

На правах рукописи

САВЧЕНКОВ СЕРГЕЙ АНАТОЛЬЕВИЧ

A handwritten signature in black ink, enclosed in a hand-drawn oval. The signature appears to be 'С. А. Савченко'.

**СИНТЕЗ МАГНИЕВЫХ ЛИГАТУР ПРИ
МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,
цветных и редких металлов*

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель

доктор технических наук, доцент

Бажин Владимир Юрьевич

Официальные оппоненты:

Никитин Константин Владимирович

доктор технических наук, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», факультет машиностроения, металлургии и транспорта, декан

Белоусов Михаил Викторович

кандидат технических наук, муниципальное автономное учреждение «Уральский инновационный молодежный центр», директор

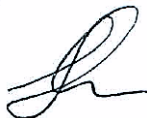
Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится 7 ноября 2019 г. в 14 ч 30 мин на заседании диссертационного совета ГУ 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21 линия, д.2, ауд. 1171а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 6 сентября 2019 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



БОДУЭН
Анна Ярославовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время магниевые сплавы находят свое широкое применение в авиастроении, ракетостроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности, при этом ввод редкоземельных металлов придает сплавам уникальные свойства. Легирование магниевых сплавов редкоземельными металлами позволяет повысить рабочие температуры сплавов на 150-200°C по сравнению с высокопрочными магниевыми сплавами. Высокий уровень прочностных свойств, достигаемый в магниевых сплавах на основе систем магний-неодим, магний-гадолиний, магний-иттрий, обуславливает особый к ним интерес со стороны промышленности.

В промышленном масштабе магниевые сплавы производят с применением двойных и тройных лигатур, которые могут быть получены различными способами. Лигатуры являются основным шихтовым материалом, обеспечивающим качество получаемых сплавов. Существующие способы получения магниевых лигатур с РЗМ характеризуются многостадийностью, высокими температурами процесса, а также большими безвозвратными потерями РЗМ. Для отечественной магниевой отрасли задача получения лигатур на основе магния с РЗМ приобретает особую значимость в связи со Стратегией развития металлургической промышленности России, в соответствии с которой, прогнозируется повышение спроса на магниевые сплавы и лигатуры с РЗМ - не менее чем в 2,5 раза к 2020 году.

Большой вклад в развитие теории и практики получения лигатур способом металлотермического восстановления, внесли известные ученые и специалисты: Г.И. Белкин, О.А. Рубель, С.Г. Лямин, С.В. Александровский, Р.А. Сандлер, С.В. Махов, В.И. Напалков, С.П. Яценко, В.М. Скачков, Д.А. Попов, Е.Ф. Emli, W. Guobing и др., а также научные и производственные коллективы: ФГУП «ВИАМ», «ВАМИ», ИХТТ УрО РАН, ОАО «ВИЛС», АО «Гиредмет», Санкт-Петербургский горный университет, НИТУ «МИСиС», ОАО «Соликамский магниевый завод», АО «Чепецкий механический завод». Однако остается нерешенным значительный круг вопросов, связанных с получением лигатур на основе магния, легированных редкоземельными металлами. В этой связи представляется актуальным обоснование и разработка технологических и технических решений, обеспечивающих высокое извлечение РЗМ в лигатуру при снижении их безвозвратных потерь.

Связь темы диссертации с научно-техническими программами. Работа поддержана грантом Фонда содействия инновациям (договор №10829ГУ/2016 от 29.12.16) по теме: «Разработка технологии получения лигатур на основе магния с редкоземельными металлами», а также грантами Комитета по науке в высшей школе Санкт-Петербурга в 2016, 2017 и 2018 годах. Отдельные этапы работы выполнены в рамках научного проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017, реализуемого при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по теме: «Исследование процесса кондиционирования и модифицирования металлургических шламов для повышения эффективности их утилизации на основе разработки энергосберегающих и экологически безопасных технологических решений, адаптированных к современному производственному комплексу».

Цель работы. Научное обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих высокое извлечение редкоземельных металлов в лигатуру при металлотермическом восстановлении их соединений.

