гарнисажного слоя

Методом сканирующей электронной микроскопии получены изображения гарнисажного слоя. На рис. 3.18 зафиксировано распределение элементов гарнисажного слоя, указывающее на присутствие таких элементов как O, Al, и Cu.

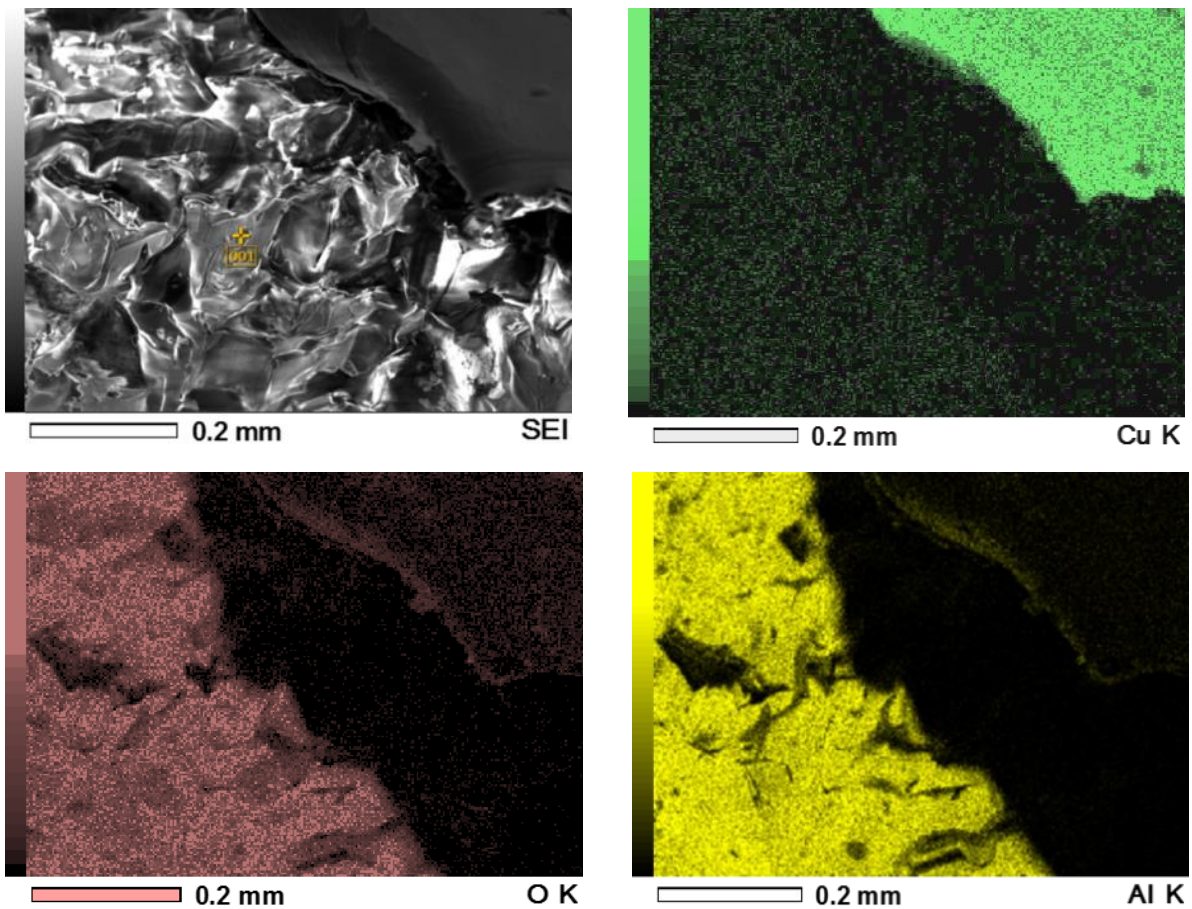


Рис.3.18 Картирование поверхности гарнисажного слоя по элементам

Оксид меди, проникая в структуру гарнисажного слоя не на всю глубину, заполняет ее не полностью из-за малого содержания и присутствует в виде агломератов (рис. 3.19) за счет градиента температур между расплавом и рафинирующего порошка [106].

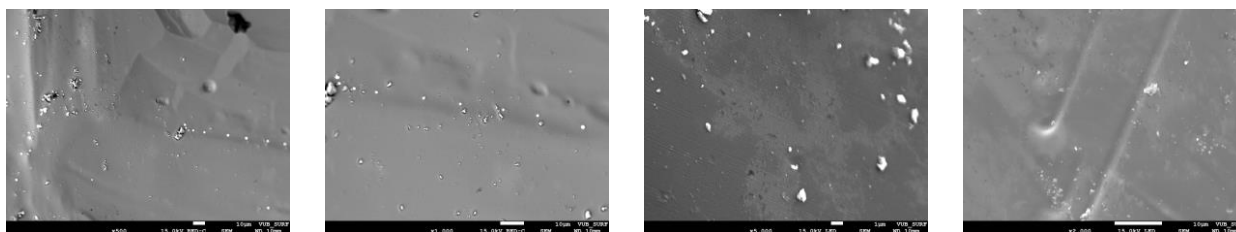


Рис.3.19 СЭМ изображение гарнисажного слоя

Соединения меди содержатся в гарнисажном слое в виде микровключений (агломератов). Структура этих включений представлена на рис. 3.20 (увеличение $\times 1000$ и $\times 2500$) и подобна структуре широко известных делафосситов [107-109].

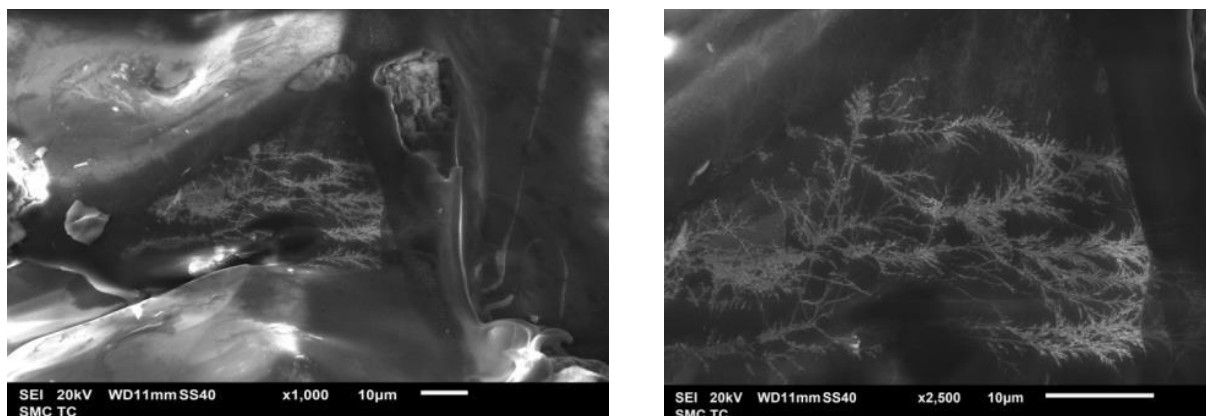


Рис.3.20 СЭМ изображение гарнисажного слоя

Агломерация частиц обусловлена стремлением уменьшить поверхностную энергию, которая возникает при большой поверхности раздела фаз, наличием неравновесных фаз и дефектами кристаллической структуры. Из представленных данных можно предположить, что происходит инфильтрация меди (ее оксидов) в порошок Al_2O_3 с сегрегацией и образованием сложных оксидов [110].

Для определения фазового состава образующегося гарнисажного слоя был применен метод фазового рентгеноструктурного анализа, способный различать близкие фазовые составы. На рис. 3.21 представлены дифрактограммы гарнисажного слоя трех образцов E, F, G. Представленные дифрактограммы показывают наличие таких фаз как Al_2O_3 (исходная фаза), а также фазы CuO и $CuAlO_2$. При анализе других образцов были выявлены малоинтенсивные пики следующих фаз: Fe_2O_3 , SiO_2 , Na_2SiO_3 . Эти соединения

также были обнаружены в виде примесей в исходных порошках рентгенофазовым методом и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

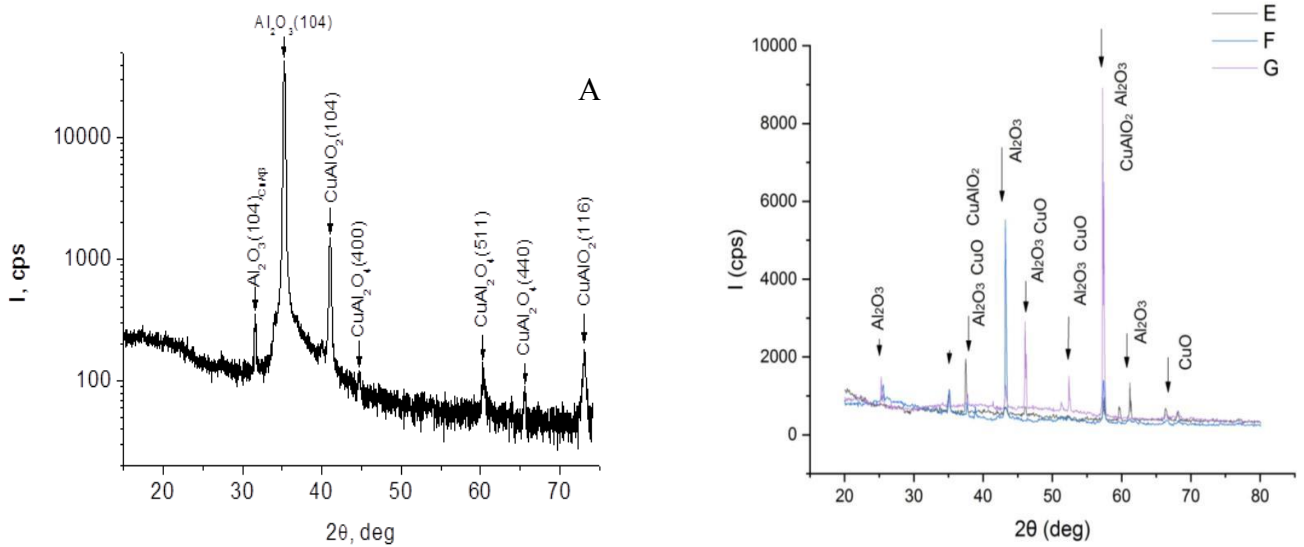


Рис.3.21 Дифрактограмма гарнисажного слоя, для образцов А, Е, F, G

Идентификацию кристаллических фаз осуществляли сопоставлением полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в базе дифракционных данных международной картотеки PDF-2 (JCPDS) [83] (Таблица 3.4).

На всех дифрактограммах кроме основного компонента (Al_2O_3) наблюдается фаза CuAlO_2 . Для соединения CuAlO_2 были рассчитаны параметры решетки: $a=2,85\text{\AA}$ и $c = 16,9\text{\AA}$, которые согласуются с рядом литературных источников [111,112].

Таблица 3.4 Сравнение дифрактограмм образцов с литературными данными

Параметры								Лит. данные	
2θ	d	Интен.	Полу-ширина	Фаза	h	k	l	d	PDF/CAS
Образец Е									
35,02	2,56	210	0,101	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	2	1	2,55	74-1081
37,49	2,39	929	0,089	CuAlO_2	0	1	2	2,38	75-2356
52,23	1,75	97	0,069	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	2	0	1,74	74-1081
57,45	1,60	301	0,066	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	2	3	1,60	74-1081
59,62	1,54	229	0,065	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1	2	0	1,52	74-1081
61,20	1,51	735	0,068	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	-1	2	1	1,51	74-1081

Параметры								Лит. данные	
2 θ	d	Интен.	Полу-ширина	Фаза	h	k	l	d	PDF/CAS
66,31	1,41	163	0,123	CuAlO ₂	0	0	12	1,41	75-2356
68,08	1,38	158	0,069	α -CuO	1	1	3	1,38	80-1268
				α -CuO	2	2	0	1,37	80-1268
Образец F									
25,56	3,48	291	0,143	α -Al ₂ O ₃	1	1	0	3,48	74-1081
35,12	2,55	510	0,147	α -Al ₂ O ₃	1	2	1	2,55	74-1081
37,70	2,38	260	0,129	CuAlO ₂	0	1	2	2,38	75-2356
38,88	2,31	202	0,126	α -CuO	2	0	0	2,31	80-1268
43,26	2,09	3425	0,123	α -Al ₂ O ₃	1	2	0	2,08	74-1081
57,41	1,61	833	0,152	α -Al ₂ O ₃	1	2	3	1,60	74-1081
				α -SiO ₂	2	1	0	1,61	7631-86-9
Образец G									
25,60	3,48	168	0,083	α -Al ₂ O ₃	1	1	0	3,48	74-1081
26,70	3,34	107	0,066	α -SiO ₂	1	0	1	3,34	7631-86-9
37,76	2,38	157	0,080	CuAlO ₂	0	1	2	2,38	75-2356
41,44	2,17	124	0,067	α -Al ₂ O ₃	2	2	2	2,17	74-1081
43,23	2,09	310	0,093	α -Al ₂ O ₃	1	2	3	2,08	74-1081
46,10	1,97	2468	0,069	α -Al ₂ O ₃	0	2	0	1,97	74-1081
				CuO	-1	1	2	1,97	80-1268
51,31	1,78	162	0,068	CuO	1	1	2	1,78	80-1268
57,30	1,61	8771	0,067	CuAlO ₂	0	1	8	1,61	75-2356
				α -Al ₂ O ₃	1	2	3	1,6	74-1081
				SiO ₂	2	1	0	1,61	7631-86-9

Незначительные отклонения от литературных данных можно объяснить следующим. Авторы V. Rajković и др. [109,112,113] исследовали порошки систем Cu-Al и Cu-Al₂O₃, полученные в результате высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице в течение 20 часов в инертном газе. Авторы показали, что содержание Cu и размер частиц Al₂O₃ влияют на результаты рентгеноструктурного фазового анализа - происходит искажение параметров решетки, таких как *a* и *c*. Так, для композитного порошка Cu-Al значения параметров кристаллической решетки уменьшались, а для системы Cu-

Al_2O_3 росли. По данным авторов это обусловлено тем, что при измельчении частицы становились более сглаженными.

Для подтверждения результатов рентгенофазового анализа образовавшийся в процессе рафинирования гарнисажный слой был исследован методом комбинационного рассеивания (рис.3.22, Таблице 3.5).

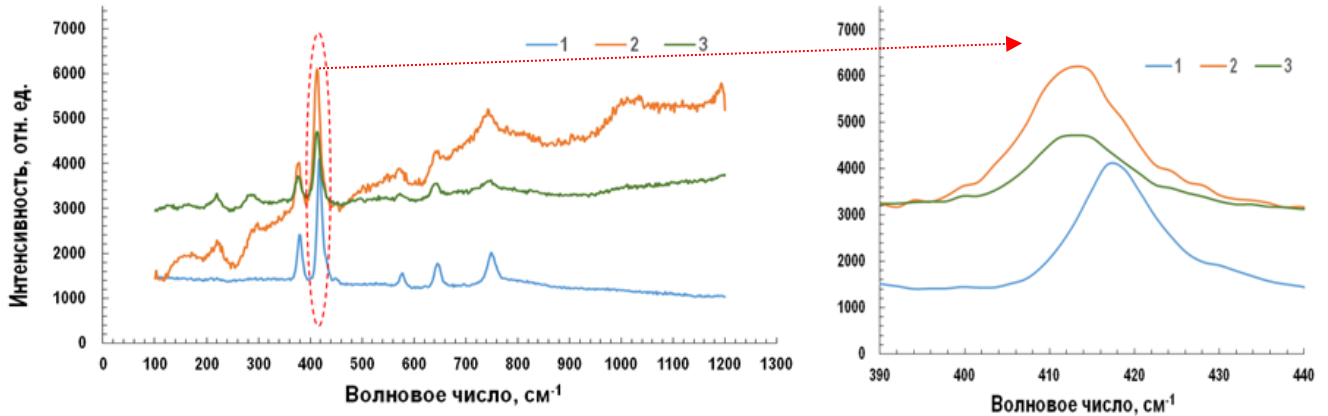


Рис. 3.22 КР спектры: исходного порошка (1), окрашенного гарнисажного слоя (2) и слабоокрашенного гарнисажного слоя (3)

При рассмотрении области $400 - 440 \text{ см}^{-1}$ (рис.3.22) для окрашенного гарнисажного слоя (кривая 2), можно отметить уширение пика 418 см^{-1} , что может быть вызвано наложением пика CuAlO_2 (пики находятся при $409 - 415 \text{ см}^{-1}$, 418 см^{-1} и 767 см^{-1}). Необходимо добавить, что для образцов 2 и 3 (таблица 3.5) свыше 700 см^{-1} наблюдается эффект люминесценции. Это может быть связано с образованием анион - дефектных молекул Al_2O_3 [50]. Данные подтверждают предположение, что расплав металла в процессе рафинирования частично поглощает ионы кислорода, поскольку имеет к нему большее сродство, чем Al_2O_3 .

Таблица 3.5 КРС данные для исходного порошка (1) и гарнисажного слоя (2,3)

Условия	Волновое число, см^{-1}								
	[69]	378	418	451	578	645	751	-	-
1 (Порошок)	378,75	416,73	448,89	578,27	645,04	749,75	-	-	-
2 (слой)	378,75	412,94	448,89	578,27	643,19	749,75	225,21	298,46	
3 (слой)	376,84	412,94	448,89	578,27	645,04	747,92	219,41	288,86	

Порошок (1) - исходный порошок до контакта с расплавом, 2 - окрашенный гарнисажный слой, с содержанием Си - 0,05 масс.%, 3 - слабоокрашенный гарнисажный слой, с содержанием Си < 0,005 масс.%.

При выдержке гарнисажного слоя в муфельной печи в течение 1 часа при Т - 1000 °С, часть алюминатов меди распадается до оксидов (рис.3.23, Таблица 3.6). На рис. 3.23 представлена дифрактограмма гарнисажного слоя до (1) и после длительного отжига (2).

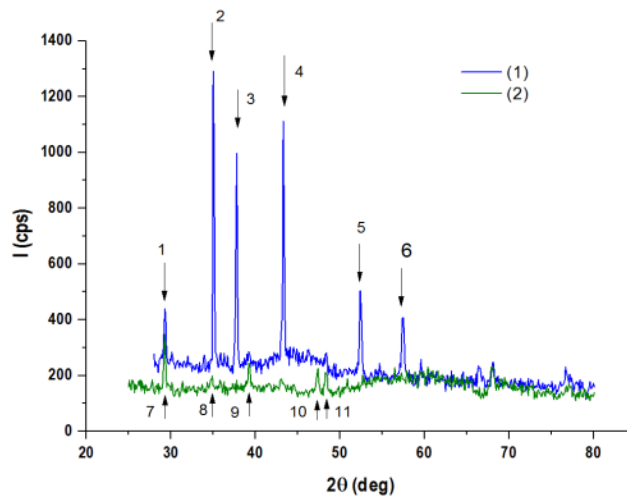


Рис. 3.23 Дифрактограмма гарнисажного слоя до (1), после отжига (2) при Т-1000 °С в течение 1 часа

Анализ дифрактограмм (рис. 3.23 и таблица 3.6) показывает, что при отжиге в течение 1 часа при 1000 °С, образовавшиеся сложные оксиды CuAlO_2 распадаются на соединения Cu_2O , CuO и CuAl_2O_4 , что согласуется с диаграммой $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [112,115].

Таблица 3.6 Результаты дифрактограмм образца до и после отжига

Параметры										Лит. Данные /Источник
Образец (1) до отжига										
	2θ	d	Интен.	Полу- ширина	Фаза	h	k	l	d	PDF/CAS
1	29,32	3,04	81	0,121	Na_2SiO_3	1	1	0	3,04	16-818
2	35,04	2,56	772	0,103	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	0	4	2,55	74-1081
3	37,78	2,38	456	0,103	CuAlO_2	0	1	2	2,38	75-2356

		Параметры							Лит. Данные /Источник	
4	43,33	2,087	541	0,098	α -Al ₂ O ₃	1	1	3	2,085	74-1081
5	52,41	1,74	158	0,135	α -Al ₂ O ₃	0	2	4	1,74	74-1081
5					Cu ₂ O	2	1	1	1,74	78-2076
6	57,46	1,60	107	0,149	α -Al ₂ O ₃	1	1	6	1,60	74-1081
	63,24	1,47	49	0,077	Rh ₂ O ₃	-2	1	1	1,47	76-148
	78,43	1,22	36	0,073	CuAlO ₂	2	0	2	1,22	75-2356
Образец (2), отожжённый при T-1000 °C(2)										
	2 θ	d	Интен.	Полу-ширина	Фаза	h	k	l	d	PDF/CAS
7	29,48	3,03	97	0,114	Na ₂ SiO ₃	3	1	0	3,03	72-79
8	34,98	2,56	22	0,100	α -Al ₂ O ₃	1	0	4	2,55	74-1081
9	39,42	2,28	41	0,100	SiO ₂	1	0	2	2,28	7631-86-9
	43,31	2,087	16	0,100	α -Al ₂ O ₃	1	1	3	2,085	74-1081
	44,77	2,02	9	0,100	CuAl ₂ O ₄	1	1	3	2,02	33-448
10	47,56	1,9101	39	0,100	AlFeO ₂	1	4	1	1,9206	84-2154
11	48,55	1,87	34	0,100	CuAlO ₂	0	1	2	1,88	75-2356
	68,22	1,37	39	0,100	α -Al ₂ O ₃	-2	1	1	1,37	74-1081
	77,04	1,24	13	0,100	α -Al ₂ O ₃	3	4	3	1,24	74-1081
	77,41	1,23	22	0,100	α -Al ₂ O ₃	3	4	2	1,23	74-1081
					Cu ₂ O	2	2	2	1,23	78-2076

Для анализа термического поведения, гарнисажного слоя, его исследовали с помощью ДТА-ТГА. Полученная дериватограмма представлена на рис. 3.24

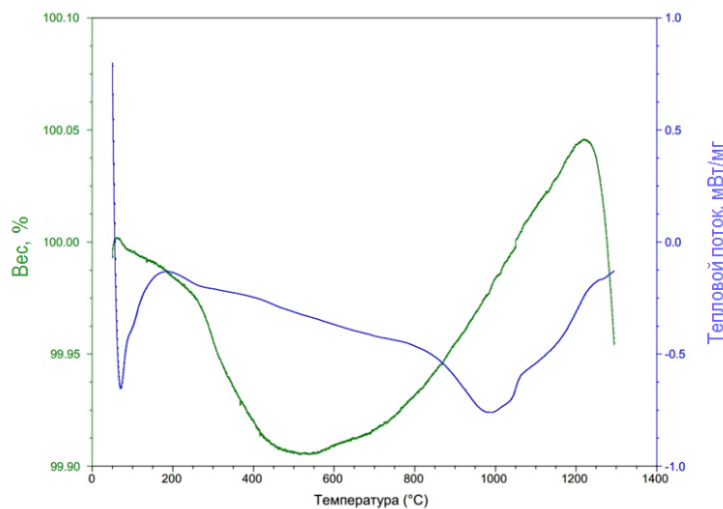
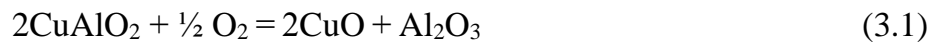


Рис. 3.24 ДТА-ТГА образца гарнисажного слоя

В интервале температур от 100 до 1300 °С наблюдается нелинейный характер ДСК - зависимости, сопровождающийся слабым изменением массы образца. При этом в диапазоне 100-1000 °С наблюдается уменьшение массы (0,1%), в диапазоне 1000 - 1200 °С - увеличение массы (на 0,05%), а при температурах свыше 1200 °С - зарегистрировано начало резкой потери массы. Анализ совокупности данных, полученных методами ДТА-ТГА и РФА, позволяет сделать вывод о том, что при медленном нагревании образца гарнисажного слоя в интервале температур от 1000 - 1200 °С происходит окисление CuAlO_2 согласно следующим реакциям:



Начало резкой потери массы при температурах свыше 1200 °С может быть связано с диссоциацией CuO [113]. Полученные результаты согласуются также с некоторыми литературными данными [116,117].

