

ПРИМЕНЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Практическое использование РЗЭ началось во второй половине XIX в. С 1885 г. соединения РЗЭ применяли в производстве газонакалильных сеток или колпачков для осветительных газовых и керосиновых фонарей. Сетки изготавливали из ThO_2 с добавкой 1 % оксида церия. Такая смесь позволяла достигать максимальной яркости белого свечения.

Длительное время производство газонакалильных колпачков и кремней для зажигалок оставалось практически единственной сферой применения РЗЭ. Бурный прогресс в этой области начался лишь во второй половине XX столетия в связи с развитием аэрокосмической, электронной, нефтехимической, атомной и других отраслей промышленности.

Основную массу РЗЭ используют в виде смешанных (природных) соединений в металлургической и нефтехимической отраслях промышленности, а также при производстве стекла и керамики. Потребление высокочистых индивидуальных РЗЭ в денежном выражении достигает 30 %, хотя по весу не превышает 1 % от общего объема потребления РЗЭ.

В последние годы значительно расширяется применение индивидуальных РЗЭ. Примером может служить использование неодима для легирования магниевых сплавов, иттрия и европия — для производства красного люминофора для цветного телевидения, гадолиния — для создания магнитных материалов с особой структурой, самария — для получения сверхмощных постоянных магнитов и целый ряд других. Только в Японии в последние годы производство оксида иттрия возросло на 38 % и составило 90 т, в том числе: 60 — в производстве кинескопов для цветного телевидения и люминесцентных ламп, 17–18 — в производстве оптического стекла, 12–13 — в производстве стабилизированного диоксида циркония¹.

¹ Альперина Е. М., Цыганкова Г. В. Современное состояние производства и потребления редкоземельных металлов и их соединений // Цветные металлы. 1983. № 1. С. 108–111.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЗЭ

В металлургии

Использование РЗЭ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, примеси которых ухудшают свойства сталей, сплавов и цветных металлов. При взаимодействии РЗЭ с этими элементами происходит очистка расплава за счет образования прочных тугоплавких соединений, что вызывает в свою очередь резкое повышение механических свойств легируемых металлов и сплавов. Теплоты образования оксидов РЗЭ превышают 1000 кДж/моль, а температуры плавления — 2000°С против 268 кДж/моль и 1614°С у железа соответственно.

РЗЭ образуют также тугоплавкие соединения с вредными примесями и устраняют легкоплавкие эвтектические включения, вызывающие красноломкость (фосфор и мышьяк в стали, свинец, олово и висмут в медных сплавах). Температуры плавления мышьяка и эвтектических сплавов систем Fe–P и P–As не превышают 1080°С, а соединения этих элементов с РЗЭ плавятся при температурах, превышающих 2250°С. То же можно сказать и о примесях, вызывающих красноломкость медных сплавов, — свинце, олове и висмуте. Температуры плавления этих металлов и их эвтектических сплавов с медью ниже 450°С. Интерметаллические соединения РЗЭ с висмутом, свинцом и оловом плавятся при температурах выше 1000°С.

РЗЭ обладают также модифицирующим действием. Измельчение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗЭ. Сюда же относится изменение формы графита из пластинчатой в шаровидную в высокопрочных чугунах. Добавки лантаноидов улучшают структуру и свойства поверхностной оксидной планки, способствуют повышению жаростойкости сплавов на основе железа, никеля и хрома, упрочняют сплавы за счет легирования твердого раствора или образования новых соединений.

Успешному применению РЗЭ в металлургии способствуют также невысокое давление насыщенного пара при температуре плавления чугунов и сталей, высокие температуры кипения и плотность, близкая к плотности железа. Сочетание этих факторов позволяет вводить лантаноиды в различные тугоплавкие металлы значительно проще по сравнению с такими известными модификаторами, как кальций и магний.

Таким образом, РЗЭ используют для получения высокопрочных чугунов, улучшения свойств низколегированных, коррозионностойких и других сортов сталей, увеличения жаропрочности магниевых и алюминиевых сплавов, а также для улучшения свойств целого ряда других металлов и сплавов. По объему потребления РЗЭ металлургия занимает ведущее место.

Огромное значение для современной техники имеет высокопрочный чугун, в котором содержащийся графит находится в шаровидной форме, в отличие от обычного чугуна, где графит присутствует в виде пластин. Более высокие

механические свойства высокопрочного чугуна² делают возможной замену стальных деталей чугунами литыми. При этом значительно сокращаются трудовые затраты на механическую обработку, достигается экономия металла, особенно стального проката, снижается стоимость изделий. Для модифицирования чугуна в основном используют мишметалл или различные лигатуры на его основе.

Добавки РЗЭ вызывают также повышение стойкости чугуна к коррозионно-эрозионному изнашиванию и трению скольжения. Так, введение РЗЭ вызывает увеличение эрозионной стойкости хромистого чугуна до 0,67 против 0,16 у чугуна без добавок РЗЭ (за единицу приведена стойкость стали 12Х18Н9Т). Износостойкость модифицированного чугуна возрастает более чем в 50 раз.

В последние годы значительно возросло использование иттрия в качестве легирующего элемента³. Иттриевый чугун имеет лучшую жидкотекучесть, большую стойкость к истиранию, поскольку иттрий не только глобуляризует включения графита, но и упрочняет металлическую основу, однако его стоимость более высокая по сравнению с чугуном, модифицированным церием и магнием. Иттрием можно легировать в более широких пределах, чем церием, так как его добавки не вызывают отбеливания чугуна. Чугун с добавками иттрия сохраняет свои свойства при многократных переплавах. Высокие механические и литейные свойства иттриевого чугуна позволяют изготавливать из него наиболее ответственные детали — поршневые кольца и гильзы цилиндров для двигателей внутреннего сгорания, шарикообкатные диски для шарикоподшипников и т. д. В настоящее время налажен промышленный выпуск специального сорта иттриевого мишметалла⁴.

Значительный рост потребления РЗЭ в металлургии обусловлен внедрением в производство высокопрочных низколегированных сталей для автомобилестроения, а также для трубопроводов большого диаметра. Для этих целей разработана марка стали, содержащей 0,1 % Nb и 0,05 % РЗЭ. Добавки РЗЭ снижают порог хладноломкости этой стали на 25–30° С.

Модифицирование редкоземельными металлами литых сталей оказывает значительное влияние на повышение механических свойств, особенно характеристик пластичности и вязкости, что делает возможным изготовление из них деталей, работающих в условиях больших нагрузок, низких температур и абразивного износа. Наиболее эффективным модификатором в этом случае является металлический иттрий.

Добавки РЗЭ резко повышают коррозионную стойкость, пластичность, жаропрочность и жаростойкость коррозионностойких и жаропрочных деформируемых сталей. Например, модифицирование жаростойкой стали 0,05 % Y на ~40% повышает стойкость контейнеров, работающих при 1150° С.⁵

² Бабро Ю. Г. Легированные чугуны. М. : Металлургия, 1976.

³ Аникин А. А. Иттриевый чугун. М. : Машиностроение, 1976.

⁴ Кухтин М. В., Лапин В. В., Захаров В. Н. // МиТО. 1977. № 12. С. 2–5.

⁵ Парфенов Л. И., Волчок И. П., Люндовский Ю. И. // Цветная металлургия. 1979. № 1. С. 21–23.

Широкое применение магниевых сплавов обусловлено рядом факторов, важнейшими из которых являются удачное сочетание ценных конструкционных и технологических свойств и значительные сырьевые ресурсы. В качестве основных легирующих добавок в магниевых сплавах нашли применение марганец, кремний, литий, цирконий и торий. Использование РЗЭ для легирования магния связано с созданием сплавов, характеризующихся высокими прочностными свойствами при повышенных температурах. Первоначально для этих целей использовали мишметалл. Позднее были установлены различия во влиянии на механические свойства магния отдельных РЗЭ, причем с увеличением порядкового номера РЗЭ прочностные свойства повышаются. Это объясняется, по-видимому, тем, что с увеличением порядкового номера растворимость РЗЭ (за исключением Eu и Yb) в твердом магнии возрастает, а соединения, находящиеся в равновесии с магниевым раствором, имеют более высокие температуры плавления⁶. В некоторых случаях РЗЭ вводят в магниевые сплавы не только с целью повышения их прочности, но также для улучшения пластичности, литейных свойств, устойчивости против окисления на воздухе при нагревах и т. д.

Наиболее низкий уровень прочностных характеристик с учетом работы при повышенных температурах достигается в сплавах, содержащих мишметалл или церий и лантан. Однако эти сплавы являются наиболее дешевыми.

Более высокий уровень прочностных характеристик и более высокие рабочие температуры достигаются в сплавах, в которых основной легирующей добавкой является неодим. Основным преимуществом магниевых сплавов, содержащих неодим, являются высокие прочностные свойства при 200–250°С. В настоящее время в мировой практике используется большое количество деформируемых и литейных магниевых сплавов, содержащих РЗЭ, в том числе иттрий, добавки которого позволяют получать сплавы, по своим характеристикам превосходящие свойства сплавов с использованием других элементов, в частности радиоактивного тория⁷.

В последние годы разрабатываются магниевые сплавы, содержащие более тяжелые РЗЭ, в первую очередь гадолиний и диспрозий, и имеющие еще более высокие механические свойства, особенно при температурах выше 300°С.

Легирование РЗЭ алюминиевых сплавов изучено значительно меньше, чем магниевых⁸. Наибольшее практическое значение для легирования литейных сплавов типа силумин приобрел церий. Добавки церия повышают жаропрочность и улучшают жидкотекучесть сплавов системы Al–Si. В этой связи во многих странах вновь обращено внимание на применение заэвтектических алюмокремниевых сплавов для производства блоков двигателей внутреннего

⁶ Рохпин Л. Л. Магниевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М. : Наука, 1980.

⁷ Zwillig G. High purity gadolinium by electrorefining in fused salts — II. Electrocrystallization in the LiF BaF₂ GdF₃ mixture // *Electrochimica Acta*. 1981. Vol. 26, Iss. 5. P. 643–647.

⁸ Zwillig G., Gschneidner (Jr.) K. A. Fused salt electrorefining of gadolinium, an evaluation of three electrolytes // *Journal of the Less Common Metals*. 1978. Vol. 60, Iss. 2. P. 221–230.

сгорания методом литья под давлением. В этой области силумины могут конкурировать по стоимости и эффективности с ковкими чугунами. Установлено, что введение 1 % мишметалла в сплав Al — 22 % Si позволяет получить размер зерна, как у сплава Al — 17 % Si без добавки мишметалла. Силумины с добавками мишметалла имеют низкий коэффициент теплового расширения, хорошую износостойкость и удовлетворительную обрабатываемость.

В последнее время в различных странах разработаны так называемые цералюмины. Эти сплавы имеют хорошие свойства при повышенных температурах и исключительное сопротивление усталости. Добавки церия также значительно повышают прочность алюминия технической чистоты при сохранении высоких значений электропроводности. Коррозионная стойкость при этом также повышается.

Легирование РЗЭ медных сплавов способствует повышению их жаропрочности при незначительном снижении электропроводности⁹.

Добавки мишметалла в свинецсодержащие латуни и бронзы значительно повышают их механические свойства за счет образования тугоплавкого интерметаллического соединения. Добавки РЗЭ и, в частности, иттрия значительно повышают устойчивость против окисления жаропрочных сплавов на основе хрома, кобальта и никеля. Примером этого класса сплавов является сплав MELCO-14, содержащий, %: Cr — 28,7, Ni — 10,7, W — 7,4, Ta — 3,1, Mn — 0,3, Hf — 0,15, Y — 0,18, C — 0,40, остальное — Co, в котором иттрий предотвращает образование окалины и способствует образованию плотной защитной оксидной пленки типа шпинели $MnCr_2O_4$, обладающей высокими адгезионными свойствами.

