

(Ga, In, Ag, Be, Au), а также разработать возможные составы геохимических барьеров на токсичные металлы – Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Tl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган Б.И. Редкие металлы. М.: Наука, 1978. 348 с.
2. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981. 247 с.
3. Копейкин В.А. Поведение тория в латеритном процессе // Атомная энергия. 1984, Т. 56. № 4. С. 221-223.
4. Гурвич М.Ю., Паршаков Н.С., Скосырева Н.Н. Распределение тория и урана в бокситах некоторых месторождений Красноярского края // Изв. ВУЗов. Геол. и разв. 1974. № 10. С. 38-43.
5. Особенности распределения радиоактивных элементов в бокситовых отложениях / Паршаков Н.С., Лаубенбах А.И., Славягина И.И. и др. // Изв. ВУЗов. Геол. и разв. 1977. № 6. С. 25-36.
6. Теняков В.А. Проблема источника и способа формирования вещества бокситов (геохимический аспект) // Проблема генезиса бокситов. М., 1975. С. 18-31.
7. Теняков В.А. О генетическом единстве бокситов платформ и геосинклиналей (геохимический аспект) // Проблемы современной литологии и осадочных полезных ископаемых. Новосибирск, 1977. С. 146-150.
8. Теняков В.А., Копейкин В.А. Торий в бокситах: распространение, причина попадания, генетическая интерпретация // Бокситы. М., 1980. С. 199-213.
9. Adams J.A.S., Richardson K.A. Thorium, uranium and zirconium concentrations in bauxite // Econ. Geol. 1960. V. 55. № 8. P. 1653-1675.
10. Бушинский Г.И. Геология бокситов. М.: Недра, 1975. 416 с.
11. Ярошевский А.А. Проблемы современной геохимии: Конспект лекций. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2004. 194 с.
12. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.
13. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых / Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
14. Термические константы веществ (ред. В.П. Глушко). М.: Наука, 1965-1981.
15. Langmuir D. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44. N 11. P. 1753-1766.
16. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
17. Брызгалин О.В., Рафальский Р.П. Приближенная оценка констант нестойкости комплексов рудных элементов при повышенных температурах // Геохимия. 1982. № 6. С. 839-849.
18. Справочник химика. М.: Химия, 1965. Т.3. 1065 с.; Л.: Химия, 1971. Т. 1, 1072 с.
19. Ходаковский И.Л., Дорофеева В.А. Диэлектрическая постоянная воды и значения ее производных по температуре и давлению в интервалах 0-300°C и 1-5000 бар // Геохимия. 1981. № 8. С. 1174-1185

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Назарова Л.Ю., Голдин Б.А., Надуткин А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; nazarova-lu@chemi.komisc.ru

Шунгитовые породы по вещественному составу весьма разнообразны. Углеродистое вещество, содержащееся в руде, образует матрицу, в которой равномерно распределены зерна кварца, реже – зерна слюды, хлорита, альбита, кальцита и доломита, а также микроэлементы (Cu, Zn, Ni, Zr, Cr и др.), связанные с аксессуориями. В виде аксессуарных минералов могут присутствовать ярозит ($KFe_3(OH)_6[SO_4]_2$), биотит ($K(Mg,Fe)_3[(O,F)_2(Al,Fe)Si_3O_{10}]$), парагонит Al-Si-Na, неидентифицированные Al-Si-Mg-Fe-K-V-алюмосиликаты, а также металлы (в частности, Fe, Ti) в виде примесей. Исследования по высокотемпературной обработке шунгитовых пород Карелии проводились с целью получения карбидных соединений для дальнейшего их использования в керамических материалах. В такой ситуации представляется необходимым по возможности скорейшее полное выявление сферы практического применения шунгитов. В дальнейшем полученные данные могут быть использованы при создании технологии получения керамических материалов на основе природных углеродистых пород [1].