Для идентификации ионных фрагментов гарнисажный слой исследовали методом времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (рис.3.25) [118,119].

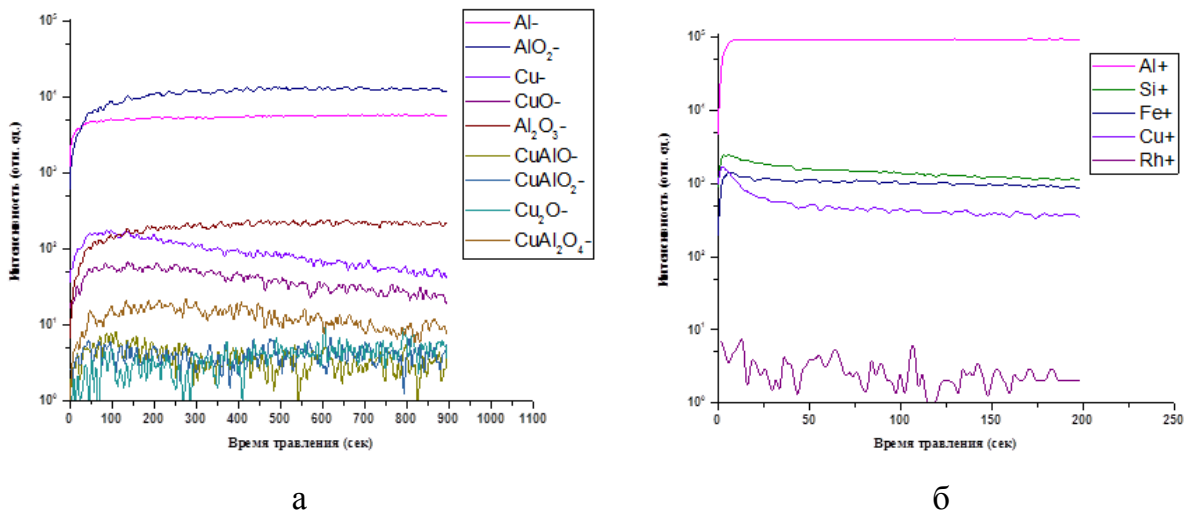


Рис. 3.25 Профиль распределения ионных отрицательных (а) и положительных (б) фрагментов для гарнисажного слоя

На рис. 3.26 представлено картирование по элементам

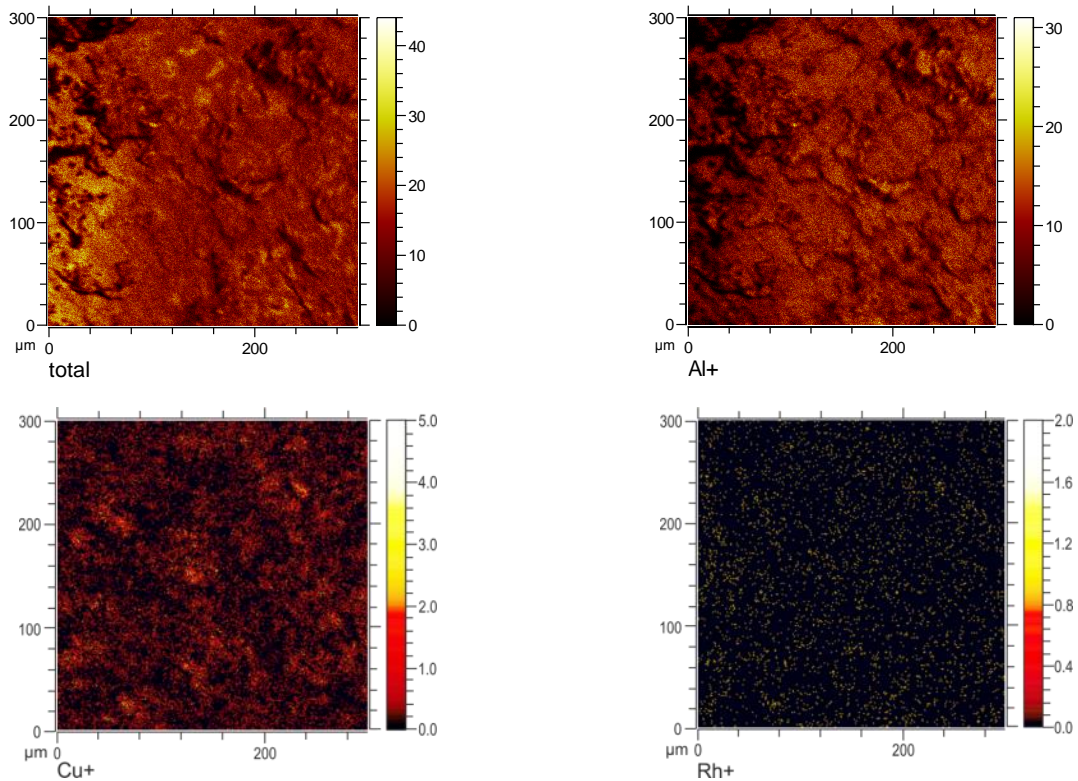


Рис. 3.26 Картирование гарнисажного слоя, содержащего Cu - 0,05 % масс.

По результатам времяпролетной вторично-ионной масс-спектрометрии (рис.3.25 и 3.26) в гарнисажном слое обнаруженные фрагменты представлены следующими ионами: AlO^- , AlO_2^- , CuO^- , Al_2O_3^- , CuAlO^- , CuAlO_2^- , $\text{CuAl}_2\text{O}_4^-$, Al^+ , Cu^+ , Rh^+ , Fe^+ , Si^+ . При распылении гарнисажного слоя ионами как O_2^+ , так и Cs^+ , для ионов, содержащих Cu, наблюдается уменьшение интенсивности сигнала во времени. Данный факт свидетельствует об уменьшении проникновения Cu вглубь гарнисажного слоя, в отличие от ионов AlO^- , AlO_2^- , Al_2O_3^- , Al^+ . Наличие ионов Fe^+ и Si^+ обусловлено их содержанием в исходном порошке, а также внесением эти элементов в процессе пробоподготовки. Незначительное присутствие ионов Rh^+ объясняется контактом платинородиевого сплава с рафинирующим порошком и незначительным сцеплением с ним, а также возможным образованием соединения CuRhO_2 в расплаве и его переходом в гарнисажный слой, с последующий распад до оксида Rh_2O_3 . Отсутствие ионов Pt^+ в гарнисажном слое обусловлено инертностью этого металла к рафинирующему порошку.

Электронные микрофотографии гарнисажного слоя в разных областях были получены методом сканирующей электронной микроскопии на высокоразрешающем сканирующем микроскопе и представлены на рис. 3.27.

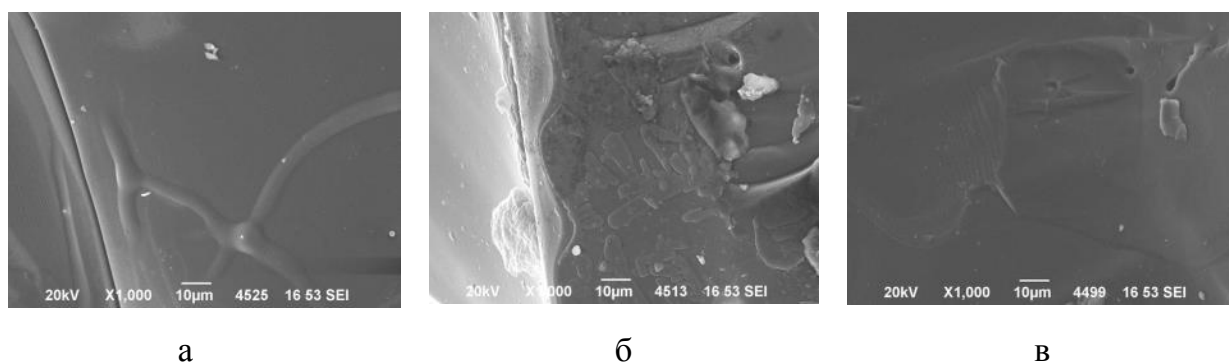


Рис. 3.27 Микрофотографии неокрашенной (а), переходной (б) и окрашенной (в) областей гарнисажного слоя

Изображения на микрофотографиях (рис. 3.27) позволяют сделать вывод, что образующиеся соединения CuAlO_2 налипают (б) на поверхность частиц анион - дефектного оксида алюминия [49]. Несмотря на незначительное содержание Cu ($>0,005$ масс.%) в гарнисажном слое наблюдается бурое окрашивание, которое является визуальным подтверждением перехода примесей меди из расплава в рафинирующий порошок. По интенсивности окрашивания гарнисажного слоя можно судить о количестве Cu в расплаве.

Для изучения изменения порошка Al_2O_3 в результате высокотемпературного воздействия (его проплавления и спекания) при пирометаллургическом рафинировании и подтверждения данных РФА и КР - спектроскопии исходный порошок и гарнисажный слой были исследованы методом ИК - спектроскопии (рис.3.28).

Анализируя ИК - спектры (рис. 3.27) можно сделать вывод об образовании новых соединений (образцы 2 и 3) поскольку в диапазоне $500-900 \text{ см}^{-1}$ появились новые пики. Данные ИК-Фурье спектроскопии в области от 400 до 900 см^{-1} показывают увеличение интенсивности пиков и появление новых рефлексов для гарнисажного слоя в отличие от исходного порошка, которые также подтверждают присутствие в гарнисажном слое различных функциональных групп, природа которых определяется процессами окисления.

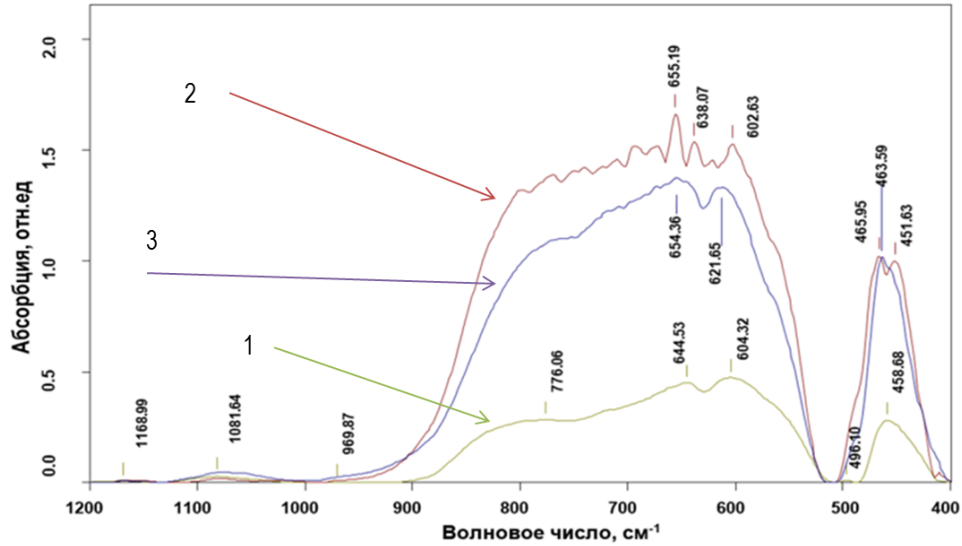


Рис. 3.28 ИК - спектр исходного порошка (1), окрашенного гарнисажного слоя (2), неокрашенного гарнисажного слоя (3)

Так, для образцов 2 и 3 (образовавшийся гарнисажный слой) в отличие от образца 1, наблюдается появление новых колебаний в области 621 см^{-1} , 638 см^{-1} и 655 см^{-1} , которые характеризуют образование оксидов меди [120] и других соединений меди. Таким образом, можно сделать вывод об изменении колебательных способностей Al_2O_3 в результате высокотемпературного воздействия на него.

3.5 Исследование роли кислорода в системе расплав-газ-порошок в процессе очистки

Для исследования влияния среды на процесс рафинирования был проведен эксперимент по очистке платинородиевого сплава с чередованием подачи кислорода и аргона (подача кислорода - время рафинирования 5 минут; подача аргона - время рафинирования - 5 минут; подача кислорода - время рафинирования 5 минут).

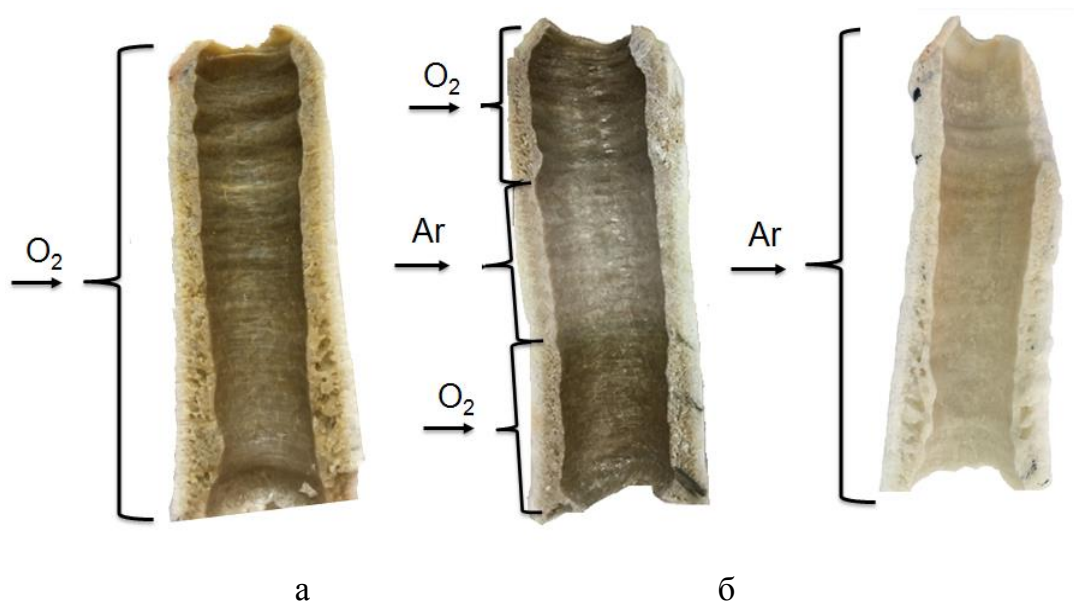


Рис.3.29 Разрез канала гарнисажного слоя: рафинирование под воздействием кислорода (а), с чередованием газовых сред (б), рафинирование под воздействием аргона (в)

Из рис.3.29 видно, что в защитной среде аргона рафинирование практически не происходит (слабое окрашивание гарнисажного слоя оксидами меди), поскольку для взаимодействия примеси меди с образующимся гарнисажным слоем недостаточно кислорода. Материал канала (рис.3.29 б) анализировали методом ААС (Таблица 3.7).

Таблица 3.7 Результаты ААС анализа гарнисажного слоя

№	Продувочный газ	Скорость, л/мин	Время, мин	Масс. % Cu в гарнисажном слое
1	O ₂	12	5	0,030 ± 0,002
2	Ar	12	5	<0,005
3	O ₂	12	5	0,025 ± 0,002

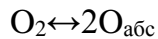
Полученные результаты показали, что уменьшение содержания Cu в третьей части канала по сравнению с первой связано с уменьшением содержания Cu в расплаве. Таким образом, можно утверждать, что при воздействии атмосферы Ar рафинирование практически не происходит. Незначительное рафинирование (слабая окраска гарнисажного слоя) происходит за счет содержания остаточного количества в канале и расплаве, а также содержания кислорода в частично неспекшемся насыпном порошке.

3.6 Исследование механизма взаимодействия примеси Cu с рафинирующим порошком

При проведении индукционной плавки примесь Cu в платинородиевом сплаве окисляется и взаимодействует с материалом рафинирующего порошка.

При высоких температурах в результате термической разупорядоченности происходит изменение взаимного расположения частиц в поверхностном слое металла и взаимодействие поверхности с газовой средой. Молекулы кислорода растворяются в расплаве и адсорбируются на поверхности металла [121].

Адсорбированные молекулы кислорода диссоциируют на атомы:



Эта стадия происходит достаточно быстро и не является определяющей в процессе окисления.

Окисление меди происходит в две стадии, поскольку для непосредственного перехода $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ требуется преодоление энергетического барьера. Лимитирующей стадией процесса окисления меди является окисление меди по реакции:



Появляющиеся электроны участвуют в сопряженной реакции в две стадии:

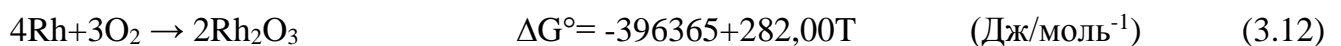
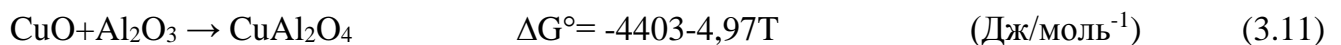
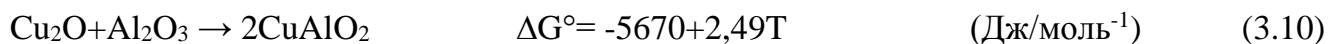
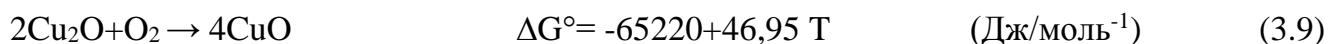
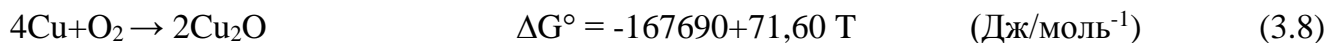


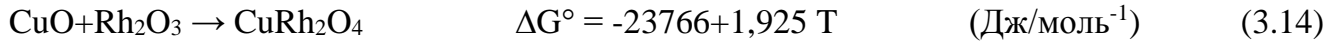
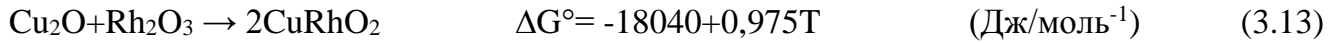
При высоких температурах Cu проявляет склонность к изменению валентности:



При этом согласно диаграмме Эллингема при температуре процесса рафинирования платинородиевых сплавов в индукционной установке оба этих оксида могут присутствовать в расплаве.

Согласно ряду литературных данных оксиды меди и родия могут участвовать в следующих реакциях [122,123]:





Анализируя уравнения 3.8-3.11 и 3.12-3.14 можно сделать вывод, что вероятнее всего механизм взаимодействия будет происходить в соответствии с реакциями 3.8 и 3.10.

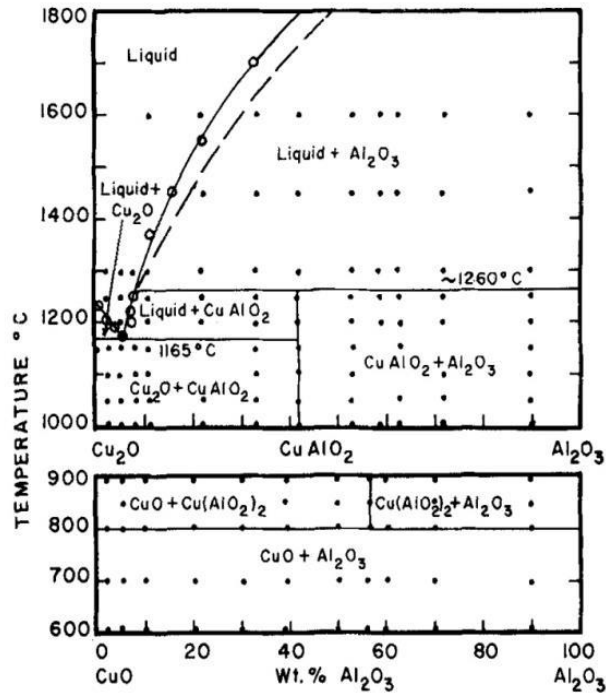
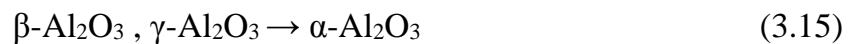


Рис. 3.30 Диаграмма CuO-Al₂O₃ [103]

При передаче тепла от расплава к насыпному материалу при $T > 900$ °C происходит превращение всех, содержащихся форм оксида алюминия в α -форму:



Следовательно, можно утверждать, что в случае пирометаллургического рафинирования с расплавом металла контактирует α -Al₂O₃. При постепенном нагревании материала при $T > 1000$ °C, что видно из диаграммы состояния CuO-Al₂O₃ (рис.3.30) происходит следующая реакция:



При $T > 1260$ °C образовавшийся алюминат меди разлагается:



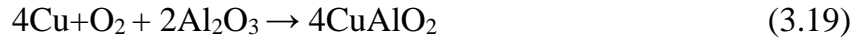
Таким образом, постепенно происходит спекание и проплавление порошка Al₂O₃.

