

Современные направления использования редкоземельных металлов и их соединений в металлургии и производстве оптических материалов

УДК 669.85.86+669.861/.869

В. Б. Барановская, ведущий научный сотрудник¹, докт. хим. наук, доцент
Ю. А. Карпов, главный научный сотрудник¹, докт. хим. наук, профессор
К. В. Петрова, старший научный сотрудник¹, канд. техн. наук, эл. почта: gkv007@mail.ru
Н. А. Короткова, аспирант¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия.

Трудно назвать такую область современной науки и техники, где не использовали бы редкоземельные металлы (РЗМ). Обобщение всей существующей информации по данной проблеме из-за ее огромного объема и разнообразия вряд ли возможно и целесообразно. Поэтому для написания литературных обзоров в этой сфере обычно выбирают один-два актуальных сегмента в глобальной проблеме и детально их рассматривают. В настоящем обзоре в качестве таких сегментов выбраны металлургия и производство оптических материалов.

В металлургии в первую очередь следует отметить применение РЗМ в составе многокомпонентных жаропрочных сплавов для авиационной и космической техники, в качестве раскислителей, для формирования совершенной структуры при создании композитных материалов и покрытий. Применение РЗМ растет как в черной, так и в цветной металлургии. В черной металлургии: повышение сопротивления аустенитной стали окислению при добавлении иттрия и церия, создание композитных покрытий с добавками оксида иттрия для достижения специальных свойств и др. В цветной металлургии: композиты на базе алюминиевых сплавов с добавками оксида церия; композитов на основе оловянистой бронзы, легированных оксидами церия; титановые сплавы, легированные иттрием и др.

Редкоземельные металлы являются неотъемлемой частью исследований по созданию лазеров, солнечных батарей, оптоэлектронных усилителей и др. для применения в оптоэлектронике и других областях производства стекломатериалов и керамики. К таким областям применения РЗМ относятся алюмосиликатные, боратные стекла, различные виды оптической керамики. Создана группа легированных новых материалов для различных лазерных устройств и установок. К таким материалам можно отнести фтортеллуриновые стекла, легированные эрбием, многокомпонентные фторидные стекла, легированные европием и гольмием, вольфрамовые натриево-фосфатные стекла, легированные трехвалентными ионами РЗМ, германатное стекло, легированное эрбием и иттербием, и др. Исследования в данной области непрерывно расширяются.

Ключевые слова: редкоземельные металлы, композитные материалы, стекломатериалы, оптическая керамика, люминофоры, легирующие компоненты.

DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ), сплавы и соединения на их основе — важнейшие функциональные материалы современной науки и техники. Практическое использование РЗМ началось во второй половине XIX в. Сегодня уникальные физические и химические свойства РЗМ способствуют их использованию в самых различных областях. Они играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электроника, информационные технологии, нефтехимия, электроника, стекольная, керамическая промышленность, металлургия [1–7].

Основные области применения РЗМ (**рис. 1**) [1, 8, 9]:

- скандий: алюминиевые сплавы, осветительные приборы;
- иттрий: лазеры на алюмоиттриевом гранате, красные люминофоры, препараты для лечения онкологических заболеваний;

- лантан: катализаторы процессов переработки нефти, объективы фотокамер, легкий флинтглас;
- церий: автомобильные каталитические нейтрализаторы, вещества для полировки стекла, легкий флинтглас;
- празеодим: магниты, легкий флинтглас, желто-зеленое стекло и керамика;
- неодим: магниты $Nd_2Fe_{14}B$, лазеры, фиолетовое стекло и керамика;
- самарий: магниты $SmCo_5$, терапия рака, стержни регулирования мощности ядерного реактора;
- европий: красные люминофоры для освещения и цветных дисплеев;
- гадолиний: преломляющие стекла, контрастные агенты для получения изображения методом магнитного резонанса, защита ядерного реактора;
- тербий: зеленые люминофоры для освещения, магнитострикционные сплавы;

- диспрозий: легирующий компонент для магнитов, лазеры;
- гольмий: лазеры, магниты;
- эрбий: лазеры, волоконная оптика, стержни регулирования мощности ядерного реактора;
- тулий: портативные рентгеновские установки, световые нити, лазеры;
- иттербий: лазеры, восстановители, добавки для нержавеющей стали, терапия рака;
- лютеций: позитронно-эмиссионная томография, преломляющее стекло, катализаторы переработки нефти.

Распределение мирового рынка потребления РЗМ по областям применения за 2018 г. приведено на **рис. 2** [1].

В приведенном перечне не отмечены два важных сегмента применения РЗМ — металлургия и производство оптических материалов. Именно этим проблемам посвящен настоящий литературный обзор, призванный хотя бы частично компенсировать недостаток информации по данным отраслям промышленности.

Исследования в области металлургии, разработки новых сплавов с РЗМ

В последнее время неуклонно растет интерес к использованию РЗМ в металлургическом производстве и созданию материалов с уникальными свойствами. Наиболее актуальные исследования в этом направлении перечислены ниже.

Аустенитная сталь К-52 [10]. Окислительные свойства этой стали с РЗМ исследованы в работе [10] при 1000 °С в течение 150 ч на воздухе. Кинетика окисления показала, что добавление Y или Ce улучшило сопротивление стали окислению. Однако одновременное их добавление снижало этот показатель. Окислительные пленки, образующиеся на разных стадиях, детально оценивали с использованием методов анализа поверхности.