Переработка шунгитовых пород проводилась в два этапа. На первом этапе при температуре 1450°C с целью получения карбида кремния из шунгита было проведено карботермическое восстановление (рис. 1) оксидов шунгитовой породы с содержанием углерода 62 масс.% (табл. 1) в вакуумной печи в течение 1 часа.

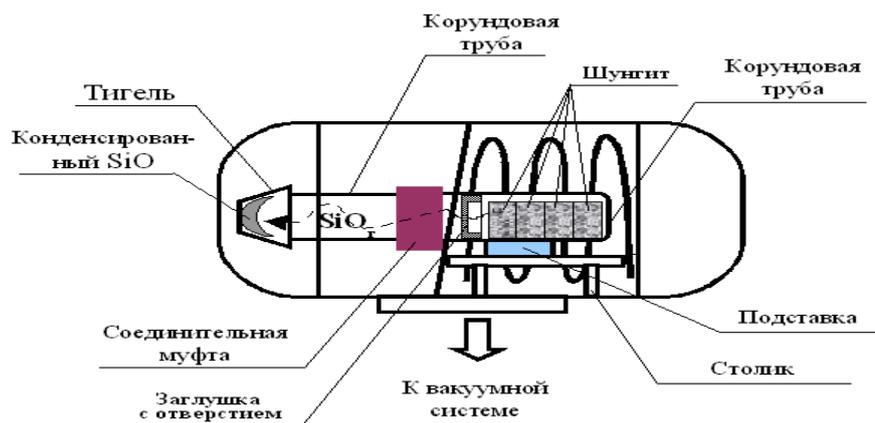


Рис. 1. Схема для карботермического восстановления шунгита в вакууме

Это способствовало образованию карбида кремния (реакция 1), разложению сульфидов, слюд, хлорита, углеродистого вещества. Потери массы образцов составили порядка 54-55 масс. %.

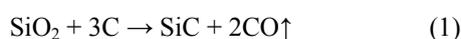
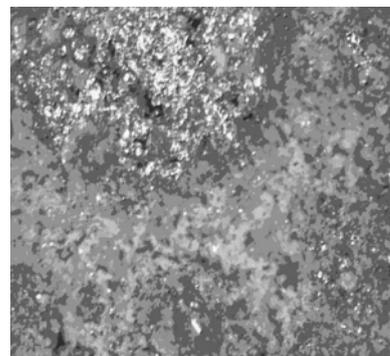
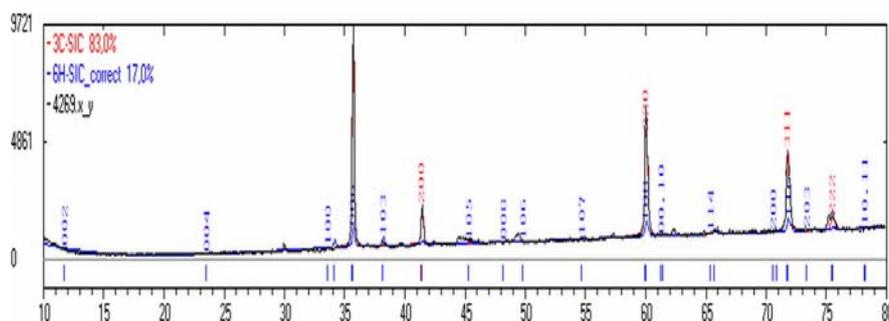


Таблица 1. Химический состав представительных образцов шунгитовых пород, масс. %

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ /FeO	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	NiO	CuO	ZnO	ZrO ₂
33.39	0.16	1.94	1.18	0.003	0.54	0.04	0.71	0.01	0.01	0.01	0.003

На втором этапе формовались балки прямоугольного сечения размером 6х6х60 мм и была проведена их термообработка при температуре 1800°C в вакуумной печи в течение 1 часа. Как показали данные рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000), термообработка шунгита при 1800°C приводит к образованию кубической модификации карбида кремния (3С-политип) (рис. 2а) в качестве основной фазы. С полученными образцами в виде балочек, поверхность которых представляет собой поликристаллический агрегат серого цвета (рис. 2б), были проведены испытания на трехточечный изгиб. Предел прочности на изгиб составил ~150МПа.



