

Н.И.СТЕБЛЕВСКАЯ, М.А.МЕДКОВ, М.В.БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ,  
А.А.СМОЛЬКОВ, В.П.МОЛЧАНОВ

## Жидкостная экстракция в гидрометаллургии и технологии получения неорганических материалов

*Показана перспективность использования жидкостной экстракции благородных металлов и висмута из растворов выщелачивания. Предложены принципиальные экстракционные схемы извлечения висмута из медного концентрата Приморского ГОКа и благородных металлов из техногенных россыпей юга-запада Приморья. Приводятся данные по использованию жидкостной экстракции для получения низкоразмерных (тонкослойных покрытий оксидов металлов или высокодисперсных объемных керамических образцов) материалов различного функционального назначения методом пиролиза экстрактов циркония, европия, тербия, висмута и железа.*

**Liquid-liquid extraction in hydrometallurgy and technology of inorganic materials production.** N.I.STEBLEVSKAYA, M.A.MEDKOV, M.V.BELOBELETSKAYA, A.A.SMOLKOV (Institute of the Chemistry, FEB RAS, Vladivostok), V.P.MOLCHANOV (Far-East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok).

*Efficacy of application of liquid-liquid extraction for selective separation of noble metals and bismuth from leaching solutions is shown. Fundamental extraction schemes for bismuth separation from copper concentrate of Primorsky mining-enrichment plant and noble metals from technogenous fields of the southeastern Primorye are offered.*

*The results of application of liquid-liquid extraction for obtaining low-side (thin-layer metal oxides coatings or high-disperse bulk ceramic samples) materials for various functional purposes, using the method of pyrolysis of zirconium, europium, terbium, bismuth and iron, are presented.*

Интенсивное развитие экстракционных процессов разделения и глубокой очистки веществ, начавшееся в середине прошлого века, обусловлено прежде всего запросами урановой промышленности. В частности, экстракция оказалась значительно эффективней по сравнению с другими методами очистки урана. В настоящее время экстракционные процессы широко используются в гидрометаллургии не только радиоактивных элементов, но и таких металлов, как цирконий, гафний, ниобий, тантал, вольфрам, молибден, индий, рений, а также редкоземельных и благородных, и в особенно больших масштабах – в производстве меди.

Практически все из перечисленных металлов представлены в сырьевой базе Приморского края. В то же время в крае отсутствует гидрометаллургическое производство, а пирометаллургическое представлено единственным свинцовым заводом, построенным концессионной фирмой «Бриннер и компания» в 1929 г. Основная масса получаемых в Приморье полиметаллических концентратов вывозится в западные районы страны или в Японию. Очевидно, что необходимость организации гидрометаллургического производ-

---

СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – кандидат химических наук, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, СМОЛЬКОВ Анатолий Андреевич – кандидат химических наук (Институт химии ДВО РАН, Владивосток), МОЛЧАНОВ Владимир Петрович – кандидат геолого-минералогических наук (Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток).

ства в непосредственной близости от сырьевых источников давно уже назрела. И в этой связи исследования, направленные на разработку экстракционных методов извлечения металлов из растворов выщелачивания приморских концентратов, представляются актуальными.

Другим перспективным направлением использования жидкостной экстракции является получение низкоразмерных (тонкослойных покрытий или высокодисперсных объемных керамических образцов) материалов различного функционального назначения методом пиролиза экстрактов [12].

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований экстракционных процессов, выполненных в Институте химии ДВО РАН.

### **Экстракционная схема извлечения висмута из медного концентрата Приморского ГОКа**

В настоящее время чаще всего на стадии гидрометаллургического передела висмут выделяется из растворов с помощью цементации и гидролиза. Недостатки этих способов очевидны: в обоих случаях не достигается удовлетворительная чистота конечных продуктов, кроме того, при гидролизе приходится перерабатывать большие объемы растворов, а при цементации из-за наличия в растворах мышьяка существует опасность выделения арсина и т.д. Метод экстракционного извлечения висмута из растворов выщелачивания лишен этих недостатков. На сегодняшний день отсутствуют сведения о практической реализации экстракционных схем извлечения висмута из технологических растворов как у нас в стране, так и за рубежом.