Композитные покрытия на основе Fe с Y_2O_3 для стали 5CrNiMo [11]. Многокомпонентные армированные композитные покрытия изготавливали на штампованной стали 5CrNiMo методом лазерной наплавки из смеси $FeTi_3O$, V_4C , $FeCr_{67}$, $FeMo_7O$ и чистого Fe с добавлением 1; 2 и 3 % (мас.) Y_2O_3 (размер частиц 20–60 мкм). Влияние редкоземельного оксида Y_2O_3 на микроструктуру и высокую температуру окисления покрытия изучали методом рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM), энергодисперсионной спектроскопии (EDS) и испытанием на стойкость к высокотемпературному окислению. Показано, что керамические частицы и микроструктура покрытий могут быть изменены благодаря введению Y_2O_3 . Объемная доля керамики увеличивается с ростом доли Y_2O_3 . Покрытие с 2 % (мас.) Y_2O_3 характеризовалось хорошей стойкостью к окислению, в нем

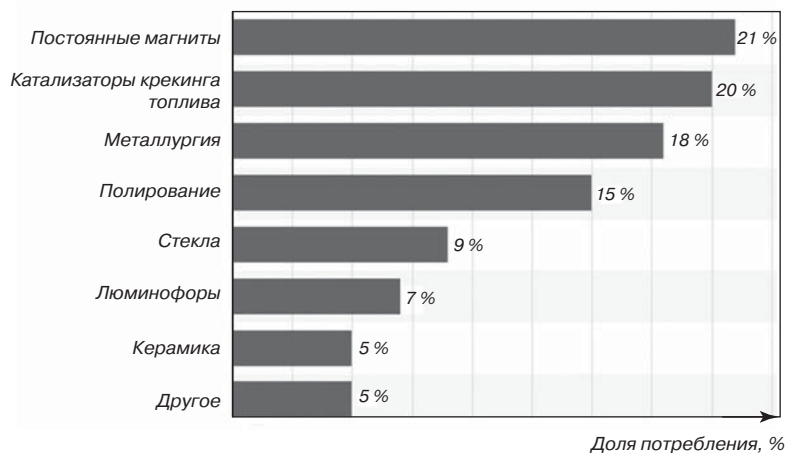


Рис. 1. Основные области применения РЗМ

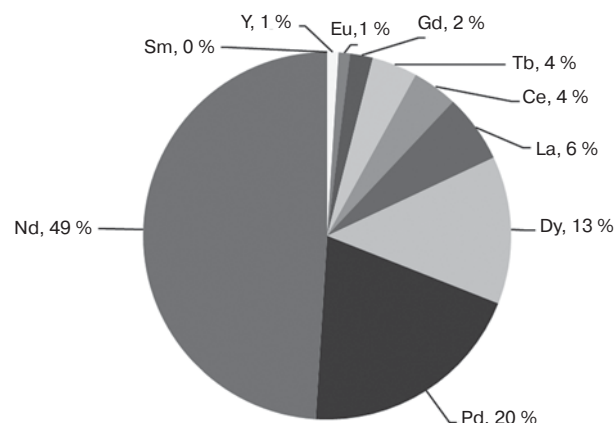


Рис. 2. Потребление РЗМ в мире в 2018 г. [1]

образовался плотный оксидный слой. Накопительное окисление покрытия с 2 % (мас.) Y_2O_3 уменьшается на треть по сравнению с покрытием без добавления Y_2O_3 .

Композиты из сплава Al-6061 [12]. Статья [12] посвящена разработке композитов для аэрокосмического применения с гибридной алюминиевой матрицей и редкоземельными частицами (REP), изготовленных методом литья с перемешиванием. Композиты из сплава Al-6061 изготовлены путем варьирования содержания SiC/Al_2O_3 от 5 до 15 % (мас.). Доля частиц CeO_2 изменялась от 0,5 до 2,5 % (мас.), содержание SiC/Al_2O_3 — от 2,5 до 7,5 % (мас.).

Анализ методом дифракции обратного рассеяния электронов показал, что добавка РЗМ-частиц приводит к измельчению зерна матрицы. Пористость, микротвердость по Виккерсу, характеристики при растяжении, прочность на изгиб и ударная вязкость гибридных композитов улучшаются с добавлением редкоземельных частиц. Установлено, что оптимальное количество CeO_2 , которое способствует улучшению трибологических и механических характеристик алюминиевых гибридных композитов, составляет 2,5 % (мас.).

Испытания показали, что композит с добавлением 2,5 % (мас.) CeO_2 демонстрирует улучшение степени износа на 87,28 % по сравнению со сплавом Al-6061.

Композиты на основе оловянистой бронзы С90300 [13]. Традиционные медные сплавы с обычной структурой и размером зерна — это мягкие материалы с относительно низкой прочностью. Прочность композитов на основе меди увеличивается при армировании РЗМ. В работе [13] исследованы композиты с матрицей из оловянистой бронзы С90300 и добавлением с 1; 2; 3; 4 и 5 % CeO_2 . Показано, что добавление церия приводит к измельчению микроструктуры и образованию интерметаллической фазы, которая вызывает эффект пиннинга на границах и увеличивает твердость и прочность при растяжении литого образца.

Интерметаллидный титановый орто-сплав на основе Ti_2AlNb , легированный иттрием [14, 15]. Исследована микроструктура по сечению слитка из деформируемого интерметаллидного титанового орто-сплава, легированного иттрием. Оценено влияние термической обработки в двухфазной ($\beta/\text{V}_2 + \alpha_2$)-области на микроструктуру слитка. По результатам прокатки плиты (с 50 до 35 мм) выявлено, что введение РЗМ приводит к увеличению сопротивления деформации орто-сплавов в двухфазной ($\beta/\text{V}_2 + \alpha_2$)-области и, как следствие, к повышению температуры прокатки. Максимальное значение пластических свойств (11,7 %) наблюдается при проведении термообработки с температурой нагрева первой ступени 920 °С, соответствующей пику на DSC-кривых, отвечающему за растворение О-фазы. Дальнейшее повышение температуры нагрева первой ступени за счет изменения морфологии пластинчатых выделений О-фазы приводит к снижению пластических (до 3,2 %) и увеличению прочностных свойств (с 1030 до 1125 МПа). При этом повышение температуры нагрева первой ступени >950 °С нецелесообразно, так как значение прочности практически не изменяется, а пластичность резко снижается.

Сплав Ti – 24 Nb – 38 Zr – 2 Mo [16]. Работа [16] посвящена изучению влияния следовых количеств РЗМ (0, 10 % Sc или 0, 12 % Y) на микроструктуру, механические свойства и биосовместимость сплава (β) Ti – 24 Nb – 38 Zr – 2 Mo (ТНЦМ), разработанного для применения в ортопедии. Показано, что добавление Sc и Y уменьшало средний размер зерна, но механизмы влияния этих РЗМ были различными. Скандий упрочнил твердый раствор, что вызвало увеличение микротвердости, предела прочности при растяжении, предела текучести при растяжении, пластичности и предела текучести при сжатии сплава ТНМЦ без какого-либо изменения модуля Юнга (E). Иттрий, наоборот, осаждался в виде оксидов на границе зерен и во внутренней области ТНМЦ, что не улучшало предел прочности и пластичности, но увеличивало модуль Юнга. Все исследованные сплавы обладают хорошей цитосовместимостью. Учитывая это, скандий считается потенциальным легирующим элементом для упрочнения биомедицинских бета-титановых сплавов.

Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, а также к некоторым другим элементам-примесям, которые могут ухудшать свойства сплавов. Но главное — легирование РЗМ многих сплавов приводит к значительному улучшению их свойств.

Так, РЗМ могут эффективно улучшить сопротивление стали к окислению и точечной коррозии [10]. Проведенные исследования показали, что добавление РЗМ в сплавы не только сокращает переходную стадию окисления, но также снижает скорость устойчивой стадии окисления. Кроме того, снижается отслаивание поверхностного оксидного слоя, тем самым еще больше улучшается устойчивость к окислению при повышенной температуре.

Еще одним направлением использования РЗМ является легирование термомеханических покрытий для улучшения механических свойств горячештамповочных сталей 5CrNiMo [11]. Как известно, сталь 5CrNiMo должна проявлять чрезвычайно высокие механические свойства при высокой температуре. Оксиды РЗМ могут улучшить микроструктуру лакированных покрытий, а также износостойкость и устойчивость к коррозии.

В настоящее время композиты с металлической матрицей находят применение главным образом в автомобильной и аэрокосмической отраслях [12, 13]. Все чаще РЗМ используют в качестве армирующего материала в различных композитах с металлической матрицей для автомобильной и аэрокосмической промышленности. Так, добавка 2,5 % CeO_2 способствует улучшению прочности и пластичности, а также износостойкости алюминиевых сплавов, предназначенных для применения в аэрокосмической отрасли [12]. Кроме того, CeO_2 можно применять для улучшения механических свойств композиционных материалов на основе меди [13].

Одним из перспективных классов жаропрочных материалов, применяемых для авиакосмической техники, в частности для изготовления деталей новых авиационных двигателей, являются деформируемые интерметаллидные ортосплавы на основе Ti_2AlNb [14, 15]. Сплавы данной группы обладают повышенной (по сравнению с традиционными жаропрочными титановыми сплавами) рабочей температурой до 700 °С, высокими прочностными и жаропрочными свойствами. При этом хорошие технологические свойства позволяют изготавливать из них крупногабаритные полуфабрикаты. Благодаря своим удельным характеристикам такие сплавы могут стать потенциальной заменой жаропрочным никелевым сплавам при изготовлении деталей, работающих в диапазоне температур до 700 °С, для новых перспективных авиационных двигателей. Намечены дальнейшие пути совершенствования данного класса материалов, в том числе путем разработки составов, легированных РЗМ. Так, в работах [14, 15] показана возможность улучшения свойств титанового ортосплава благодаря добавке 0,3 % (мас.) Y.

Актуальным направлением современного материаловедения является исследование возможности применения РЗМ в качестве новых усилителей сплавов для применения в ортопедии. В частности, авторы работы [16] показали возможность улучшения характеристик современных бета-титановых сплавов (повышение прочности при сохранении низкого модуля Юнга, пластичности и биосовместимости) за счет легирования скандием.

Актуальные исследования в области производства стекломатериалов и керамики, содержащих РЗМ

В настоящее время одним из перспективных направлений является разработка соединений РЗМ (в том числе стекол), применяемых для создания лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов в оптоэлектронике (солнечных батарей, оптоволоконных усилителей, лазеров и т. д.). Ниже обобщены сведения из актуальных публикаций за 2018–2020 гг. в области производства стекла и керамики, легированных РЗМ.

Легированные Dy^{3+} щелочноземельные алюмосиликатные стекла состава $35MeO \cdot 10Al_2O_3 \cdot 55SiO_2$ ($Me - Ba, Sr, Ca$ и Mg) исследованы в работе [17]. Образцы изготавливали с использованием технологии закалки в расплаве. Спектры фотолюминесценции имели длину волны возбуждения 349 нм и показали три полосы излучения: 482 нм (синий), 574 нм (желтый) и 660 нм (красный), соответствующие переходам $4F9/2 \rightarrow 6H(15/2, 13/2, 11/2)$ соответственно. Из видимых спектров излучения были вычислены отношения интенсивностей желтого излучения к синему (Y/B) и координаты цветности. В исследованных образцах стекол соотношение Y/B систематически увеличивается с увеличением размера сетки ионов-модификаторов. Стекло $Dy:BaAs$ показало самую высокую квантовую эффективность. Для таких стекол характерна желто-белая люминесценция.

Легированное $Tb^{3+} - Yb^{3+}$ (ЧДА) силикатное стекло $SiO_2 - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - Sb_2O_3 - SnO_2$, предназначенное для улучшения эффективности фотоэлектрического преобразования (с понижением частоты) солнечных батарей, исследовано в работе [18].

Ионы Tb^{3+} могут поглощать высокоэнергетические фотоны и эффективно пропускать энергию. А ионы Yb^{3+} испускают фотоны ближнего инфракрасного диапазона с энергией, которая соответствует монокристаллическим кремниевым солнечным батареям. Обнаружено, что образцы силикатного стекла, легированного $Tb^{3+} - Yb^{3+}$, могут улучшить КПД фотоэлектрического преобразования монокристаллических кремниевых солнечных батарей на 8,6 %.

Боратные стекла, легированные Sm_2O_3 и Dy_2O_3 [19]. Изучено влияние ионов РЗМ (Sm и/или Dy) на свойства стекла $80\% B_2O_3 + 18\% Na_2O + (2-x)\% Sm_2O_3 +$

$+ x\% Dy_2O_3$ ($x = 0; 0,4; 1,6$ и 2% (мол.)), приготовленного по методике закалки в расплаве. Наличие некоторых структурных групп, таких как BO_3 , BO_4 , а также фактор N_4 , были изучены с помощью ИК-спектроскопии. Исследовано влияние Sm_2O_3 и Dy_2O_3 на структурные и оптические свойства стекла. Плотность, оптическая запрещенная зона, ИК-интенсивность и показатель преломления образцов стекла показывают нелинейный характер, который можно объяснить эффектом совместного использования двух редкоземельных катионов. Однако, несмотря на одинаковую концентрацию Sm и Dy в образцах, влияние ионов Sm на свойства стекла более значимо.