а) данные РФА: 3С-политип SiC – 83%, 6H-политип SiC – 17%

б) внешний вид поверхности керамической балки

Рис. 2. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород

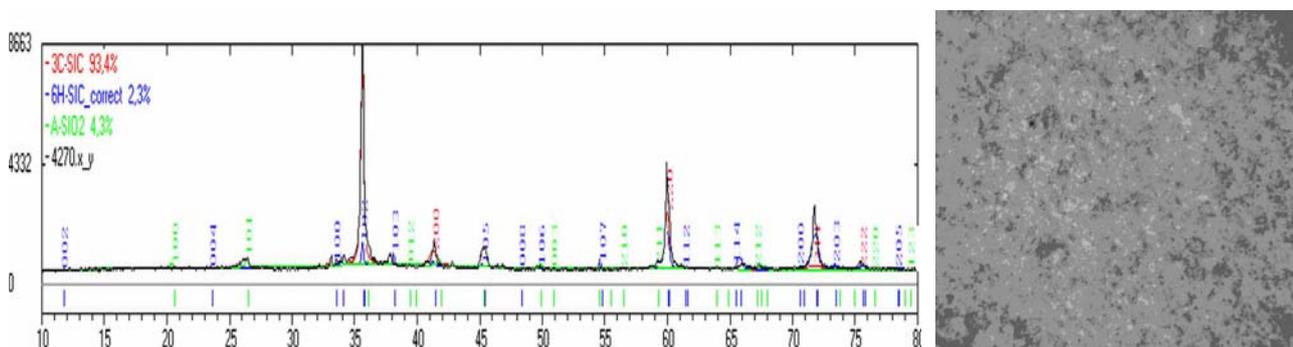
Шунгитовые породы обладают пористой структурой, причем поверхность пор породы малоактивна. Термообработка способна изменить качественно и количественно пористую структуру материалов, и это ведет и к изменению минерального состава, и к появлению новых свойств термообработанного материала [2]. Таким образом, наличие в минеральном составе исследуемого шунгита примесей в виде слюдястых минералов, а также калия и кальция, способствует образованию плавней в процессе обработки при высокой температуре, сульфиды разлагаются. Вследствие этого образуются жидкая фаза и расплав, заполняя поры в массе, способствует не только увеличению плотности упаковки (что само по себе важно для процесса спекания), но и цементирует при застывании отдельные участки твердой фазы в единый конгломерат, резко увеличивая

прочность керамических материалов [3]. Исследование электрофизических свойств образцов показало, что полученная керамика обладает проводниковыми свойствами.

Как известно, SiC способен как рассеивать, так и пропускать электромагнитное излучение (ЭМИ) при минимальном его отражении. Распространяясь в объеме керамического материала, ЭМИ создает переменное электрическое поле, энергия которого преобразуется в тепловую энергию: практически полностью - в радиопоглощающей и минимально - в радиопрозрачной карбидкремниевой керамике.

Для решения задачи исследования радиопоглощающих и радиопрозрачных свойств из полученного на первом этапе (реакция 1) порошкообразного карбида кремния был изготовлен керамический материал. Термообработка порошковых смесей на основе 89% SiC, 10% Al₂O₃ и 1% CaF₂ проведена при температуре 1500°C в атмосфере аргона с изотермической выдержкой в течение 2-х часов. α-Al₂O₃ марки Г-00 и фтористый кальций (CaF₂) были введены в качестве спекающих добавок. Фторид кальция вводился для интенсификации в системе обменных процессов за счет образования жидкой фазы, а оксид алюминия - с целью компенсации избытка углерода.

Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000) определен фазовый состав полученных образцов, дифрактограмма представлена на рис. 3а. Основной кристаллической фазой является кубическая (3С-политип) модификация карбида кремния, а карбид кремния гексагональной структуры (6Н-политип) и кварц присутствуют в небольших количествах.