В качестве объектов исследований нами были использованы медный концентрат Приморского ГОКа с содержанием висмута 0,42%, меди 12%, железа 41,9%, серы 33,1%, мышьяка 2,1% и огарки окислительного обжига сульфидных промпродуктов этого же ГОКа с содержанием висмута 0,17%, меди 4,0%, золота 8 г/т, серебра 50,5 г/т, мышьяка 0,45%.

На модельных сульфатохлоридных растворах, содержащих висмут, железо и медь, были отработаны оптимальные условия экстракции висмута растворами нитрата триалкиламмония (ТАА) в керосине и уайт-спирите с добавками различных модификаторов [1]. После промывки органической фазы раствором серной кислоты коэффициент разделения для висмута и меди составил  $4 \cdot 10^4$ , для висмута и железа –  $7 \cdot 10^3$ . Установлено, что на стадии реэкстракции 90% висмута переходит в водную фазу при трехкратной реэкстракции азотной кислотой. Аналогичные показатели разделения получены при экстракции висмута из растворов выщелачивания огарков окислительного обжига сульфидных промпродуктов [2].

В полупромышленных условиях проверена экстракционная схема извлечения висмута из растворов выщелачивания огарков окислительного обжига висмутсодержащих сульфидных промпродуктов. Было переработано 3300 л растворов выщелачивания. В качестве экстрагента в этом случае использовали 10%-ный раствор ТАА в керосине с добавкой модификатора – каменноугольного сольвента (35%). Извлечение металлов в экстракт в период балансовых испытаний составило: Вi – 94,7%, Cu – 7,04%, Fe – 5,01%. Более высокие показатели извлечения меди и железа в экстракт, по сравнению с лабораторными данными, обусловлены присутствием в экстракционной системе модификатора.

Проведены также полупромышленные испытания экстракционной схемы извлечения висмута из растворов выщелачивания медного и висмутового концентратов при их совместной гидрометаллургической переработке. В этом случае в качестве экстрагента был использован 10%-ный раствор ТАА в уайт-спирите с добавкой октанола (7%). Состав растворов выщелачивания (г/л): Вi – 1,0; Cu – 0,05; Fe – 12,0; NaCl – 58,0; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 12,8. Соотношение фаз при экстракции органическая : водная (о : в) = 1 : 6; при промывке 1 : 1; при

реэкстракции 5 : 1. Для реэкстракции использовали раствор, содержащий 100 г/л  $\text{HNO}_3$  и 500 г/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . На стадии экстракции извлечение в органическую фазу составило: висмута – 96,9%; железа – 1,2%; меди – 30%. При использовании оборотной органической фазы результаты отличались незначительно. При трехступенчатой реэкстракции в противотоке получены реэкстракты с содержанием (г/л): висмута – 19,8; железа – 0,26; меди – 0,055. Извлечение из раствора выщелачивания в реэкстракт составило (%): висмута – 92,0; железа – 0,8; меди – 26,5. Из реэкстракта нейтрализацией аммиаком до pH 2,5 выделена в качестве товарного продукта хлорокись висмута с содержанием основного вещества 99,9–99,99%. Полученная хлорокись висмута по содержанию примесей отвечает требованиям ТУ 6-09-5868-69.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема переработки медного и висмутового концентратов Приморского ГОКа, предусматривающая выщелачивание сырья с последующим экстракционным извлечением висмута из растворов. По результатам полупромышленных испытаний проведена технико-экономическая оценка экстракционной технологии извлечения висмута в сравнении с гидrolитическим методом его осаждения. Разработан и утвержден Приморским ГОКом технологический регламент на проектирование промышленной установки экстракционного извлечения висмута.

### **Экстракция золота и серебра из растворов выщелачивания техногенных россыпей**

Ранее нами были описаны закономерности экстракции серебра из тиомочевинных и роданидных растворов трибутилфосфатом и предложена экстракционная схема извлечения серебра из сульфидного концентрата Приморской горнорудной компании «Восток» [7].

Ниже приводятся результаты исследований процесса извлечения благородных металлов (БМ) – серебра и золота – из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции.

В качестве базового объекта исследований нами избраны техногенные россыпи одного из месторождений юго-запада Приморья. Была выделена неэлектромагнитная фракция россыпей, концентрирующая основную массу золота, элементов платиновой группы (ЭПГ) и техногенной ртути [5].