Основные задачи работы:

- изучение и анализ ключевых технологических направлений патентной активности в области магниевых сплавов с РЗМ в России и за рубежом;
- поиск рациональных способов получения лигатур с РЗМ, выбор и обоснование параметров перспективного способа их получения;
- физико-химическое обоснование способа получения магниевых лигатур металлотермическим восстановлением соединений РЗМ;
- определение интервалов температур тепловых эффектов при плавлении компонентов выбранной технологической солевой смеси, а также установление температур синтеза при восстановлении РЗМ из солевой смеси магнием, в том числе при добавлении цинка;
- установление экспериментальных зависимостей влияния технологических факторов на выход РЗМ в лигатуру, включая анализ особенностей процесса восстановления при добавлении цинка;
- разработка технических решений, обеспечивающих высокий выход РЗМ при получении двойных и тройных лигатур на основе магния.

Методы исследования. В работе использованы физические и физико-химические методы анализов: дифференциально-термический

(ДТА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеноспектральный (РСА), электронной растровой и световой микроскопии. Аналитические исследования проведены на базе ЦКП Санкт-Петербургского горного университета. Эксперименты проводились в лабораториях кафедры «Металлургии» Санкт-Петербургского горного университета.

Научная новизна работы:

- определены и обоснованы интервалы температур тепловых эффектов при плавлении компонентов солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$, а также при проведении процесса магнетермического восстановления редкоземельных металлов из подобранной солевой смеси, в том числе при вводе цинка.

- обоснован процесс синтеза лигатур на основе магния, заключающийся в том, что при плавлении солевой смеси, включающей в себя фториды редкоземельных металлов, образуются прекурсоры $NaNdF_4$, $Na_5Nd_9F_{32}$, $Na_5Gd_9F_{32}$, из которых восстанавливаются редкоземельные металлы до интерметаллических соединений $Mg_xP_3M_y$.

- доказано, что при добавлении цинка в магниевый расплав создаются условия для снижения температуры, и сокращения времени синтеза тройных лигатур $Mg-Zn-Nd$, $Mg-Zn-Gd$, а при восстановлении соединений иттрия ($NaYF_4$, $Na_5Y_9F_{32}$) ввод цинка способствует повышению его выхода в лигатуру.

- экспериментально установлены технологические режимы, обеспечивающие получение лигатур $Mg-Nd$, $Mg-Gd$, $Mg-Zn-Y$, $Mg-Zn-Nd$, $Mg-Zn-Gd$, магнетермическим восстановлением фторидно-хлоридных расплавов, с выходом неодима и гадолиния в лигатуру до 97 %, а при получении тройных лигатур $Mg-Zn-P_3M$ до 99,6 %.

Основные защищаемые положения:

1. Выход неодима и гадолиния в лигатуру на уровне 95-97%, при достижении равномерного распределения интерметаллидов в магниевой матрице, обеспечивается условиями процесса синтеза во фторидно-хлоридном расплаве $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$ при температуре 730-740°C, и времени выдержки 30 минут при постоянном перемешивании расплава.

2. При вводе цинка в магниевый расплав в соотношении 2:1 создаются условия для снижения температуры и сокращения времени синтеза лигатур, при этом достигается выход P3M на уровне 97,4 –

99,6%, с образованием тройных интерметаллических соединений $Mg_xZn_yP3M_z$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Выявлены и обоснованы температурные интервалы процесса синтеза двойных и тройных лигатур на основе магния. Разработан способ получения лигатуры магний-неодим (заявка на патент РФ №2019107240 от 13.03.2019) и магний-гадолиний магниетермическим восстановлением РЗМ из фторидно-хлоридного расплава при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, CaF₂ и фторидов РЗМ. Разработан способ получения тройных лигатур магний-цинк-РЗМ, обеспечивающий извлечение иттрия до 98% (патенты на изобретения РФ №2675709, №2682191), гадолиния и неодима до 99,6%. Полученные теоретические и экспериментальные данные работы рекомендованы к использованию в учебных дисциплинах при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия».