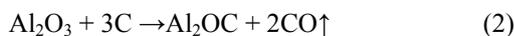
а) данные РФА: 3С-политип SiC – 93%, 6Н-политип SiC – 2%, SiO₂ – 5%

б) внешний вид поверхности керамической балки

Рис. 3. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород с добавкой 10% Al₂O₃ и 1% CaF₂

Полученные образцы имели высокую пористость. Предел прочности на изгиб образцов не превышал ~4МПа.

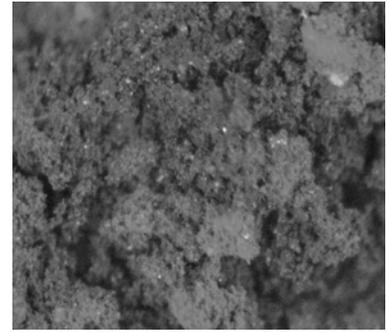
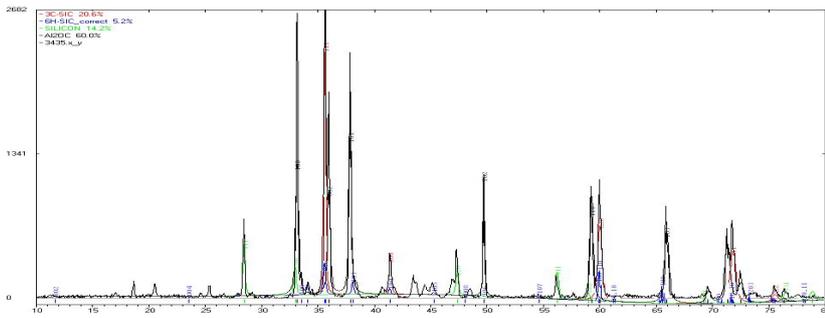
В ходе ранее проведенных исследований установлено, что термообработка смеси продуктов карботермической обработки шунгита с добавками 5–49 мас.% Al₂O₃ при температуре 1700°C в атмосфере аргона (P_{аргона} = 1 атм) способствует формированию фазы оксикарбида алюминия (Al₂OC) (реакция 2). Особенностью оксикарбидов алюминия является то, что их формирование протекает при участии большого количества промежуточных газофазных продуктов. При этом потери массы образцов могут достигать 60 масс.%.



Далее был изготовлен керамический материал на основе полученного порошкообразного карбида кремния (реакция 1) с добавкой 49% Al₂O₃ и 2% CaF₂. Методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (Shimadzu XRD-6000) определен фазовый состав полученных образцов, дифрактограмма представлена на рис. 4а. Преобладающими кристаллическими фазами являются оксикарбид алюминия и карбид кремния, также в небольших количествах присутствуют кварц и кремний. Каждый из образцов представляет собой поликристаллический агрегат серого цвета с достаточно высокой степенью нарушенности поверхности (рис. 4б).

К числу основных фазообразующих процессов следует отнести формирование твёрдых растворов SiC–Al₂OC, а также образование интерметаллидов, в частности Al₂FeSi (рис. 5А), и интерметаллических соединений Fe-Si-Ti-Cu в алюминиевой матрице (рис. 5Б,В) в процессе кристаллизации из расплава.

В результате изучения микроструктуры образца методом сканирующей электронной микроскопии были выявлены металлические микровключения. В полученном образце обнаруживается большое количество зерен кремния размером около 25 микрон (рис. 6а), а в тонкодисперсной составляющей имеются ожелезненные зерна размером примерно 9 микрон (рис. 6б). Для сплава системы Fe-Al-Si, содержащего около 9% Si и 6% Al, характерна высокая магнитная проницаемость и высокое удельное электрическое сопротивление (ρ = 0.81 мкОм•м). Все это снижает потери на вихревые токи, которые резко возрастают в высокочастотных полях [4].



а) данные РФА: Al_2O_3 – 60%, 6H-политип SiC-5%, 3C-политип SiC-20%, Si-14%, SiO_2 – 1%

б) внешний вид поверхности керамической таблетки

Рис. 4. Порошковая рентгенограмма (а) и микрофотография (б) продуктов термообработки шунгитовых пород с добавкой 49% Al_2O_3 и 2% CaF_2 .