Поскольку широкому промышленному использованию тиокарбамидного растворения БМ препятствуют относительно высокая цена тиокарбамида и его потери на стадиях фильтрации и извлечения золота, то нами предложен процесс извлечения золота и ЭПГ из тиокарбамидных растворов с использованием жидкостной экстракции как возможного способа снижения потерь тиокарбамида при переработке золотосодержащих концентратов.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующиеся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота и серебра практически не экстрагируются растворами индивидуальных экстрагентов в бензоле и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ [7]. Экстракция золота и серебра существенно улучшается при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов. При этом установлено, что введение тиоцианата натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания (табл. 1), и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцианатных комплексов [6]. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потерь тиокарбамида.

Таблица 1

## Результаты выщелачивания золотосодержащих концентратов

Условия выщелачивания, моль/л	Au		Ag		Концен- трат
	Содержа- ние, моль/л	Извлече- ние, %	Содержа- ние, моль/л	Извлече- ние, %	
Thio – 0,52; Fe <sup>3+</sup> – 0,087; T : Ж – 1 : 5	4,3·10 <sup>-4</sup>	25,8	3,0·10 <sup>-4</sup>	42,5	№ 1
Thio – 0,13; Fe <sup>3+</sup> – 0,07; CNS <sup>-</sup> – 0,5; T : Ж – 1 : 3	8,9·10 <sup>-4</sup>	53,7	1,8·10 <sup>-5</sup>	2,6	№ 1
Thio – 0,26; Fe <sup>3+</sup> – 0,07; CNS <sup>-</sup> – 0,5; T : Ж – 1 : 3	1,5·10 <sup>-3</sup>	92,0	3,7·10 <sup>-4</sup>	53,1	№ 1
Thio – 0,66; Fe <sup>3+</sup> – 0,07; CNS <sup>-</sup> – 0,5; T : Ж – 1 : 3	1,5·10 <sup>-3</sup>	92,0	5,9·10 <sup>-4</sup>	85,0	№ 1
Thio – 0,66; Fe <sup>3+</sup> – 0,07; CNS <sup>-</sup> – 0,5; T : Ж – 1 : 3	1,2·10 <sup>-4</sup>	89,0	1,3·10 <sup>-5</sup>	15,2	№ 2
Thio – 1,31; Fe <sup>3+</sup> – 0,07; T : Ж – 1 : 3	5,2·10 <sup>-5</sup>	37,8	6,5·10 <sup>-5</sup>	76,1	№ 2

Примечание. Концентраты 1 и 2 отличались по содержанию золота и серебра.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения металлов при экстракции смесью ДФТМ с ТБФ из тиокарбамидно-тиоцианатных растворов выщелачивания золотосодержащего сырья для различных соотношений о : в. Исходные концентрации тиокарбамида и тиоцианата аммония в растворе выщелачивания, объединенном с растворами промывок, составляли соответственно 0,3 и 0,4 моль/л. При экстракции золота из растворов выщелачивания, содержащих только тиокарбамид (0,78 моль/л), его коэффициент распределения составил 0,28 при соотношении о : в = 1 : 1.

Таблица 2

## Зависимость коэффициентов распределения металлов от соотношения фаз

Экстрагент	о : в	D <sub>Au</sub>	D <sub>Ag</sub>	D <sub>Cu</sub>	D <sub>Fe</sub>
ДФТМ + ТБФ	1 : 1	23,0	2,8	11,4	0,3
	1 : 2	19,0	1,6	5,6	0,2
	1 : 4	9,0	0,9	2,8	0,1
	1 : 6	8,2	0,6	1,9	0,08
	1 : 8	4,0	0,5	1,4	0,08
ТБФ	1 : 1	20,2	0,9	3,9	0,2
	1 : 2	8,4	0,4	1,6	0,1
	1 : 4	3,0	0,03	0,9	0,08
	1 : 6	1,8	0	0,6	0,05
	1 : 8	1,2	0	0,3	0,05

Насыщение органической фазы показало, что после трехкратного контакта экстрагентов со свежими порциями растворов выщелачивания коэффициенты распределения золота снижаются в меньшей степени по сравнению с коэффициентами распределения серебра, меди и железа. Коэффициенты распределения БМ несколько снижаются при замене бензола на керосин.