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов обусловлена их соответствием фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям технологии производства лигатур, а также корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований и адекватностью полученных результатов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 56-ой международной конференции горного дела (Польша, г. Краков, Горно-металлургическая академия им. Станислава Сташица, 2015); на международной научно-практической конференции «Неделя науки - 2016» (Санкт-Петербург, СПбГТИ (ТУ), 2016); на международном форуме металлургов и горняков во Фрайбергской горной академии (Германия, г. Фрайберг, 2016); на VIII всероссийской научно-практической конференции с международным участием "Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов" (Иркутск, ИрНИТУ, 2018); на международной конференции для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017); на международной научно-практической конференции «Химия, химическая технология и экология: Наука, производство, образование» (Махачкала, ДГУ, 2018); на IV Международной научно-практической конференции «Промышленная безопасность предприятий минерально-

сырьевого комплекса в XXI веке» (Санкт-Петербург, СПГУ, 2018); на Российской конференции молодых научных сотрудников «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, ИМЕТ РАН, 2018); на IX конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, ИОНХ РАН, 2019); на Всероссийской научно-технической конференции «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов» (Москва, ФГУП «ВИАМ», 2019). Разработанные способы получения двойных и тройных магниево-цинковых лигатур с РЗМ отмечены Египетским обществом изобретателей на выставке изобретений и инноваций «Архимед – 2019».

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 11 печатных трудов, в том числе, в журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus – 1, в журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России – 4, получены патенты на изобретения - 2.

Личный вклад автора заключается в обосновании направления исследований; постановке целей и задач исследования; в проведении патентного поиска и анализа научно-технической литературы; выполнении лабораторных исследований; обработке и анализе результатов исследований, разработке технических решений для получения лигатур магний-неодим, магний-гадолиний, магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний, магний-цинк-иттрий, формулировании защищаемых положений и выводов работы.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю - проректору по научно-инновационной деятельности, д.т.н. В.Ю. Бажину, заведующему кафедрой металлургии, д.т.н. В.Н. Бричкину, начальнику отдела научно-методического обеспечения исследовательского центра коллективного пользования, д.х.н. В.Г. Поварову и коллективу кафедры металлургии Санкт-Петербургского горного университета, а также старшему научному сотруднику лаборатории исследований наноструктур ИХС РАН, к.т.н., В.Л. Уголкову за помощь и консультации при выполнении работы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 124 наименования. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 88 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основе аналитического обзора отечественной и зарубежной литературы выполнен анализ влияния неодима, гадолиния и иттрия на свойства магниевых сплавов, установлены наиболее перспективные системы легирования с редкоземельными металлами, значительное внимание уделено системам Mg-Zn-РЗМ. Рассмотрены ключевые технологические направления патентной активности в области магниевых сплавов с РЗМ. Проанализированы способы получения лигатур на основе магния, в том числе тройных.

Во второй главе изучены физико-химические и технологические основы процессов получения двойных и тройных лигатур на основе магния. Выполнен анализ диаграмм состояния систем Mg-Nd, Mg-Gd, Mg-Zn, Y-Zn, Nd-Zn, Gd-Zn, Mg-Zn-Y, Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd. На основе анализа диаграмм состояния солевых смесей и требований, предъявляемых к флюсам для плавки магниевых сплавов, выбрана технологическая солевая смесь для получения лигатур на основе магния. Выполнены термодинамические расчеты металлотермического восстановления соединений фторидов РЗМ, в том числе с учетом образования интерметаллических соединений.

В третьей главе представлены и обоснованы результаты экспериментальных исследований процесса получения лигатур магний-неодим, магний-гадолиний. Дифференциально-термическим анализом (ДТА) определены интервалы температур тепловых эффектов при плавлении компонентов солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$, а также установлен фазовый состав, образованных комплексных соединений (прекурсоров). Проведены термические исследования процесса магниетермического восстановления неодима и гадолиния из технологических солевых смесей, с установлением температур экзотермических эффектов. Рассчитана энергия активации для процесса восстановления неодима и гадолиния. Выполнена оценка влияния технологических факторов на степень извлечения РЗМ при минимизации их потерь. Произведена оценка качества полученных лигатур. Представлены результаты исследования фазового состава образцов получен-

ных лигатур, а также результаты микроструктурного анализа. Выполнено технико-экономическое обоснование способа получения лигатур магний-неодим, магний-гадолиний.