Ниобиевые щелочно-германатные стекла $GeO_2 - Nb_2O_5 - K_2O$, легированные оксидами Eu^{3+} , Er^{3+} и Er^{3+}/Yb^{3+} [20]. Авторы синтезировали стекла с использованием традиционного метода плавления-закалки. Полученные образцы исследовали методами DSC, XRD, TEM и спектрального анализа. Результаты исследования образцов стеклокерамики показали образование кристаллической фазы $K_2Nb_{14}O_{36}$ с низкой энергией фононов. В стеклокерамике РЗМ-ионы занимают места с более высокой симметрией нанокристаллов $K_2Nb_{14}O_{36}$, что приводит к неоднородным широкополосным излучениям. Для образцов, легированных Eu^{3+} и Er^{3+} , были изучены параметры Джадда – Офельта. Стеклокерамика, прошедшая термообработку в течение 20 ч, показала большую квантовую эффективность фотолюминесценции. Увеличение квантовой эффективности связано с уменьшением безызлучательного процесса распада. Тем не менее для образцов с более длительным временем кристаллизации наблюдалось гашение люминесценции, что подчеркивает важность оптимизации параметров термообработки. Полученные данные подтверждают потенциальное применение этих материалов для фотонных устройств, а также видимых и ближних лазерных оптических усилителей.

Однофазная керамика на основе $BaTiO_3$, легированная РЗМ (La_2O_3 (99,95 %), Gd_2O_3 (99,9%), Dy_2O_3 (99,99 %), Yb_2O_3 (99,9 %)) [21]. Для исследования была подготовлена серия керамических образцов, легированных 3 % (мол.) РЗМ (La , Gd , Dy , и Yb), состава $0,65(Ba_{0,9}Sr_{0,1}TiO_3) - 0,35(Ba_{0,7}Ca_{0,3}TiO_3)$. Образцы синтезировали методом механохимической активации. Оценено влияние различных РЗМ на диэлектрическую, сегнетоэлектрическую, пьезоэлектрическую и электрическую прочность на разрыв синтезированных керамических образцов на основе $BaTiO_3$. Легирование РЗМ может привести к изменению микроструктуры и поверхностных характеристик керамики $BaTiO_3$, содержащей также Sr и Ca , и, следовательно, улучшает электрические характеристики материала. Добавление РЗМ с одинаковым катионным зарядом, но разным ионным радиусом привело к значительному изменению морфологии керамических образцов. Результаты XRD-анализа показывают, что все образцы сохраняют

симметрию исходного тетрагонального кристалла перовскита, и не происходит существенного изменения кристаллической структуры по сравнению с основным материалом. Добавление РЗМ привело к снижению температуры перехода и значительным изменениям электрических свойств модифицированной керамики BaTiO_3 . Легирование лантаном и гадолинием привело к общему улучшению электрических характеристик; однако легирование диспрозием и иттербием ухудшило те же характеристики, что в основном объясняется значительным изменением микроструктуры материалов. Проведенные исследования показали, что легированный лантаном образец керамики может найти потенциальное применение при изготовлении многослойных керамических конденсаторов и устройств накопления энергии.

Высокоплотная керамика $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($\text{A} - \text{La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$, $0 < x < 0,50$) в работе [22] получена твердофазным синтезом. Определен минимальный эффективный радиус РЗМ, начиная с которого допирование приводит к изменениям кристаллической структуры материала.

Стекломатериалы на натрий-алюмофосфатной основе, содержащие РЗМ [23]. Определены фазовый состав, структура и гидротлитическая устойчивость натрий-алюмофосфатных стеклообразных материалов, содержащих оксиды РЗМ (La_2O_3 , Ce_2O_3 , CeO_2 , Eu_2O_3 , EuO , Gd_2O_3). Образцы получены закалкой или медленным охлаждением расплавов. Показано, что добавление до ~5 % (мас.) оксидов РЗМ в натрий-алюмофосфатное стекло не приводит к их кристаллизации при закалке, но способствует частичной кристаллизации при медленном охлаждении (отжиге) с выделением фосфотридимита и примесного монацита в стеклах. В натрий-алюмофосфатных стеклах РЗМ (La , Ce , Eu и Gd) присутствуют в трехвалентной форме и, так же как и основные компоненты стекла (Na , Al , P), характеризуются низкими скоростями выщелачивания — 10^{-7} – 10^{-6} г/(см²·сут), что делает их перспективными материалами для иммобилизации высокоактивных отходов, содержащих РЗМ и минорные актиниды.

Так, ряд исследований посвящен разработке боратных и силикатных стекол, легированных РЗМ, для применения в оптоэлектронике [17–19]. Наиболее часто для легирования таких стекол используют диспрозий (Dy^{3+}). Однако ведутся исследования по использованию и других РЗМ (индивидуальных или смеси нескольких). Например, в качестве легирующих компонентов в силикатных стеклах в настоящее время используют также Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} [17, 18].

В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск и развитие экологических источников энергии. В частности, активные работы ведут в области повышения эффективности солнечной энергетики. Основным фактором, ограничивающим эффективность солнечных батарей, является тот факт,

что большая часть падающего инфракрасного и ультрафиолетового солнечного излучения не может быть эффективно использована. В связи с этим разрабатывают способы повышения КПД фотоэлектрического преобразования кремниевых солнечных батарей [18]. Одним из недавно разработанных способов является использование силикатного стекла, легированного Tb^{3+} и Yb^{3+} [18].

Актуальным направлением исследований также является разработка новых стеклокерамических материалов, легированных РЗМ [20, 21]. Благодаря высокой термостойкости и механической стойкости такие материалы находят применение в дисплеях, широкополосных оптических усилителях, двунаправленных полностью оптических переключателях, средне-инфракрасных волоконных лазерах и др. Кроме того, нанокристаллическая стеклокерамика обладает улучшенными оптическими свойствами, что делает эти материалы перспективными с точки зрения расширения будущих областей применения. Одним из примеров таких материалов являются стеклокерамические нанокомпозиты ниобия и германия. В качестве легирующих примесей используют трехвалентные редкоземельные ионы (Eu^{3+} , Er^{3+} и Yb^{3+}). В кристаллических или аморфных матрицах они являются люминесцентными центрами из-за их спектральных особенностей, возникающих в результате $f-f$ -переходов в видимом и ближне-среднем инфракрасном диапазоне. Поэтому данные материалы можно использовать в качестве фотонных устройств и в качестве видимых и ближних лазерных оптических усилителей.