На поверхности гарнисажного слоя присутствует жидкая фаза, состоящая из Cu₂O и Al₂O₃, и твердая фаза Al₂O₃. За счет быстрого движения расплава металла по каналу

происходит быстрое охлаждение гарнисажного слоя до $T < 1260 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием соединения меди с оксидом алюминия:



В общем виде уравнение механизма взаимодействия можно записать следующим уравнением:



Тогда $\Delta G = -91,510 + 39,21 * T$, при $T = 2000 \text{ K}$, $\Delta G = 78,3 \text{ кДж}$.

Быстрое охлаждение гарнисажного слоя препятствует распаду алюмината до CuAl_2O_4 , CuO и Cu_2O [114,116].

Полученные экспериментальные данные, включая исследование исходного рафинирующего порошка, а также известные закономерности образования алюминатов меди, позволили предложить механизм извлечения примеси меди из расплава при рафинировании в порошке (рис.3.31). В предложенной схеме механизма рафинирования можно выделить следующие стадии процесса.

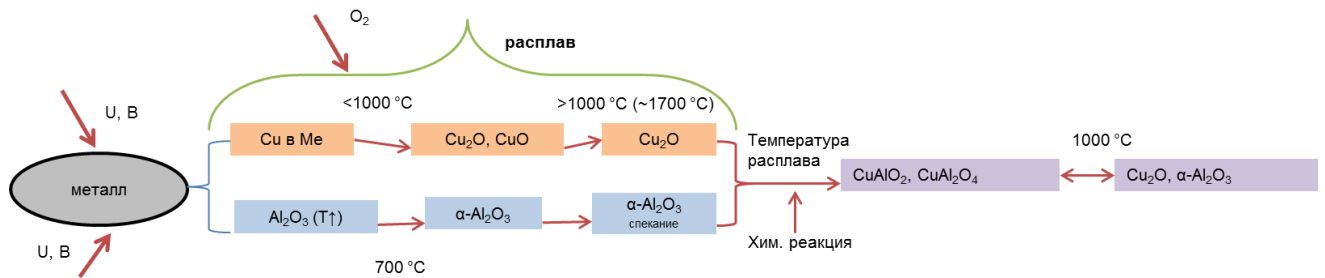


Рис. 3.31 Механизм взаимодействия примеси меди с рафинирующим порошком

На первом этапе происходит окисление меди в расплаве с преимущественным образованием оксида меди (I) при вдувании кислорода в расплав. Расход кислорода составляет 13-15 л/мин. Кислород, помимо функции окисления, служит подвижным переносчиком, соединяясь с примесью меди, транспортирует за счет перемешивания ее в виде оксидов к границе раздела фаз расплава и рафинирующего порошка. Значение силы тока влияет на скорость плавки, при увеличении силы тока скорость плавки возрастает из-за увеличения количества ионизированных атомов металла. Можно предположить, что на подвижность и глубину проникновения ионов примеси в кристаллическую решетку порошка Al_2O_3 будут влиять ионные радиусы растворителя (расплав платины), растворенного вещества (расплав примеси меди) и межплоскостные расстояния решетки

Al_2O_3 . Диффузия меди будет протекать более интенсивно в сторону Al_2O_3 , поскольку ионные радиусы меди (77 пм) меньше, чем ионные радиусы платины (80 пм).

На втором этапе происходит взаимодействие оксидов меди с α -фазой оксида алюминия с образованием алюминатов меди. Слой рафинирования (канал) образуется по мере прохождения расплава металла вглубь рафинирующего порошка. Погружение расплава по глубине индукционной установки происходит за счет разницы в плотностях рафинируемого металла (значительно больше) и порошка, а также его частичного спекания и проплавления. Так как температура расплава ниже температуры плавления оксида алюминия (2323 К), происходит только частичное проплавление отдельных частиц, контактирующих с расплавом. При этом гарнисаж вытесняется от центра зоны контакта расплава и порошка к краям образующегося канала из-за барботирования подаваемым газом (кислород/аргон).

На третьем этапе образовавшиеся алюминаты в зависимости от условий кристаллизации гарнисажного слоя, либо остаются в нем, либо происходит их разложение на оксиды. За счет движения расплава по каналу происходит охлаждение верхних и периферийных слоев гарнисажа, препятствующее процессу разложения алюминатов.

Диффузия меди протекает между частицами рафинирующего порошка за счет химических реакций взаимодействия меди с оксидом алюминия на глубину образующегося гарнисажного слоя. Механизм диффузии вакансионный.

Диффузия примеси меди в виде оксидов происходит в зоне контакта расплава с порошком. Это обусловлено тем, что плавление на поверхности частиц происходит до плавления всей частицы, каждая частица имеет приповерхностный расплавленный слой. При этом жидкая фаза оксидов меди взаимодействует как твердым оксидом алюминия, так и с жидким. Ограничение проникновения примеси меди на всю глубину рафинирующего порошка обусловлено градиентом температур между расплавом и порошком.

Основными факторами, влияющими на скорость рафинирования, являются: концентрация примеси меди в расплаве, температура расплава, контактная реакционная площадь взаимодействия между расплавом и порошком, количество пустот между частицами рафинирующего порошка, а также скорость его спекания.

Ограничение проникновения примеси меди на всю глубину рафинирующего порошка обусловлено градиентом температур между расплавом и порошком [100]. При условии, что температура контактирующего порошка близка к температуре расплава

(~2323 K), а температура рафинирующего порошка вблизи индуктора сохраняется постоянной за счет водоохлаждаемого индуктора (298 K) представлена схема рафинирования (рис. 3.32) сплава PtRh90-10 (вид сверху). Из представленной схемы (рис. 3.32) видно, что значительную долю индукционной печи после рафинирования составляет непрореагировавший рафинирующий порошок за счет высокого градиента температур (T расплава - 2303 K), разницы теплопроводности и удельного сопротивления сплава и порошка [124]. Показана теоретическая вероятность (линейная зависимость без учета молярной теплоемкости порошка) проникновения оксидов меди в порошок на определенное расстояние вглубь (красный пунктир) при допущении сферичности и однородности распределения частиц порошка в индукционной печи.

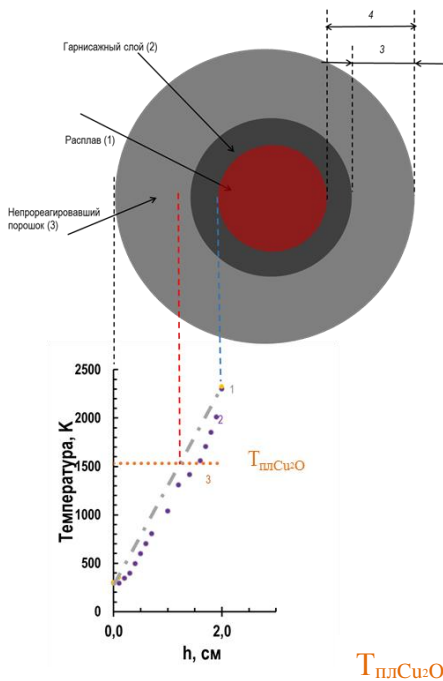


Рис. 3.32 Схема рафинирования сплава PtRh90-10 (вид сверху): 1- расплав, 2 - гарнисажный слой, 3 - непрореагировавший рафинирующий порошок (расстояние от края образовавшегося гарнисажного слоя до края индуктора), 4 - расстояние от края расплава до обмотки индуктора.

Истинная молярная теплоемкость вещества зависит от температуры (рис. 3.32) и рассчитывается по интерполяционному уравнению [125]:

$C_p = a + bT + c/T^2 + dT^2 + eT^3$, где a, b, c, d, e - вириальные табличные температурные коэффициенты.

Для неорганических веществ используются только коэффициенты a, b, c , поэтому уравнение зависимости $C_p = f(T)$ для неорганических веществ запишется в виде:

$$C_p = a + bT + c/T^2$$

Для рафинирующего порошка Al_2O_3 $a = 114,56$; $b = 12,89 \cdot 10^{-3}$; $c = -34,31 \cdot 10^{-5}$ [102].

Если учесть изменение молярной теплоемкости (рис. 3.33) рафинирующего порошка от контакта с расплавом до края охлаждаемой индукционной установки, можно обратить внимание, что прямая 1 превращается в изогнутую кривую 2 (рис.3.32). Глубина возможного проникновения соединений меди при этом уменьшается.

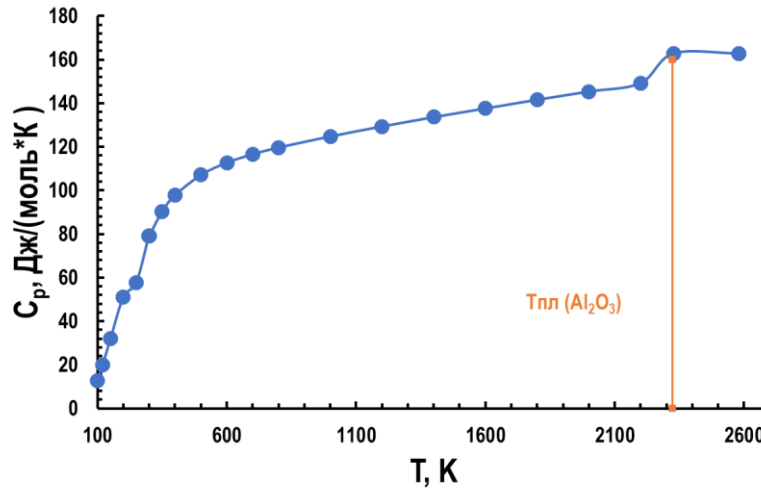


Рис. 3.33 Изменение молярной теплоемкости Al_2O_3 от температуры [124]

В реальной же системе, процесс протекает намного сложнее поскольку градиент температуры изменяется относительно площади контакта расплава с порошком вдоль и вглубь индуктора, а также по мере прохождения расплава вглубь индуктора [126].

Предложенный механизм (рис.3.30) позволяет предположить влияние на скорость рафинирования ряда факторов. В данной работе было изучено влияние содержания родия в сплаве на скорость рафинирования, а также влияние дисперсности и удельной поверхности рафинирующего порошка.

3.7 Исследование влияния некоторых (внешних) факторов на скорость рафинирования

В данном разделе рассмотрена возможность варьирования скорости рафинирования от разных факторов. Так, экспериментально было установлено, что на скорость рафинирования влияют несколько факторов, а именно: исходное содержание примеси Си в рафинируемом сплаве, дисперсность и насыпная плотность применяемого порошка, а также массовое содержание родия в рафинируемом сплаве.

3.7.1 Влияние содержания родия на скорость очистки

Диаграмма Эллингема (зависимости свободной энергии образования оксидов от температуры) для Pt, Rh и Cu (рис. 3.34) позволяет судить о сравнительной устойчивости оксидов и показывает вероятность окисления участвующих компонентов.

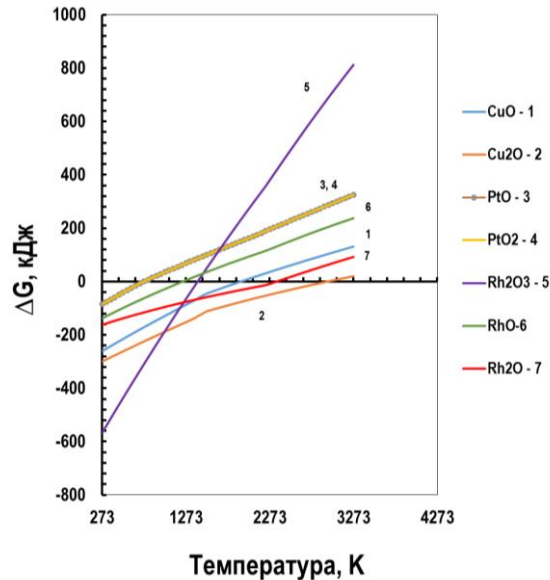


Рис.3.34 Диаграмма Эллингема для Pt, Rh, Cu [127]

Из представленной диаграммы следует, что величина ΔG° для оксидов меди (CuO и Cu_2O) и Rh (Rh_2O_3) в области температур, характерных для рафинирования, имеет отрицательное значение, а это означает, что при этих температурах металлы окисляются самопроизвольно. Единственно возможной движущей силой этих реакций является энергетический фактор - стремление системы к минимуму энергии (т.е. значение ΔH - отрицательное). При повышении температуры устойчивость оксидов металлов уменьшается (линии на диаграмме рис. 3.34 наклонены в сторону уменьшения абсолютной величины ΔG°). С повышением температуры процесс восстановления оксидов металлов облегчается. Углы наклона линий диаграммы для металлов при температурах ниже температуры кипения различаются незначительно (кроме Rh_2O_3).

В реальных металлургических процессах полнота протекания химических реакций определяется не только термодинамическими факторами, но и кинетикой массопереноса во взаимодействующих фазах. Термодинамические и кинетические закономерности протекания процессов позволяют определить направление изменения технологических режимов плавки, обеспечивающих требуемую полноту их протекания. Различие свойств платины и

родия, таких как температура плавления, удельное сопротивление, теплопроводность и краевой угол смачивания, позволяет предположить влияние содержания родия в рафинируемом сплаве на скорость рафинирования [128].

Из представленной диаграммы (рис.3.34) следует, что в первую очередь происходит окисление таких элементов как Rh и Cu. В Таблице 3.8 представлены параметры рафинирования Pt и двух PtRh сплавов одинаковой массы и исходным содержанием Cu - 0,05 масс.%.

Таблица 3.8 Параметры рафинирования платинородиевых сплавов:

Процесс	Параметр сплав	PtRh99- 0,22+Cu	PtRh90- 10+Cu	PtRh80- 20+Cu
Шихта	Масса, г	1050,50	1050,50	1050,50
Расплавление	Время, мин	8	6	5
Воздействие кислорода	Время, мин	18	18	18
Воздействие аргона	Время, мин	3	3	3
Воздействие аргона	Время, мин	4	4	4

В таблице 3.8, обращает на себя внимание время расплавления. При увеличении содержания Rh скорость расплавления растет. Это обусловлено некоторыми факторами: при большем содержании Rh плотность материала (сплава) уменьшается, следовательно, объем становится больше при равных массах (удельная поверхность становится больше, и нагрев происходит быстрее). Удельное сопротивление Pt ($0,107 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$) гораздо выше, чем у Rh ($0,047 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$) [129,130], соответственно при увеличении содержания Rh в PtRh сплаве, металл расплавляется быстрее, о чем свидетельствуют данные в таблице 3.8 (время расплавления). Также теплопроводность Rh практически вдвое больше ($\lambda_{\text{Rh}}=152,0 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ $\lambda_{\text{Pt}}=73,7 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) теплопроводности Pt, следовательно, при увеличении содержания Rh в сплаве его теплопроводность растет по сравнению с Pt.

Рафинирование [131] проводили в течение одинакового времени для всех трех слитков. В начале каждого цикла отбирались пробы для ДЭАС анализа. Результаты рафинирования представлены на рисунке 3.35 и Таблице 3.9.

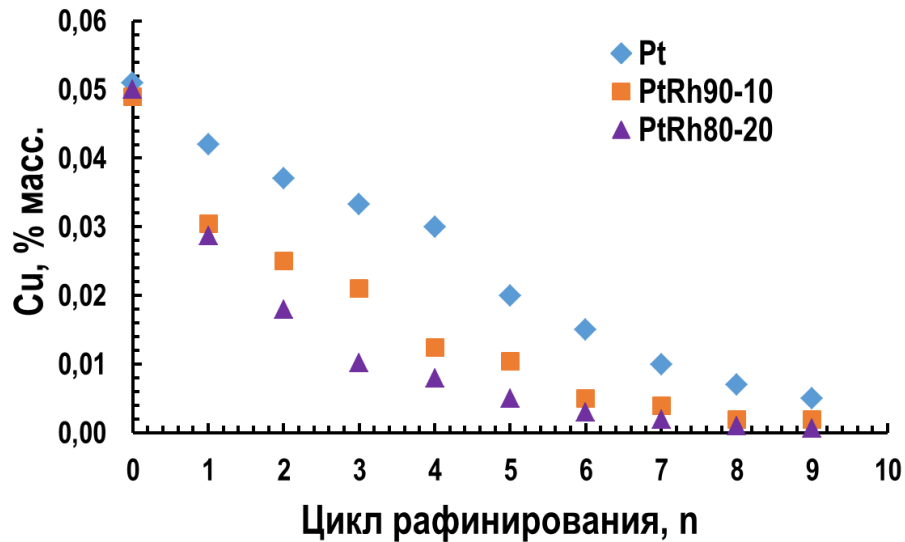


Рис.3.35 Изменение содержания меди в сплаве от количества циклов для разных сплавов

Из рис.3.35 видно, что при увеличении содержания родия в расплаве, скорость рафинирования (Таблица 3.9) значительно возрастает, что обусловлено несколькими параметрами. Так градиент температур $\Delta T = T_2 - T_1$, возникающий в индукционной установке в процессе окислительного рафинирования (рис. 3.35) значительно растет с ростом содержания родия в расплаве.

Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья сплавов Pt, PtRh90-10, PtRh80-20 степень перехода (α) примеси меди из расплава в порошок постоянна для каждого цикла и составляет $\sim 20\%$ от исходного содержания за один цикл для Pt, $\sim 25\%$ для сплава PtRh90-10 и $\sim 38\%$ для PtRh80-20.

$$\alpha = \frac{\omega_{\text{исх}} - \omega_{\text{кон}}}{\omega_{\text{исх}}}, \quad (13)$$

где $\omega_{\text{исх}}$ – содержание меди до рафинирования; $\omega_{\text{кон}}$ – содержание меди после 1 цикла очистки

Таблица 3.9 Результаты рафинирования после 9 циклов очистки

Образец	Cu _{исх} , масс.%	Cu _{кон} , масс.%	Изменение скорости рафинирования, моль/с
Pt	0,051±0,002	0,0050±0,0018	$2,52 \cdot 10^{-7} \div 2,84 \cdot 10^{-8}$
PtRh90-10	0,049±0,002	0,0020±0,0007	$4,84 \cdot 10^{-7} \div 7,82 \cdot 10^{-8}$
PtRh80-20	0,050±0,002	0,0006±0,0002	$5,13 \cdot 10^{-7} \div 1,07 \cdot 10^{-7}$

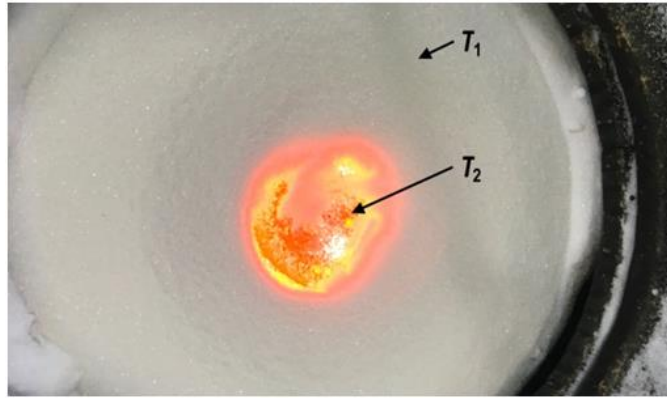


Рис. 3.36 Процесс расплавления МПГ

Температура расплава, подверженного рафинированию, контролировалась с помощью портативного инфракрасного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant, с заранее вычисленными коэффициентами излучения $\varepsilon = 0,39$ (0,40). Температуры расплавов (T_2 рис.3.36) представлены в таблице 3.10.

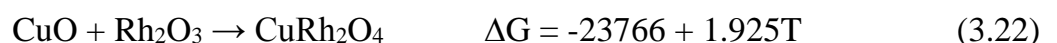
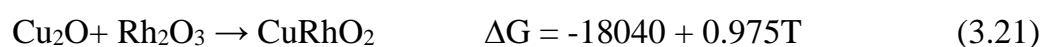
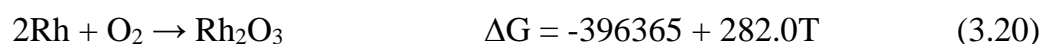
Содержание платины в гарнижном слое при рафинировании платины составило $0,020 \pm 0,002$ масс. %, при рафинировании PtRh90-10 – $0,025 \pm 0,003$ масс. %, PtRh80-20 – $0,030 \pm 0,003$ масс. %.

Таблица 3.10 Температуры расплавов, подвергавшихся рафинированию

Температура/расплав	Pt	PtRh90-10	PtRh80-20
T_2, K	2161 ± 5	2205 ± 5	2308 ± 5

Таким образом, установлено, что оксид родия способствует удалению меди из расплава в виде сложных оксидов. Но поскольку Rh и Pt имеют достаточно близкое сродство, то вероятность образования таких соединений как $CuRhO_2$ и $CuRh_2O_4$ очень мала. Тем не менее, с увеличением содержания родия в сплаве, количество таких соединений может возрастать и влиять на скорость диффузии меди [132,133] из расплава.