Если в растворах выщелачивания присутствует ртуть, она почти полностью переходит в органическую фазу. В этой связи нами предпринята попытка выделения всех металлов из органической фазы, минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что при этом способе металлы наиболее эффективно осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л NaBH<sub>4</sub>, на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке. По результатам анализа на пробирном камне проба золота в слитке составила 980. Таким образом,

использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота и серебра из растворов выщелачивания, как показали проведенные нами исследования, позволяет извлекать БМ с дополнительным отделением от примесей и существенным снижением удельного расхода тиокарбамида. Единственная проблема, которая возникает в этом случае – это вывод накопившихся в обороте As и Fe из-за низкого коэффициента их распределения. Тем не менее эта проблема разрешима, поскольку технология предусматривает полную нейтрализацию оборотных растворов известью после 5–7 циклов выщелачивания для снижения общего солевого фона.

При использовании растворов в обороте, по нашим данным, извлечение БМ из концентратов должно составить 89–90 %.

Таким образом, нами установлено, что экстракция благородных металлов смесью дифенилтиомочевины с трибутилфосфатом из смешанных тиокарбамидно-тиоцианатных растворов хорошо сочетается со стадией выщелачивания, что открывает перспективы для создания гидрометаллургической схемы переработки минерального сырья.

### **Экстракционно-пиролитический метод получения тонких пленок оксидов европия, тербия, висмута и железа**

Оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) и смешанные оксиды железа, висмута и РЗЭ обладают рядом уникальных магнитных свойств. В частности, для ортоферритов состава  $RFeO_3$  (где R – редкоземельный элемент) характерно явление «слабого» ферромагнетизма [3]. Тонкие пластинки феррита-граната гадолиния, например, используют для создания нового типа элементов памяти в компьютерах. Соединение  $BiFeO_3$  относится к классу сегнетомагнетиков, обладающих фазовыми переходами, индуцированными магнитным полем. Для некоторых целей, например для снижения энергетических потерь на вихревые токи, важно иметь материалы с высоким магнитным насыщением и одновременно обладающие диэлектрическими или полупроводниковыми свойствами. Такими материалами могут служить ферромагнитные оксиды РЗЭ, в частности европия.

Для получения таких материалов в виде тонких пленок или объемных керамических образцов перспективен метод пиролиза экстрактов. Несмотря на то что в изученных нами [8, 9] экстракционных системах коэффициенты распределения европия не достигают больших значений, при повышении концентрации европия в водной фазе методом насыщения могут быть получены экстракты с достаточным содержанием европия для изготовления тонких пленок пиролизом экстрактов. Для этих целей из всех изученных экстракционных систем были выбраны насыщенные экстракты европия, полученные при экстракции растворами ТБФ и бензойной кислоты (БК) из нитратных растворов в присутствии акриламида ( $AA_M$ ), при экстракции раствором диацетама-5 из нитратных растворов и бензолом из нитратных растворов в присутствии фенантролина (ФЕН). Экстракты после предварительного удаления части растворителя наносили на кварцевую подложку слоями, постоянно подсушивая каждый слой при температуре 100–200°C. При пиролизе насыщенных экстрактов (800°C) с  $AA_M$  на базе ТБФ нами получены на кварцевой подложке пленки, которые по данным рентгенофазового анализа идентифицированы как  $EuPO_4$ , во всех остальных случаях при пиролизе образуются пленки  $Eu_2O_3$ .

Следует отметить, что по аналогии с [12] мы попытались получить на базе экстрактов европия и висмута тонкие оксидные покрытия на кварцевой подложке. В соответствии с данными рентгенофазового анализа из экстракта европия на базе ТАБАХ + ацетилацетон (АА) формируется пленка  $Eu_2O_3$ , а из смешанного экстракта европия и висмута (эквимолярная смесь) – пленка оксида висмута со структурой силленита, на дифрактограмме которой отсутствуют линии  $Eu_2O_3$ .