В последнее время большое число исследований направлено на разработку новых не содержащих свинец экологических керамических материалов для применения в многослойных керамических конденсаторах, пьезоэлектрических приводах, пироэлектрических детекторах, сегнетоэлектрических запоминающих устройствах с произвольным доступом и т. д. С этой целью авторы работы [21] синтезировали керамический материал на основе BaTiO_3 , модифицированный Sr и Ca , легированный La . Этот материал может найти потенциальное применение в многослойных керамических конденсаторах и устройствах накопления энергии. В работе [22] показана возможность улучшения структуры и макроскопических свойств керамики на основе сегнетомагнитного феррита висмута за счет модифицирования РЗМ. Полученные результаты показывают, что керамика на основе феррита висмута с РЗМ может быть перспективна для высокоэффективных магнитоэлектрических преобразователей.

Экологические и экономические соображения делают перспективными исследования по остекловыванию высокоактивных отходов от переработки отработанного ядерного топлива. В натрий-алюмофосфатном стекле, полученном из этих отходов, содержание РЗМ (от La до Gd) составляет ~10 % (мас.) [23].

**Актуальные исследования
в области производства стекломатериалов
для лазерных установок**

Ниже обобщены данные актуальных публикаций в области производства стекломатериалов для лазерных установок.

Фторотеллуридные стекла, легированные Er^{3+} [24]. Авторы работы [24] успешно изготовили серию фторидных, теллуридных и фторотеллуридных стекол методом отжига в расплаве с добавлением 1 % (мол.) ErF_3 . Стекла изготавливали с использованием порошков TeO_2 , ZnO , Na_2CO_3 , AlF_3 , YF_3 , CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , $\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{Zr}$, LaF_3 , NaF , MgF_2 и ZnF_2 чистотой выше 99,9 %. В качестве источника активных ионов использовали ErF_3 чистотой выше 99,99 %. Кривые, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, показали, что фторотеллуридные стекла обладают лучшей устойчивостью к кристаллизации, чем чистые оксидные и фторидные стекла. Спектры комбинационного рассеяния показывают, что фтор способствует уменьшению энергии фонона в стеклянных структурах, что благоприятно сказывается на видимом и инфракрасном свечении. Кроме того, были предоставлены периоды жизни уровней энергии Er^{3+} вместе со структурой и возможными процессами переноса энергии. Учитывая все физико-химические и термические характеристики полученных фторотеллуридных стекол, легированных Er^{3+} , их выгодно использовать в качестве лазерных материалов в области среднего инфракрасного диапазона.

Многокомпонентные фторидные стекла, одновременно легированные Er^{3+} и Ho^{3+} [25]. В работе [25] синтезирована и исследована группа новых многокомпонентных фторсодержащих стекол, одновременно легированных ионами Er^{3+} и Ho^{3+} (ErF_3 , HoF_3 чистотой более 99,99 %) и имеющих состав $35 \text{ZrF}_4 - 15 \text{ZnF}_2 - (50 - x - y)(\text{BaF}_2 - \text{YF}_3 - \text{AlF}_3) - x\text{ErF}_3 - y\text{HoF}_3$ ($x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2; y = 0; 1$). Дифференциально-термический анализ и кривая пропускания показали, что этот новый компонент стекла имеет хорошие термодинамические свойства и высокую интенсивность в среднем инфракрасном диапазоне. Спектры флуоресценции свидетельствуют о том, что Ho^{3+} оказывает сильный гасящий эффект на более низкий уровень энергии Er^{3+} в области 2,7 мкм, в то время как эффект гашения на верхнем энергетическом уровне является слабым. Из этого следует, что Ho^{3+} можно использовать в качестве сенситизирующих ионов в лазере Er^{3+} с длиной волны 2,7 мкм. Для средней инфракрасной области (MIR) эффективная ширина линии образца, легированного $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, увеличивается с ростом концентрации Er^{3+} , что имеет хороший потенциал для применения в волоконных усилителях MIR и импульсной лазерной генерации. Кривые затухания флуоресценции показывают, что в этой многокомпонентной матрице из фторсодержащего стекла срок службы каждой полосы больше, чем

у других подложек. Так, например, время жизни Er^{3+} при 2,7 мкм составляет 5,95 мс.

Вольфрамые натриево-фосфатные стекла, легированные Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} и Er^{3+} [26]. В исследовании [26] были получены вольфрам-фосфатные стекла, легированные различными редкоземельными ионами (Er^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} и Tb^{3+}), методом закалки в расплаве:

1) $(48 - x/2) \text{NaPO}_3 - (48 - x/2) \text{WO}_3 - 4 \text{Sb}_2\text{O}_3 - xRE$ (обозначение W50-REx);

2) $58,75 \text{NaPO}_3 - 36,75 \text{WO}_3 - 4 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,5 RE$ (обозначение W40-RE05);

3) $67,75 \text{NaPO}_3 - 27,75 \text{WO}_3 - 4 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,5 RE$ (обозначение W30-RE05);

4) $77,75 \text{NaPO}_3 - 17,75 \text{WO}_3 - 4 \text{Sb}_2\text{O}_3 - 0,5 RE$ (обозначение W20-RE05),

где $x = 0; 0,1; 0,25; 0,5$ и 1 % (мол.), RE — Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 или TbF_3 .

При больших количествах оксида вольфрама (>50 % (мол.)) стекла получались полупрозрачными из-за уменьшения концентрации W^{5+} . Тем не менее прозрачность стекла значительно увеличивалась при добавлении Sb_2O_3 в качестве окислителя, который способствовал конверсии W^{5+} в W^{6+} . Показано, что добавление WO_3 в стекла увеличивает их плотность и изменяет структуру, что видно при зондировании люминесцентной спектроскопией.