Согласно [122] могут протекать следующие реакции:



Из рис. 3.37 наглядно видно, что каналы, где была проведена очистка сплава, содержащего большее количество родия, окрашены интенсивнее, что свидетельствует о более быстром рафинировании.



Рис. 3.37 Интенсивность окрашивания каналов рафинирования Pt, PtRh 90-10 и PtRh80-20

Еще одним фактором влияющим на скорость рафинирования платинородиевого сплава является эффект смачивания, который появляется при увеличении содержания родия, при равных содержаниях примеси меди.

Смачивание оксидных поверхностей высокотемпературными расплавами имеет свои особенности, что связано со значительным поверхностным натяжением (до 2000 мДж/м²) и большой величиной энергии адгезии [105,135]. Свободная энергия поверхности раздела двух конденсированных фаз зависит от их состава и свойств. Пределы ее измерений в общем случае определяются уравнением Дюпре:

$$W_a = \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}; \quad (14)$$

Из которого следует, что $W_a=0$, величина $\sigma_{\text{ТЖ}}=\sigma_{\text{ТГ}}+\sigma_{\text{ЖГ}}$, а при $W_a=\sigma_{\text{ТГ}}+\sigma_{\text{ЖГ}}$ имеем $\sigma_{\text{ТЖ}} = 0$, то есть в общем случае: $0 \leq \sigma_{\text{ТЖ}} < \sigma_{\text{ТГ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}$

Равновесный угол смачивания (θ) определяется соотношением значений удельной свободной энергии на границе твердого тела с газом $\sigma_{\text{ТГ}}$, с жидкостью $\sigma_{\text{ТЖ}}$ и жидкости с газом $\sigma_{\text{ЖГ}}$, так как:

$$\cos\theta = (\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}})/\sigma_{\text{ЖГ}} \quad (15)$$

С учетом уравнения 13, выражение принимает вид:

$$\cos\theta = (W_a/\sigma_{\text{ЖГ}}) - 1 \quad (16)$$

Отсюда следует, что величина θ определяется соотношением прочности сцепления поверхностных частиц жидкой и твердой фаз (адгезии W_a) и частиц жидкости между собой (когезией). Когда адгезия жидкости к твердому телу превышает ее поверхностное напряжение ($W_a > \sigma_{\text{ЖГ}}$), то $\cos\theta > 0$ и наблюдается хорошее смачивание ($\theta < 90^\circ \text{C}$). При $W_a < \sigma_{\text{ЖГ}}$, наоборот, $\cos\theta < 0$ ($\theta > 90^\circ \text{C}$). Таким образом, изучение смачивания позволяет оценить соотношение величины W_a и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ или $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$, а также при известных значениях $\sigma_{\text{ЖГ}}$ рассчитать адгезию расплава к твердой поверхности:

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}} (1 + \cos\theta). \quad (17)$$

Поскольку межфазная свободная энергия $\sigma_{\text{ТЖ}}$ в зависимости от состава и свойств конденсированных фаз может меняться в значительно более широких пределах, чем $\sigma_{\text{ТГ}}$ и $\sigma_{\text{ЖГ}}$, то она, в основном, и определяет изменение угла смачивания [125]. Последний, возможно, обусловлен необходимой перестройкой поверхностных слоев порошка Al_2O_3 в результате химического взаимодействия с расплавом, химической адсорбции компонентов на поверхности твердого тела с газом и с расплавом. В результате контакта расплава с оксидом алюминия имеет место неравновесная адгезия, т.е. после нарушения сил сцепления между фазами значения поверхностного натяжения на границе газ-жидкость ($\sigma_{\text{ЖГ}}$) и твердое тело-жидкость ($\sigma_{\text{ТЖ}}$) не равны значениям $\sigma_{\text{ЖГ}}$ и $\sigma_{\text{ТЖ}}$ до возникновения этого взаимодействия. Следовательно, при смачивании расплавами твердых тел может возникнуть неравновесная система. Вследствие этого сильно возрастает скорость процесса, особенно в первоначальный момент соприкосновения жидкой фазы с твердой поверхностью. Дальнейшее увеличение времени контакта обычно заметно не меняет краевой угол.

Улучшение смачивания в начальный момент обусловлено сближением структур контактирующих фаз, связанным с диссоциацией на межфазной границе оксида алюминия ($1/3\text{Al}_2\text{O}_3 = 2/3\text{Al}_{\text{ж}} + 1/2\text{O}_2 + 343,3 \text{ кДж/моль}$), адсорбцией кислорода, разрушением поверхности оксида, а также его пропиткой. Кинетика смачивания оксида алюминия расплавом сплава сопровождается образованием газообразных оксидов платины и родия. Платина менее активна в отношении оксида алюминия, чем родий [135,136].

Несмотря на то, что сродство к кислороду у Rh меньше, чем у Pt, при $T > 2273$ К, оно остается достаточно большим по отношению к оксиду алюминия. Повышение температуры еще в большей степени увеличивает эту разность, определяя более сильное разрушение межфазной границы металл-оксид алюминия. Скорости протекания окислительно-восстановительных реакций на межфазной границе при 2273 К достаточно велики, что плавно изменяет кинетические кривые θ при изотермических выдержках. Более сильное взаимодействие для Rh подтверждается тем, что возрастание $\sigma_{\text{тж}}$ не увеличивает краевого угла смачивания оксида алюминия [137].

Исследование краевого угла для Pt и PtRh80-20 сплавов в момент кристаллизации проводили методом неподвижной капли (рис.3.38).

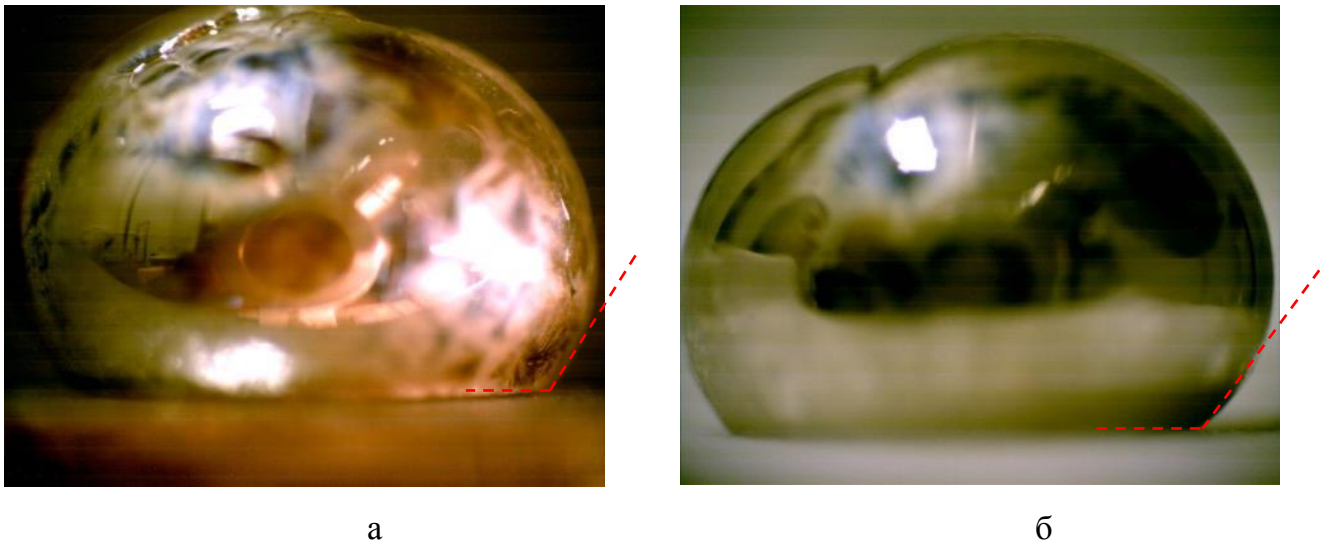


Рис. 3.38 Изображение неподвижной капли на гониометре Pt (а) и PtRh80-20 (б)

Расчет угла смачивания производился по формуле [136]:

$$\theta = \cos^{-1} \left(1 - \frac{h}{R_{\text{Max}}} \right), \quad (18)$$

h - высота капли, R_{Max} - максимальный диаметр капли.

Значение краевого угла при кристаллизации Pt расплава ($T_{\text{пл}}$ - 2045 К) на твердой подложке на основе Al_2O_3 составило - $128,74 \pm 2,80$ град, а для PtRh80-20 расплава ($T_{\text{пл}}$ - 2203 К) - $118,26 \pm 3,40$ град.

Платина в виде паров имеет меньшее сродство к кислороду, чем Al_2O_3 , что приводит к увеличению краевого угла (θ) на 15 - 40 ° и вызывает сильное разрушение межфазной границы Pt- Al_2O_3 , которая определяется температурами, близкими к температурам размягчения оксида алюминия. При этом величины $\sigma_{\text{т}}$ и $\sigma_{\text{тж}}$ уменьшаются, что приводит

к снижению θ со 120° при 2073 К до 105° при 2223 К. При кристаллизации платины застывшая капля имеет сильное сцепление с оксидом алюминия (работа адгезии увеличивается с 872 мДж/м^2 при 2073 К до 1278 мДж/м^2), поверхность оксида алюминия в местах контакта с платиной имеет местные углубления с оплавлением по периметру капли [3,134].

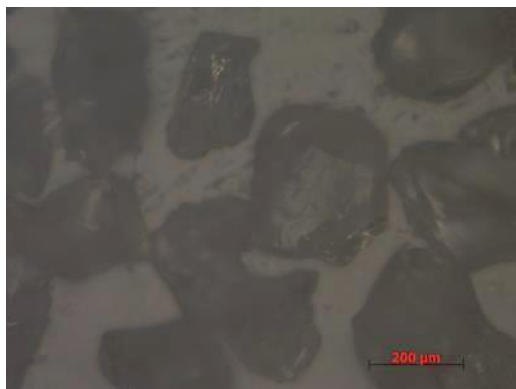
Таким образом, при увеличении содержания родия с 0,22 до 20,00 масс. % в рафинируемом сплаве, скорость очистки возрастает в два раза, за счет увеличения разности температур (градиента) между расплавом и рафинирующим порошком на 158 градусов, а также увеличением степени смачиваемости порошка - уменьшение краевого угла на ~ 10 градусов для сплава PtRh80-20 по сравнению с Pt.

Представленные данные свидетельствуют, что с повышением температуры значение краевого угла падает. С повышением температуры выше температуры плавления значение краевого угла как для Pt, так и для PtRh сплавов уменьшается тем самым, вызывая смачивание поверхности порошка, с которым контактирует расплав.

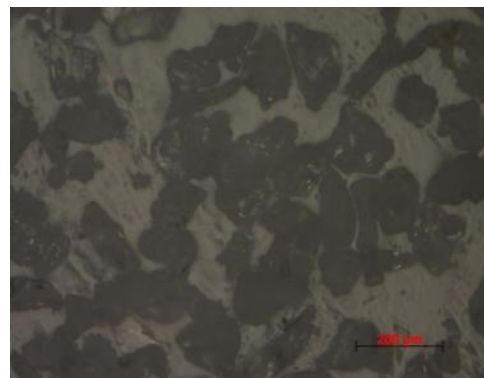
3.7.2 Влияние дисперсности и насыпной плотности порошка на скорость очистки

В первую очередь необходимо сравнить дисперсность двух порошков на основе Al_2O_3 : Порошок №1 (212-250 мкм) и Порошок №2 (75-116 мкм).

Размер частиц исходных порошков определяли на металлографическом микроскопе Axiovert. Микрофотографии представлены на рис. 3.39



а (F-70-Порошок №1)



б (F-150-Порошок №2)

Рис. 3.39 Микрофотографии порошков на основе Al_2O_3 .

На основе статистической обработки ряда изображений построены гистограммы распределения частиц по размерам и представлены на рис.3.40

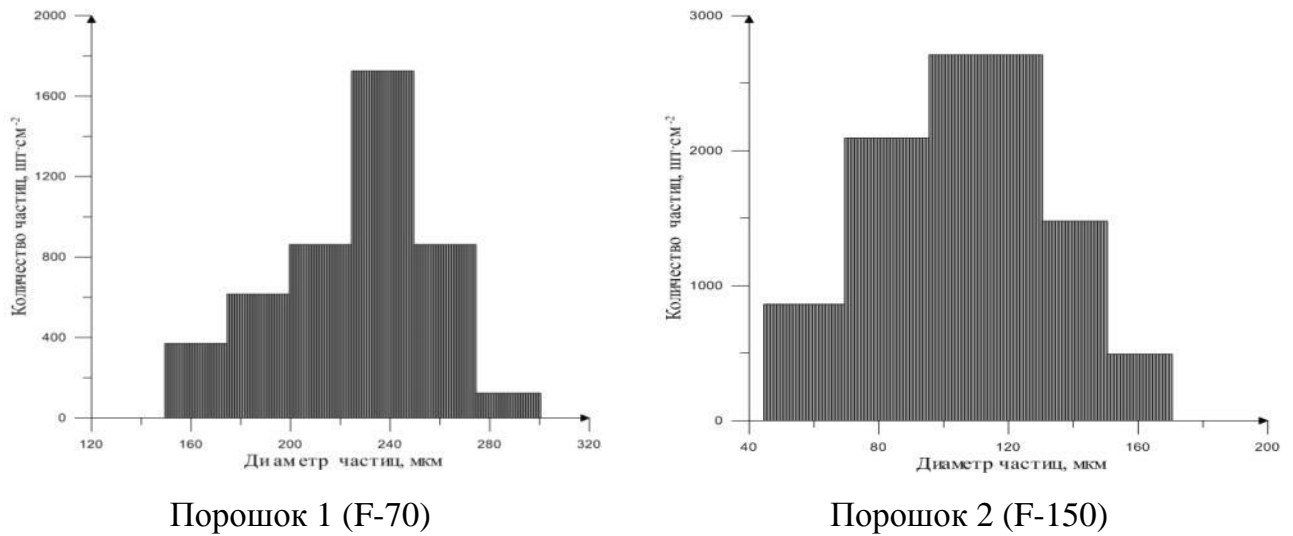


Рис.3.40 Гистограммы распределение частиц

Из представленных гистограмм следует, для порошка 1 (марки F-70) Al_2O_3 - основными являются частицы размером (d) 220 - 250 мкм, а для порошка 2 (F-150) - 100 - 130 мкм.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) и удельный объем пор определяли методом капиллярной конденсации азота.

На рис.3.41 представлена изотерма адсорбции азота при 77 К на исследуемых образцах. На изотермах имеются капиллярно-конденсационные гистерезисы (несовпадение адсорбционной и десорбционной ветвей изотермы в области капиллярной конденсации), что говорит о наличии в образце сквозных мезопор. Распределения пор по размерам, рассчитанные методом БДХ, представлены на рис.3.42. Рассчитанные из полученных изотерм адсорбции значения удельной поверхности методом БЭТ и удельного объема пор по формуле (4) приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11. Удельная поверхность и удельный объем пор для образцов 1 и 2

Порошок	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Суммарный удельный объем пор, мл/г
1 (F-70)	0,395±0,023	0,003
2 (F-150)	0,458±0,027	0,004

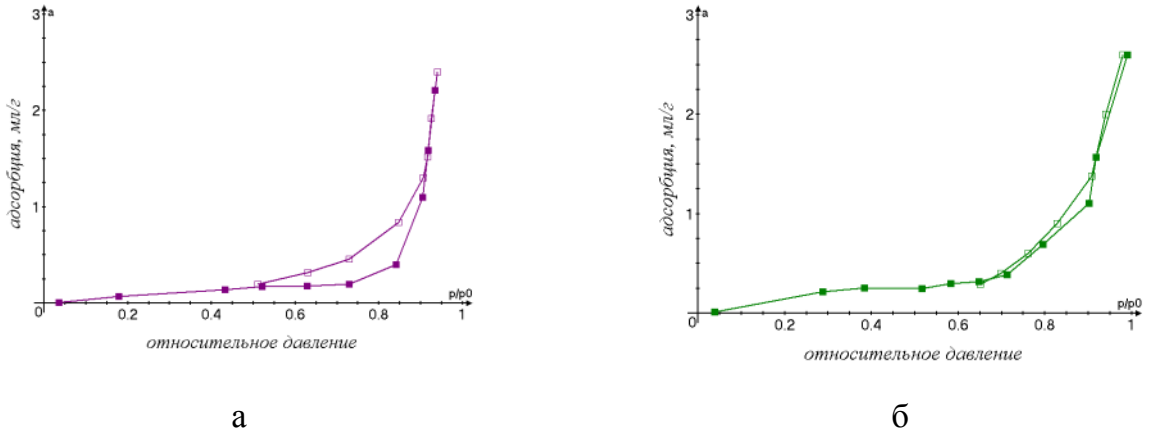


Рис.3.41 Изотермы адсорбции азота при 77 К для образцов Al_2O_3 : а - порошок 1, б - порошок 2. Закрашенные точки - адсорбционная ветвь, пустые точки - десорбционная ветвь.

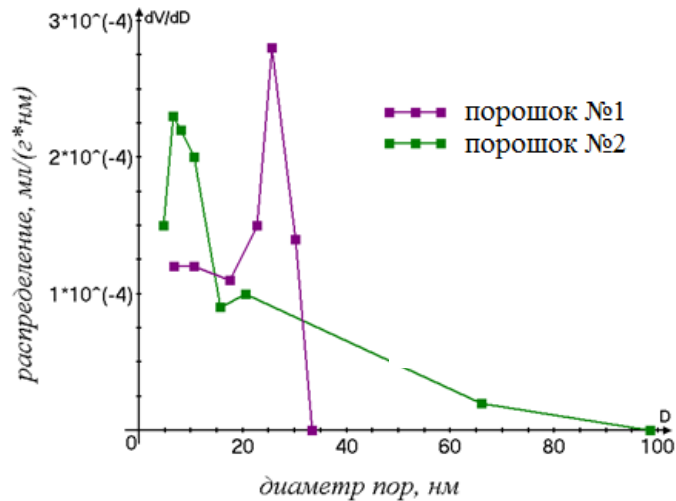


Рис.3.42 Распределения пор по размерам для порошков 1 и 2

Распределение пор по размерам (рис.3.41) для порошка 1 (F-70) имеет пик в диапазоне 18 - 35 нм, для порошка 2 (F-150) присутствует пик в диапазоне 5 - 15 нм. Это говорит о том, что поры небольшие по сравнению с размером частиц и составляют меньше 0,01 %, и материал рафинирующего порошка является непористым. Средний размер частиц (диаметр), на основе полученных данных об удельной поверхности порошков в предположении сферичности частиц составил: для порошка №1 (F-70) - 240 мкм, а для порошка №2 (F-150) - 120 мкм.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) также определяли исходя из гистограмм распределения частиц и дисперсности используемых порошков:

$$S_{уд} = \frac{6D}{\rho}, \quad (19)$$

где D - дисперсность системы, ρ - плотность порошка, b - коэффициент формы для сферических и кубических частиц.

Таким образом, для порошка № 1 (F-70) удельная поверхность ($S_{уд}$) варьируется от 0,012 до 0,013 м²/г, а для порошка № 2 (F-150) - от 0,022 до 0,026 м²/г.

При этом, если рассчитать удельную поверхностную энергию для используемых порошков по формуле:

$$G_s = S_{уд} * \sigma, \quad (20)$$

где $S_{уд}$ - удельная поверхность, σ - поверхностное натяжение, то

для порошка № 1 (F-70) удельная поверхностная энергия составит от 8 до 9 Дж на 1 г порошка, а для порошка № 2 (F-150) - 15-18 Дж на 1 г.

При определении удельной поверхности по формуле:

$$S_{уд} = \frac{3V_p}{r_p}, \quad (21)$$

где V_p - удельный объем пор, r_p - радиус пор.

В данном приближении удельная поверхность для порошка № 1 (F-70) составила 0,67 м²/г, а для порошка № 2 (F-150) - 2,4 м²/г.

Расчет (20,21) является сильно приближенным поскольку не учитывает несферичность частиц порошка, неоднородность их размеров, количество и размер пор.

При этом значения удельной поверхности порошков, полученные методом БЭТ коррелируются с литературными данными и имеют морфологическую структуру – в виде пустотелых сфер различной формы и размера.

В связи с вышеперечисленным можно сказать, что частица Al_2O_3 являются непористыми и диффузия меди идет по пустотам между частицами.

Определение насыпной плотности порошков производили путем взвешивания определенного объема материала (методом мерных цилиндров или сосудов) [91].

Насыпная плотность $\rho_{нас}$ вычислялась по формуле:

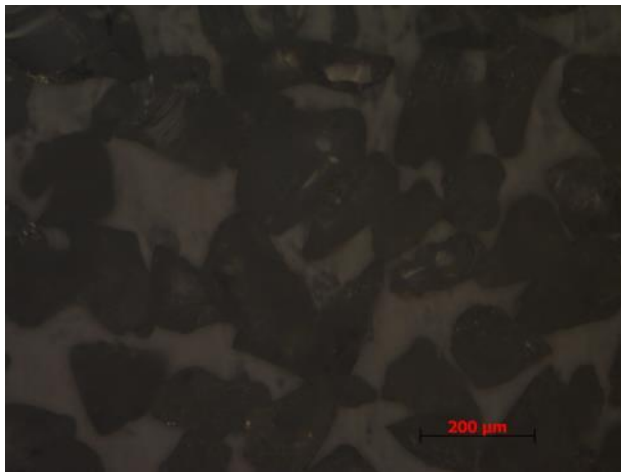
$$\rho_{нас} = \frac{(m_1 - m_2)}{V}, \quad (22)$$

где m_1 - масса мерного цилиндра с материалом; m_2 - масса мерного цилиндра; V - объем цилиндра.