Поскольку в системе с  $AA_M$  коэффициенты распределения тербия достигают максимальных значений, для пиролиза были использованы насыщенные экстракты экстракционной системы  $Tb^{3+}$ - $AA_M$ - $BK$ . По данным рентгенофазового анализа продуктом пиролиза экстракта, содержащего тербий и  $AA_M$ , является  $Tb_4O_7$ . В результате пиролиза экстракта тербия с ТБФ и тригидроксиметиламинометаном (ТГМАМ) на кварцевой подложке получена пленка, которая по данным рентгенофазового анализа представляет собой  $TbPO_4$ .

Как было показано ранее [10], висмут экстрагируется тиоцианатом трибензиламмония (ТАБАТ) из смешанных хлоридно-тиоцианатных растворов в виде  $(ТАБА)_2BiCl_3$ , и, следовательно, ненасыщенный экстракт будет представлять собой смесь комплексного хлорида висмута со свободным экстрагентом ТАБАТ. Это будет определять состав газовой фазы при пиролизе и может повлиять на фазовый состав продуктов пиролиза.

Пиролиз экстрактов висмута на базе ТАБАТ при  $800^\circ C$  приводит к образованию двух фаз, одна из которых идентифицирована как  $\beta-Bi_2O_3$  [13], а вторая оказалась неизвестной фазой, изоструктурной соединению  $Bi_{12}PbO_{20}$  [14]. В чистом виде вторая фаза получена при пиролизе раствора  $BiCl_3$  в метилгексилкетоне при  $800^\circ C$ . Дифрактограмма этой фазы проиндексирована в кубической сингонии с параметром  $a = 10,27 \text{ \AA}$ .

В табл. 3 приведены составы продуктов пиролиза некоторых экстрактов, полученных из хлоридных растворов висмута, европия и тербия. Интерес к смешанным оксидным системам обусловлен перспективами их практического использования. Соединения  $BiTbO_3$  и  $BiEuO_3$  идентифицированы по данным рентгенофазового анализа в соответствии с [14].

Таблица 3

Состав продуктов пиролиза экстрактов

Экстракционная система	t, °C	Фазовый состав
$BiCl_3$ + МГК	800	$Bi_xO_y$
$BiCl_3$ + $AA$ + ТБФ	800	$BiPO_4$ + $Bi_2O_3$
$Bi$ + ТАБАХ + $AA$	800	$Bi_2O_3$ (силленит) + $\gamma-Bi_2O_3$
$Bi$ + ТАБАХ + $AA$	600	$Bi_2O_{2,33}$
$Bi$ + ТАБАТ	800	$\beta-Bi_2O_3$ + $Bi_xO_y$
$BiCl_3$ + ТАБАТ + МГК	800	$\beta-Bi_2O_3$ + $Bi_2O_3$ (силленит)
$EuCl_3$ + $AA$ + ТБФ	800	$EuPO_4$
$EuCl_3$ + $AA$ + ТАБАХ	800	$Eu_2O_3$
$Eu$ + ТАБАТ	800	Рентгеноаморфная фаза
$Eu$ + ТАБАХ + $AA$	800	$Eu_2O_3$
$TbCl_3$ + ТАБАХ + $AA$	800	$Tb_4O_7$
$BiCl_3$ + $TbCl_3$ +ТАБАХ+МГК+ $AA$	800	$BiTbO_3$
$Bi$ + $Eu$ + ТАБАХ + $AA$	600	$Bi_2O_{2,33}$ + $Eu_2O_3$
$BiCl_3$ + $EuCl_3$ + МГК + $AA$	800	$BiEuO_3$
$FeCl_3$ + $EuCl_3$ + ТАБАХ	800	$EuFeO_3$
$FeCl_3$ + $EuCl_3$ + ТАБАХ	850	$Eu_3Fe_5O_{12}$

Данные табл. 3, на наш взгляд, интересны тем, что демонстрируют полиморфизм оксидных соединений висмута, получаемых из разных экстрактов в одних и тех же условиях пиролиза. Это может иметь существенное значение, например, при получении висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) методом пиролиза экстрактов. В ближайшее время нами планируется исследование магнитных свойств получаемых методом пиролиза экстрактов тонких пленок оксидов металлов, приведенных в табл. 3.