Спектры поглощения, возбуждения, люминесценции и излучения образцов были получены анализом Джадда – Офельта. Увеличение концентрации РЗМ-ионов не изменило оптические свойства стекол, за исключением интенсивности свечения, обусловленного низким ион-ионным взаимодействием. Тем не менее рост содержания WO_3 ведет к следующим изменениям:

- увеличивается асимметрия вокруг ионов РЗМ, что приводит к высокому отношению интенсивности 610 нм/590 нм в образцах, легированных Eu^{3+} ;

- уменьшается средняя энергия фононов и количество –ОН-групп в стеклах с примесью Er^{3+} , что увеличило время жизни $^4I_{13/2}$ возбужденного состояния;

- уменьшается время жизни зеленого спектра излучения ионов Tb^{3+} из-за высокой вероятности передачи энергии от ионов, дефектов и т. д.;

- уменьшается время жизни ионов Nd^{3+} , что приводит к небольшому уширению перехода $^4F_{3/2}$ в $^4I_{11/2}$, вероятно, из-за структурных изменений и увеличения количества дефектов, и существованию степени окисления у вольфрама W^{5+} .

Германатное стекло $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$, легированное Er/Yb [27]. В работе [27] сообщается о производстве активных двойных волноводов в стеклах $\text{GeO}_2 - \text{PbO}$, легированных Er/Yb путем прямой фемтосекундной лазерной записи. Стекла были изготовлены методом закалки в расплаве, активные волноводы записаны с использованием лазерных импульсов 30 фс, при длине волны 800 нм, со скоростью записи 0,06 мм/с

и энергетическим импульсом 32 мкДж. Фотоиндуцированное отрицательное изменение показателя преломления составило $-7,4 \cdot 10^{-3}$.

Легированный Er/Yb образец показал относительное усиление сигнала (7,5 дБ/см при 105 мВт на длине волны 980 нм). Относительный коэффициент усиления сигнала компенсирует потери как при распространении, так и при поглощении, а также положительный максимум внутреннего усиления 4,6 дБ/см может быть получен при длине волны сигнала 1550 нм. Показано, что стекла Er/Yb являются перспективными материалами для изготовления интегрированных усилителей и лазеров на германатных стеклах.

Фтортеллуридные стекла, легированные трехвалентными ионами РЗМ [28]. В данном исследовании проведен структурный анализ фтортеллуридных стекол, легированных ионами RE^{3+} : $85 TeO_2 - 10 PbF_2 - 2,5 AlF_3 - 2,5 RE_2F_3$ (% (мол.)), где RE^{3+} — Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Исследование выполнено с помощью Рамановской ИК-спектроскопии, в качестве вторичных использовали методы ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа. Комбинационный и ИК-вибрационный анализ проводили при нескольких длинах волн лазера (633, 785 и 1064 нм) в случае комбинационного рассеяния и при 1064 нм для ИК-излучения. XRD-измерения показали, что пики очень широкие и соответствуют морфологии стеклообразного аморфного материала. Измерения SEM-EDX подтвердили, что различные элементы в образцах близки к теоретической стехиометрии.

Рамановские полосы ИК-спектроскопии, соответствующие стеклу TeO_2 , были идентифицированы, так же, как и внутрицепные мосты $Te-O-Te$ в структурах TeO_4 , TeO_3 и TeO_3^{+1} . Также благодаря коллективным модам локальных структур и колебательным модам в области от 100 до 300 см^{-1} было обнаружено взаимодействие PbF_2 , RE_2F_3 и AlF_3 . Полосы при 100 см^{-1} соответствовали фоновым колебаниям стекла.

По итогам исследования доказано, что Рамановская ИК-спектроскопия является отличным инструментом для количественного и качественного структурного анализа.

В последние годы велось непрерывное исследование лазерных технологий и возможности их применения в оборонной, промышленности, медицине и других областях. Лазеры со встроенными волокнами РЗМ получили высокий приоритет для научных исследований в связи с их высокой эффективностью, удобством и потенциально широким применением [24]. Как правило, стекла, легированные ионами РЗМ, наиболее часто используют в качестве усилителей для твердотельных лазерных систем, особенно в волоконной оптике. Для волоконного лазера ~ 3 мкм можно привести несколько примеров процесса перехода энергии. Для Er^{3+} : $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, для Ho^{3+} : $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$ и для Dy^{3+} : $^6H_{13/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ [25].

Тем не менее существуют проблемы, связанные с механическими свойствами, термостойкостью и энергией фона у стекол, легированных ионами РЗМ. В одном из исследований для решения этих проблем предлагается изготавливать фторотеллуридные стекла, легированные Er^{3+} [24]. В данной работе удалось добиться улучшения физико-химических и термических характеристик фторотеллуридных стекол и доказать, что их выгодно использовать для лазеров, работающих в области среднего инфракрасного диапазона (MIR) [24]. В другом исследовании было предложено еще одно решение проблем стекол, легированных ионами РЗМ [25]. Ученые изготовили многокомпонентные фторидные стекла, одновременно легированные ионами Er^{3+} и Ho^{3+} . Показан хороший потенциал применения легированных Er^{3+}/Ho^{3+} образцов в волоконных усилителях MIR и для импульсной лазерной генерации [25].

Еще одним актуальным направлением исследований являются фосфатные стекла, легированные трехвалентными ионами РЗМ. Такие стекла имеют относительно высокий индекс преломления и прозрачность, а также высокую растворимость ионов легирующих примесей в стекле [26]. С 1960-х гг. легирование стекол трехвалентными РЗМ-ионами изучали как основное, наиболее эффективное легирование в генерации излучения ближнего инфракрасного лазера и видимого излучения через чистые цветовые выбросы или сумму цветов для генерации белого света. В частности, Nd^{3+} и Er^{3+} являются наиболее часто применяемыми ионами для получения лазерами излучения ближнего инфракрасного диапазона $\sim 1,06$ и $1,55$ мкм. В работе [26] был проведен синтез и анализ вольфрам-фосфатных стекол, легированных ионами Er^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} и Tb^{3+} . Ученым удалось увеличить прозрачность вольфрам-фосфатных стекол путем добавления Sb_2O_3 в качестве окислителя, который способствовал конверсии W^{5+} в W^{6+} [26].

Существует множество работ, связанных с исследованием стекол, легированных ионами РЗМ, для получения недорогих оптических усилителей и разработки альтернативных подходов для получения полупроводниковых и рамановских волоконных усилителей [29]. Среди материалов, подходящих для разработки таких усилителей, особенно интересными являются германатные стекла вследствие их механической и химической стабильности, широкого спектрального состава и высокой оптической нелинейности. В работе [27] была исследована возможность создания двухпоточных волоконных усилителей на основе германатных стекол, легированных Er/Yb. Учеными были получены активные двойные волноводы на основе $GeO_2 - PbO$ -стекло, легированных Er/Yb, путем прямой фемтосекундной лазерной записи волноводов. Такие стекла являются перспективными материалами для изготовления интегральных усилителей и лазеров [27].