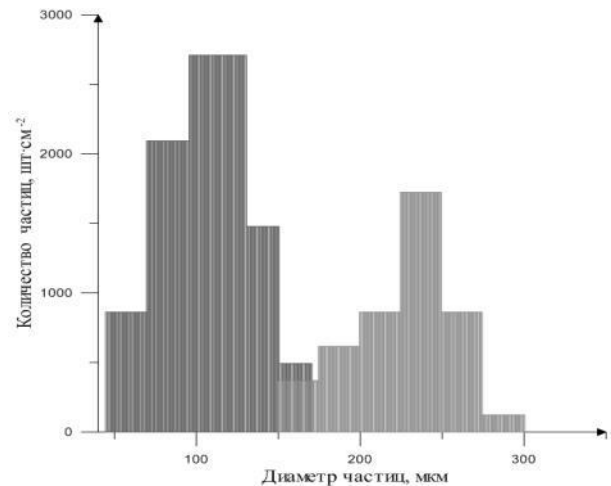
Значение насыпной плотности ($\rho_{нас}$) для порошка 1 составило $2,0744 \pm 0,0104$ г/см³, а для порошка 2 - $2,1008 \pm 0,0146$ г/см³. Для исследования влияния дисперсности и насыпной плотности на скорость пирометаллургического рафинирования были проведе-

ны эксперименты в разных порошках Al_2O_3 . Рафинированию подвергались 3 сплава PtRh90-10 с исходным содержанием меди 0,05 масс. % в каждом. Образец 1 рафинировался в порошке марки F-70, образец 2 - в порошке марки F-150, а образец 3 - в смеси 1:1 порошков 1 и 2 в течение 10 циклов продолжительностью 20 минут каждый.

На рис. 3.43 представлены микрофотография и гистограмма распределения частиц для смеси двух фракций порошков №1 и №2. Данная смесь использовалась при рафинировании образца 3.



а (микрофотография)



б (Гистограмма распределения частиц)

Рис. 3.43 Смесь фракций порошка (1+2) используемая для рафинирования образца 3

Для смеси двух порошков №1 и №2 в объемном соотношении 1:1 использованной при рафинировании образца 3 также была определена насыпная плотность, которая составила $\rho_{\text{нас.}} - 2,1647 \pm 0,0125 \text{ г/см}^3$.

На рис. 3.44 представлены изменения содержания примеси Cu в сплаве после очистки от количества циклов рафинирования при использовании порошка разной дисперсности. Содержание меди в расплаве металла определяли с помощью ДАЭС.

На основе приведенных данных (рис. 3.44) были рассчитаны скорости рафинирования от меди по формуле [138]:

$$u = \frac{\Delta n}{t}, \quad (23)$$

где Δn - изменение мольного содержания меди; t - время рафинирования.

Время рафинирования для каждого цикла одинаково и составило - 1080 секунд

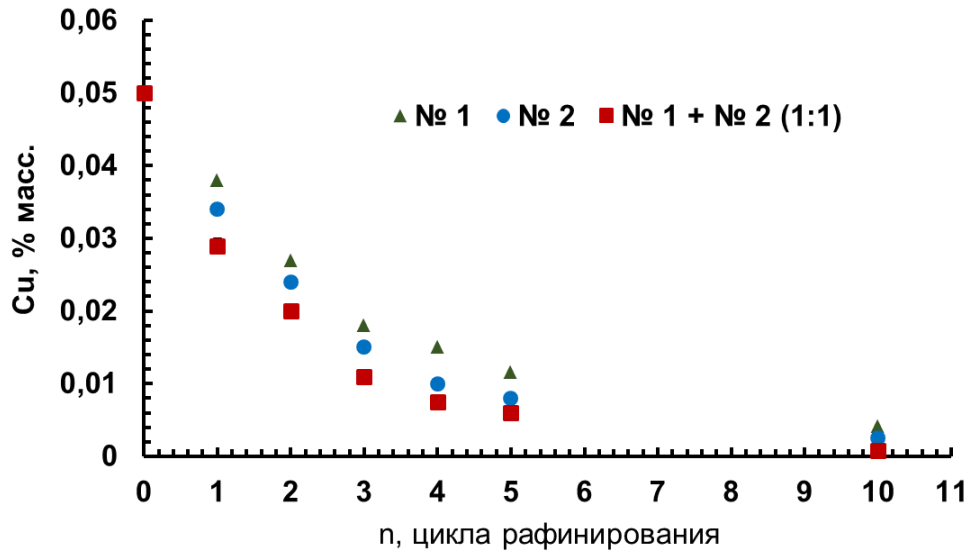


Рис. 3.44 Изменение содержания меди в расплаве от циклов рафинирования в зависимости от насыпной плотности порошка

Скорость рафинирования (рис. 3.45) для образца 1 изменялась от $3,12 \cdot 10^{-7}$ моль/с для первого цикла очистки до $4,70 \cdot 10^{-8}$ для десятого цикла, для образца 2 - от $4,17 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5,22 \cdot 10^{-8}$ для 10 цикла, а для образца 3 - от $5,47 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5,74 \cdot 10^{-8}$ моль/с для 10 цикла.

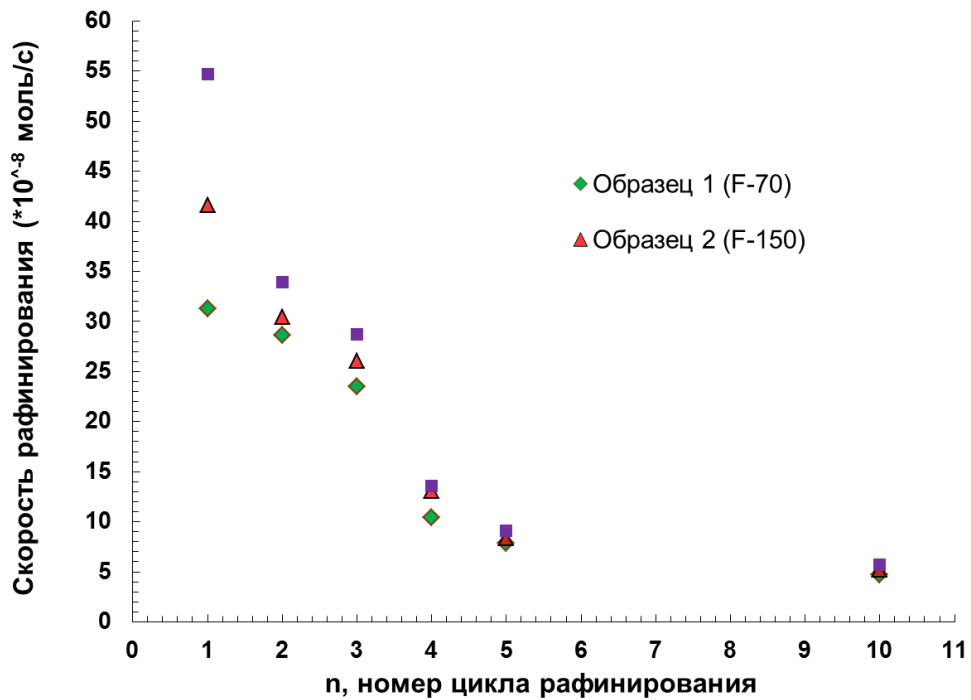


Рис. 3.45 Изменение скорости рафинирования в зависимости насыпной плотности рафинирующего порошка и цикла очистки

Параметры рафинирования представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 Результаты окислительного рафинирования PtRh сплава в порошках с разных марок

Al ₂ O ₃	г, мкм	S _{уд} , м ² /Г	ρ _{нас} , Г/см ³	υ, моль/с	Cu _{кон} , масс. %
№ 1	110-125	0,395±0,023	2,074 ± 0,010	3,1·10 ⁻⁷ -4,7·10 ⁻⁸	0,0042±0,0015
№ 2	55-65	0,458±0,027	2,101 ± 0,015	4,2·10 ⁻⁷ - 5,2·10 ⁻⁸	0,0025±0,0009
№1+№2	-	-	2,165 ± 0,013	5,5·10 ⁻⁷ - 5,7·10 ⁻⁸	0,0008±0,0003

Расчетно-экспериментальным путем установлено, что при рафинировании вторичного сырья PtRh90-10 степень очистки (α) растет с увеличением насыпной плотности рафинирующего порошка. И составляет ~25 % от исходного содержания за один цикл при насыпной плотности 2,074 г/см³ порошка № 1, ~30 % - при использовании порошка с насыпной плотностью 2,101 г/см³ порошка №2 и ~35% - при насыпной плотности порошка - 2,165 г/см³ (смесь порошков №1+№2 в соотношении 1:1 по массе).

Для оценки степени рафинирования металла от примеси при окислительном рафинировании использовали безразмерный коэффициент разделения:

$$K_i = \frac{\varphi_{A_{\text{кон}}}/\varphi_{B_{\text{кон}}}}{\varphi_{A_{\text{исх}}}/\varphi_{B_{\text{исх}}}}, \quad (24)$$

где φ – количество вещества, A – определяемый целевой компонент (Pt), B – сопутствующий примесный компонент.

Рассчитанные коэффициенты разделения (K) для всех трех образцов (Таблица 3.13) после 10 циклов рафинирования указывают, на то, что при увеличении насыпной плотности рафинирующего порошка степень рафинирования возрастает.

Таблица 3.13 Параметры рафинирования PtRh сплава от примеси Cu образцов № 1,2 и 3.

Образец	Масса сплава до рафинирования, г	Содержание Cu в сплаве до рафинирования, масс. %	Масса сплава после рафинирования, г	Содержание Cu в сплаве после рафинирования, масс. %	K _i
№1	1298	0,050	1294	0,0042	11,91
№2	1298	0,050	1295	0,0025	20,01
№3	1298	0,050	1296	0,0008	62,53

Содержание платины в гарнисажном слое для образца № 1 составило – $0,028 \pm 0,0028$ масс. %, для образца № 2- $0,0199 \pm 0,0019$, а для образца № 3 - $0,0113 \pm 0,0011$ масс. %.

Полученные коэффициенты разделения (K_i) для всех трех образцов (Таблица 3.13) также указывают, на то, что при увеличении насыпной плотности рафинирующего порошка степень рафинирования возрастает.

Таким образом, скорость очистки выше при использовании порошка с большей дисперсностью и большей насыпной плотностью. Это происходит за счет увеличения эффективной поверхности (площади поверхности соприкосновения реагентов, которая увеличивает скорость реакции), а также за счет большего количества пустот между частицами и более быстрого проплавления частиц Al_2O_3 меньшего размера.

Для повышения скорости рафинирования и уменьшения остаточного содержания примеси меди целесообразно выбирать порошок с наименьшим возможным размером частиц. Однако, известно, что плавление на поверхности частиц происходит до плавления всей частицы. В связи с этим температура плавления рафинирующего порошка при значительном уменьшении размера частиц может значительно понизиться, что сделает невозможным процесс рафинирования. Поэтому необходимо определить оптимальный размер частиц порошка для достижения максимальной эффективности процесса очистки, при этом, не допуская критического понижения температуры плавления.

3.8 Зависимость температуры плавления материала от размера частиц

Состояние равновесия системы определяется ее температурой, давлением и объемом. Условие существования трех фаз (твердое, жидкое и пар) определяется положением на диаграмме тройной точки, в которой пересекаются линии двухфазных равновесий. Линии, отвечающие существованию двух фаз, соответствуют моновариантным равновесиям и описываются дифференциальным уравнением Клайперона - Клаузиуса [139]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T (V_2 - V_1)}, \quad (25)$$

где ΔH - скрытая теплота фазового перехода.

Понижение температуры плавления малых частиц объясняется поверхностным эффектом. При плавлении уменьшение поверхностной доли свободной энергии малой частицы компенсируется возрастанием объемной доли, то есть имеется выигрыш в суммарной свободной энергии [139]. Поскольку поверхность является основным дефектом трех-

мерной кристаллической решетки, ее колебательный спектр отличается от объемного. Амплитуда колебаний атомов, расположенных на поверхности, всегда много выше, чем в объеме. Для широкого класса металлов температура Дебая поверхностного слоя составляет примерно половину величины, характерной для объемной фазы.

Начало исследования размерной зависимости температуры плавления T_m было положено еще в 1870 году В. Томсоном. В рамках термодинамического метода им была получена формула, описывающая понижение ΔT_m температуры плавления микрочастиц по сравнению с массивными образцами [140]:

$$\Delta T_m = T_m^\infty - T_m(r) = \frac{2\sigma_{sl}}{\Delta L \rho_s r}, \quad (26)$$

где T_m^∞ - температура плавления массивного образца; ΔL - макроскопическая теплота плавления на единицу массы; ρ_s - плотность твердой (кристаллической) фазы; σ_{sl} - межфазное натяжение на границе кристалл - расплав, r - радиус частицы.

Для процесса плавления полубесконечной системы из условия равенства потенциалов Гиббса жидкой и твердой фазы может быть получено соотношение, описывающее зависимость равновесной толщины расплавленного поверхностного слоя от температуры.

В соответствии с установленной Павловым термодинамической зависимостью уменьшение температуры плавления происходит с уменьшением размера частиц [140]:

$$T = T_\infty \left(1 + \frac{3\Delta\sigma}{r\Delta H(T_\infty)} \right) \quad (27)$$

где $\Delta\sigma$ - изменение поверхностной энергии в результате перехода из кристаллического в жидкое состояние ($\Delta\sigma_{(Al_2O_3)} = 0,69$ Дж/м² [40,124] при $T_\infty = 2050$ °С), T_∞ - температура плавления макроскопического тела, r - радиус частиц, ΔH - энтальпия плавления макроскопического тела.

Не только разные материалы, но и разные грани кристаллов материала могут плавиться при разных температурах. Поэтому, изучая процесс плавления одного и того же вещества, можно получить разные зависимости температуры плавления от величины обратного радиуса частиц материала. Из литературных данных известно, что плавление на поверхности частиц происходит до плавления всей частицы. Это может затруднять точное определение температуры плавления. Термодинамической движущей силой поверхностного плавления является уменьшение поверхностной энергии $\Delta\sigma$.

В ходе экспериментальной работы установлена зависимость температуры плавления от размера частиц насыпного материала, а также влияние расплава металла на теплопроводность насыпного порошка.

При условии, что основной составляющей используемого в работе порошка являются сферические частицы Al_2O_3 , можно рассчитать температуру плавления в зависимости от радиуса частиц (рис.3.46).

Из рис. 3.45 видно, что при уменьшении радиуса частиц до 50 мкм температура плавления уменьшается незначительно (меньше 1 К), а при радиусе 0,1 мкм начинает стремительно падать. При радиусе частицы - 1 нм температура плавления уменьшается вдвое и составляет 1362 К.

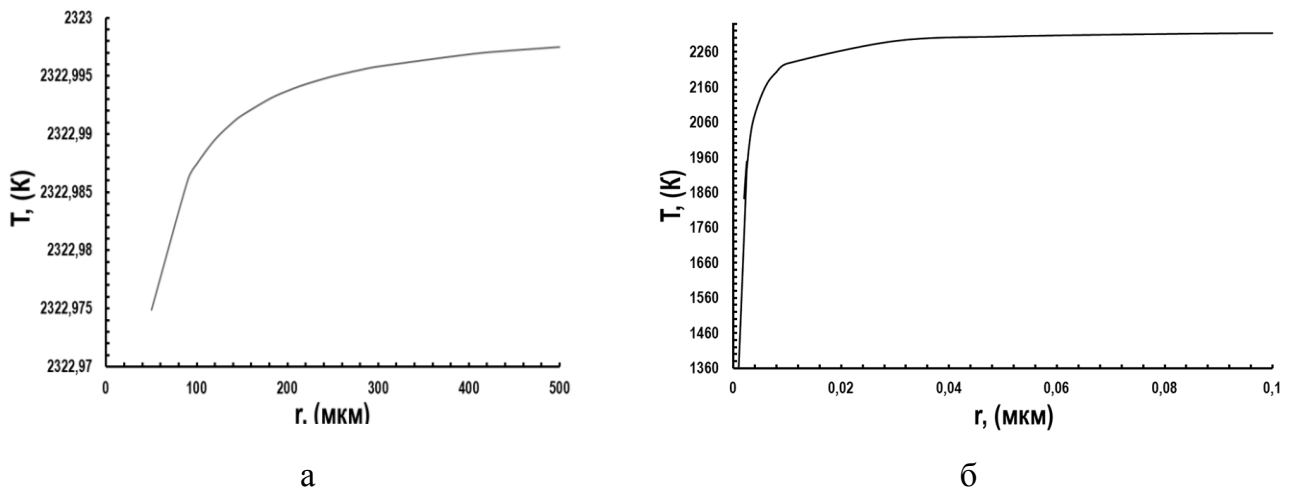


Рис.3.46 Зависимость температуры плавления Al_2O_3 от размера частицы от 10 до 500 мкм (а) и от 0,001 до 0,1 мкм (б)

Плавление рафинирующего порошка в процессе экспериментальных исследований и, как следствие, образование гарнисажного слоя происходило ниже справочной температуры плавления оксида алюминия 2323 К. Это обусловлено рядом факторов. Во-первых, температура плавления материалов в газовой среде для тугоплавких окислов ниже справочных данных для вакуума на 10-15 градусов [142]. Во вторых, в зоне контакта расплава с рафинирующим порошком, под воздействием внешних сил происходит изменение теплопроводности рафинирующего порошка (зоны активного объема частиц).

Влияние расплава металла на теплопроводность образующегося гарнисажного слоя представлено формулой [143]:

$$\lambda_{\Sigma} = f\lambda_{Al_2O_3} + (1 - f) \cdot \lambda_{расплав} \quad (28)$$

$\lambda_{Al_2O_3}$ - теплоемкость рафинирующего порошка (~ 7 Вт/(м·К) при $T=2000$ К), $\lambda_{расплав}$ - теплоемкость расплава ($\sim 81,5$ Вт/(м·К)), f - степень активности гарнисажного слоя.

Данные изменения теплоемкости (рис. 3.47) показывают, что вблизи контакта рафинирующего порошка с расплавом теплопроводность активного гарнисажного слоя значительно повышается. При этом характер этой зависимости для гарнисажного слоя изменяется.

В зоне контакта расплава с порошком в начале наблюдается схожее поведение теплопроводности с теплопроводностью чистого Al_2O_3 , а после достижения температуры свыше ~ 1000 К, характер зависимости становится похожим на зависимость теплопроводности чистой платины. Численные значения теплопроводности в зоне контакта расплава с порошком значительно выше численных значений теплопроводности Al_2O_3 .

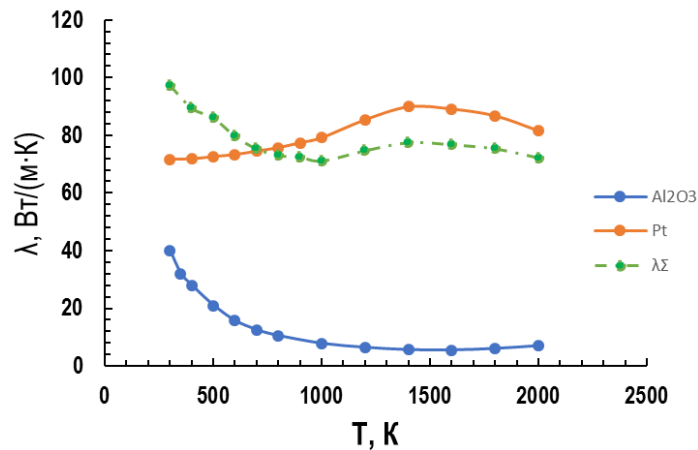


Рис. 3.47 Изменение теплопроводности гарнисажного слоя

В зоне контакта расплава с порошком теплопроводность гарнисажа при температуре до 1000 К снижается, как и в случае поведения теплопроводности чистого Al_2O_3 , а после достижения температуры ~ 1000 К, характер зависимости теплопроводности гарнисажа становится сходным с зависимостью теплопроводности чистой платины от температуры. Численные значения теплопроводности гарнисажа изменяются от 100 до 70 Вт/(м·К), что значительно выше численных значений теплопроводности Al_2O_3 при тех же температурах – от 40 до 5 Вт/(м·К).

Таким образом, установлено, что в зоне контакта расплава с рафинирующим порошком за счет изменения характера теплопроводности происходит снижение температуры плавления порошка и расплавление с образованием гарнисажного слоя.

3.9 Исследование глубины проникновения соединений меди в рафинирующий порошок

Оценка равновесной толщины расплавленного поверхностного слоя (объема прореагировавших частиц) для Al_2O_3 в зависимости от температуры произведена по формуле [144]:

$$h = \frac{T_{\infty} \Delta \sigma}{(T - T_{\infty}) \Delta H(T_{\infty})} \quad (29)$$

где, $\Delta \sigma$ - изменение поверхностной энергии в результате перехода из кристаллического в жидкое состояние ($\Delta \sigma_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,69 \text{ Дж/м}^2$ [145]), T_{∞} - температура плавления макроскопического тела, r - радиус частиц. Зависимость толщины расплавленного слоя одной частицы представлена на рис. 3.48.

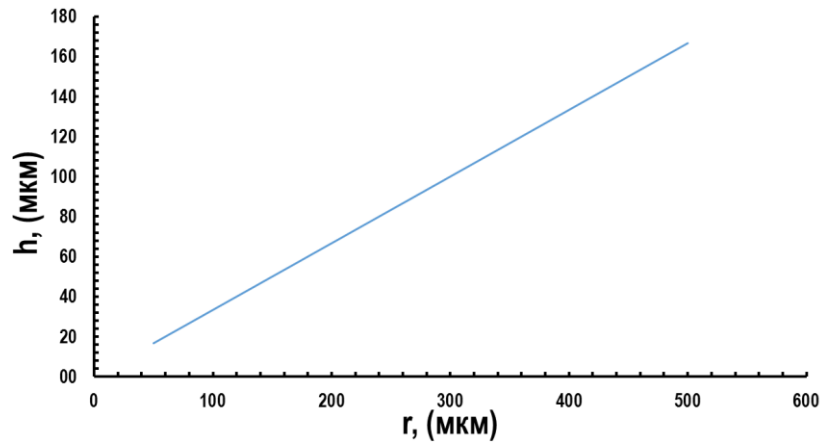


Рис. 3.48 Зависимость толщины расплавленного слоя одной частицы от радиуса

Насыпная плотность материала коррелируется с размером его частиц (диапазоном). Этот показатель можно использовать в промышленных условиях для определения удельной площади поверхности. Насыпную плотность для образцов порошка 1 и 2 (раздел 3.1) определяли по ГОСТ 8269.0-97 [91].