## Экстракционно-пиролитический метод получения тонких пленок оксида циркония

Безоксидные керамические композиционные материалы (ККМ), главным образом типа SiC/SiC, являются перспективными для использования в конструкциях, работающих при высоких температурах. Они могут обеспечивать высокую коррозионную устойчивость и сохранение прочности при температурах 1300–1400°C. Кроме того, они обладают низкой плотностью, благодаря чему их удельные прочностные характеристики выше, чем у металлических материалов. В первую очередь они предназначены для новых авиационных двигателей и должны работать длительно (тысячи часов) в окислительной (коррозионной) среде при циклически меняющихся температурах и нагрузках.

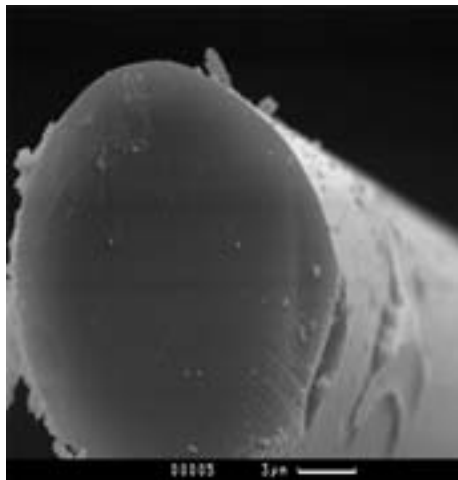


Рис. 1. Поперечное сечение нити с однослойным циркониевым покрытием. Сканирующий микроскоп,  $\times 5000$

Основным компонентом безоксидных ККМ являются керамические армирующие волокна SiC, как керновые диаметром 140 мкм, так и тонкие бескерновые типа Никалон, Тиранно, Силрамик и др. (Nicalon, Tuganno, Sylramic) с моноволокнами диаметром 8–14 мкм (рис. 1).

Наиболее широко применяемое сейчас бескерновое волокно типа Хай-Никалон (Hi-Nicalon) имеет наноразмерную поликристаллическую структуру (рис. 2). Нанокристаллиты SiC в фабричных волокнах по размерам не превышают 3–10 нм [13].

Несмотря на высокую окислительную стойкость, из-за малого диаметра моноволокон, образующих жгут волокна Хай-Никалон, при длительной работе волокно требует дополнительной защиты поверхностными слоями из еще более стойких материалов. Кроме того, для сохранения целостности волокон покрытие должно обеспечивать оптимальную адгезию между волокном и матрицей, направляя поперечные трещины матрицы вдоль оси волокна по слою покрытия [14]. Примером перспективного комбинированного адгезионно-защитного покрытия является покрытие из чередующихся наноразмерных слоев тугоплавких оксидов с низкой прочностью сдвига (адгезионные слои) и плотных карбидных слоев с высокими прочностью сдвига и сопротивлением газовой диффузии (защитные слои). Одним из наиболее перспективных оксидов является оксид циркония (рис. 3). Однако к покрытиям предъявляются весьма высокие требования, поэтому принцип их построения, методы нанесения отдельных слоев, структурные особенности и методы температурной стабилизации структур требуют тщательного изучения. Этим вопросам посвящено немало работ [15, 16], но поиск

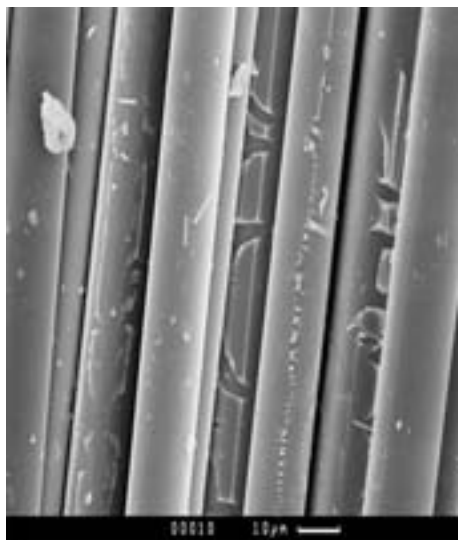


Рис. 2. Ткань из волокна Hi-Nicalon с однослойным циркониевым покрытием. Сканирующий микроскоп,  $\times 1000$

приемлемых решений, особенно для экстремальных условий, продолжается. Выбор и исследование метода осаждения оксида циркония очень важны потому, что они существенно влияют на структуру осажденного слоя и определяют технологичность процесса его нанесения.