Применение мишметалла оказалось чрезвычайно эффективным в производстве сплавов с высоким омическим сопротивлением. Добавки до 0,05 % ММ полностью в сплав Ni — 20 % Cr увеличивают срок его службы с одной до 10 000 часов

Легирование РЗЭ сплавов на основе титана, циркония, гафния, ниобия и тантала также приводит к улучшению свойств этих материалов. Так, добавки 1 % La увеличивают пластичность титанового сплава при -196°C на 100 %.

В последнее время появились сообщения об использовании оксидов РЗЭ в качестве дисперсноупрочняющих добавок. Например, легирование сплава на основе тантала марки МА-6000 (Ni — 15, Mo — 4, W — 4,5, Al — 2,5, Ti — 2) приводит к росту временного сопротивления при температурах $\sim 1090^\circ\text{C}$.¹⁰

В катализе

Длительное время нефтеперерабатывающая и нефтехимическая отрасли промышленности практически не использовали РЗЭ. В 1960-х гг. это положение

⁹ Brničević N., Djordjević C. Co-ordination complexes of niobium and tantalum. XI. Crystalline malato complexes of niobium (V) // Journal of the Less Common Metals. 1971. Vol. 23, Iss. 1. P. 61–65.

¹⁰ Carlson O. N., Schmidt E. A., Peterson D. T. Purification of rare metals by electrotransport // Journal of the Less Common Metals. 1975. Vol. 39, No. 2. P. 277–286.

коренным образом изменилось, когда впервые началось применение РЗЭ для крекинга нефти. В настоящее время металлы этой группы широко используют в катализе, особенно для крекинга нефтяного сырья и превращений углеводородов, алкилирования и деалкилирования, изомеризации, дегидрирования и дегидроциклизации парафинов и многих других процессов¹¹. Катализаторы с РЗЭ играют также важную роль в решении проблемы очистки выхлопных газов автомобилей.

В течение многих лет в процессе каталитического крекинга нефти использовали алюмокремниевые катализаторы. В начале 1960-х гг. они были заменены молекулярными ситами на натриевой и кальциевой основах. Это позволило значительно увеличить производительность установок и выход высокооктановых бензинов. Одним из основных недостатков цеолитовых катализаторов натриевой, а также кальциевой формы является их достаточно быстрая отравляемость¹². Эта трудность была преодолена с разработкой катализаторов, в которых ионы натрия замещены РЗЭ.

Шариковые цеолитовые катализаторы с РЗЭ обладают высокой термической стабильностью. При крекинге нефти выход высокооктановых сортов бензина увеличивается на 60 % по сравнению с другими катализаторами¹³. Эксплуатация катализаторов с РЗЭ отличается также высокой стабильностью по выходу бензина и низким выходам кокса и легких газов (водорода, углеводородов метанового ряда и др.).

При производстве шарикового катализатора РЗЭ используют в виде концентрированных нитратных растворов. Термическая стабильность катализаторов с использованием отдельных РЗЭ несколько различается. Наивысшая достигается с неодимом, однако она всего на 8 % эффективнее катализатора на природной смеси РЗЭ цериевой группы.

Перспективно использование соединений РЗЭ в качестве антидетонаторов вместо тетраэтилсвинца — токсичного вещества, поступающего в атмосферу с выхлопными газами автомобильных двигателей. В США в качестве антидетонатора предложено соединение церия. Помимо хороших антидетонационных свойств оно оказалось весьма перспективным в отношении уменьшения содержания токсичных веществ в выхлопных газах. По-видимому, это соединение обладает также каталитическими свойствами, которые обеспечивают разложение токсичных веществ. Разработаны также катализаторы на основе лантана, обеспечивающие эффективную очистку выхлопных газов от оксидов азота и углерода. По своим каталитическим свойствам они не уступают платиновым катализаторам. Конструкция каталитического автомобильного нейтрализатора изображена на рисунке 113.

¹¹ Альперина Е. М., Цыганкова Г. В. Современное состояние производства и потребления редкоземельных металлов и их соединений. С. 108–111, 229.

¹² Бабро Ю. Г. Легированные чугуны.

¹³ Аникин А. А. Иттриевый чугун.

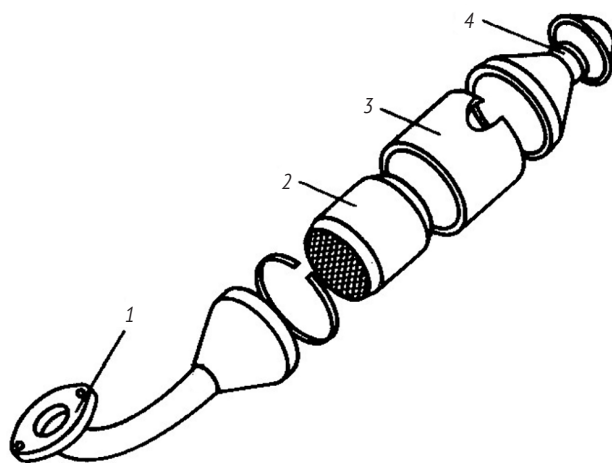


Рис. 113. Каталитический нейтрализатор автомобильных выхлопных газов:
1, 4 – фланцы; 2 – керамический сплошной элемент; 3 – корпус

Керамический сплошной элемент 2 катализатора заключен в корпус 3, который с помощью фланцев 1 и 4 соединяется с остальными элементами системы выпуска выхлопных газов автомобиля. Широко применяемая для изготовления корпусов нейтрализаторов коррозионноустойчивая сталь уступает место сплавам, специально разработанным для этих устройств. Эти сплавы обеспечивают коррозионную стойкость к воздействию конденсатов, содержащихся в отработанных газах. Их характеризует хорошая формовемость и свариваемость, а также незначительное тепловое расширение, что обеспечивает минимальные напряжения при нагреве. Сплошной керамический элемент катализатора может заменяться ячеистым металлическим, несущим катализатор. Этот элемент изготавливают из сплава «Facralloy», содержащего иттрий¹⁴. Сплав отличается хорошей теплопроводностью, большой пропускной способностью и высокой надежностью при изготовлении, сборке и эксплуатации.

Обезвреживание выхлопных газов является, по-видимому, не единственной областью применения катализаторов в автомобиле. Так, фирма «Джонсон Маттэй керамикал» — старейший производитель различной редкоземельной продукции — разработала каталитическую систему зажигания рабочей смеси в двигателе внутреннего сгорания¹⁵. Использование каталитической системы вместо свечей зажигания или воспламенения от сжатия позволяет улучшить топливную экономичность, уменьшить шум и токсичность выхлопных газов автомобильных двигателей внутреннего сгорания.

¹⁴ Кухтин М. В., Лапин В. В., Захаров В. Н. // МиТО.

¹⁵ Парфенов Л. И., Волчок И. П., Люндовский Ю. И. // Цветная металлургия.

В технологии силикатов и керамики

Широкое применение РЗЭ в стекольной и керамической отраслях промышленности основано на целом комплексе физико-химических свойств этих элементов и их соединений, прежде всего большой термической прочности, твердости и высокой температуре плавления оксидов РЗЭ, окислительных свойствах некоторых из них, например, диоксида церия, высокой абсорбционной способности в разных частях спектра и ряде других. Спектр поглощения РЗЭ обусловлен энергией перехода электронов на экранированную $4f$ -орбиту и в отличие от спектров переходных элементов до известной степени не зависит от ионной среды. Вследствие этого растворы многих соединений РЗЭ характеризуются строго определенными полосами поглощения в разных частях спектра и имеют различную окраску.

В настоящее время в стекольной промышленности РЗЭ используют для окраски и обесцвечивания стекол. Стеклам специального назначения РЗЭ придает способность к пропусканию инфракрасных лучей, поглощению ультрафиолетовых, стойкость против различного рода излучений. Разработан специальный состав стекла с 10% оксида гадолиния для поглощения нейтронов.

Оксиды лантана используют в оптических стеклах, обладающих высокими показателями преломления и низкой дисперсией. Неслучайно одна из популярных кинокамер носит название этого элемента.

РЗЭ и в первую очередь иттрий применяют для изготовления огнеупоров и других изделий на основе диоксида циркония, а также для получения искусственных драгоценных камней.

Особое место занимают оксиды РЗЭ в полировке стекла. Использование диоксида церия для полировки оптических деталей было начато в США еще в 1941 г. Диоксид церия полирует стекло быстрее (в 2–3 раза) и лучше, чем крокус. Вначале полагали, что полирующей способностью обладает только церий. Позднее было установлено, что природная смесь оксидов РЗЭ цериевой группы обладает близкими свойствами. Для обеспечения соответствующей кристаллической структуры она должна содержать не менее 40% Се. Такая смесь получила название «полирит». В настоящее время полирит, а также СеО широко используют при полировке линз очков и линз фотокамер и оптических инструментов, различного типа полудрагоценных камней, мрамора, зеркальных стекол и т. п. Налажено промышленное производство полирующих порошков различных марок, например, Ceroh и Opaline французской фирмы «Рон Пулзн», которая является крупнейшим производителем этих материалов.

На обесцвечивание стекла расходуют значительное количество РЗЭ. Обесцвечивание заключается в окислении FeO до Fe₂O₃, поскольку оксид железа (III) обладает значительно меньшими красящими свойствами, чем оксид железа (II). Для нейтрализации зеленовато-желтого цвета, вызванного Fe₂O₃, в стекло вводят 0,02% неодима или эрбия, так как эти элементы характеризуются сильной

абсорбционной полосой в желтой части спектра, которая снимает окраску, вызванную наличием Fe_2O_3 , без абсорбции других цветов. Такая технология дает возможность получать блестящее и прозрачное стекло. Применение РЗЭ для осветления стекол позволило отказаться от введения триоксида мышьяка, который является сильнодействующим ядовитым веществом. Отличительной особенностью стекол, обесцвеченных РЗЭ, является отсутствие в них видимых цветовых оттенков, что особенно важно для хрусталика и зеркальных стекол.

Стекла, окрашенные лантаноидами, отличаются стойкими разнообразными и яркими цветами, блестящей поверхностью. Для этих целей используют неодим, празеодим, церий и эрбий, а также их смеси. Стекла, окрашенные неодимом, имеют приятный фиолетовый цвет. Их отличительной особенностью является высокая прозрачность, так как спектр поглощения неодима очень узок. Для окраски добавляют до 2,5 % Nd. Стекла, окрашенные празеодимом, характеризуются блестящим светло-зеленым цветом. При введении эрбия стекло приобретает характерный яркий розовый цвет, отличающийся прозрачностью и блеском. Спектр поглощения эрбия имеет очень узкий пик, расположенный в зеленой области спектра.

Современная техника нуждается в широком ассортименте огнеупорных материалов. Одним из самых перспективных является диоксид циркония, поскольку его теплопроводность ниже, чем у любого из известных тугоплавких оксидов. Изделия из ZrO_2 отличаются малой пористостью и мелкодисперсная структура. Однако использование чистого ZrO_2 ограничивается наличием полиморфных превращений. Для стабилизации ZrO_2 используют специальные добавки — тугоплавкие оксиды, близкие по ионному радиусу к оксиду циркония и образующие с ним твердые растворы. Наиболее распространенными стабилизаторами являются оксиды кальция и магния, добавляемые в количестве 10–15 % (мол.). Однако твердые растворы на этой основе склонны к распаду при длительном воздействии повышенных температур (1000–1400°С), диоксид циркония при этом дестабилизируется. Оксид иттрия образует с диоксидом циркония стабильные твердые растворы флюоритового типа. Циркониевая керамика, стабилизированная иттрием, выдерживает температуры до 2200°С.

Помимо высоких огнеупорных свойств диоксид циркония, стабилизированный Y_2O_3 , отличается также хорошей электропроводностью при высоких температурах, поэтому этот материал широко используют в качестве твердого электролита и для изготовления устойчивых в окислительной среде нагревателей. Источники тока с твердым электролитом получают в настоящее время значительное развитие. Одним из важнейших преимуществ является очень длительный срок годности. Электролитические элементы с электролитом из стабилизированного оксидом иттрия ZrO_2 используют также как кислородные насосы для удаления последнего из газовой фазы¹⁶. Электропроводность керамики из стабилизированного диоксида циркония зависит от парциаль-

¹⁶ Дриц М. Е., Каданер Э. С. // Физико-химия редких металлов. М. : Наука, 1972. С. 162–171.