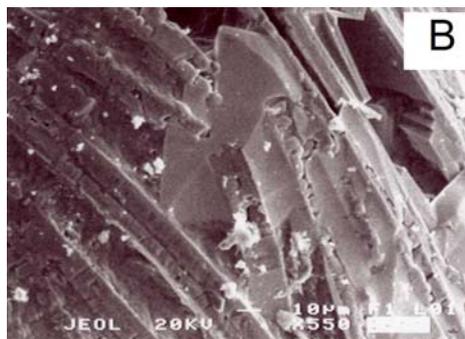
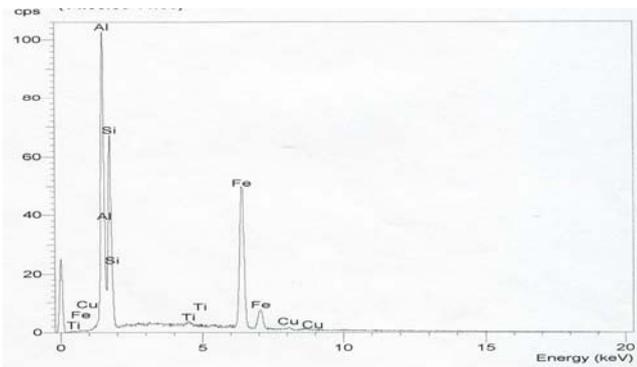
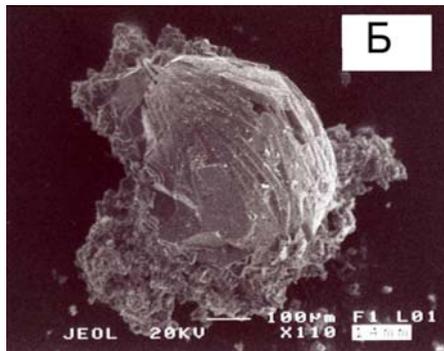
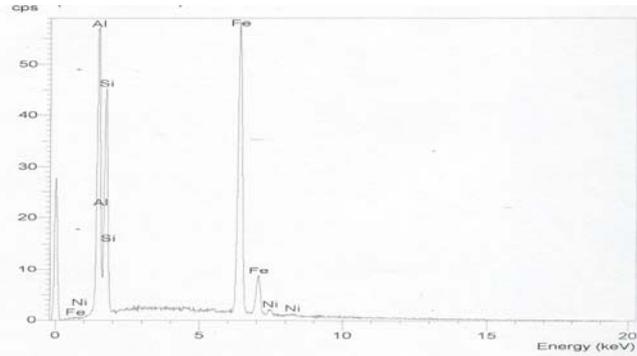
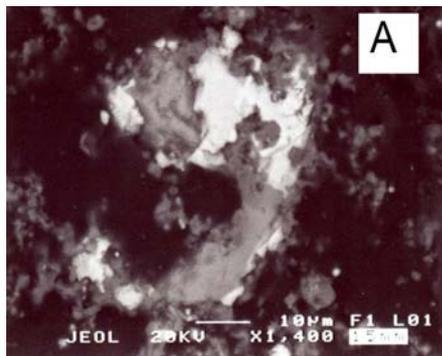
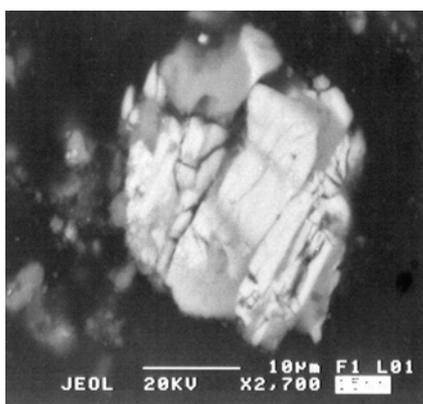
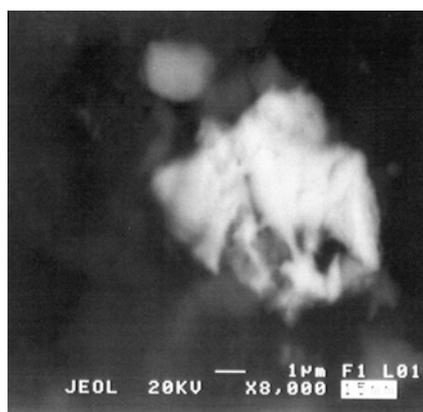