В этой связи нами предприняты исследования условий нанесения на волокна Хай-Никалон слоев оксида циркония методом пиролиза экстрактов оксалатов циркония. Общие преимущества этого метода показаны ранее [1]. В качестве водной фазы использовали оксалатно-хлоридные растворы, содержащие 0,028 моль/л оксихлорида циркония и различные количества щавелевой кислоты. Экстракцию осуществляли 0,32 М-ным бензольным раствором три-н-октиламина (ТОА) в течение 30 мин при отношении фаз, равном 1 : 1, используя жидкую пробу объемом 5 мл. После экстракции органическую фазу упаривали и подвергали пиролизу при 800–900°C. Для определения фазового состава продуктов пиролиза использовали также многослойные покрытия на кварце.

Для улучшения адгезии пленки  $ZrO_2$  к волокнам в полученные экстракты циркония добавляли экстракты висмута, полученные аналогично [4].

Как было отмечено выше, одним из требований, предъявляемых к защитным покрытиям на ККМ, является устойчивость при высоких температурах. Известно, что диоксид циркония существует в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической. При этом фазовый переход из моноклинной модификации в тетрагональную осуществляется при  $\sim 1100^\circ C$ , а из тетрагональной в кубическую – при  $\sim 2300^\circ C$ . Очевидно, что наибольший интерес для использования в высокотемпературных покрытиях представляют тетрагональная и кубическая модификации. Для стабилизации наиболее высокотемпературной кубической модификации в оксид циркония вводят добавки оксидов других металлов, в частности редкоземельных. Ранее нами было установлено, что введение в экстракты циркония экстрактов РЗЭ, полученных из нитратных растворов, приводит к формированию в процессе пиролиза моноклинной модификации оксида циркония [11]. Было высказано предположение, что появление моноклинной фазы обусловлено наличием в экстрактах РЗЭ нитратных групп, являющихся поставщиками кислорода, что препятствует возникновению кислородных вакансий и перестройке кристаллической ячейки  $ZrO_2$  в искаженные тетрагональную и кубическую структуры. В то же время нами установлено, что при введении в экстракты циркония экстрактов висмута для улучшения адгезионных свойств покрытия после пиролиза при 800–900°C одновременно образуется кубическая модификация оксида циркония, что подтверждено данными рентгенофазового анализа.

Получены дифрактограммы исходного волокна Хай-Никалон и волокна с нанесенными на него 1, 3 и 5 слоями оксида циркония. После нанесения каждого слоя образцы подвергали обжигу при 800°C. В отличие от дифрактограммы исходного волокна на дифрактограммах модифицированного волокна присутствуют линии, соответствующие межплоскостным расстояниям  $d = 2,91084; 2,52034; 1,80129; 1,52278 \text{ \AA}$  кубической модификации  $ZrO_2$ . Кроме того, необходимо подчеркнуть, что на дифрактограммах отсутствует наиболее интенсивная линия моноклинной модификации с межплоскостным расстоянием

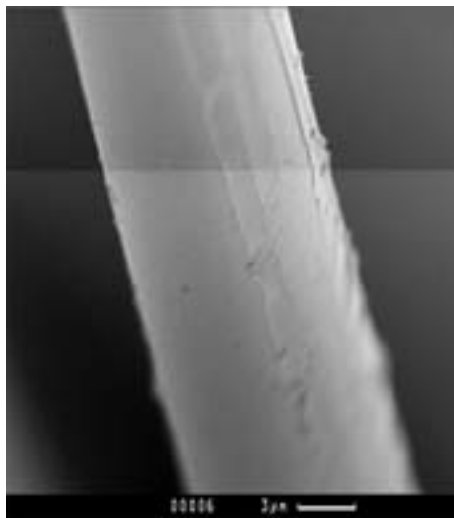


Рис. 3. Нить наклонная с однослойным циркониевым покрытием. Сканирующий микроскоп,  $\times 6000$



$d = 3,16 \text{ \AA}$ . Предварительно из тех же экстрактов на кварцевой подложке были получены многослойные покрытия, которые методом рентгенофазового анализа были также идентифицированы как кубическая модификация двуокиси циркония.