В четвертой главе обсуждаются результаты экспериментальных исследований процесса получения тройных лигатур магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний, магний-цинк-иттрий. Дифференциально-термическим анализом (ДТА) определены интервалы температур тепловых эффектов при магниетермическом восстановлении РЗМ в присутствии цинка. Проведена оценка влияния технологических факторов на степень извлечения РЗМ. Проведено металлографическое исследование полученных лигатур Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd, Mg-Zn-Y.

В заключении приводится обобщение полученных результатов, выводы и рекомендации по материалам выполненных исследований и разработок.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Выход неодима и гадолиния в лигатуру на уровне 95-97%, при достижении равномерного распределения интерметаллидов в магниевой матрице, обеспечивается условиями процесса синтеза во фторидно-хлоридном расплаве $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$ при температуре 730-740°C, и времени выдержки 30 минут при постоянном перемешивании расплава.

Проведенная термодинамическая оценка процесса магниетермического восстановления неодима и гадолиния из их фторидов, с учетом образования интерметаллических соединений ($Mg_{12}Nd$, $Mg_{41}Nd_5$, Mg_5Gd , Mg_3Gd), свидетельствует о возможности получения лигатур Mg-Nd, Mg-Gd, поскольку рассчитанные значения энергии Гиббса имеют отрицательные значение в интервале температур 300-1100 К.

На основе анализа диаграмм состояния и требований, предъявляемых к флюсам для плавки магниевых сплавов, выбрана рациональная по составу технологическая солевая смесь $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2$, где основой является комплекс солей $35KCl-35NaCl-30CaCl_2$, к которому добавляется хлорид магния не более 5% от массы фторидов РЗМ и CaF_2 - как компонент повышающий вязкость флюса, и предотвращающий грануляцию получаемой лигатуры. Проведенный рентгенофазовый анализ полученных продуктов после плавления солевой смеси совместно с фторидами РЗМ показал, что при плавлении фториды неодима и гадолиния частично взаимодействуют с хлоридом натрия,

образуя комплексные соли NaNdF_4 , $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$ и $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$, которые выполняют роль прекурсоров на этапе магнито-термического восстановления (рисунок 1-2).

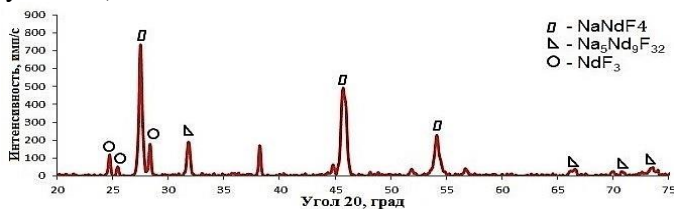


Рисунок 1 - Рентгенограмма смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$

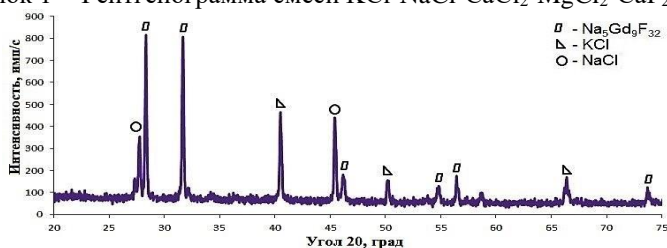


Рисунок 2 - Рентгенограмма смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$

Для выявления последовательности стадий синтеза лигатуры магний-неодим, магний-гадолиний, были проведены дифференциально-термические исследования (установка STA 429CD «NETZSCH») процесса восстановления неодима и гадолиния из солевой смеси выбранного состава.

На рисунке 3 показаны две термограммы, полученные при первом нагреве солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ без магния (I) и при добавлении магния (II). Все опыты проводились с чушковым магнием марки Mg 90, квалификация исходных солей: KCl, NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 и CaF_2 «х.ч.», NdF_3 , GdF_3 «ч».

Из анализа полученных данных установлено, что начало плавления технологической солевой смеси соответствует температуре $536,9^\circ\text{C}$, затем наблюдается эндотермический эффект с максимумом при $549,0^\circ\text{C}$, после которого зафиксирован длительный экзотермический эффект с минимумом при $605,0^\circ\text{C}$ (отсутствующей при нагреве I), который соответствует процессу восстановления неодима из фторидно-хлоридного расплава. При этом, экзотермический эффект восстано-

ния перекрывается пиком плавления магния в расплаве солей, дающий эндотермический эффект с максимумом при $666,1^{\circ}\text{C}$.