ного давления кислорода, что позволяет использовать ее в качестве датчиков содержания кислорода в различных средах¹⁷.

Количество оксида иттрия, необходимое для стабилизации и придания необходимых свойств диоксиду циркония, колеблется в широких пределах в зависимости от назначения изделий. В среднем оно составляет около 10% (мол.).

Вызывает интерес использование оксида иттрия для производства корунда, а также композитов, керамики из Al_2O_3 и ZrO_2 .

Многие соединения РЗЭ, имея высокие температуры плавления, устойчивы к расплавленным металлам и перспективны для изготовления огнеупоров. Помимо оксидов к числу таких соединений в первую очередь относятся сульфиды и гексабориды. Эти соединения можно использовать для изготовления огнеупоров, работающих при 2000°С и выше.

В производстве люминофоров

Люминофоры применяют в различных областях народного хозяйства. Наиболее широко их используют в люминесцентных лампах — самых экономичных источниках света. Светоотдача люминесцентных ламп достигает 80 лм/Вт, а у ламп накаливания — максимум 25 лм/Вт. Мировой выпуск ламп достигает примерно 1 млрд в год. Для обеспечения производства такого количества ламп необходимо ~10 тыс. т люминофоров¹⁸.

Вторая по масштабу область применения люминофоров — экраны. Люминофоры используют в экранах осциллографических и радиолокационных трубок и электронно-оптических преобразователей (приборов ночного видения) и рентгеновских экранах, для визуализации инфракрасного излучения, а также для изготовления светящихся красок.

Люминесцентные составы на основе РЗЭ отличает насыщенный цвет излучения, узкий спектральный максимум и короткое экспоненциальное затухание¹⁹.

В качестве фотолюминофоров РЗЭ используют в люминесцентных лампах высокого давления. В отличие от ртутного разряда при низком давлении разряд при высоком давлении сопровождается значительным излучением в видимой области спектра, поэтому роль люминофора в данном случае сводится в основном к исправлению цветности, дополняя спектр излучением в красной области. Для этих целей широкое применение получил ортованадат и фосфатованадат иттрия, активированные европием. Обладая интенсивным красным свечением, ванадаты обеспечивают высокую долю излучения ламп в красной области спектра.

¹⁷ Бочвар Н. Р., Лысова Е. В. // Редкие металлы в цветных сплавах. М. : Наука, 1975. С. 12–16.

¹⁸ Неорганические люминофоры / О. Н. Казанкин, Л. Я. Марковский, И. А. Миронов и др. Л. : Химия, 1975.

¹⁹ Котляров Р. В., Козлов Ф. Н., Никонов В. Н. и др. // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М. : Наука, 1973. С. 286–289.

Введение РЗЭ и ванадия в фосфатные люминофоры позволило синтезировать новые составы на основе кальцин и цинка. Люминофоры данного класса используют в лампах низкого и высокого давления типа ДРЛ. При этом светоотдача ламп повышается примерно на 10%, светопередача также улучшается.

Большое значение имеют так называемые антистоксовские люминофоры, для которых длина волны возбуждающего излучения больше длины волны люминесценции. Такие люминофоры служат для преобразования инфракрасного излучения в видимое в светодиодах главным образом на основе арсенида галлия, спектр излучения которого близок к спектру возбуждения подобных люминофоров. Разработаны светодиоды с красным, зеленым и голубым свечением. Антистоксовские люминофоры получают на основе фторидов, оксисульфидов, оксихлоридов и различных оксидных смесей РЗЭ. Например, для светодиода с голубым свечением используют фторид РЗЭ состава $Y_{0,64} : Yb_{0,35} : Tm_{0,01} : F_3$, а для красного свечения — $Y_{0,74} : Yb_{0,25} : Er_{0,01} : OCl$.

В качестве катодолюминофоров РЗЭ получили широкое распространение для получения красной компоненты в цветных электронно-лучевых трубках. К этому классу люминофоров относят в первую очередь $Y : VO_4 : Eu$, а также $Y_2O_3 : Eu$; $Y_2O_2S : Eu$; $Y_2O_2S : Eu : Tb$; $Gd_2O_3 : Eu$.

Ванадат иттрия, активированный европием, отличается большей чистотой цвета, хорошим выходом люминесценции и повышенной светоотдачей. Люминофоры $Y_2O_3 : Eu$ и $Gd_2O_3 : Eu$ обладают наиболее высокой светоотдачей, однако их излучение является более оранжевым. При использовании люминофора $Y_2O_3 \cdot S \cdot Eu$ вместо $YVO_4 \cdot Eu$ яркость свечения в белом свете увеличивается по меньшей мере на 35–40%, при этом улучшается цветопередача.

Также соединения РЗЭ используются в качестве рентгенолюминофоров, применяемых в экранах для медицинских диагностических целей и в промышленных установках для дефектоскопии. К ним относятся оксисульфиды РЗЭ (La, Gd, Y, Lu), активированные тербием, $LaOBr : Tb$, $BaFCl : Eu^{2+}$ и др.²⁰

Для постоянных магнитов и магнитоотрицателей

Создание нового класса постоянных магнитов из сплавов РЗЭ с кобальтом стало выдающимся событием конца 1960-х гг. Ранее основными магнитотвердыми материалами были сплавы Fe–Ni–Co–Al, ферриты бария и стронция, а также сплавы Pt–Co. Самариево-кобальтовые магниты превосходят используемые ранее магнитные материалы в 2–4 раза по значению магнитной энергии на единицу объема и в 5–10 раз по значению коэрцитивной силы.

²⁰ Stevels A. L. N., Pingalt F. On the Use of X-Ray Screens in Mammography // Journal of The Electrochemical Society. 1977. Vol. 124, № 9. P. 1400–1404; Rabatin I. G. Industrial Applications of Rare Earth Elements // ACS (American Chemical Society) Symposium Series. 1981. Vol. 164. P. 203–212.

Магнитные свойства самариево-кобальтовых и других материалов²¹:

Свойство	SmCo ₅	Fe-Ni-Co-Al	BaFe ₁₂ O ₁₉	Nd-Fe-B
Магнитная энергия, кДж/м ³	199	95	29	277
Остаточная индукция, Тл	1,0	1,18	0,4	–
Коэрцитивная сила, МА/м	0,95	0,08	0,16	–

Для производства постоянных магнитов могут быть пригодны практически все соединения типа LnCo₅, легких лантаноидов, однако из этой группы сразу выделилось соединение SmCo₅. Порошок этого сплава, полученный обычными методами измельчения, обладает большой коэрцитивной силой, которая на порошках других соединений LnCo₅ была значительно меньше. Разработанный фирмой «Филипс резерч лабораторис» метод гидростатического прессования порошка с одновременной ориентацией частиц в магнитном поле и последующим спеканием позволил получить первые магниты из сплава SmCo₅ с энергией до 160 кДж/м³.

В настоящее время из всех промышленно выпускаемых магнитов РЗЭ–кобальт большая часть приходится на магниты из сплава SmCo₅. Однако, учитывая дефицитность самария и то обстоятельство, что разные области применения требуют различного сочетания магнитных свойств, ведутся разработки магнитных материалов с частичной заменой самария индивидуальными РЗЭ или их естественными смесями (мишметаллом). Частичная замена самария празеодимом повышает намагниченность насыщения, но снижает термостабильность. Замена части самария церием приводит к понижению остаточной индукции и коэрцитивной силы, небольшие добавки тяжелых РЗЭ также понижают намагниченность насыщения, но значительно повышают термостабильность. Наметилась тенденция к более широкому использованию сплавов Sm₂Co₁₇. Эти соединения содержат 25 % Sm вместо 36 % в SmCo₅ и имеют более высокий теоретический предел магнитной энергии. Разработаны и выпускаются также магниты промежуточного состава Sm(Co, Me)₇₋₈, где Me — железо, медь или их сплав.

Все более широкое применение находят магнитопласты и магнитоэласты с наполнителями из порошков SmCo₅ и Sm₂Co₁₇. Магниты с полимерными связками производят либо в виде жестких изделий, либо в виде гибких листов с термопластиком или резиной в качестве связки. Их магнитная энергия составляет от 3 до 80 кДж/м³. Уникальные свойства магнитных материалов нового класса позволили значительно расширить области использования постоянных магнитов в направлении миниатюризации существующих изделий, а также с целью создания технических устройств нового типа. Применение сплавов РЗЭ–Со весьма перспективно, когда требуется сочетание максимальной плотности энергии с минимальными размерами и весом: при изготовлении

²¹ Glasgon T. // Materials Engineering. 1981. Vol. 93, № 4. P. 40.

электронных часов, подшипников нового типа (без трения), микродвигателей, динамиков для стереосистем, управляемых снарядов и космической аппаратуры. Использование магнитов РЗЭ–Со для СВЧ генераторов позволило в 15 раз уменьшить их объем и массу.

Диспрозий и тербий обладают сильной магнитострикцией, на 1–2 порядка больше, чем в металлах группы железа. Удлинение составляет несколько миллиметров на метр длины образца. Такая магнитострикция получила название гигантской магнитострикции. Впервые это явление было обнаружено советскими исследователями на поликристаллических образцах тербия и диспрозия²². Интерметаллические соединения этих металлов с железом состава LaFe_2 также обладают сильной магнитострикцией. Преимуществом таких соединений является то, что этими свойствами они обладают при комнатных температурах. Магнитострикторы используют для конструирования приборов, позволяющих с помощью магнитного поля безынерционно управлять различными сканирующими и контактными приборами, получения ультразвука, вибробурения, в дефектоскопии²³.

В электронно-вычислительных машинах и квантовых генераторах

Монокристаллы оксидов РЗЭ с оксидами некоторых других элементов (галлия, алюминия и др.), получившие название материалов гранатовой структуры, приобретают все большее значение в современной технике. Наиболее совершенные ЭВМ имеют запоминающие устройства на цилиндрических магнитных доменах (ЦМД). Важными преимуществами этой системы запоминающих устройств являются чрезвычайно малые габариты (плотность записи информации достигает 10^5 – 10^7 бит/см²), высокая надежность и стойкость к радиации. Редкоземельные ферриты-гранаты, а также ортоферриты считаются лучшими материалами для генерирования ЦМД. Эпитаксиальные пленки гранатов с ЦМД выращивают на немагнитных монокристаллических подложках из галлий-гадолиниевых гранатов $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Галлий-гадолиниевые гранаты обладают наиболее высоким совершенством и воспроизводимостью свойств при достаточно больших геометрических размерах. В настоящее время налажен промышленный выпуск галлий-гадолиниевых монокристаллов массой 10 кг с плотностью дислокаций 1 см^{-2} и диаметром около 80 мм.²⁴

Железо-иттриевые гранаты используют в твердотельных лазерах, среди которых наряду с рубиновыми лазерами и лазерами на неодимовом стекле главную роль играют лазеры на алюмоиттриевом гранате. На алюмоиттриевом гранате, легированном неодимом, в частности, создан один из первых лазеров,

²² Редкие земли в катализе. М. : Наука, 1972.

²³ Gyrshgorn J. // Journal of Metals. 1970. Vol. 22, № 10. P. 40–43.

²⁴ Мирский Я. В., Дрогочинский А. З., Бреценко Е. М. и др. // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М. : Наука, 1973. С. 327.

работающих при комнатной температуре. РЗЭ, в первую очередь неодим, успешно используют во всех типах лазеров в качестве основы или активных добавок, что обусловлено энергией перехода на незаполненную экранированную $4f$ оболочку. Поэтому спектр поглощения этих элементов характеризуется очень узкими линиями. Ферромагнитные свойства железо-иттриевого граната, а также незначительные потери в нем на токи Фуко делают этот материал особенно ценным для высокочастотной техники. Из него изготавливают эффективные фильтры для отбора микроволн или их настройки.