По данным микронзондового анализа, толщина оксидной пленки не превышает 1 мкм. На основании проведенных исследований установлено, что экстракционно-пиролитический метод с использованием экстрактов оксалатов циркония позволяет успешно формировать тонкие пленки диоксида циркония кубической модификации на волокнах типа Хай-Никалон. Высокая технологичность метода может сделать его применение более предпочтительным, чем широко применяемый сейчас метод химического газофазного осаждения, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 1354731 СССР, МКИ<sup>4</sup> C22 В 30/06. Способ извлечения висмута из мышьяковистых висмутсодержащих растворов / Седова Н.А., Давидович Р.Л., Медков М.А., Смольков А.А., Богатюк Г.П. 1983 г.
2. А. с. 1174488 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 22 В 3/00 11/04. Способ переработки сульфидных полиметаллических продуктов, содержащих благородные и цветные металлы / Седова Н.А., Давидович Р.Л., Медков М.А., Смольков А.А., Гафарова Э.Я. // БИ. 1985. № 31.
3. Белов К.П. К истории развития магнитного материаловедения. – <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/27.html>
4. Медков М.А., Смольков А.А., Давидович Р.Л. Изучение экстракции висмута три-н-октиламином из сульфатхлоридных растворов с помощью УФ-спектроскопии // Журн. неорган. химии. 1987. № 12. С. 3026–3029.
5. Молчанов В.П., Сапин В.И., Хомич В.Г. О типах коренных источников золота и платины Фадеевского узла // Генезис месторождений золота и методы добычи благородных металлов. Благовещенск: АмурКНИИ, 2000. С. 74–78.
6. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Молчанов В.П., Хомич В.Г. Экстракция золота смесью трибутилфосфата и дифенилтиомочевины из тиокарбамидных растворов // Хим. технология. 2003. № 3. С. 22–26.
7. Смольков А.А., Белобелецкая М.В., Медков М.А., Харламова Л.Г. Экстракция серебра трибутилфосфатом с дифенилтиомочевинной из роданидных растворов // Хим. технология. 2000. № 8. С. 5–7.
8. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Кайдалова Т.А. Экстракция висмута из тиоцианатных растворов и составы продуктов пиролиза экстрактов // Хим. технология. 2003. № 7. С. 19–22.
9. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Карасев В.Е., Грищенко Д.Н. Экстракция европия и тербия смесями экстрагентов и исследования составов продуктов пиролиза экстрактов. // Тез. докл. XIII Рос. конф. по экстракции. Симпоз. «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». М., 2004. Ч. 1. С. 242–243.
10. Стеблевская Н.И., Грищенко Д.Н., Медков М.А., Карасев В.Е. Экстракция европия из хлоридных растворов хлоридом триалкилбензиламмония в присутствии β-дикетонов // Хим. технология. 2002. № 4. С. 23–28.
11. Стеблевская Н.И., Базрова В.А., Медков М.А., Грищенко Д.Н. Экстракция тербия смесями экстрагентов и исследование составов продуктов пиролиза экстрактов // Хим. технология. 2004. № 4. С. 32–35.
12. Холькин А.И., Андрианова Т.Н., Задонская И.В. и др. Получение высокотемпературных сверхпроводящих материалов с применением экстракции // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312, № 3. С. 663–667.
13. Hasagawa Y. Synthesis of continuous silicon carbide fibre. Pt 6: Pyrolysis process of cured polycarbosilane fibre and structure of SiC fibre // J. Materials Sci. 1989. Vol. 24, N 3. P. 1177–1190.
14. Naslain R.R. Materials design and processing of high temperature ceramic matrix composites: state of the art and future trends // Adv. Composite Mater. 1999. Vol. 8, N 1. P. 3–16.
15. Naslain R.R. The design of the fibre-matrix interfacial zone in ceramic matrix composites // Composites. 1998. Vol. 29, pt A. P. 1145–1155.
16. Tsirlin A.M., Florina E.K., Pronin Y.E. et al. Strength and oxidation resistance of SiC fibers coated with various Si-containing compositions // Ceramic Eng. & Science Proc. 2002. Vol. 23, N 3. P. 269–276.