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения исследуемых образцов и энергодисперсионный спектр интерметаллидов (Б, В - режим вторичных электронов; А – режим упруго отраженных электронов): А – интерметаллид Al_2FeSi (светлая часть снимка) и кремний (светло-серая часть снимка); Б – интерметаллическое соединение округлой формы с высоким содержанием алюминия (Si~30.5%, Al~51%, Fe~18%, Ti+Cu~0.5%); В – алюминиевая матрица интерметаллида (Al~98.2%, Si~1.5%, Fe~0.3%)



а) Si~96.8%, Al~2.5%, Fe~0.7%



б) Fe~89%, Al~3%, Si~8%

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение и элементный состав (ат.%)

В таблице 2 также представлены результаты исследований радиофизических свойств полученных образцов, в частности коэффициенты отражения $K_{отр}$ и пропускания $K_{пр}$. Высокий коэффициент отражения в диапазоне частот 12-26 ГГц свидетельствует о наличии электронной проводимости в керамике, либо о наличии электропроводящих включений.

Таблица 2. Радиофизические свойства керамики в диапазоне частот 12-26 ГГц

№ обр.	Исходный состав	Условия термообработки	Фазовый состав	$K_{отр}, \%$	$K_{пр}, \%$
1	1%CaF ₂ 10%Al ₂ O ₃ 89% SiC	Аргон 1500°C 2ч	6H-SiC-2% 3C-SiC-93% SiO ₂ – 5%	87	0
2	2%CaF ₂ 49%Al ₂ O ₃ 49% SiC	Аргон 1700°C 2ч	Al ₂ O ₃ – 60% 6H-SiC-5% 3C-SiC-20% Si – 14% SiO ₂ – 1%	55	40

Таким образом, за наличие электронной проводимости в полученных образцах напрямую ответственны обнаруженные микровключения металлов, твердых растворов и интерметаллических соединений.

Интерметаллиды имеют лучшую обрабатываемость, чем керамики. Наряду с определенной пластичностью, они сохраняют свою структуру и прочность при высоких температурах, обладают хорошими антикоррозийными и антифрикционными свойствами, в чем значительно превосходят обычные металлы. Поскольку сплав системы Fe-Al-Si не содержит дорогостоящие компоненты, его широко применяют для изготовления магнитных экранов и магнитопроводов. Таким образом, шунгитовые породы могут быть использованы для производства кремнистых ферросплавов, силицидов, пористых материалов. Пока изучена только часть из известных групп шунгитовых пород. Дальнейшее исследование всего их спектра без сомнения увеличит их потенциальное промышленное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назарова Л.Ю., Грасс В.Э., Голдин Б.А. Продукты высокотемпературной переработки шунгита // Геология и минеральные ресурсы европейского северо-востока России: Материалы XV Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2009. Т. II. С. 401-402.
2. Крылов И.О. Влияние термообработки на изменение пористой структуры некоторых видов минерального сырья как перспективных сорбентов // Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, 2005. С. 473-475.
3. Соколов В.А., Калинин Ю.К. Теоретические и практические аспекты проблемы шунгитов // Научные обзоры и сообщения. 1976. №5. С. 76-84.
4. Сезоненко А.Ю., Сезоненко Ю.Д. Современные лигатуры для литейного производства и металлургии KBM AFFILIPS (Королевство Нидерланды / Бельгия). ИТБ "Литьё Украины". 2008. №6 (94).