В осветительной технике

В начале 20-х гг. XX в. фториды редкоземельных элементов стали вводить в состав фитилей угольных электродов дуговых ламп и прожекторов. Добавки РЗЭ значительно повышают интенсивность света и улучшают световой спектр. В настоящее время для этой цели расходуют значительное количество редкоземельных элементов.

В последние годы для наружного и внутреннего освещения широкое распространение получили газоразрядные лампы, несмотря на более сложную конструкцию по сравнению с лампами накаливания. От последних их выгодно отличает значительно более высокий коэффициент полезного действия, срок службы, стабильность светоотдачи. В 1966 г. впервые была описана дуговая лампа высокой интенсивности, в которой излучающим веществом является амальгама натрия. Спектр излучения этой лампы мало отличается от солнечного. В процессе работы лампы натрий может взаимодействовать с веществами, находящимися внутри горелки, или с материалом самой трубки, изготовленной из окиси алюминия. Процесс взаимодействия облегчается в присутствии кислорода. Для предотвращения образования алюмината натрия в лампе размещают геттер, его основная задача — поглощать газообразные примеси, в первую очередь кислород. Лучшим геттером является иттрий, который в виде порошка размещается в ниобиевом штангеле. Важным преимуществом иттрия является малое давление насыщенного пара в условиях работы лампы и высокая скорость поглощения кислорода.

Вторым типом газоразрядных ламп, в которых нашли промышленное использование РЗЭ, являются люминесцентные лампы, зажигание которых производится с помощью специальных устройств — стартеров тлеющего разряда. Важной деталью этих устройств является активатор, в значительной степени определяющий срок службы лампы (в первую очередь число включений и рабочее напряжение). Главным техническим требованием, предъявляемым к материалу активатора, является низкая работа выхода (порядка 3 эВ), а также температура плавления порядка 1000°C .

Лучшим материалом активатора является металлический самарий. Использование этого элемента позволило повысить срок службы стартеров с 6000, предусмотренных ГОСТ, до 38 000 ч.

ПОТРЕБЛЕНИЕ РЗЭ В НАШИ ДНИ

В настоящее время потребление редкоземельной продукции в мире неуклонно растет. В конце первой декады XXI в. оно составляло в пересчете на оксиды 120–125 тыс. т/год. За период с 2015 по 2021 г. показатели выросли более чем вдвое, достигнув 280 тыс. т/год. Самостоятельный интерес представляет анализ структуры потребления редких земель, отражающий тенденции развития отдельных отраслей промышленности. Если в мире в 2010 г. примерно в равных долях, около 20 %, редкие земли распределялись между производителями всех типов катализаторов, стекольным производством, металлургами и производителями магнитов, то через пять лет при практически сохранившихся долях в катализаторах и магнитах выросло потребление в производстве и обработке стекла и заметно упало в металлургии.

После 2015 г. при сохранившейся доле в производстве катализаторов для автомобилестроения и нефтепереработки, а также в металлургии сократилось потребление редкоземельных оксидов (РЗО) в стекольной промышленности и стало быстро нарастать потребление Pr, Nd, Tb и Dy в производстве магнитных материалов. Если в 2015 г. они составляли в сумме 21 % по объему, в 2019 г. — 38 % по объему и 91 % по стоимости, то увеличение всего за один год сделало их долю еще более заметной — соответственно 42 и 93 %, т. е. наблюдается двукратный рост объема потребления за последние шесть лет. Главные сферы использования редкоземельных магнитов — генераторы электроэнергии и электродвигатели самого широкого спектра применения, от микромоторов до мощных тяговых двигателей. При этом постоянные магниты, используемые в разных типах электродвигателей, включая электромобили, имеют состав, близкий к 31 % Nd — 4,5 % Dy — 2 % Co — 61,5 % Fe — 1 % В (мас. %).

В основе явления лежит общее изменение взгляда на мировую энергетику, появление так называемой «зеленой повестки» и обязательств, возникающих у стран — подписантов Парижского соглашения. И хотя вызванный этим ажиотаж носит во многом явно спекулятивный характер, невозможно отрицать и существование рационального зерна в проблеме производства и потребления энергии. Наблюдаемое резкое увеличение производства постоянных магнитов на основе РЗЭ способствует решению трех задач одновременно: электротранспорт делает городской воздух чище, ветрогенераторы увеличивают долю возобновляемой энергии, электродвигатели с постоянными магнитами снижают энергопотребление, будучи на 15 % более эффективными в сравнении с традиционными.

Существующая сбалансированность мирового рынка РЗЭ по определяющему производству магнитов неодиму вызывает перепроизводство лантана и особенно церия, преобладающих в большинстве видов добываемого сегодня сырья. Дальнейшее развитие событий видится следующим образом²⁵:

²⁵ Rare Earth Magnet Market Outlook to 2035. Adamas Intelligence. 2022. Apr. 20.

- 1) рынок «магнитных» РЗЭ утроится к 2035 г., в предположении среднегодового роста потребления в 8,3% ожидается темп роста цен в тот же период в интервале 3,2–3,7%;
- 2) годовой дефицит NdFeB магнитов в 2035 г. ожидается в размере 206 000 т;
- 3) дефицит оксидов Nd и Pr на рынке в 2035 г. ожидается в размере 68 000 т, диспрозий уже дефицитен, при этом растут объемы неиспользуемого лантана и особенно церия.

В отличие от мировых тенденций, структура потребления РЗЭ в нашей стране не сильно отличается от прошлых лет. Сравнение нынешнего распределения по секторам потребления с распределением в период 2010–2015 гг. показывает достаточно устойчивый его характер. Основные потребители 10 лет назад — производство катализаторов, стекла и металлургия — в сумме составляли 92%. В настоящее время на них приходится 87%. Не изменился и общий объем потребления — около 1 тыс. т, иногда несколько больше, но не выше 1500 т/год, хотя государственной программой «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (2013 г.) предусматривалось создание в РФ к 2020 г. полного цикла производства индивидуальных соединений, металлов и их сплавов с выпуском около 20 тыс. т/год редкоземельной продукции согласно базовому сценарию. Нынешние обстоятельства диктуют необходимость выхода из сложившейся ситуации, и на преодоление нашей задержки с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности направлен целый ряд программ.

Согласно актуализированной версии дорожной карты развития высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ» в части продуктового направления «Редкие и редкоземельные материалы», в 2023–2025 гг. в РФ должно быть произведено 2660 т РЗО, в 2030 г. — 7340,2 т. До конца нынешнего десятилетия дорожная карта предполагает удовлетворение наших амбиций за счет создания новых производств на базе многолетних отходов фосфогипса (ФГ) и продукции действующего производства по переработке лопаритового концентрата Ловозерского ГОК. При ее реализации ожидаемые нужды производителей катализаторов и керамики, стекольной и металлургической промышленности наряду с атомной энергетикой будут удовлетворяться за счет отечественного сырья уже начиная с 2026 г. Также, если производителей магнитов устроит предлагаемая сырьевиками пропорция Pr:Nd = 2:7, будут получены необходимые им для выполнения собственных программ 900 т оксида дидима. Что касается Dy (Tb), то требуемый показатель 100 т не достигается не только в период 2026–2028 гг., но и в 2029 г., дефицит составляет более половины требуемого количества. Поскольку тербий и диспрозий в составе магнитных сплавов существенно расширяют температурный диапазон эксплуатации оборудования, их роль становится критической для широкого ряда общегражданских и военных применений.

Обеспеченность РЗЭ является одним из важных факторов, определяющих уровень научно-технологического прогресса государств, стремящихся

к лидерству на мировом рынке высоких технологий²⁶. Благодаря своим уникальным свойствам данные металлы стали неотъемлемыми составляющими современных технологий в области авиастроения, робототехники, электроники, атомного энергетического комплекса, цифровой индустрии, «зеленой» энергетики и многих других.

Однако, несмотря на безусловную значимость редкоземельных металлов для экономики развитых стран мира, далеко не все государства могут самостоятельно обеспечить потребности в необходимых РЗЭ, что обусловлено не только ситуацией, сформировавшейся на глобальном рынке, но и особенностями создания и развития редкоземельных промышленных комплексов, связанными с высокими геологическими, технологическими, экономическими и экологическими рисками.

Несмотря на значительный ресурсный потенциал, в России сохраняется высокая степень импортозависимости от поставок редкоземельных металлов²⁷. Для формирования представлений о возможностях развития отечественной редкоземельной отрасли целесообразно обратиться к опыту зарубежных стран в области создания РЗЭ-комплексов, рассмотреть реализуемые модели, используемые методы, формы и механизмы развития таких комплексов с целью достижения ресурсной обеспеченности требуемыми компонентами и наращивания экспортного потенциала.

По данным Zion Market Research, ежегодный темп роста глобального рынка редкоземельных металлов составляет 6–8%, а вся готовая продукция на основе РЗЭ оценивается в 1,5–2,0 трлн дол., что фактически соответствует 10–12% объемов всей мировой торговли²⁸.

Мировой спрос на РЗЭ непрерывно возрастает, что связано со стремительным расширением областей применения данных элементов в высокотехнологичных отраслях промышленности. Главным драйвером считается сектор «зеленой» энергетики, прогрессивное развитие которого связано с принятием новых инициатив в области экологической безопасности, трансформацией мирового энергетического сектора и утверждением в 2016 г. условий Парижского соглашения, регламентирующего необходимость снижения углекислого газа в атмосфере.

Как уже было отмечено, главным монополистом мировой редкоземельной отрасли был и остается Китай. При этом в целом ряде стран редкоземельные металлы были отнесены к «критическим» и «стратегическим» видам

²⁶ Global Rare Earth Metals Market Will Reach USD 14.43 Billion By 2025: Zion Market Research. 2019. URL: <https://www.globenewswire.com/newsrelease/2019/04/16/1804623/0/en/Global-Rare-Earth-Metals-Market-Will-Reach-USD-14-43-Billion-By-2025-Zion-Market-Research.html> (accessed: 16.03.2023).

²⁷ Сергеев И. Б., Пономаренко Т. В. Стимулы создания конкурентоспособной редкоземельной промышленности в России в условиях глобальной конкуренции // Записки Горного института. 2015. Т. 211. С. 104–115.

²⁸ Global Rare Earth Metals Market Will Reach USD 14.43 Billion By 2025: Zion Market Research. 2019.

минерального сырья. Согласно трактовке ЕС, критические виды минерального сырья — это ресурсы, имеющие не только стратегическую значимость для экономики, но и обладающие высоким уровнем риска цепочки поставок, под которым понимается вероятность того, что отдельные виды минерального сырья по различным причинам станут недоступными²⁹. Отнесение РЗЭ к стратегическим видам минерального сырья связано с их использованием при создании приборов, конструкций, технологий и техники в сфере военной промышленности. Соответственно можно констатировать, что отсутствие доступа к требуемым РЗЭ может оказать отрицательное воздействие на экономическую безопасность развитых государств мира.

Приоритеты государственной политики России также нацелены на форсированное развитие отечественной РЗЭ-промышленности для обеспечения устойчивости функционирования высокотехнологичных отраслей национальной промышленности, что обозначено в Проекте «Стратегии развития отрасли редких и редкоземельных металлов Российской Федерации на период до 2035 года»³⁰. Страна, наряду с Китаем, Австралией и США, имеет доступ к значительной ресурсной базе РЗЭ, однако доля России в структуре мирового производства металлов не превышает 2%³¹.

Формируемые сегодня тенденции позволяют сделать вывод о том, что в среднесрочной перспективе глобальный рынок редкоземельных металлов продолжит развиваться быстрыми темпами, несмотря на то что сама структура рынка может претерпеть изменения ввиду усиления конкурентной борьбы, направленной на смещение позиции главного монополиста мировой отрасли.