Не последнее место занимают исследования количественных и качественных структурных характеристик

стекло, легированных ионами РЗМ. В работе [28] для этого была предложена Рамановская ИК-спектроскопия. В исследовании учеными был проведен структурный анализ фтортеллуридных стекол, легированных ионами Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . По итогам исследования доказано, что Рамановская ИК-спектроскопия представляет собой отличный инструмент для количественного и качественного структурного анализа стекол, легированных ионами РЗМ [29].

Заключение

В литературном обзоре охарактеризованы такие основные сферы практического применения РЗМ, их соединений и сплавов в современных отраслях науки и техники, как металлургия и производство оптических материалов.

Следует отметить, что возможности такого применения могут быть реализованы при условии обеспечения определенных требований к исходным компонентам и конечной продукции, в первую очередь по химическому составу — содержанию матричных, легирующих компонентов, сопутствующих элементов и примесей. Только при обеспечении этих требований может быть достигнуто необходимое качество материалов, и для этого нужно создать соответствующие методы аналитического контроля. Для разработки аналитических методов достаточно хотя бы ориентировочно знать, какие элементы и с какой точностью следует определять в технологической цепочке исходные вещества – промежуточные продукты – конечные материалы.

Возникает парадоксальная ситуация: для разработки аналитических методов нужны требования к химическому составу, а для формулирования этих требований необходимы результаты анализа. Проблема обычно решается методом последовательных приближений — сначала с помощью универсальных многоэлементных методов анализа определяют полный (панорамный) химический состав исследуемого материала,

а затем, планомерно изменяя его, изучают свойства материала и их зависимость от изменений состава.

Применительно к различным видам редкоземельной продукции эта проблема решена лишь частично. Например, при создании лазерных материалов установлено, что наибольшее влияние на их свойства оказывают так называемые красящие примеси, в отличие от неокрашающих, оказывающих существенно меньшее влияние. Отсюда возникают жесткие технические требования к материалу по так называемой целевой химической чистоте, согласно которым содержание красящих примесей должно быть значительно ниже, чем неокрашающих. Следовательно, и чувствительность аналитического определения первых должна быть выше. Подобные закономерности установлены далеко не для всех случаев применения РЗМ, а потому для их аналитического контроля используется специальный комплекс многоэлементных и высокочувствительных методов анализа. В такой комплекс обычно входят: рентгенофлуоресцентный анализ, химико-спектральный, масс-спектральный и некоторые другие. Такой подход является вынужденным, так как делает анализ сложнее и дороже. А потому необходимы дальнейшие исследования для целевого определения технологически важных компонентов материала по упрощенной процедуре анализа.

Таким образом, вслед за приведенным в обзоре описанием основных видов практического применения РЗМ должны последовать разработки рациональных технических требований к их составу и создание методов целевого определения технологически важных компонентов и примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок.

ЦМ

*Tsvetnye Metally. 2020. No. 11. pp. 54–62
DOI: 10.17580/tsm.2020.11.08*

CURRENT TRENDS IN THE USE OF RARE EARTH METALS AND THEIR COMPOUNDS IN METALLURGY AND PRODUCTION OF OPTICAL MATERIALS

Information about authors

V. B. Baranovskaya, Leading Researcher¹, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor

Yu. A. Karpov, Chief Researcher¹, Doctor of Chemical Sciences, Professor
K. V. Petrova, Senior Researcher¹, Candidate of Technical Sciences,
e-mail: gkv007@mail.ru

N. A. Korotkova, Postgraduate Student¹

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia.

Abstract

It is difficult to name such an area of modern science and technology where rare earth metals (REM) would not be used. Generalization of all existing

information on this issue due to its enormous volume and variety is hardly possible and advisable. Therefore, to write literary reviews in this area, one or two relevant segments in a global issue are usually selected and considered in detail. In this review, metallurgy and the production of optical materials are selected as such segments.

In metallurgy, first of all, it should be noted the use of rare earth metals in the composition of multicomponent heat-resistant alloys for aviation and space technology, as deoxidizers, for the formation of a perfect structure when creating composite materials and coatings. The use of REM is growing both in ferrous and nonferrous metallurgy. In ferrous metallurgy, increasing the resistance of austenitic steel to oxidation by adding yttrium and cerium, creating composite coatings with additives of yttrium oxide to achieve special properties, etc. In nonferrous metallurgy, composites based on aluminum alloys with additives of cerium oxide; composites based on tin bronze doped with cerium oxides; titanium alloys doped with yttrium, etc.

Rare earth metals are an integral part of research on the creation of lasers, solar cells, optoelectronic amplifiers, etc. for use in optoelectronics and other fields of glass materials and ceramics production. These areas of application of rare-earth metals include aluminosilicate glasses, borate glasses, and various types of optical ceramics. A group of new alloyed materials for various laser devices and installations has been created. Such materials

include fluorotellurite glasses doped with erbium, multicomponent fluoride glasses doped with europium and holmium, tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent REM ions, germanate glass doped with erbium and ytterbium, and others. Research in this area is continuously expanding. The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00180).

Key words: rare earth metals, composite materials, glass materials, optical ceramics, phosphors, alloying components.