Теоретический расчет объема прореагировавших частиц (рис.3.49) проводили исходя из радиуса частиц и насыпной плотности материала по формуле (29).

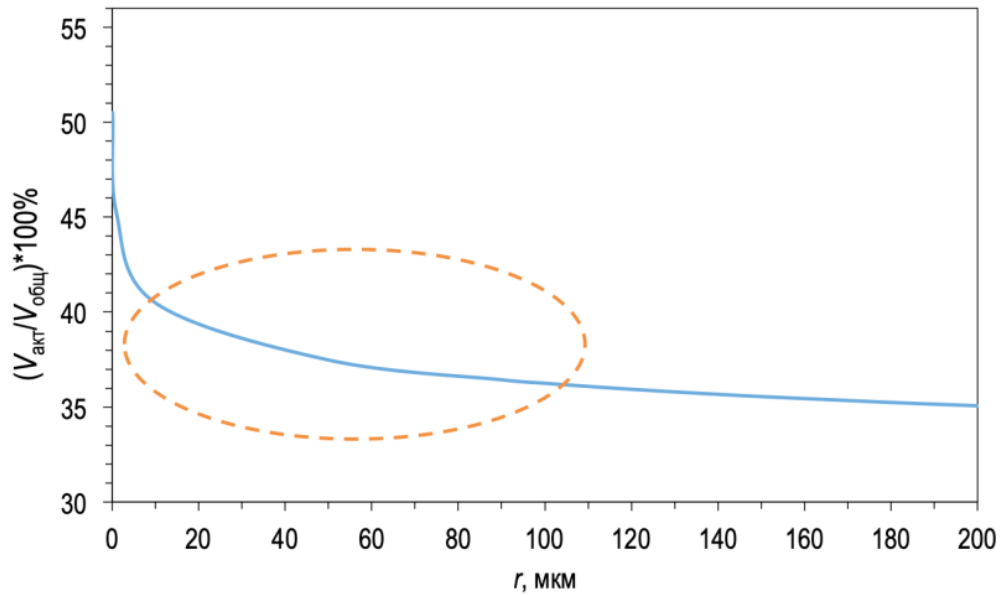


Рис. 3.49 Зависимость активного объема частиц от радиуса частиц порошка

Оптимальными для рафинирования являются частицы порошка на основе Al_2O_3 радиусом 50-100 мкм, что следует из зависимостей, представленных на рис. 3.49.

Из вышесказанного следует, что при уменьшении размера частиц доля активных частиц возрастает и растет площадь поверхности, а это в свою очередь приводит к увеличению скорости рафинирования. Необходимо также отметить, что насыпная плотность увеличивается при смешивании двух фракций разного размера, при этом доля активных (способных вступить в реакцию) частиц возрастает (Таблица 3.13).

Для расчета глубины проникновения примеси в рафинирующий порошок (H) предложено следующее уравнение [125]:

$$H = \left(\frac{R\sigma\cos\theta\tau}{4\eta} \right)^{1/2}, \quad (30)$$

где η - вязкости расплава; σ - поверхностное натяжение расплава; R - размер пустот и пор в рафинирующем порошке, θ - краевой угол смачивания и τ - времени контакта расплава с поверхностью порошка.

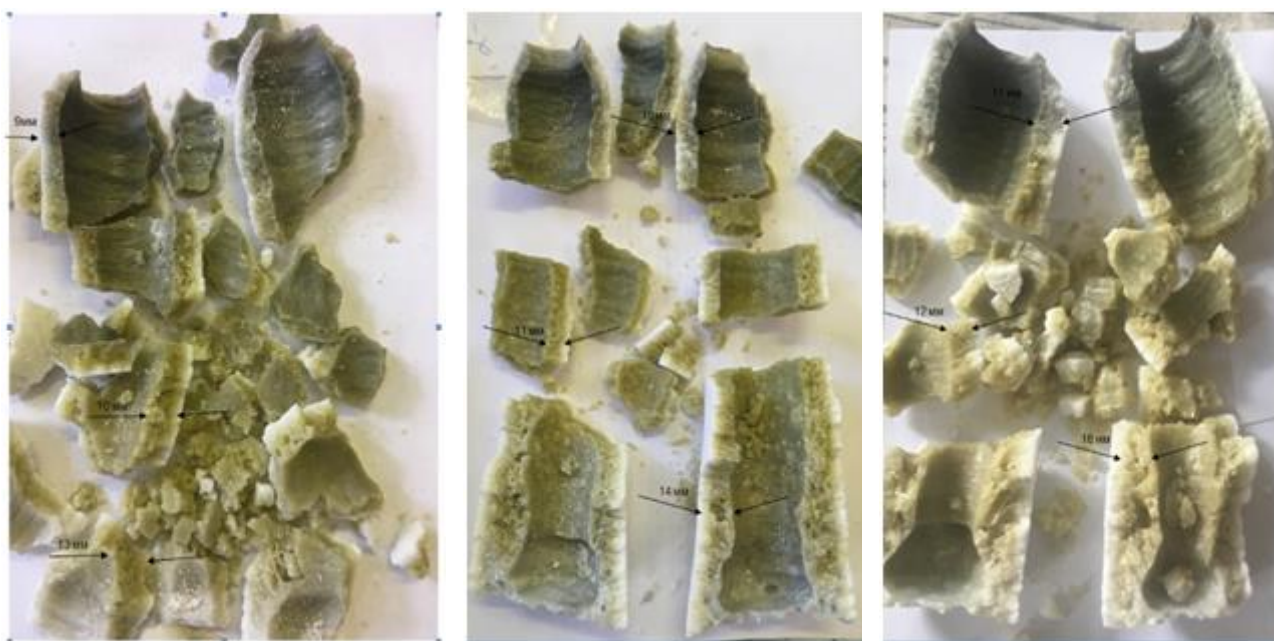
Согласно справочным данным [6,135] $\sigma_{\text{Pt}} - 0,307$ мДж/м²·град; $\eta - 6,43$ Па·с

При рассмотрении рафинирования сплава PtRh90-10 в зависимости от насыпной плотности порошка получены следующие данные (Таблица 3.14):

Таблица 3.14 Глубина проникновения примесей в гарнисажный слой

Порошок	Глубина проникновения примеси в гарнисажный слой, H (мм)
№1	~10
№2	~11
№1+№2 (1:1)	~12

На рис. 3.50 видно, что толщина гарнисажного слоя для порошков разной дисперсности (и насыпной плотности) разная. В таблице 3.15 представлены геометрические параметры образующегося канала.



а (Образец Е)

б (Образец F)

в (Образец G)

Рис.3.50 Фото «спекшегося» канала Al_2O_3 в процессе рафинирования.

Таблица 3.15 Геометрические параметры каналов образцов Е, F и G

Параметр	Образец		
	Е	F	G
Диаметр кольца, мм	~50	~50	~50
Длина канала, мм	~170	~170	~170
Толщина окрашенного слоя, мм			
верх	~9	~10	~11
середина	~10	~11	~12

Параметр	Образец		
	Е	Ф	Г
низ	~13	~14	~16
Толщина активного слоя, мм			
верх	~11	~12	~13
середина	~12	~13	~14
низ	~15	~16	~18

Представленные расчетно-экспериментальные данные (Таблица 3.15) согласуются с экспериментальными данными (Таблица 3.14 и рис. 3.50).

Глубина проникновения примеси в активном объеме реагирующих частиц составляет более 80% во всех случаях. При этом оптимальным для рафинирования является смесь порошков разной дисперсности, поскольку увеличивается насыпная плотность, реакционная площадь поверхности (рис. 3.51) и количество пор и пустот между частицами, дающих возможность проникновения примеси в рафинирующий порошок.

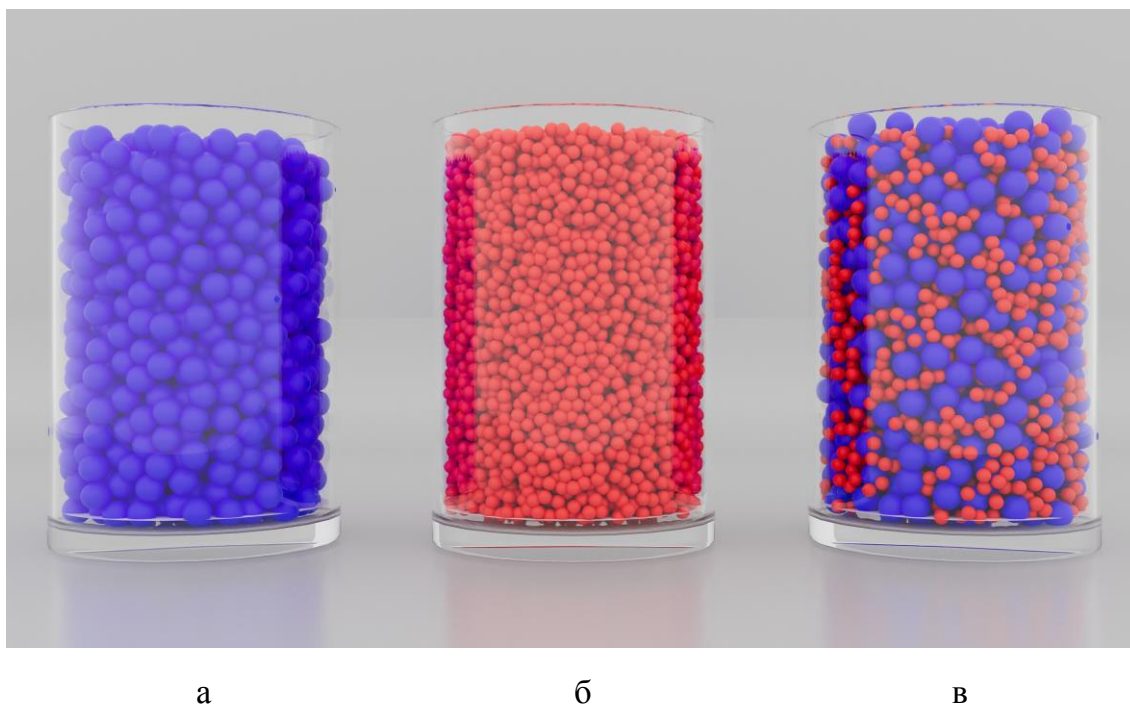


Рис. 3.51 Распределение частиц рафинирующего порошка Al_2O_3 марки F-70 (а), марки F-150 (б), и смеси 1:1 порошков марок F-70 и F-150 (в)

Таким образом, оптимальным при выборе порошка для рафинирования является использование смеси порошков с размером частиц от 50 до 100 мкм, при которой дости-

гается их максимальная насыпная плотность, что приводит к увеличению реакционной площади поверхности, увеличению количества пустот между частицами и более глубокому рафинированию.

3.10 Выводы к главе 3

На основании данных, полученных в результате проведенных экспериментов, было установлено:

- примесь меди, полностью переходит из расплава МПГ в гарнисажный слой, а не улетучивается в виде паров;
- при рафинировании PtRh сплавов в индукционной установке происходит взаимодействие примеси меди в виде оксида с рафинирующим порошком через образование оксидов и алюминатов; образование алюминатов меди происходит в несколько стадий: сначала происходит взаимодействие жидкой фазы Cu_2O с твердой фазой Al_2O_3 , с образованием CuAlO_2 , затем образуется жидкая фаза, содержащая $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{ж})}$, а в момент кристаллизации снова образуется CuAlO_2 ;
- при уменьшении содержания примеси меди в расплава скорость рафинирования падает, а также уменьшается коэффициент диффузии, за счет уменьшения градиента концентраций;
- при использовании порошка на основе Al_2O_3 с различной дисперсностью можно варьировать скорость рафинирования, с увеличением дисперсности и насыпной плотности скорость рафинирования возрастает;
- при выдержке расплава в атмосфере аргона, рафинирование практически не происходит, что свидетельствует о значимости кислорода в данном процессе;
- при увеличении массового содержания родия в сплаве, скорость рафинирования металла возрастает за счет большего градиента температур, смачиваемости и др.;
- расчетно-экспериментальными методами установлена глубина проникновения примеси в гарнисажный слой; глубина проникновения примеси в активном объеме реагирующих частиц составляет более 80% во всех случаях, при этом при использовании порошка (1) - глубина составила ~ 10 мм, при использовании порошка (2) ~ 11 мм, а при использовании смеси порошков ~ 12 мм;
- расчетно-экспериментальным путем установлено влияние реакционной площади поверхности расплава на скорость рафинирования, при увеличении реакционной пло-

щади поверхности расплава в гарнисаж переходит большее количество меди (в граммах) в гарнисажный слой, а также увеличивается размер образовавшегося канала;

- расчетно-экспериментальным путем установлено изменение характера зависимости теплопроводности для активного гарнисажного слоя в отличие от порошка; установлено, что в зоне контакта расплава с рафинирующим порошком за счет изменения характера теплопроводности происходит снижение температуры плавления порошка и расплавление с образованием гарнисажного слоя.

ГЛАВА 4 Апробация режимов рафинирования Pt и сплавов PtRh90-10 и PtRh80-20 и унифицированного ДАЭС метода анализа в АО «НПК «Суперметалл»

По результатам работы скорректированы параметры технологической схемы промышленного рафинирования платины и платинородиевых сплавов методом индукционного переплава в гарнисаже на основе глинозема в среде кислорода.

Сравнительный анализ статистических данных по рафинированию (рис. 4.1) вторичного сырья сплава PtRh90-10 за 2016-2017 (А) и 2018-2019 (Б) годы, показал сокращение количества циклов при использовании порошка F-100 и/или смеси порошков марок F-70 и F-150, имеющего разброс дисперсности частиц и насыпную плотность, аналогичные смеси порошков № 1 (F-70) и № 2 (F-150) .

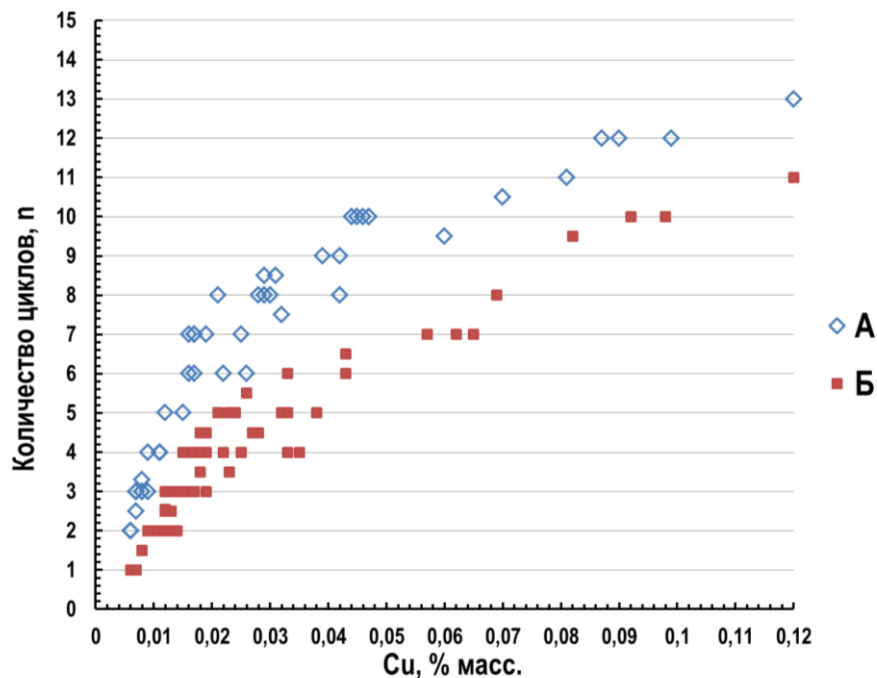


Рис. 4.1 Сравнительный анализ рафинирования образцов сплавов PtRh90-10 по годам

Порошок марки F-100 имеет разброс дисперсности частиц и насыпную плотность близкую смеси порошков марок F-70 и F-150, имеет такой же химический состав. Применение коммерческого порошка этой марки позволяет исключать дополнительную операцию смешивания порошков двух марок.

Анализ статистических данных (рис.4.2), накопленных в течение 3 лет (количество точек ~ 200), при рафинировании сплавов PtRh90-10 (2) и PtRh80-20 (1) от примеси меди в одних и тех же условиях (одинаковые режимы индукционной

установки, время рафинирования, схожие массовые содержания Cu в исходном расплаве) позволил прогнозировать количество операций, необходимых для рафинирования сплава определенного состава, при известном исходном содержании Cu в перерабатываемом сырье (рис. 4.1).

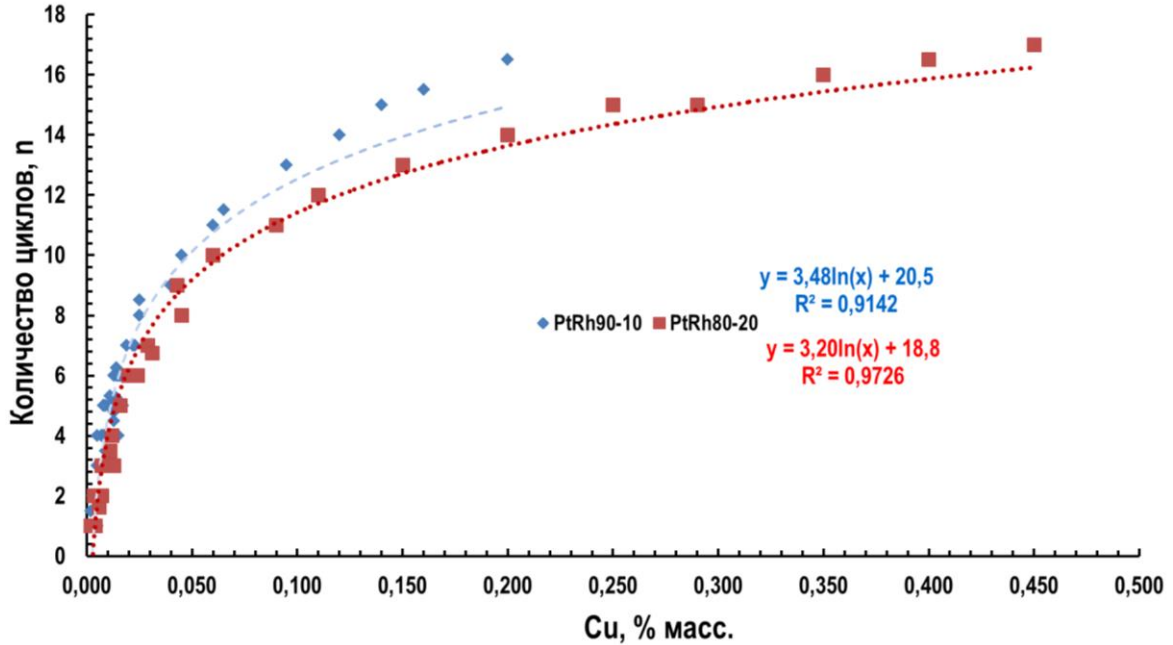


Рис. 4.2 Прогнозирование количества циклов рафинирования от содержания Rh в сплаве: рафинирование сплава PtRh80-20; рафинирование сплава PtRh90-10

Уравнения для определения необходимого числа циклов рафинирования с учетом исходного содержания меди в сплаве:

PtRh90-10: $y = 3,48 \cdot \ln(x) + 20,5$ (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2=91,42$) (31)

PtRh80-20: $y = 3,20 \cdot \ln(x) + 18,8$ (коэффициент достоверности аппроксимации $R^2=97,26$) (32)

При анализе статистических данных (Таблица 4.1) об остаточном содержании ПМ в гарнисаже наблюдается значительное снижение содержания платины в керамических отходах, которое обусловлено применением гарнисажа с установленной нами оптимальной насыпной плотностью, начиная с середины 2017 года.

Таблица 4.1 Содержание платины и родия в отходах металлургического производства

	ГОД				
масс.	2015	2016	2017	2018	2019
% Pt	0,0545±0,0110	0,051±0,011	0,034±0,007	0,0126±0,0026	0,0094±0,0020

Сравнительный анализ отходов металлургического производства (тигли) и отходов пирометаллургического рафинирования в глиноземе (с использованием смеси порошков) показал (Таблица 4.2), что при рафинировании платины и платинородиевых сплавов в порошке с высокой насыпной плотностью, содержание ПМ в них значительно меньше по сравнению с содержанием ПМ в отходах металлургического производства.

Таблица 4.2 Сравнительный анализ, содержания платины в отходах АО «НПК «Суперметалл»

Партия	Отходы металлургического производства	Отходы пирометаллургического рафинирования слитков с гарнисажем
Масс. %, Pt		
1	0,0256±0,0054	0,0094±0,0020
2	0,0410±0,0090	0,0270±0,0060
3	0,0720±0,0150	0,0300±0,0063
4	0,044±0,009	0,010±0,002
5	0,210±0,021	0,066±0,014
6	0,332±0,033	0,047±0,010

При использовании порошка большей дисперсности и насыпной плотности сокращается количество необходимых операций, а также время, необходимое для переработки керамических отходов пирометаллургического рафинирования с целью извлечения из них ПМ.

Проведенные исследования позволили предложить технологическому отделению АО «НПК «Суперметалл» оптимальный алгоритм (рис.4.3) очистки платины и платинородиевых сплавов от примесей меди, которая включает в себя следующие положения:

- при рафинировании целесообразно использование порошков Al_2O_3 с максимальной насыпной плотностью ($\rho_{нас}$ - 2,16 г/см³ и выше) и размером частиц - 50-100 мкм;

- т.к. чистка высокородиевых сплавов протекает быстрее, целесообразнее сначала очищать такие сплавы с последующей расшихтовкой до нужного состава;

- для ускорения процесса очистки и снижения затрат на промежуточные анализы рафинируемого сплава необходим предварительный расчет количества циклов очистки, исходя из исходного содержания меди в сплаве, по предложенным уравнениям;

- для дополнительного периодического контроля температуры расплава в процессе рафинирования рекомендовано применение методики высокоточного определения температуры при помощи ИК-пирометра.