Нестабильное положение рынка РЗЭ и стремительный рост спроса на данные виды металлов открывают широкие возможности для развития редкоземельных промышленных комплексов за пределами Китая. Изучение опыта зарубежных стран может стать основой для принятия стратегии и выбора действенных механизмов развития таких комплексов в России.

Особое внимание уделяется разработке технологий рециклинга, нацеленных на извлечение редкоземельных компонентов из утилизируемых изделий, но несмотря на наличие технологий, рециклинг позволяет производить лишь небольшие объемы продукции, недостаточные для удовлетворения растущего спроса.

Очевидно, что дефицит редкоземельных металлов может оказать влияние на устойчивость и динамику развития высокотехнологичных отраслей

²⁹ Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU [Electronic resource] // European Commission. Brussels. 2017. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0490&from=EN> (accessed: 16.03.2023).

³⁰ Проект «Стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов Российской Федерации на период до 2035 года» // СПС Гарант.

³¹ U. S. Geological Survey. 2020. Mineral commodity summaries. URL: <https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2020> (accessed: 16.03.2023).

промышленности, в связи с этим страны, не имеющие доступа к ресурсам, вынуждены искать альтернативные варианты обеспечения экономики требуемыми РЗЭ, особенно в условиях имеющих геополитических угроз.

Россия, как уже было отмечено, обладает существенным ресурсным потенциалом и, по данным 2019 г., занимает четвертое место в мире по объемам учтенных запасов РЗЭ. Но реализуемые в России механизмы нацелены только на up-stream сегмент — добычу и первичное получение концентратов. Так, были введены льготы по налогу на добычу полезных ископаемых (НДПИ), финансируется проведение геолого-разведочных работ. Однако отсутствие производств по выпуску продукции с более высокой добавленной стоимостью в существенной мере ограничивает возможности России как в плане обеспечения собственных потребностей в РЗЭ, так и в рамках наращивания экспортного потенциала. Единственным источником получения редкоземельных компонентов в России остается Ловозерское месторождение. Запуск прочих потенциально перспективных проектов (освоение Африкандского, Томторского, Селигдарского месторождений), согласно данным Министерства промышленности и торговли РФ, планируется не ранее 2025 г.³²

Основные механизмы, используемые государствами для поддержки и развития РЗЭ-отрасли, включают в себя финансирование научно-исследовательских работ, стимулирование проведения геолого-разведочных работ. Важно отметить, что реализуемые странами, имеющими доступ к ресурсам, меры направлены как на поддержание сектора добычи, так и на стимулирование развития стадий более высокого передела готовой продукции. Это объясняется тем, что продукция up-stream сегмента фактически не востребована на современном рынке высоких технологий. Концентраты имеют ограниченную область использования и нуждаются в дальнейшей переработке, ввиду чего для устойчивого развития редкоземельных промышленных комплексов очевидна необходимость применения системного подхода, хорошим примером реализации которого является Китай.

В целом можно сделать вывод о том, что для России как для страны, имеющей доступ к сырьевым ресурсам, целесообразно реализовывать на практике модель, предотвращающую фрагментальный характер развития отрасли РЗЭ. И на первых этапах возможно рассмотрение допуска иностранных инвесторов к финансированию реализуемых редкоземельных проектов.

Производство и потребление РЗЭ в России

В России добычу руд с РЗЭ осуществляют в Мурманской области. Едва ли не единственным значимым источником РЗЭ до сих пор является Ловозерское месторождение (1,12 % РЗЭ в руде). На одноименном ГОК производят

³² Минпромторг РФ : официальный сайт. URL: https://gisp.gov.ru/new_user/ (дата обращения: 16.03.2023); Проект «Стратегии развития промышленности редких и редкоземельных металлов Российской Федерации на период до 2035 года».

лопаритовый концентрат, перерабатываемый по хлорной технологии на Соликамском магниевом заводе (СМЗ) с получением коллективного концентрата карбонатов РЗЭ. При производственной мощности 3600 т в год РЗЭ в пересчете на оксиды в 2018 г. объем производства составил 2595,7 т РЗЭ, из них 2549,8 т отправлено на экспорт. Остальное количество коллективного концентрата СМЗ было переработано подмосковной компанией ООО «Лаборатория инновационных технологий» (ГК «Скайград») на автоматизированном каскаде центробежных экстракторов собственной конструкции. Опытное-промышленное производство мощностью 140 т в год было запущено в 2018 г. в г. Королеве. Компания производит оксид и карбонат церия, оксиды лантана, неодима, раствор лантана, карбонат среднетяжелых РЗЭ, металлические неодим и самарий. Компания планирует реализовать проект по выделению РЗЭ из фосфогипса (до 50 тыс. т на начальном этапе и далее до 300 тыс. т в год по сырью), а также создать разделительное производство в г. Пересвете с объемом переработки до 2000 т по сырью в год с получением, наряду с легкими РЗЭ, оксида иттрия и оксидов среднетяжелых РЗЭ — самария, гадолиния, европия и диспрозия. Небольшое количество (до 70 т) коллективного концентрата СМЗ периодически перерабатывается на Чепецком механическом заводе с получением концентрата оксидов РЗЭ и полирующих порошков. Там же на опытно-промышленной установке отрабатывается азотнокислая технология переработки лопаритового концентрата.

Месторождения апатит-нефелиновых руд (0,24–0,42 % РЗЭ) разрабатывают с получением апатитовых концентратов и далее — фосфорных удобрений. Редкоземельные металлы при этом почти не извлекают. Они в значительной степени остаются в фосфогипсе — крупнотоннажном отходе производства, а также частично концентрируются в получаемой фосфорной кислоте и удобрениях. Таким образом, ежегодно с неперерабатываемым сырьем в России теряется количество РЗЭ, сопоставимое с половиной мировой добычи (122 тыс. т). Лишь в 2016 г. ПАО «Акрон» запустило производство мощностью до 200 т в год по выделению РЗЭ из апатитового концентрата месторождения Олений Ручей. Среди выпускаемой продукции — оксиды лантана, церия, дидима (смесь неодима и празеодима) и неодима, карбонаты лантана, церия и дидима, концентраты карбонатов РЗЭ, легких РЗЭ, среднетяжелых РЗЭ, азотнокислый раствор РЗЭ. Созданная в ОАО «Фосагро-Череповец» установка по извлечению из экстракционной фосфорной кислоты и групповому выделению РЗЭ мощностью 12 т в год в настоящее время законсервирована. В 2016 г. ОАО «Уралхим» запускало пилотную установку по извлечению РЗЭ из фосфогипса.

До недавних пор основным производителем соединений и лигатур со скандием был Гидрометаллургический завод (ООО «Интермикс Мет», г. Лермонтов). На нем в 2013 г. организована опытная установка для получения скандиевого концентрата на предприятии АО «Далур» (Урановый холдинг «Атомредметзолото»). Для этого был реализован проект попутного извлечения скандия из продуктивных растворов уранодобывающего предприятия. Тот же Гидрометаллургический завод на ПАО «ВСМПО-АВИСМА» в 2015 г. создал

производственную установку извлечения скандия из отходов производства тетрахлорида титана. На самом ООО «Интермикс Мет» из полученных концентратов производили Sc_2O_3 , ScF_3 , ScCl_3 , Al–Sc-лигатуру и металлический скандий. В конце 2017 г. завод был остановлен, через год снова запущен. В настоящее время завод сменил собственников, проходит реорганизацию, перспективы производства скандия на нем неопределенные. Проект на АО «Далур» развивается отдельно. С 2017 г. на опытно-промышленной установке начато производство оксида скандия. В 2016 г. на Уральском алюминиевом заводе запущен опытный участок и получена опытная партия 99% Sc_2O_3 из красных шламов. Из-за проблем с реализацией продукции в 2018 г. проект был заморожен. Планы реализации проекта китайской компании Shewu Technology Group Corp. переработки красных шламов с извлечением Sc_2O_3 на Богословском алюминиевом заводе, а также проекта переработки отходов производства диоксида титана «Крымского титана» с получением скандия не были реализованы. Объем импортных поставок Sc_2O_3 и Y_2O_3 составляет около 15 т.

При запасах РЗЭ около 20% мировых Россия добывает и перерабатывает всего около 1%. Зарубежные источники оценивают долю запасов России между 10 и 13,6%. На рисунке 114 представлен баланс производства и потребления РЗЭ в России в 2018 г., при его составлении обобщены перечисленные данные. Основная часть производимых в России РЗЭ представлена коллективным концентратом карбонатов РЗЭ. Всего 5,6% производимых РЗЭ разделяют с получением соединений индивидуальных «легких» РЗЭ, при этом соединения «тяжелых» РЗЭ не производят, т. е. недавно созданные мощности по разделению РЗЭ (около 350 т в год) загружены лишь наполовину. До 95% производимых в России РЗЭ отправляют за рубеж, где проводят разделение. В результате импорта Россия ежегодно получает около 1000 т оксидов РЗЭ (разделенных и частично разделенных) и около 100 т РЗЭ в год в виде металлов и сплавов. Можно констатировать, что в России слабо развито производство продукции с РЗЭ глубокой степени переработки, экспортируется полуфабрикат, а импортируется переработанная продукция, в том числе разделенные РЗЭ. По расчетам авторов, ежегодно для получения компонентов электроники, катализаторов нефтепереработки, постоянных магнитов, стекла, оптических компонентов, полировальных порошков, огнеупорной керамики, лигатур и модификаторов Россия потребляет 1230 т РЗЭ в год. В составе аналогичной импортной продукции ежегодно поставляется еще около 2000 т РЗЭ.

Сравним эти данные с показателями мировых лидеров отрасли РЗЭ. В 1990 г. СССР производил 8500 т РЗЭ в продукции при экспорте 14%, из них 20–25% индивидуальных РЗЭ, а потребление внутри страны не превышало 6000 т. В 1990 г. США добывали 22 713 т, импортировали 4990 т смеси РЗЭ, 151 т оксидов РЗЭ, 1363 т металлических РЗЭ, 199 т Sc и Y, 93 т ферроцерия, экспортировали 1730 т соединений церия, 241 т Sc и Y, 18 т ферроцерия, видимое потребление — 30 000 т, а всего в мире тогда производили 53 000 т РЗЭ. В 2008 г. США потребляли 20 663 т РЗЭ, Япония — 34 330 т, страны ЕС — 23 013 т.