References

1. Rare earth elements — statistics and facts. Available at: <https://www.statista.com/topics/1744/rare-earth-elements/> (accessed: 17.04.2020).
2. Rare earth elements market size, share & trends analysis report by product (cerium, dysprosium, erbium), by application (magnets, catalyst), by region, and segment forecasts, 2019–2025. Available at: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/rare-earth-elements-market> (accessed: 17.04.2020).
3. Rare earth elements market — global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast. 2015–2023. Available at: <https://www.transparencymarketresearch.com/rare-earth-elements-market.html> (accessed: 17.04.2020).
4. Market overview of rare earth elements (metals) in the CIS and the world. Available at: http://www.infomine.ru/files/catalog/48/file_48.pdf.
5. Samsonov N. Yu., Semyagin I. N. Review of the world and Russian market of rare earth metals. *Eko*. 2014. No. 2. pp. 45–54.
6. Zhou B., Li Z., Chen C. Global potential of rare earth resources and rare Earth demand from clean technologies. *Minerals*. 2017. No. 7. p. 203.
7. Binnemans K., Jones P. T., Müller T., Yurramendi L. Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018. Vol. 4. pp. 126–146.
8. Ritter S. K. A whole new world for rare earths. How the technologically important metals rose from obscurity to ubiquity. *Chemical & Engineering News*. 2017. Vol. 95, Iss. 34. pp. 30–34.
9. Jha A. R. Rare earth materials: properties and applications. Boca Raton: CRC Press, 2016. p. 371.
10. Zheng Z., Wang S., Long J., Wang J., Zheng K. Effect of rare earth elements on high temperature oxidation behaviour of austenitic steel. *Corrosion Science*. 2020. Vol. 164. Article 108359.
11. Zhang M., Wang X. H., Qu K. L., Liu S. S. Effect of rare earth oxide on microstructure and high temperature oxidation properties of laser cladding coatings on 5CrNiMo die steel substrate. *Optics & Laser Technology*. 2019. Vol. 119. Article 105597.
12. Kumar Sharma Vipin, Kumar Vinod, Singh Joshi Ravinder. Investigation of rare earth particulate on tribological and mechanical properties of Al-6061 alloy composites for aerospace application. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. Vol. 8, Iss. 4. pp. 3504–3516.
13. Mayilsamy P., Kumareshbabu S. P., Nayan K., Srinivasan S. A. Mechanical property study on C90300 copper composites reinforced with rare earth oxide. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 27, Part 3. pp. 2533–2536.
14. Alekseev E. B., Nochovnaya N. A., Novak A. V., Panin P. V. Deformable intermetallic titanium ortho-alloy doped with yttrium. Part 1. Study of ingot microstructure and construction of rheological curves. *Trudy VIAM*. 2018. Vol. 66, No. 6. pp. 12–21.
15. Alekseev E. B., Nochovnaya N. A., Novak A. V., Panin P. V. Deformable intermetallic titanium ortho-alloy doped with yttrium. Part 2. Study of the heat treatment effect on the microstructure and mechanical properties of rolled plate. *Trudy VIAM*. 2018. Vol. 72, No. 12. pp. 37–45.
16. Weng W., Biesiekierski A., Lin J., Ozan S., Wen C. Impact of the rare earth elements scandium and yttrium on beta-type Ti – 24Nb – 38Zr – 2Mo-base alloys for orthopedic applications. *Materialia*. 2020. Vol. 9. Article 100586.
17. Zekri M., Herrmann A., Turki R., Rüssel C., Damak K. Experimental and theoretical studies of Dy³⁺ doped alkaline earth aluminosilicate glasses. *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 212. pp. 354–360.
18. Zhao F., Liang Y., Lee J. B., Hwang S. J. Applications of rare earth Tb³⁺ – Yb³⁺ co-doped down-conversion materials for solar cells. *Materials Science and Engineering: B*. 2019. Vol. 248. Article 114404.
19. Sadeq M. S., Morshidy H. Y. Effect of mixed rare-earth ions on the structural and optical properties of some borate glasses. *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, Iss. 1515. pp. 18327–18332.
20. Marcondes L. M., Rodrigues L., da Cunha C. R. et al. Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications. *Journal of Luminescence*. 2019. Vol. 213. pp. 224–234.
21. Jain A., Panwar A. K. Synergetic effect of rare-earths doping on the microstructural and electrical properties of Sr and Ca co-doped BaTiO₃ nanoparticles. *Ceramics International*. 2020. Vol. 46, Iss. 8. Part A. pp. 10270–10278.
22. Stefanovskiy S. V., Stefanovskaya O. I., Semenova D. V. Phase composition and structure of sodium-aluminophosphate-based glass materials containing oxides of rare earth elements. *Radioaktivnye otkhody*. 2018. Vol. 2, No. 1. pp. 97–101.
23. Titov S. V., Shilkina L. A., Verbenko I. A. et al. Multi-scale structural changes in bismuth ferrite ceramics upon their modification with rare earth elements. *Trudy KNTs RAN. Khimiya i materialovedenie*. 2018. Vol. 9, Part 2. pp. 758–764.
24. Li Y., Dou B., Xiao Z. et al. Visible-infrared luminescence of Er³⁺ doped fluorotellurite glasses. *Optical Materials*. 2020. Vol. 105. Article 109900.
25. Zhou L., Ye R., Huang F. et al. Long lifetime of dual rare earth active centers in novel multi-component fluoride glasses for mid-infrared laser applications. *Infrared Physics & Technology*. 2020. Vol. 105. Article 103189.
26. Dousti M. R., Poirier G. Y., de Camargo A. S. S. Tungsten sodium phosphate glasses doped with trivalent rare earth ions (Eu³⁺, Tb³⁺, Nd³⁺ and Er³⁺) for visible and near-infrared applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2020. Vol. 530. Article 119838.
27. Da Silva D. S., Wetter N. U., Kassab L. R. P. et al. Double line waveguide amplifiers written by femtosecond laser irradiation in rare-earth doped germanate glasses. *Journal of Luminescence*. 2020. Vol. 217. Article 116789.
28. Lalla E. A., Sanz-Arranz A., Kontantinidis M. et al. Raman-IR spectroscopic structural analysis of rare-earth (Re³⁺) doped fluorotellurite glasses at different laser wavelengths. *Vibrational Spectroscopy*. 2020. Vol. 106. Article 103020.
29. Kassab L. R. P., Bell M. J. V. Lanthanide-based multifunctional materials from OLEDs to SIMs. Rare-earth-doped germanate and tellurite glasses: Laser, waveguide, and ultrafast device applications. Amsterdam: Elsevier, 2018. pp. 263–289.

ORE & METALS WEEKLY

ГОРНОРУДНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · УГОЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ · МЕТАЛЛУРГИЯ

ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ

БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
<http://www.rudmet.ru/page/omw>

Всем клиентам предлагается оформить бесплатную подписку на продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание "Ore&Metals Weekly", распространяемое бесплатно в виде e-mail рассылки. Тематика издания: новости компаний горной, угольной промышленности, цветной и черной металлургии, а также проектных организаций и производителей оборудования для горно-металлургической отрасли. В издании анонсируются крупнейшие отраслевые мероприятия.

Реклама