При реализации скорректированной схемы промышленного рафинирования в качестве гарнисажа использовался систематический порошок на основе Al_2O_3 (смесь порошков марок F-70 и F-150 в соотношении 1:1), а также порошок марки F-100 имеющий разброс дисперсности частиц и насыпную плотность, аналогичные смеси порошков марок F-70 и F-150.

Использование такого порошка, позволило сократить количество операций (циклов) рафинирования. При переходе на порошок с большей насыпной плотностью удалось значительно снизить количество ПМ перешедший в гарнисаж. Это привело к уменьшению «прямых» потерь ПМ при рафинировании, а также к снижению затрат на выделение ПМ из отходов пирометаллургического рафинирования (переработка керамических отходов).

Унифицированная методика «Определение массовых долей примесей в пробах платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра» аттестована в УНИИМ [77]. Данная методика позволила достоверно и быстро определять примеси в платино-родиевых сплавах в широком диапазоне содержания родия (от 0,1 масс.% до 35,0 масс.%) и с использованием минимального количества стандартных образцов, при этом нет необходимости в разработке и утверждении дорогостоящих стандартных образцов, идентичных по составу испытываемым пробам. Разработанная методика позволила сократить количество трудоемких и энергозатратных операций при использовании для анализа нестандартных сплавов других методов анализа требующих длительной пробоподготовки, высокого расхода ПМ.

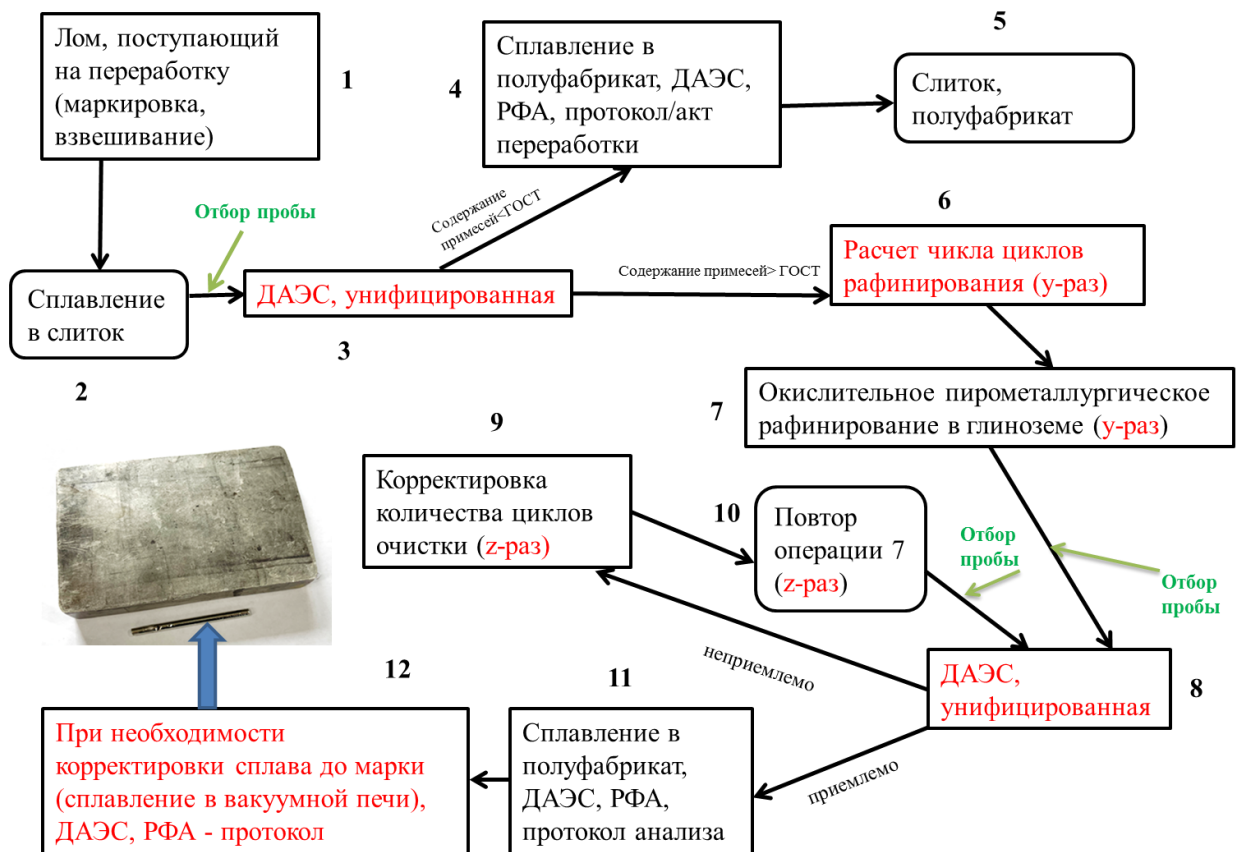


Рис.4.3 Алгоритм переработки лома платиновых металлов

Алгоритм переработки лома ПМ (рис. 4.3) заключается в следующих процессах. Лом ПМ, поступающий на переработку сплавляется. Отбранные от полученного сплава пробы анализируются при помощи унифицированной методики ДАЭС. На основании полученного результата делается прогноз количества необходимых циклов для рафинирования. Исходя из предполагаемого количества циклов готовится необходимое количество гарнисажа на основе Al_2O_3 , или же используется рафинирующий порошок с максимальной насыпной плотностью. После рафинирования ПМ проводится анализ контрольной пробы при помощи унифицированной методики ДАЭС, который показывает полноту очистки. Если содержание меди меньше 0,005 масс.%, производится выплавка полуфабриката, окончательный анализ с выдачей протокола испытаний, при содержании меди выше 0,005 масс.%, производится корректировка количества циклов очистки.

Данный алгоритм пирометаллургического рафинирования в гарнисаже реализован в «НПК «Суперметалл», о чем свидетельствует акт внедрения (Приложение 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодополняющими методами исследованы процессы, протекающие при пи-рометаллургическом рафинировании загрязненных примесями платины и платинородиевых сплавов. Данный способ позволяет проводить рафинирование от таких примесей как Cu, Fe, Ni, Co, Mo, Cr.

Разработанная методика позволила сократить количество трудоемких и энергозатратных операций при использовании для анализа нестандартных сплавов других методов анализа, таких как, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, требующих длительной пробоподготовки и высокого расхода платины и родия. Продолжительность анализа сократилось с двух рабочих дней до двух часов.

Проведенные исследования позволили выявить влияние таких параметров, как геометрические характеристики рафинирующего порошка и содержание родия в рафинируемом сплаве на скорость рафинирования. На основании результатов исследовательской работы предложена рационализация технологической схемы промышленного рафинирования. Экспериментально установлена роль кислорода в системе расплав-газ-порошок на процесс очистки металла.

Основные результаты и выводы

1. Разработана, аттестована и внедрена в лаборатории АО «НПК «Суперметалл» оригинальная методика определения примесей в нестандартных платинородиевых сплавах с содержанием от 0,1 до 36 масс.% Rh методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектра с улучшенными метрологическими характеристиками, позволяющая сократить продолжительность анализа до двух часов, уменьшить количество трудоемких и энергозатратных операций и расход платины и родия по сравнению другими методами анализа. (Приложение 1)

2. В результате исследования метода окислительного рафинирования, реализованного в АО «НПК «Суперметалл» установлен механизм извлечения примеси меди из рафинируемого расплава в гарнисаж: диффузия примесного компонента (меди) в окислительной среде идет по вакансионному механизму и подчиняется основным законам диффузии».

3. Исследованный механизм диффузии меди в гарнисажный слой с использованием комплекса современных методов диагностики состава и структуры материалов характеризуется тем, что:

3.1 Концентрация меди снижается от числа циклов плавки со сменным гарнисажем. При этом с уменьшением концентрации меди в расплаве скорость рафинирования уменьшается по гиперболе.

3.2 Рассчитанные коэффициенты диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки в зависимости от числа циклов показали, что коэффициент диффузии Cu уменьшается за счет уменьшения потока диффундирующего элемента - Cu.

3.3 В процессе рафинирования платинородиевых сплавов происходит окисление меди до оксида меди, который не улетучивается при высоких температурах, а переходит в гарнисажный слой, где происходит его взаимодействие с порошком Al_2O_3 с образованием соединений типа $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$.

4. При уменьшении размера частиц и росте насыпной плотности порошка скорость рафинирования возрастает, за счет увеличения эффективной поверхности (площади поверхности соприкосновения расплава и порошка, которая увеличивает скорость реакции), а также за счет увеличения количества пустот между частицами и более быстрого спекания частиц Al_2O_3 меньшего размера.

5. Впервые установлено, что при увеличении содержания родия с 0,22 до 20,00 масс. % в рафинируемом сплаве, скорость очистки возрастает в два раза, за счет увеличения разности температур (градиента) между расплавом и рафинирующим порошком на 144 градуса, а также увеличением степени смачиваемости порошка - уменьшение краевого угла на ~ 10 градусов для сплава PtRh80-20 по сравнению с Pt.

6. Скорректирована технологическая схема промышленного рафинирования платиновых сплавов и внедрена в АО «НПК «Суперметалл», при которой сроки переработки вторичного сырья платиновых металлов сократились более чем на 30 %. (Приложение 2).

Приложение 1 Свидетельство об аттестации унифицированной методики

		002693
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ (Росстандарт) Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ») Государственный научный метрологический институт		
<h2 style="color: red;">СВИДЕТЕЛЬСТВО</h2> <h3 style="color: red;">об аттестации методики (метода) измерений</h3> <p>№ 222.0105/RA.RU.311866/2017</p>		
<p>Методика измерений "Определение массовых долей примесей в пробах наименование методики, включая указание измеряемой величины, шкалы величины (шкалы измерений), платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии", объекта, диапазона и реализуемый способ измерений и, при необходимости, наименование дополнительных параметров</p>		
<p>разработанная испытательной лабораторией АО "НПК "Суперметалл", (115184, наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику г. Москва, Озерковская набережная, д. 22/24, корп.2)</p>		
<p>содержащаяся в документе организации СМ-010-2017 "Определение массовых долей обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц примесей в пробах платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии", 2017 г., 12 с.</p>		
<p>Аттестация проведена на основе экспериментальных исследований теоретических и (или) экспериментальных исследований</p>		
<p>Методика измерений аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091</p>		
<p>В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"</p>		
<p>в Приказе Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091, ГОСТ Р 8.563-2009, другие нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные документы (при наличии)</p>		
<p>Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.</p>		
<p>Директор</p> <p>Зав. лабораторией</p> <p>Дата выдачи</p>	 	<p>С.В. Медведевских</p> <p>Ю.В. Канаева</p> <p>15.06.2017</p>
<p>Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4 Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: info@unim.ru</p>		
		

Приложение 2 Акт внедрения исследования в АО «НПК «Суперметалл»

Драгоценные металлы: наука и производство с 1962 года

Акциионерное общество
Научно-производственный комплекс

СУПЕРМЕТАЛЛ
имени Е.И. Рыввина



Joint Stock Company
Research and Production Complex

SUPERMETAL
named after E.I. Rytvin

Н.О.: Озерковская наб., 22/24, корп.2, Москва, 115184, Россия
 ☒ р.п. Андреевка Солнечногорского района, Московской области, 141551, Россия

РОСС RU.ИС11.К01148
ИНН/КПП 770588722/770501001

☎ +7(495)5362828 ✉ +7(495)5360980 🌐 www.supermetal.ru, info@supermetal.ru

31 . 05 . 2019 № 1 /СМ- 02

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

АО «НПК «Суперметалл» подтверждает, что аспирант Пухова Ольга Евгеньевна (научный руководитель от НИУ МИЭТ проф., д.т.н. Гаврилов Сергей Александрович) принимала активное участие в научно-исследовательских работах в рамках рационализации технологических процессов пирометаллургического рафинирования платинородиевых сплавов в насыпном материале в индукционной установке.

За 2015-2019 гг. аспирантом были выполнены следующие работы.

1. Проведен литературный обзор, который показал, что приоритетной задачей отрасли является внедрение технологий, обеспечивающих сокращение числа стадий производственного процесса переработки вторичного сырья металлов платиновой группы (МПГ) и времени его проведения. Для сокращения сроков переработки и уменьшения безвозвратных потерь приемлемым является пирометаллургическое рафинирование сплавов, которое позволяет проводить очистку этих металлов и сплавов от технологических примесей без разделения на компоненты. На этом основании было принято решение провести совершенствование существующей технологии переработки МПГ на АО «НПК «Суперметалл».
2. Разработана оригинальная методика определения примесей для нестандартных платинородиевых сплавов методом дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии. Методика позволяет анализировать нестандартные платинородиевые сплавы на наличие примесей, учитывая влияние матричных компонентов. Методика измерений аттестована Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (Свидетельство № 222.0105/RA.RU.311866/2017 от 05.05.2017) и используется в работе Испытательной Лаборатории АО «НПК «Суперметалл».
3. Проведенные исследования позволили выявить влияние параметров насыпного материала на термодинамику рафинирования загрязненных платинородиевых сплавов в индукционной установке. Изучено влияние содержания родия в сплавах на скорость рафинирования. Экспериментально установлено влияние внешней среды на процесс очистки металла. Составлена математическая модель, позволяющая прогнозировать количество операций, необходимых для рафинирования платинородиевых сплавов, при известном исходном содержании меди в перерабатываемом сырье.
4. По результатам работы проведена корректировка параметров технологического процесса пирометаллургического рафинирования платинородиевых сплавов с использованием порошка более высокой дисперсности. Использование такого порошка позволило снизить количество технологических операций и сократить сроки рафинирования металла на 30 %.

Генеральный директор,
АО «НПК «Суперметалл»
Заслуженный химик России, к.х.н.

Главный металлург



В.В. Васекин

С.Д. Левченко

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

МПГ - металлы платиновой группы

безаффинажный - очистка (рафинирование) без разделения на металлы платиновой группы и золото

ДАЭС - дуговая атомно-эмиссионная спектроскопия

$Q_{пл}$ - теплота плавления, (кДж/моль)

$Q_{субл}$ - теплота сублимации, (кДж/моль)

ρ - удельное электросопротивление, (Ом·см)

E - модуль упругости, (ГПа)

HV - твердость после отжига

HV - твердость после закалки,

T - температура плавления, (°C, K)

σ_b - предел прочности, (МПа)

$\sigma_{0,2}$ - предел текучести, (МПа)

PtRh95-5 - платинородиевый сплав, содержащий 95 масс. % Pt и 5 масс.% Rh

PtRh70-30 - платинородиевый сплав, содержащий 70 масс. %Pt и 30 масс. %Rh

E_6 - Скорость ползучести, (%/ч)

E - Кратковременная высокотемпературная прочность, (%/мин)

σ_B - пластичность

ПК - платиновый концентрат

СПА - стеклоплавильный аппарат

ГОСТ - государственный общероссийский стандарт

ΔH_{298}° - Теплота образования оксидов, (Дж/кмоль)

XRD - данные рентгеновского дифрактометра

ΔG - Стандартная энергия Гиббса образования (298 K, кДж/моль)

S - стандартная энтропия образования (298 K, Дж/моль·K)

C_p - стандартная мольная теплоемкость (298 K, Дж/моль·K)

$\Delta H_{пл}$ - энтальпия плавления (кДж/моль)

σ - поверхностное натяжение (в мН/м)

ИВП - вибрационный измельчитель Пугачева

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия

MLG 225 Laborant - инфракрасный высокотемпературный пирометр

СОП - стандартный образец предприятия

ГСО - государственный стандартный образец

РМГ - рекомендации по межгосударственной стандартизации

ДТП - детектор теплопроводности

БЭТ - уравнение Брунауэра-Эммета-Теллера

БДХ - метод Баррета-Джойнера-Халенды

КР - спектроскопия - спектроскопия комбинационного рассеяния света

ДТА - ТГА - дифференциальный термический анализ и дифференциальной сканирующей калориметрии

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

кВт - напряжение кВ

$h k l$ - индексы Миллера

PDF - база дифракционных данных международной картотеки

ОКР - область когерентного рассеяния

a - параметры элементарной ячейки

d - межплоскостное расстояние

2θ - дифракционный угол

КРС - спектроскопия комбинационного рассеяния света

$\rho_{\text{насыпная}}$ - насыпная плотность

W_a - работа адгезии

$\sigma_{\text{тг}}, \sigma_{\text{жг}}, \sigma_{\text{тж}}$ - межфазная свободная энергия

θ - угол смачиваемости

$\Delta\sigma$ - изменение поверхностной энергии

T_{∞} - температура плавления макроскопического тела

r - радиус частиц

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Пирометаллургическое производство платиновых сплавов из вторичного сырья. - Сборник тезисов докладов XX Международной Черняевской конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Красноярск, СФУ, 2013, - с. 147.
2. Рытвин Е.И. Платиновые металлы и сплавы в производстве стеклянного волокна. - 2-е изд.-М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2012. -264 с.
3. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. Изд-во «Наука», 1971 г.- М, 356 с.
4. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. - М., «Металлургия», 1975. С.424.
5. Сплавы тугоплавких и редких металлов для работы при высоких температурах. - М.: Наука,1984 стр.179-181.
6. Васильева Е. В. и др. Платина, ее сплавы и композиционные материалы. М //Металлургия. - 1980. - Т. 2.
7. Савицкий Е. М. Справочник «Благородные металлы» под редакцией чл.-кор. АН СССР ЕМ Савицкого //М.: Metallurgy. -1984.-592 с. - 1984.
8. Okamoto H. Pt-Rh (platinum-rhodium) //Journal of phase equilibria. - 1992. -Т. 13. - №. 2. - С. 223-224.
9. Рытвин Е.И. Жаропрочность платиновых сплавов. - 2-е изд.-М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2012. -264 с.
10. Turchi P. E. A., Drchal V., Kudrnovský J. Stability and ordering properties of fcc alloys based on Rh, Ir, Pd, and Pt //Physical Review B. - 2006. - Т. 74. - №. 6. - С. 064202.
11. Рудницкий А.А. Термоэлектрические свойства благородных металлов / А.А. Рудницкий.; АН СССР, Ин-т металлургии им. А.А. Байкова, Ин-т общ.и неорган. химии им. Н.С. Курнакова. - М.: Изд-во АН СССР, 1956. - 148 с.
12. Li T. et al. Characterization of oxidation and reduction of Pt-Ru and Pt-Rh-Ru alloys by atom probe tomography and comparison with Pt-Rh //The Journal of Physical Chemistry C. - 2012. - Т. 116. - №. 33. - С. 17633-17640.
13. ГОСТ 13498-2010. Платина и сплавы на ее основе. Марки - Москва: Стандартинформ, 2012 - 8с.

14. Рытвин Е.И. Свойства и применение платиновых металлов и сплавов в производстве стекловолокна. - Материалы Всесоюзного научно-технического совещания «Основные проблемы экономии платины в промышленности стекловолокна, состояние и перспективы их решения», г. Полоцк, Москва, 1973, 158 с.
15. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. Изд-во «Наука», 1971 г.- М, 356 с.
16. Корнилов И.И. Полякова Н.С. - "Научные труды" (Институт металлургии им. А.А. Байкова). Вып. 5. М., «Наука», 1960, с. 139-144.
17. Grushko V. A study of phase equilibria in the Al-Pt-Rh alloy system //Journal of Alloys and Compounds. - 2015. - Т. 636. - С. 329-334.
18. Saternus Mariola, Fornalczyk Agnieszka, Willner Journal Production of platinum from primary and secondary materials- A Review Jun 3rd - 5th 2015, Brno, Czech Republic, EU.
19. <http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports>
20. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Металлургия благородных металлов. - МИСИС, 2005.
21. Масленицкий И.Н, Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. Металлургия благородных металлов / М.: Металлургия, 1987. - 431 с.
22. Trumić B. et al. Platinum-Based Alloys: Investigation of the Effect of Impurities Content on Creep Rate, Rupture Time and Relative Elongation at High Temperatures //Materials Research. - 2017. - Т. 20. - №. 1. - С. 191-199.
23. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение /М.: Наука,1984. – 144 с.
24. Николаев А.В., Дядин Ю.А., Гранин З.Л. и др. // Изд. СО АН СССР, сер. хим. наук, - 1969. Т.7. - с. 3.
25. Wilson R.B., Jacobs W.D. Separation of Iridium from Rhodium by Extraction with Tributyl Phosphate // Analytical Chemistry – 1961 №33. P. 1650-1652.
26. Береснёва В.С., Бакулев В.А. Сорбционные методы выделения продуктов биосинтеза / Екатеринбург: Издательство Урал. ун-та. - 2018 - 80 с.
27. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Халатообразующие сорбенты /М.: Наука, 28. 1984. - 173 с.
28. Патент 2204620 Российская Федерация, МПК С22 В 11/00, С22 В 3/10, С 22 В 3/46 Способ переработки осадков на основе оксидов железа, содержащих благородные ме-

- таллы/ Ю.А. Сидоренко, Л.К. Герасимова, Э.В. Мальцев, А.В. Москалев. - № 2001121934/02; заявл. 30.07.2001; опубл. 20.05.2003, Бюл. №14. - 3 с.
29. Патент 2169200 Российская Федерация, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/10. Способ извлечения платиновых металлов из платиносодержащих концентратов / Г.В. Петров, Т.Н. Грейвер, Т.В. Вергизова; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский гос. горный ин-т им. Г.В. Плеханова. - № 2000107718/02; заявл. 29.03.2000; опубл. 20.06.2001, Бюл. №17. - 2 с.
30. Патент 2110591 Российская федерация, МПК С 22 В 11/00. Способ очистки и разделения платины и палладия / В.А. Шипачев, Г.А. Горнева; заявитель и патентообладатель ЗАО «РЕДМЕТ». - № 96103212/02 ; заявл. 20.02.1996 ; опубл. 10.05.1998, Бюл. №12. - 3 с.
31. Патент 2693285 Российская федерация, МПК С 22 В 11/00, С 22 В 3/44, С 22 С 5/04. Способ разделения металлов из сплава платина, палладий, родий Pt-Pd-Ph / Федосеев И.В., Васекин В.В., Мармыгина М.В., Ровинская Н.В.; заявитель и патентообладатель Федосеев И.В., Васекин В.В., Мармыгина М.В., Ровинская Н.В. - №2018139173; заявл. 06.11.2018; опубл. 02.07.2019, Бюл. №19. - 6 с.
32. Патент 2 136 770 С1 Российская федерация, МПК С 22 В 11/00. Способ получения металлического порошка платины / Антипов Н.И. Тарасов А.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Институт Гинцветмет». - № 98116865/02; заявл. 03.09.1998; опубл. 10.09.1999, Бюл. №3. - 3 с.
33. ИТС 14-2016 «Производство драгоценных металлов». - Введ. 01.07.2017. - М.: Росстандарт, 2016. - 182 с.
34. Edtmaier C., Švec P. The role of reactions between crucible and melt during refining of platinum by vacuum induction melting //Canadian metallurgical quarterly. - 2004. -Т. 43. - №. 3. -С. 371-380.
35. Dable P. et al. Solubility of Platinum and Rhodium in Lime-Alumina-Silica Melts at 1700 K //Journal of the American Ceramic Society. - 2001. - Т. 84. - №. 5. - С. 1097-1107.
36. Савенко В.А., Гречанюк Н.И., Чураков О.В. Электронно-лучевое рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщение 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины // Современная электрометаллургия. - 2008. - № 3 (92). - С. 38-41.