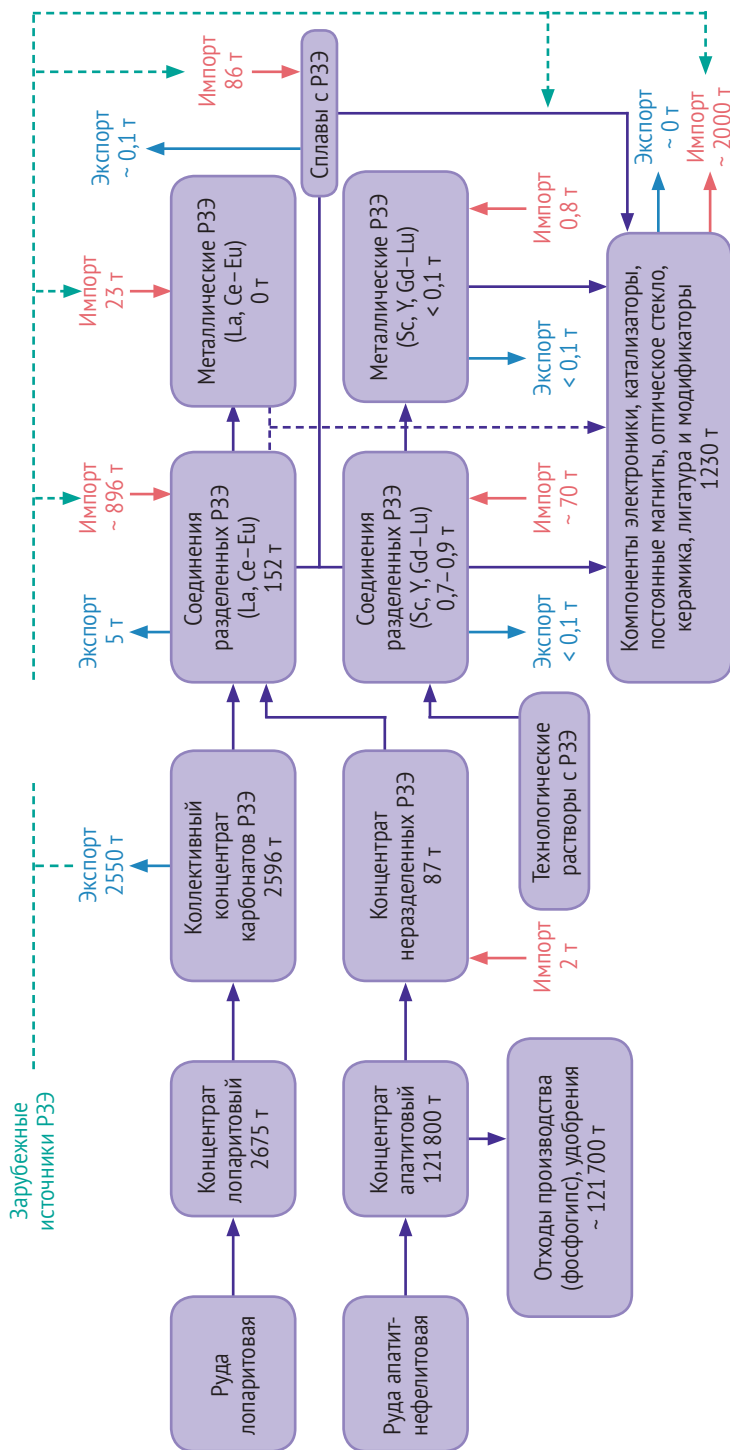


Рис. 114. Баланс производства и потребления РЗЭ в 2018 г.
(в прямоугольниках указан объем производства, все данные приведены в пересчете на оксиды РЗЭ)

В 2009 г. потребление РЗЭ в Китае составило 70 тыс. т. В США в 2019 г. потребовали 13 000 т РЗЭ, 600 т оксида иттрия. Япония потребила 20 175 т РЗЭ в 2016 г., а Китай — около 60% всего мирового производства. Как видно, снижение потребления РЗЭ характерно не только для России. Это свидетельствует о том, что Китай развивает не только добычу и производство РЗЭ, но и производство товаров потребления с РЗЭ. Например, доля китайских заводов, в том числе зарубежных, в производстве неодимовых магнитов достигает 80%.

Таким образом, проблема РЗЭ заключается не в отсутствии сырья или технологий его переработки, а в организации сбыта отечественной продукции с РЗЭ на отечественном рынке (импортозамещение), в недостаточном объеме мощностей по разделению РЗЭ, низком уровне потребления РЗЭ, отсутствии или слабом развитии производств, выпускающих потребительскую продукцию с РЗЭ.

Без решения этих вопросов, учитывая монополизацию мирового рынка китайской продукцией, не имеет смысла наращивание мощностей по добыче РЗЭ из руд (Томторское, Зашихинское, Катугинское, Ловозерское месторождения и др.). Все эти проекты в настоящее время актуальны только с точки зрения обеспечения ниобием отечественной черной металлургии. При нынешнем состоянии производства в России максимальное потребление РЗЭ внутри страны может достигать 3200 т в год при условии импортозамещения соответствующих товаров с РЗЭ. В то же время это все равно в несколько раз меньше потребления РЗЭ, которое было в нашей стране 30 лет назад.

Применение РЗЭ в металлургии

Одной из значимых сфер применения РЗЭ является металлургия. По данным, металлургия в общемировом потреблении РЗЭ в 2016 г. занимала 19% и находилась на втором месте после постоянных магнитов (22,5%). В США доля металлургии в конечном потреблении РЗЭ меняется: в 2016 г. — 15%, в 2019 г. — 5%. В Европейском союзе в 2010 г. металлургия потребила 12% РЗЭ. В России металлургией потребляется всего 120 т РЗЭ, т. е. 10% общего объема. Распределение РЗЭ по направлениям металлургии России в 2018–2019 гг. показано на рисунке 115. Подавляющее количество РЗЭ (86%) находит применение в черной металлургии. Добавки РЗЭ используют в производстве чугуна для повышения его качества (модификации структуры, очистки от вредных примесей). Добавки 0,02% церия позволяют получать высокопрочный чугун, близкий по своим свойствам к мягкой низкоуглеродистой стали. Такой вид чугуна на 20–25% дешевле стальных отливок и в 3–4 раза дешевле стальных поковок. Иттриевый чугун (0,1% Y) имеет повышенную в четыре раза износостойкость по сравнению с серым чугуном. Доля чугуна в потреблении РЗЭ в металлургии составляет около 50%. Еще 36% идет на производство стали в качестве добавки для ее раскисления, дегазации и десульфурации.

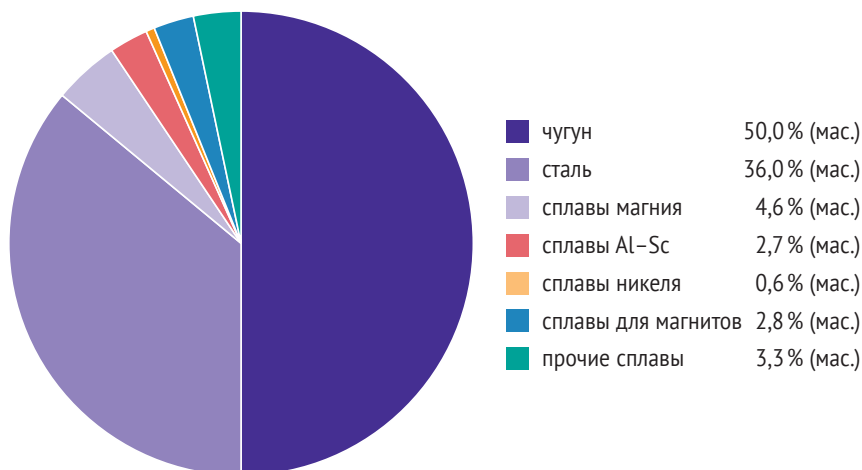


Рис. 115. Структура потребления РЗЭ в металлургии России

Остальное количество РЗЭ потребляется в производстве цветных металлов. Для получения магниевых сплавов используют неодим и иттрий. Такие сплавы обладают высокой жаропрочностью, имеют усиленное сопротивление ползучести, более высокую коррозионную стойкость, хорошие технологические и литейные свойства по сравнению с обычными. Их применяют в авиации и космонавтике. Сплавы алюминия с 0,2% скандия обладают хорошей свариваемостью, высокими механическими характеристиками. Поэтому их применяют в узлах конструкций космического и авиационного назначения. Небольшое количество РЗЭ применяют в производстве жаропрочных сплавов на никелевой основе, выдерживающих воздействие агрессивных сред и высокой температуры. Кроме этого, РЗЭ применяют для легирования титановых сплавов, алюминиевых сплавов электротехнической отрасли, сплавов на основе меди, прецизионных и других сплавов.

Похожая иерархия потребления в металлургии Европы и мира: чугун, высокопрочная низколегированная сталь (для автомобильной промышленности), нержавеющая высоколегированная сталь, специальные микролегированные стали и суперсплавы, магниевые сплавы, сплавы алюминия. Структура потребления по элементам в металлургии в мире выглядит следующим образом: 52% Ce; 26% La; 17% Nd; 4% Pr, в России — церий и лантан составляют около 90%.

Применение РЗЭ для производства чугуна и стали

Редкоземельные металлы при высокой плотности ($6,76 \text{ г/см}^3$ для церия) и температуре кипения (3200°C для церия) имеют относительно низкую температуру плавления (804°C для церия), а также неограниченную растворимость в расплаве железа и сравнительно низкое давление паров.

Это позволяет им длительное время сохраняться в расплаве. При введении в чугун и сталь РЗЭ взаимодействуют с растворенными в них газообразующими элементами (H, N, C, O, S), As, P и цветными металлами (Pb, Sb, Bi, Sn). Редкоземельные металлы оказывают влияние на поверхностное натяжение жидкого металла, способствуя уменьшению адсорбции вредных примесей при кристаллизации стали, повышая чистоту границ зерен и пластичность металла. Однако низкая растворимость РЗЭ в твердом железе при большой концентрации может привести к их выделению по границам зерен в виде эвтектики с температурой плавления ниже температуры прокатки. Редкоземельные металлы обладают модифицирующим действием, способствуя измельчению кристаллов металла, влияют на структуру, морфологию и распределение включений и примесей в стали.

Чаще всего РЗЭ применяют в литейном производстве машиностроительных, механоремонтных, трубопрокатных, металлургических и цехах автомобильного и железнодорожного транспорта для обработки чугуна и стали. Модифицирование чугуна РЗЭ (3–5 кг/т) позволяет получать в его структуре шаровидную форму графита, улучшая его служебные свойства. Модифицирование церием способствует повышению прочности, твердости и износостойкости за счет измельчения карбидов. Добавление лигатур, содержащих Y, La, Ce в количестве 0,3–0,5 %, приводит к перерождению структуры чугуна с преобладанием изолированных мелких карбидных включений. Повышается износостойкость, улучшается обрабатываемость режущим инструментом.

Для стали оптимальное содержание РЗЭ составляет 0,02–0,05 %, а количество присаживаемых РЗЭ — от 0,5 до 3,0 кг/т. В результате микролегирования достигается улучшение технологических и служебных свойств стали (горячая пластичность, свариваемость, жаропрочность, адгезия к шлаку, форма неметаллических включений, структурная неоднородность, механические свойства). Для анализа структуры потребления по видам стали использованы данные, полученные ЦНИИчермет им. И. П. Бардина от двух российских предприятий черной металлургии за 2017–2019 гг. Первое предприятие (рис. 116) специализируется на массовом производстве стали. Объем производства стали на нем превышает 10 млн т в год, из них только 31 тыс. т с добавкой РЗЭ. Наиболее массовой сталью с РЗЭ является сталь для трубной заготовки, на втором месте — рельсовая сталь.

Второе предприятие (рис. 117) специализируется на производстве штампованной продукции. Объем производства стали на нем составляет 0,2 млн т в год, из них только в 2 тыс. т стали добавляют РЗЭ. Таким образом, доля стали, производимая с добавкой РЗЭ, не превышает 1 % общего производства. Среди специальных сталей по потреблению для них РЗЭ выделяются высокопрочные конструкционные (0,005–0,050 % Ce, 0,015–0,030 % Y, 0,05 % La), коррозионноустойчивые, нержавеющие (0,01–0,08 % Ce, 0,05 % Y), стали для изготовления коррозионноустойчивой трубной заготовки (0,03 % Ce), а также жаропрочные стали (0,01–0,20 % Ce).