37. Пат. 2244759 Российская Федерация. Способ извлечения металлов платиновой группы из вторичного сырья /Анайко А.И., Жиряков А.С., Лодейщиков В.В., Ярош Ю.Б., Фурсов А.В.; патентообладатель Открытое акционерное общество ОАО "Ирги-редмет". - № 2003110244/02; заявл. 09.04.03; опубл. 20.01.05. Бюл. № 2. - 5 с.
38. Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Безаффинажное производство платиновых сплавов из вторичного сырья. - Материалы шестой международной конференции «Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего «Тель-Авив-ЯФФА-ПМ'2014». - М.: Изд. ИКАР, 2014 - с. 139
39. Несмеянов А.Н. «Давление пара химических элементов». М.: Издательство Академии Наук СССР. 1961. - 396 с.
40. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. - Металлургия, 1989.
41. Raub E. Metals and alloys of the platinum group //Journal of the Less Common Metals. - 1959. -Т. 1. - №. 1. -С. 3-18.
42. Abe T., Sundman B., Onodera H. Thermodynamic assessment of the Cu - Pt system //Journal of Phase Equilibria and Diffusion. - 2006. -Т. 27. - №. 1. - С. 5-13.
43. Jacob K. T. et al. System Cu-Rh-O: Phase diagram and thermodynamic properties of ternary oxides CuRhO_2 and CuRh_2O_4 //Bulletin of Materials Science. - 1999. - Т. 22. - №. 4. - С. 741-749.
44. Fernandez-Garcia M. et al. Genesis of Surface and Bulk Phases in Rhodium– Copper Catalysts //Langmuir. - 1999. - Т. 15. - №. 16. - С. 5295-5302.
45. Yuge K. First-principles study of phase equilibria in Cu-Pt-Rh disordered alloys //Journal of Physics: Condensed Matter. - 2009. - Т. 21. - №. 41. - С. 415401.
46. Труфанов Д. Ю. и др. Оценка парциального давления паров для различных оксидов //Теплофизика и аэромеханика. - 2012. - Т. 19. - №. 3. - С. 369-374.
47. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. II. Элементы С, Si, Ge, Sn, Pb и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств. М.: Наука, 1979. 341 с; Т. III. Элементы В, Al, Ga, In, Ti, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Кн. 1. Вычисление термодинамических свойств. М.:Наука, 1981. 471 с.
48. Jiang L. et al. Surface-enhanced Raman scattering spectra of adsorbates on Cu_2O nanospheres: charge-transfer and electromagnetic enhancement //Nanoscale. - 2013. - Т. 5. - №. 7. - С. 2784-2789.

49. Балинова Ю.А., Щеглова Т.М., Люлюкина Г.Ю., Тимошин А.С. Особенности формирования β - Al_2O_3 в поликристаллических волокнах содержанием оксида алюминия 99% в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 //Труды ВИАМ. 2014. №3. Ст. 03 (viam-works.ru).
50. Алукер Н. Л., Винникова Е. А. Изучение оптических характеристик анионодефектного корунда //Вестник Кемеровского государственного университета. - 2008. - №. 2.
51. Pellicer-Porres J. et al. Pressure and temperature dependence of the lattice dynamics of CuAlO_2 investigated by Raman scattering experiments and ab initio calculations //Physical Review B. - 2006. - Т. 74. - №. 18. - С. 184301.
52. Banerjee A. N. et al. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p- CuAlO_2 thin films //Thin Solid Films. - 2005. - Т. 474. - №. 1-2. - С. 261-266.
53. Byrne D. et al. The luminescent properties of CuAlO_2 //Journal of Materials Chemistry C. - 2014. - Т. 2. - №. 37. - С. 7859-7868.
54. Chiang C. L., Lin K. S. Preparation and characterization of $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for dimethyl ether production via methanol dehydration //International journal of hydrogen energy. - 2017. - Т. 42. - №. 37. - С. 23526-23538.
55. Deraz N. M. Structural and Morphological Characteristics of Copper-Alumina Nano-Composite //Int. J. Electrochem. Sci. - 2013. - Т. 8. - С. 5213-5222.
56. Shehata F. et al. Preparation and characteristics of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposite //Open Journal of Metal. - 2011. - Т. 1. - №. 2. - С. 25.
57. Hu W. et al. The interaction between CuO and Al_2O_3 and the reactivity of copper aluminates below 1000 °C and their implication on the use of the Cu-Al-O system for oxygen storage and production. - 2016.
58. Shih C. H., Tseng B. H. Formation mechanism of CuAlO_2 prepared by rapid thermal annealing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O/Sapphire}$ sandwich structure //Physics Procedia. - 2012. - Т. 32. - С. 395-400.
59. Cava S. et al. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method //Materials Chemistry and Physics. - 2007. - Т. 103. - №. 2-3. - С. 394-399.
60. Trumble K. P. Thermodynamic analysis of aluminate formation at $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ interfaces //Acta metallurgica et materialia. - 1992. - Т. 40. - С. S105-S110.
61. Krüger C., Mortensen A. Al_2O_3 particle rounding in molten copper and Cu 8wt \% Al //Journal of Materials Science. - 2012. - Т. 47. - №. 17. - С. 6346-6353.

62. Kracum M. et al. Novel interpenetrating Cu-Al₂O₃ structures by controlled reduction of bulk CuAlO₂ //Journal of materials science. - 2015. - Т. 50. - №. 4. - С. 1818-1824.
63. Huizinga T. Metal-support interactions in Pt and Rh on Al₂O₃ and TiO₂ catalysts. - 1983.
64. ГОСТ 28818-90. Материалы шлифовальные из электрокорунда. М.: ИПК Издательство стандартов, 2005 - 8с.
65. Мое А. Ч., Попова Н. А., Лукин Е. С. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектической добавкой системе Al₂O₃-TiO₂-MnO //Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - №. 3 (184). - С. 10-12.
66. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций //Москва: ООО "Принта". - 2010.
67. Царькова О. Г. Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве //Действие лазерного излучения на поглощающие среды. М.: Наука. - 2004. - С. 30-82.
68. С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Вельский Аналитическая химия платиновых металлов. - Издательство «Наука» Москва 1972.
69. **Пухова О.Е.**, Васекина Т.Ф., Ровинская Н.В., Борягина И.В. Испытательная лаборатория НПК «Суперметалл»: быстро, надежно и достоверно. Аналитика. 2019. Т. 9. № 6. С. 460-466.
70. ГОСТ Р 5725-2-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1-6». М.: Стандартиформ, 2009.
71. ГОСТ 33728 - 2016. ПЛАТИНА Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. - Москва: Стандартиформ, 2016 - 20с
72. Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов Б. М - Аналитическая химия металлов платиновой группы - 2-е изд., стер. - М.: КомКнига, 2005. - 591 с.
73. Петреева Е.Ю., Лисиенко Д.Г., Курбатова И.Б., Лисенко М.Д. Анализ платинородиевых сплавов с использованием анализатора МАЭС // Аналитика и контроль. - т.9. - №2- 2005 г, с.176-181.
74. Курбатова И.Б., Лисиенко М.Д., Петреева Е.Ю. Разработка унифицированной методики анализа платиноиридиевых сплавов // Аналитика и контроль. - т.9. -№2-2005 г, с. 170-175.

75. Спектрометр эмиссионный «СПАС 01», руководство по эксплуатации. ООО «ИВС», Санкт - Петербург, 2008 г.
76. Спектрограф ДФС-8. Инструкция к пользованию. Л., 1968 г, 256 с.
77. **МВИ СМ-004-2015** «Методика измерений массовых долей примесей в платине, платинородиевых сплавах и палладии методом атомно-эмиссионной спектроскопии», М -2015. -13 с.
78. **МВИ СМ-010-2017** «Определение массовых долей примесей в пробах платинородиевых сплавов методом атомно-эмиссионной спектроскопии», М, -2015. -12 с.
79. **Пухова О.Е.**, Васекина Т.Ф. «Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии». «Заводская лаборатория. Диагностика материалов».2018, Том 84. №4, с.22-26.
80. РМГ61-2010 «ГСИ «Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки».
81. **МВИ СМ-001-2015** «Определение массовых долей неблагородных металлов, серебра и золота в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом», М, -2015. -23 с.
82. **МВИ СМ-009-2015** «Методика измерений массовых долей платины, родия и палладия в шамотно-керамических материалах атомно-абсорбционным методом», М, -2015. -12 с.
83. ICDD (2018). PDF-4+ 2019. International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
84. **Пухова О.Е** «Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди». - Физика и химия обработки материалов - 2018, №1, с.83-87.
85. **Пухова О.Е.** «Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди». Материалы научно-технической конференции «Микроэлектроника и информатика - 2017»: сборник статей. - М.: МИЭТ,2017. - с.158-164.
86. Басов А. В., Магидсон И. А., Смирнов Н. А. Физические свойства рафинировочных шлаков //Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. - 2015. - Т. 15. - №. 3.
87. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., А.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых тел.-М.: «Металлургия», 1974. -280 с.
88. Новоселова А. В. Методы исследования гетерогенных равновесий: Учебное пособие. - Высшая школа, 1980.

89. Аксельруд Г.А. Экстрагирование (система твердое тело - жидкость)/ Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. -Л.: Химия, 1974. - 256 с.
90. Иванова Л. И. и др. Индукционные тигельные печи: Учебное пособие. 2-е изд., перераб. и доп //Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ. - 2002.
91. ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. М.: Стандартинформ, 2018 - 51 с.
92. Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В., Цыганова М. А. Морфология и фазовый состав наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия, полученных электрохимическим способом //Журнал физической химии. - 2010. - Т. 84. - №. 4. - С. 727-732.
93. Chikh H. et al. In-situ X-ray diffraction study of alumina γ - Al_2O_3 thermal behavior under dynamic vacuum and constant flow of nitrogen //Journal of Alloys and Compounds. - 2016. - Т. 654. - С. 509-513.
94. Djebaili K. et al. XPS, FTIR, EDX, and XRD analysis of Al_2O_3 scales grown on PM2000 alloy //Journal of Spectroscopy. - 2015. - Т. 2015.
95. Palanza V. et al. Micro-Raman spectroscopy applied to the study of inclusions within sapphire //Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering. - 2008. - Т. 39. - №. 8. - С. 1007-1011.
96. Грищенко Р. О. Термодинамические свойства кристаллических фаз, образующихся при получении глинозема методом Байера //Дисс.. канд. хим. наук. - 2014. - Т. 121.
97. Porto S. P., Krishnan R. S. Raman effect of corundum //The Journal of Chemical Physics. - 1967. - Т. 47. - №. 3. - С. 1009-1012.
98. Дребущак В. А., Мыльникова Л. Н., Дребущак Т. Н. Физико-химическое исследование керамики с поселения переходного времени от бронзового к железному веку Линево-1: возможности методов и интерпретация результатов //Археология, этнография и антропология Евразии. - 2010. - №. 4. - С. 44.
99. Singh M. K. et al. Raman scattering measurements of phonon an harmoni city in CuAlO_2 thin films //Journal of Applied Physics. - 2008. - Т. 104. - №. 11. - С. 113503.
100. Rajkovic V., Bozic D., Jovanovic M. T. Characteristics of $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ composites of various starting particle size obtained by high-energy milling //Journal of the Serbian Chemical Society. - 2009. - Т. 74. - №. 5. - С. 595-605.

101. Rajkovic V., Bozic D., Jovanovic M. T. Effects of copper and Al₂O₃ particles on characteristics of Cu-Al₂O₃ composites //Materials & Design. - 2010. - Т. 31. - №. 4. - С. 1962-1970.
102. Оранская Е. И., Горников Ю. И. Фазовые превращения в системах на основе индивидуальных, смешанных пирогенных оксидов алюминия и кремния и оксида меди (II)
103. Шишацкий Ю. И., Плюха С. Ю. Определение коэффициента диффузии экстрактивных веществ в сырье растительного происхождения при экстрагировании диоксидом углерода //Вопросы современной науки и практики. Университет им. ВИ Вернадского. - 2011. - №. 4. - С. 95-101.
104. Зайт В. Диффузия в металлах. Процессы обмена мест. - М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. - 374 с.
105. Timofeev A. I., Chentsov V. P. Kinetics of wetting for MgO, CaO, and BeO by Pd, Pt, and Rh melts //Russian Journal of Physical Chemistry A. - 2015. - Т. 89. - №. 1. - С. 114-118.
106. Diemer M. et al. Influence of oxygen partial pressure and oxygen content on the wettability in the copper-oxygen-alumina system //Journal of the American Ceramic Society. - 1999. - Т. 82. - №. 10. - С. 2825-2832.
107. Hu C. Y., Shih K., Leckie J. O. Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge //Journal of Hazardous Materials. - 2010. - Т. 181. - №. 1-3. - С. 399-404.
108. Park K., Ko K. Y., Seo W. S. Thermoelectric properties of CuAlO₂ //Journal of the European Ceramic Society. - 2005. - Т. 25. - №. 12. - С. 2219-2222.
109. Голубев А. М. и др. Моделирование кристаллических структур семейства делафоссита //Международный журнал экспериментального образования. - 2012. - №. 12-1. - С. 122-124.
110. Ruttanapun C. et al. Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO₂ //Energy Procedia. - 2014. - Т. 56. - С. 65-71.
111. Banerjee A., Chattopadhyay K. K. Nanostructured p-Type Semiconducting Transparent Oxides: Promising Materials for Nano-Active Devices and the Emerging Field of «Transparent Nanoelectronics» //Recent patents on nanotechnology. - 2008. - Т. 2. - №. 1. - С. 41-68.
112. Koumoto K., Koduka H., Seo W. S. Thermoelectric properties of single crystal CuAlO₂ with a layered structure Electronic supplementary information (ESI) available: crystal structure of delafossite-type ABO₂; SEM image, XRD patterns, ED and HRTEM images of a CuAlO₂

single crystal. See <http://www.rsc.org/suppdata/jm/b0/b006850k> //Journal of Materials Chemistry. - 2001. - Т. 11. - №. 2. - С. 251-252.

113. Матухин В. Л. и др. Исследование перспективного термоэлектрического соединения CuAlO_2 методом ядерного квадрупольного резонанса Cu //Физика и техника полупроводников. - 2012. - Т. 46. - №. 9. - С. 1126-1129.

114. Кульбачинский В. А. и др. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди. //Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2017. - №. 1-2. - С. 223-227.

115. Misra S. K., Chaklader A. C. D. The system copper oxide-alumina //Journal of the American Ceramic Society. - 1963. - Т. 46. - №. 10. - С. 509-509.

116. Sanz J. F., Hernández N. C. Mechanism of Cu Deposition on the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) Surface //Physical review letters. - 2005. - Т. 94. - №. 1. - С. 016104.

117. Luo J. et al. Tuning the formation of p-type defects by peroxidation of CuAlO_2 films //Journal of Applied Physics. - 2013. - Т. 114. - №. 3. - С. 033712.

118. Barber M., Sharpe P. K., Vickerman J. C. Studies of the surface behavior of oxide catalysts by secondary ion mass spectrometry (SIMS): 1. The surface composition of copper-containing spinel catalysts and their precursors //Journal of Catalysis. - 1976. - Т. 41. - №. 2. - С. 240-248.

119. Scheu C. et al. Chemical reactions and morphological stability at the $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ interface //Journal of microscopy. - 2002. - Т. 208. - №. 1. - С. 11-17.

120. Prakash T. et al. Optical and electrical properties of mechanochemically synthesized nanocrystalline delafossite CuAlO_2 //Journal of nanoscience and nanotechnology. - 2008. -Т. 8. - №. 8. -С. 4273-4278.

121. Bellakhal N. et al. Copper oxides formation by a low pressure RF oxygen plasma //Materials Science and Engineering: B. - 1996. - Т. 41. - №. 2. - С. 206-216.

122. Jacob K. T. et al. System Cu-Rh-O : Phase diagram and thermodynamic properties of ternary oxides CuRhO_2 and CuRh_2O_4 //Bulletin of Materials Science. - 1999. - Т. 22. - №. 4. - С. 741-749.

123. Jacob K. T., Priya S., Waseda Y. Thermodynamic properties and phase equilibria for Pt-Rh alloys //Metallurgical and Materials Transactions A. - 1998. - Т. 29. - №. 6. - С. 1545-1550.

124. Gonzalez E. J., Trumble K. P. Spontaneous infiltration of alumina by copper-oxygen alloys //Journal of the American Ceramic Society. - 1996. - Т. 79. - №. 1. - С. 114-120.
125. Григорьев И. С. и др. Физические величины. Справочник //М.: Энергоатомиздат. - 1991. - Т. 1232.
126. Шунин А.Л., Тимофеев А.И., А.А. Жученко, Э.Л. Дубинин. Капиллярное проникновение платиновых расплавов в огнеупорные материалы. Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов и сплавов: [Сб. статей]. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983.27-30 с.
127. HSC Chemistry 6.1 Chemical Reaction and Equilibrium Software© Outokumpu Research.
128. Sano N., Sakurai T. Surface segregation of Pt-Rh alloys //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. - 1990. - Т. 8. - №. 4. - С. 3421-3424.
129. Dazhuang L., Wensheng H. Determination of equilibrium dispersion of Pt on Al₂O₃ support in sintering process //Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 2000. - Т. 71. - №. 2. - С. 295-300.
130. Ватолин Н.А., Гушин С.Г., Дубинин Э.Л., Тимофеев А.И. «Взаимодействие жидких палладия, платины, родия, а также сплавов на их основе с огнеупорными материалами». С.126-128.
131. **Pukhova O.E.**, Gavrilov S.A., Levchenko S.D., Shilyaeva Y.I. «Mechanism of oxidative refining of platinum group metals at the temperature gradient». 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRuS). - p.:1956-1959.
132. Боровский И. Б. Процессы взаимной диффузии в сплавах. - Изд-во" Наука," 1973.
133. Jacob K. T., Priya S., Waseda Y. Alloy-oxide equilibria in the system Pt-Rh-O //Bulletin of Materials Science. - 1998. - Т. 21. - №. 1. - С. 99-103.
134. Shibasaki S., Kobayashi W., Terasaki I. Transport properties of the delafossite Rh oxide Cu_{1-x}Ag_xRh_{1-y}Mg_yO₂: Effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient //Physical Review B. - 2006. - Т. 74. - №. 23. - С. 235110.
135. Тимофеев А.И., Шунин А.Л. «Смачивание расплавами Pd, Pt и Rh оксидов Al, Mg, Be, Y, Zr.- В сб.: Сплавы благородных металлов для новой техники. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983.

136. Zhuravkov S. P. et al. Property investigation of Pt-Rh alloy nanopowders obtained by conductor electric explosion method //Key Engineering Materials. - Trans Tech Publications, 2016. - Т. 685. - С. 596-600.
137. Lee, J., Morita, K. and Tanaka, T. Determination of Macro-Contact Angle and Line Tension at High Temperatures for Au/Al₂O₃ System at 1373 K Using a Micro-Scale Wetting Method, Materials Transactions, 2003, vol. 44, No. 12, p. 2659
138. Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа: учеб. пособие/А 57 СПбГЭТУ (ЛЭТИ). - 1999.
139. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей: Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. - Изд-во "Наука", Глав. ред. физико-математической лит - ры, 1984.
140. Сдобняков Н. Ю. и др. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц //Расплавы. - 2012. - №. 5. - С. 88-94.
141. Физикохимия поверхности: Учебник - монография / В.И. Ролдугин - 2- е изд., испр.- Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011.-568 с.
142. Маурах М. А., Митин Б. С. Жидкие тугоплавкие окислы //Металлургия. - 1979.
143. Дадашев Р. Х. Термодинамика поверхностных явлений/Под ред. Хоконова Х. - 2007.
144. Gromov D. G. et al. The factors that determine the temperature of fusion of Cu and Ni thin films on inert surfaces //Russian journal of physical chemistry. - 2006. - Т. 80. - №. 10. - С. 1650-1655.
145. Бахолдин С. И., Маслов В. Н. Моделирование поверхностных энергий кристаллов сапфира //Физика твердого тела. - 2015. - Т. 57. - №. 6.
146. Соколовская Е.М., Гузей Л.С. Металлохимия. - М.: Издательство Московского института, 1986. -264 с.