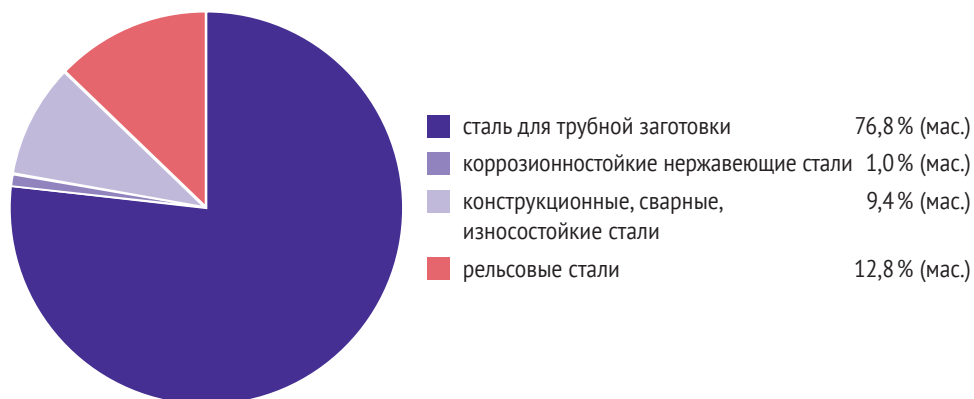


Рис. 116. Структура потребления РЗЭ для массового производства стали

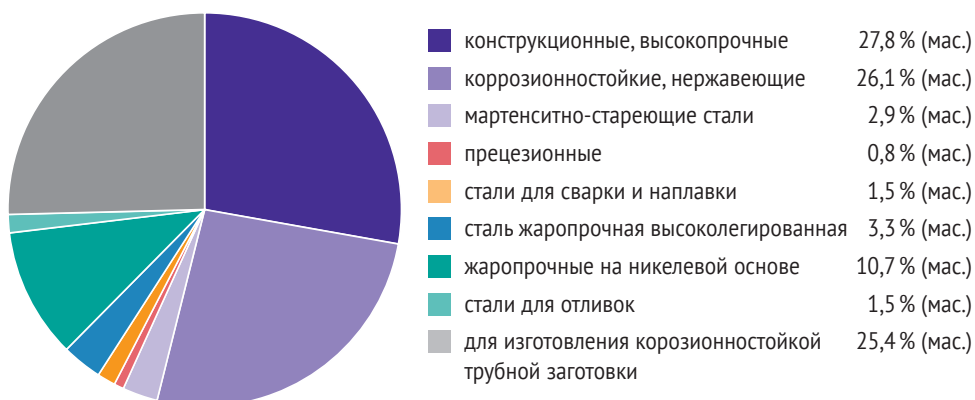


Рис. 117. Структура потребления РЗЭ на предприятии специальных сталей

Отдельно следует остановиться на скандии. Введение микродобавок скандия снижает содержание N, C, O, P, S в сталях 01X18T и 05X18H10T, положительно влияет на структуру и свойства. Скандий, являясь поверхностно-активным элементом по отношению к Fe–Cr–Ni расплавам, оказывает на них комплексное воздействие — рафинирующее, модифицирующее и легирующее. Добавки скандия способствуют замедлению роста зерна в сталях при нагреве, повышают их высокотемпературную пластичность и коррозионную стойкость, а также стойкость сталей ферритного класса против «475-градусной» хрупкости. В настоящее время в России промышленные сплавы на основе железа с добавками скандия не производятся. Применение в качестве легирующей добавки скандия металлического или запрессованной

смеси чистых металлов затруднено из-за его высокой стоимости. В связи с этим в ЦНИИчермет им. И. П. Бардина прорабатывается вопрос получения скандийсодержащих лигатур на основе железа и никеля с достаточно низкой температурой плавления и растворения в жидкой стали. До сих пор распространенной формой добавок РЗЭ в чугун и сталь остаются сплавы, полученные путем электролиза (мишметалл, ферроцерий, ферроцерий с магнием ФЦМ-5). Мишметалл представляет собой сплав легких РЗЭ в их природном соотношении, иногда для его производства применяют смесь оксидов лантана и церия после отделения от них неодима и более тяжелых РЗЭ. Такие сплавы, как правило, дороже ферросплавов, характеризуются низким и нестабильным усвоением РЗЭ, пирофорные, требуют герметичной тары при хранении, специальных приемов при измельчении, а также специальных методов и устройств для ввода в жидкий металл. Их применение оправдано в силу исторически сложившихся обстоятельств (это первые и наиболее доступные сплавы с РЗЭ), а также для ряда специальных сталей и сплавов, где строго регламентировано количество примесей, в том числе железа, например, для жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Чистые РЗЭ в виде металлов (иттрий, лантан, церий, неодим) применяют в производстве специальных сталей и цветных металлов. В них регламентировано содержание отдельных РЗЭ.

Различия в действии индивидуальных РЗЭ на свойства чугуна и стали — до конца не изученный вопрос. Редкоземельные металлы отличаются по физическим свойствам — плотности, температуре плавления и кипения (скандий, иттрий, РЗЭ цериевой и иттриевой группы), атомным радиусам. Металлический иттрий и иттриевые лигатуры применяют в производстве чугуна и стали для изготовления деталей, работающих в условиях больших нагрузок, низких температур и абразивного износа. Показано более эффективное действие иттрия по сравнению с церием для получения чугуна с шаровидным графитом. Иттрий и скандий могут применяться в сплавах на основе железа для ядерных реакторов. В них иттрий связывает бор и сосредоточен в объеме зерен, вследствие чего образующийся из бора гелий не ослабляет границ зерен, предотвращая охрупчивание. Иттрий используется в сплавах нагревательных элементов, в суперсплавах, высокотемпературных сверхпроводниках, для производства износостойких и коррозионностойких режущих инструментов. В металлургии замечено, что индивидуальные РЗЭ дают более выраженный эффект по сравнению с коллективными РЗЭ. Так, в отливках из высокопрочного чугуна при использовании металлического лантана получены более мелкие включения графита, снижена усадка при затвердевании отливок по сравнению с коллективными РЗЭ. При модифицировании стали иногда также предпочитают применять церий вместо мишметалла. Сплавы никеля с РЗЭ (Ni–Ce) применяют для легирования нержавеющей, мартенситно-старееющей, стали для отливок и др. По данным ЦНИИчермет им. И. П. Бардина, присадка лигатур на кремниевой основе с самарием или гадолинием в Cr–Ni–Mo стали

способствует измельчению литой структуры и уменьшению зоны столбчатых кристаллов, повышает прочностные и пластические свойства стали, значения ударной вязкости, хладостойкость.

Ферросплавы на кремниевой основе типа ФС30РЗЭ30 получают в электропечах из концентрата РЗЭ с использованием углерода, кремния и алюминия в качестве восстановителя. С точки зрения затрат — это наиболее экономичные сплавы, пригодные для крупнотоннажного производства. В ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина разработаны технологии производства ряда марок и лигатур с РЗЭ, содержащих как индивидуальные РЗЭ, так и их смесь. Данные технологии характеризуются существенной экономией сырья и энергоресурсов. Такие сплавы лучше усваиваются сталью и стоят дешевле по сравнению с мишметаллом. Они применяются в производстве чугуна и стали, причем как в виде сплавов с РЗЭ цериевой группы, так и с РЗЭ иттриевой группы. Не окисляются при хранении, повышают стабильность свойств конечной продукции. Содержание РЗЭ составляет 15–30%. Однако такие ферросплавы часто неприемлемы для обработки специальных сплавов и стали из-за высокого содержания в них кремния. Отмечено, что 90% всей литейной стали выплавляется в электродуговых и индукционных печах с кислой футеровкой. При условии многократного переплава отходов (литников, прибылей) происходит постепенно увеличение концентрации кремния в сплавах. Неметаллические включения, богатые кремнием, загрязняют металл и распределяются строчками на границе зерен, снижая служебные характеристики стали. Ферросплавы на кремниевой основе типа ФС30РЗЭ30 раньше выпускал Ключевский завод ферросплавов (около 130 т в год в пересчете на РЗЭ в 1970-е гг.). Сегодня их производство и потребление в России значительно сократилось (не более 10% всех форм РЗЭ в металлургии). Кроме Ключевского завода ферросплавов, такие сплавы в России выплавляют ФГУП ЦНИИЧермет, ООО «Спецферросплав», ОАО «НИИМ». Раньше применение сплавов с РЗЭ ограничивалось несовершенством и сложностью метода их введения в расплав, что приводило к нестабильности свойств металлопродукции. Сегодня метод модифицирования сплава при разливке в ковш получил широкое распространение в практике металлургических предприятий благодаря развитию устройств для ввода модификаторов мелких фракций, при этом значительно снизился их расход.

При внепечной обработке стали раскисление, рафинирование, модифицирование совмещаются с микролегированием и осуществляются в разливочном ковше. Для введения РЗЭ в сталь при этом пользуются одним из следующих методов: присадка на струю при сливе металла из печи в ковш, модифицирование в форме, введение модификатора в виде порошковой проволоки непосредственно в ковш. Наиболее универсальные и эффективные модификаторы — в плавленной форме. Модификаторы в виде механической смеси разных компонентов используют в наполнителях порошковой проволоки. Комплексные модификаторы, наряду с РЗЭ, содержат В, Mg, Al, Si, Ca,

Cu, Zr, V и др. Лигатуры и плавеные модификаторы не обладают пирофорным эффектом, усваиваются в 2–3 раза лучше по сравнению с мишметаллом и чистыми металлами.

Бескремнистые комплексные лигатуры (БКЛ) на никелевой основе, содержащие 5–30 % Al, 5–15 % Ca, 10–30 % PЗЭ, V, Mo, B, Nb, N, кроме литейного производства (до 3 кг/т) применяют в спецэлектрометаллургии — в электрошлаковом переплаве, литье и обогреве. Они благоприятно влияют на литейные свойства, структуру и эксплуатационные свойства стали, обладают исключительной раскисляющей и рафинирующей способностью. Такие сплавы внепечным кальцийтермическим методом выпускают компании АО «Росредмет», ООО «Комплексные модификаторы». Базовая марка БКЛ (АКЦе) имеет в составе 20 % PЗЭ, 57 % никеля, 20 % алюминия и 3 % кальция. Помимо базовой марки БКЛ выпускаются лигатуры, модифицированные ванадием (АКЦеФ), титаном (АКЦеТ), ниобием (АКЦеБ), титаном и ниобием (АКЦеТБ). Предлагаемые БКЛ на железной основе — АКЦеЖ и КЦеЖ. Бескремнистые комплексные лигатуры, одновременно с глубоким раскислением, рафинированием и модифицированием структуры, обеспечивают микролегирование, что приводит к повышению в 2–3 раза механических и эксплуатационных характеристик, особенно пластичности, ударной вязкости, хладостойкости, усталостной прочности. В некоторых случаях ограничения по содержанию алюминия настолько жесткие, что применение таких БКЛ неприемлемо. По этой же причине иногда ограничивают применение ферросплавов типа ФС30PЗЭ30, кальция металлического, полученных с использованием алюминия в качестве восстановителя.

Как правило, производители БКЛ указывают на ограниченность применения и худшие характеристики ферросплавов типа ФС30PЗЭ30 и комплексных модификаторов с кремнием из-за высокого содержания в них кремния. Однако сегодня наиболее распространены комплексные модификаторы с PЗЭ на основе ферросилиция с щелочноземельными металлами, а также на основе силикокальция или кремния с PЗЭ (силициды PЗЭ). Комплексные модификаторы типа Fe–S–Mg–PЗЭ можно получать либо в индукционных печах путем сплавления магния с ферросилицием и другими компонентами, либо непосредственно в ферросплавных цехах путем растворения вращающихся чушек магния в жидком первичном ферросилиции. В России их получают в индукционных печах. Недостатком технологии получения модификаторов сплавлением магния с ферросплавами является повторное плавление кремния и ферросилиция. Для получения высокопрочных чугунов с шаровидным и, особенно, вермикулярным графитом важную роль в составе модификатора играют PЗЭ. Для обработки чугуна в разливочном ковше применяют модификаторы серии Сферомег и Сферомакс следующего химического состава: 4,7–7,5 % Mg; 0,3–5,0 % Ca; 0,5–3,2 % PЗЭ; 1,8–3,0 % Ba; 45–55 % Si; <1,5 % Al; остальное — Fe. Применение аналогичных модификаторов на основе сплавов с барием и стронцием ограничено в России, в то время как в США такие сплавы

производят в больших масштабах углетермическим методом в рудовосстановительных печах. Для обработки стали применяют модификаторы серии Insteel, содержащие 7–12% РЗЭ, представляющие собой сплавы, например, SiCaBaPЗЭ, SiCaBaPЗЭAl. Они позволяют повысить коррозионную стойкость стали для трубной заготовки, эффективно очищать расплав от неметаллических включений, снизить количество растворенных газов, улучшить технологические свойства изделий, снизить температуру разливки за счет повышения ее жидкотекучести, что позволяет ослабить развитие горячих термических трещин. Лигатуры и модификаторы в России производят ООО «НПП Технология», ОАО «НИИМ», ООО «Комплексные модификаторы». С производством лигатур с РЗЭ для черной металлургии также связаны ООО «НКМ Норд», ООО «НПО БКЛ», АО «Сибирский химический комбинат».

В мире в металлургии в основном применяют РЗЭ в виде мишметалла и силицидов РЗЭ типа ФС30PЗЭ30. Однако в литейном производстве Европы и Северной Америки все больше потребляется ферросилиций с магнием (FeSiMg), содержащий меньшее количество РЗЭ. Редкоземельные металлы стараются заменять щелочноземельными металлами. Следующие формы РЗЭ используются в металлургии: чугуны и стали (мишметалл, силициды РЗЭ, церий), высокопрочная низколегированная сталь (мишметалл и церий), нержавеющая высоколегированная сталь (Ce, Y), специальные микролегированные стали и суперсплавы (La, Gd, Y, Ce, Nd, Pr), магниевые сплавы (Y, Nd, Gd, Pr), сплавы алюминия (Y, Ce, La).

Анализ современного состояния потребления РЗЭ в черной металлургии

Структура потребления РЗЭ по формам выглядит следующим образом: 80–90% в виде комплексных модификаторов; 10–20% в виде мишметалла, чистых РЗЭ, ферросплавов типа ФС30PЗЭ30. Практически все исходные материалы с РЗЭ для металлургии ввозят из-за рубежа (табл. 23). Основную часть мишметалла, ферросплава с РЗЭ, лантана и церия (около 90 т) потребляют для получения комплексных модификаторов, остальное используют напрямую для легирования чугуна, стали и сплавов цветных металлов.

Поскольку в основном находят применение комплексные модификаторы на кремниевой основе, то вопрос замены мишметалла для их изготовления на сплавы типа ФС30PЗЭ30 непринципиален с точки зрения металлургии. Проблема заключается в стоимости материалов с РЗЭ: часто ферросплавы с РЗЭ отечественного производства стоят также, а то и дороже импортного мишметалла. Аналогично и стоимость отечественных концентратов и оксидов РЗЭ оказывается не ниже стоимости импортных сплавов и металлов с РЗЭ. Из-за дешевизны и более широкой доступности отечественная металлургия ориентирована на импортный мишметалл, чистые РЗЭ и приготовленные из них модификаторы. Отечественный рынок РЗЭ небольшой, характеризуется

множеством пользователей с небольшими объемами потребления разнообразной продукции, производителей мало, они не мотивированы к конкуренции и снижению стоимости своей продукции. Поэтому вопрос расширения отечественного рынка сырьевых материалов с РЗЭ для металлургии остается нерешенной актуальной задачей. Очевидно, что и организация многотоннажного производства лигатур с РЗЭ электропечным способом должна привести к снижению их стоимости по сравнению с получением модификаторов из мишметалла и чистых РЗЭ.

Таблица 23. Импортируемые материалы и области их применения в металлургии России

Материал	Масса, т	Область применения
Мишметалл, ферроцерий, Се–металл	80–85	Сталь, чугун, производство модификаторов
Ферросплавы типа ФС30РЗЭ30	до 10	Сталь, чугун, производство модификаторов
Y–металл	0,2	Сталь, магниевые сплавы
La–металл	15,0	Сталь, производство модификаторов
Nd–металл	5	Магниевые сплавы
Ni–Се–лигатура		Сталь, никелевые сплавы
Оксиды РЗЭ		Производство лигатур и модификаторов

Потребление РЗЭ в металлургии России существенно возросло за последние годы. В 1991 г. оно составляло 790 т, в 1998 г. — 13 т. В 2011 г. было импортировано всего 15 т РЗЭ (10 т ферроцерия и 5 т лантана), вместе с тем часть металлов вырабатывалась на территории России из импортных фторидов РЗЭ (20 т). По данным Минпромторга России, за 2018 г. потребление РЗЭ в металлургии составляло 110 т. В 2019 г. объем потребления РЗЭ в металлургии составлял уже около 120 т, из них чуть более 100 т — в черной металлургии. Несмотря на значительный рост потребления РЗЭ в металлургии России, объем внутреннего рынка остается небольшим, он не достиг показателей 1991 г. В России существенно возрос и общий объем потребления РЗЭ, т/год: 1991 г. — 3000, 1998 г. — 480, 2000 г. — 300, 2005 г. — 400, 2010 г. — 600, 2018 г. — 1200, 2019 г. — 1230. Однако это существенно меньше заявленных 2–3 тыс. т даже по «инерционному сценарию» развития промышленности РЗЭ в соответствии с государственной программой «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности на период до 2020 года». Так, прогнозировалось потребление РЗЭ в госкорпорации «Ростехнологии» на уровне 4 тыс. т в 2020 г., а на втором месте по потреблению должны были стать предприятия оборонно-промышленного комплекса (ОПК). Наступил 2020 г.: госкорпорация «Ростехнологии» больше

не участвует в Томторском проекте, а потребление РЗЭ предприятиями ОПК, связанное в первую очередь с металлургией, незначительное.

Потребление РЗЭ в мировой металлургии растет. В 2008 г. для металлургии использовали 11 503 т РЗЭ в пересчете на оксиды в виде ферросплавов, лигатур, мишметалла и чистых металлов в составе 2990 т La_2O_3 , 5980 т CeO_2 , 1900 т Nd_2O_3 , 633 т Pr_6O_{11} . В 2016 г. потребление РЗЭ в мировой металлургии составило 30 тыс. т в пересчете на оксиды, из них: Китай — 23 тыс. т, Япония и страны Юго-Восточной Азии — 3 тыс. т, США — 2 тыс. т, остальные страны — 2 тыс. т. В странах Европейского союза в 2010 г. в металлургии использовано 1000 т РЗЭ. В США в металлургии в 2019 г. потреблялось около 650 т, а судя по экспорту, производится еще больше чистых РЗЭ и их сплавов (импорт сплавов РЗЭ в 2019 г. составил 310 т, а чистых металлов РЗЭ — 590 т, объем экспорта составил 1400 и 100 т соответственно). Для сравнения потребления РЗЭ в металлургии разных стран был учтен объем производства стали и объем потребления РЗЭ во всей металлургии (табл. 24). Такое сравнение довольно условное и не учитывает распределение РЗЭ для производства разных сплавов, в том числе для аккумуляторов. Однако оно характеризует уровень производства таких марок чугуна и стали, к изготовлению которых предъявляют более жесткие требования по сравнению с массовой продукцией.

Таблица 24. Условное потребление РЗЭ на тонну стали в странах мира

Страна	Расход РЗЭ на 1 т стали, г	Год
Мир в целом	18,43	2016
	9,43	2008
Китай	28,45	2016
США	25,45	2016
Япония и страны Юго-Восточной Азии	24,49	2016
Европейский союз	5,79	2010
Россия	1,71	2019
Россия (РСФСР)	8,78	1991

Это продукция с высокой добавленной стоимостью в металлургии. По потреблению РЗЭ в металлургии в России наблюдается резкое отставание не только от мировых лидеров (в 14–17 раз), но и от общемирового уровня (в 11 раз). Отставание России от мировых лидеров будет еще более фатальным, если учесть, что суровые климатические условия, высокая интенсивность эксплуатации металлических изделий, сравнительно низкий металлофонд, сложность условий добычи и географического положения месторождений полезных

ископаемых, длительный срок службы введенного в хозоборот металла должны приводить к еще более высокой потребности в качественной стали. Удельное потребление РЗЭ в металлургии в России снизилось в пять раз по сравнению с 1991 г. Это объясняется снижением объемов производства и большой долей импорта металлургической продукции с РЗЭ. Доля импорта в потреблении коррозионностойких, нержавеющей сталей составляет 77,3%, инструментальных быстрорежущих сталей — почти 100%, машиностроительных сталей (мартенситно-старееющих, подшипниковых, пружинных, высокопрочных, рельсовых) — до 70% по отдельным видам. Среди товаров потребления с РЗЭ — режущий инструмент, посуда и изделия из нержавеющей стали чаще во многом импортные. Поэтому, при решении вопроса импортозамещения и роста производства специальных сталей и сплавов, а также товаров потребления на их основе следует ожидать роста потребления РЗЭ.

В потреблении РЗЭ для производства высокопрочного чугуна также имеется резерв роста. Например, Россия по потреблению труб из высокопрочного чугуна отстает от Китая и стран Европы. Единственный завод в России по производству таких труб — Липецкий металлургический завод «Свободный сокол» — потребляет всего 27 тыс. т чугуна. В технологически развитых странах уменьшается доля отливок из стали и серого чугуна, а производство отливок из чугуна с шаровидной формой графита ежегодно растет на 2–3%. Они используются не только для производства труб, но и для деталей металлургического оборудования, станкостроения, в тяжелом, транспортном, сельскохозяйственном машиностроении. В России в период с 2006 по 2012 г. выпуск отливок из высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита вырос на 12% (до 900 тыс. т), а производство литья в целом сократилось в 4,5 раза с советских времен, сократилось и число литейных производств с 3500 до 1250 предприятий, ликвидировано десять НИИ литейного производства.

Для решения проблем отрасли РЗЭ в России необходим организационно-экономический механизм, позволяющий реализовывать продукцию отечественной редкоземельной отрасли на внутреннем рынке взамен импортной. После этого необходимо нарастить мощности по разделению РЗЭ. Ввод новых мощностей по добыче РЗЭ не имеет смысла без создания новых отраслей промышленности, ориентированных на их потребление, в том числе в металлургии.

Мировая добыча РЗЭ составляет 210 тыс. т в пересчете на оксиды (2020 г.). Развиваются некие китайские проекты добычи и переработки РЗЭ. Благодаря организации масштабного производства товаров потребления с РЗЭ Китай остается мировым лидером в отрасли: в добыче и переработке РЗЭ, в производстве товаров потребления с РЗЭ. Разные источники оценивают долю металлургии в мировом потреблении РЗЭ от 10 до 20%.

Объем потребления РЗЭ в России составляет 1230 т, из них 120 т потребляется металлургией. По направлениям металлургии — 86% потребления РЗЭ приходится на черную металлургию, из них 50% идет на чугун и 36% на сталь.

Чаще всего РЗЭ применяют в производстве высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита. Наиболее массовой сталью с РЗЭ является сталь для трубной заготовки, на втором месте — рельсовая сталь. Доля стали с РЗЭ не превышает 1% суммарного объема ее производства.

В черной металлургии РЗЭ используют в виде их сплавов (мишметалл, ферроцерий), чистых металлов (лантан, церий, иттрий), силицидов в составе ферросплавов на основе ферросилиция, комплексных модификаторов на основе кремния и без него.

Практически все исходные материалы с РЗЭ для металлургии России импортируются (мишметалл, ферросплавы и чистые металлы). Вопрос импортозамещения на отечественном рынке сырьевых материалов с РЗЭ для металлургии остается нерешенной актуальной задачей. Организация многотоннажного производства лигатур с РЗЭ электропечным способом должна привести к снижению их стоимости по сравнению с получением модификаторов из мишметалла и чистых РЗЭ. Проблема заключается в высокой стоимости продукции с РЗЭ отечественных предприятий.

Несмотря на существенный рост потребления РЗЭ в металлургии, объем внутреннего рынка остается небольшим. По потреблению РЗЭ в металлургии в России наблюдается резкое отставание не только от мировых лидеров, но и от общемирового уровня. При решении вопроса импортозамещения и роста потребления высокопрочного чугуна, специальных сталей и сплавов, а также товаров потребления на их основе следует ожидать роста потребления РЗЭ. По масштабам применения РЗЭ отечественная металлургия не соответствует современным требованиям. При выводе отечественной металлургии на мировой уровень развития потребность в РЗЭ может возрасти в 5–10 раз.