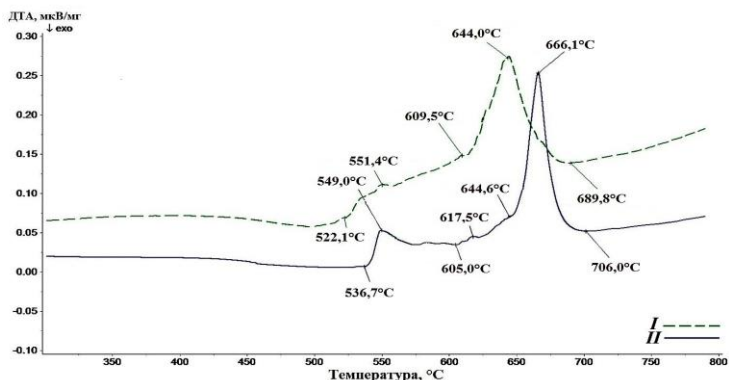


Рисунок 3 - Термограммы нагрева до 800°C солевой смеси без магния (I) и при добавлении магния (II)

На рисунке 4 показаны две термограммы, полученные при первом нагреве солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ без магния (I) и при добавлении магния (II). Установлено, что минимум экзотермического эффекта восстановления гадолиния соответствует температуре $582,0^{\circ}\text{C}$, который, в свою очередь, перекрывается эндотермическим пиком плавления магния при $667,0^{\circ}\text{C}$.

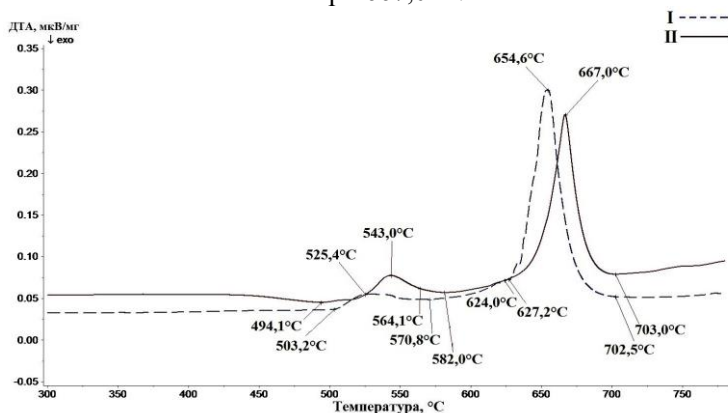


Рисунок 4 - Термограммы нагрева до 800°C солевой смеси без магния (I) и при добавлении магния (II)

Расхождения в температурах экзотермических эффектов на кривых I и II свидетельствуют о протекании реакции восстановления РЗМ из фторидно-хлоридных расплавов. Рентгенофлуоресцентный анализ полученных слитков показал в лигатуре Mg-Nd содержание 19,16 мас.% неодима, в лигатуре Mg-Gd 15,14 мас.% гадолиния.

Для определения скорости восстановления неодима и гадолиния были проведены эксперименты с изменением времени синтеза при температурах 690, 730, 800, 840°C, по результатам которых были построены зависимости выхода неодима и гадолиния в лигатуру от времени выдержки. В качестве основного оборудования для изучения синтеза магниевых лигатур была использована шахтная электропечь 1 с карбидокремиевыми нагревателями 2, температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой 3, и корректировали при помощи терморегулятора 4. Плавки проводили при непрерывном перемешивании расплава в тигле 5 импеллером 6 (рисунок 5).

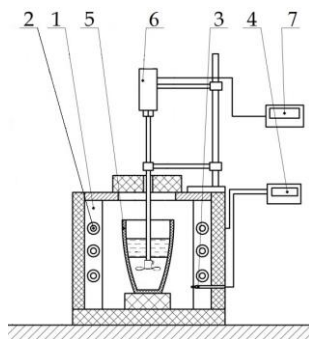
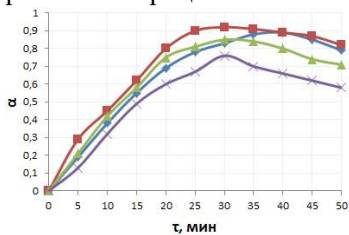
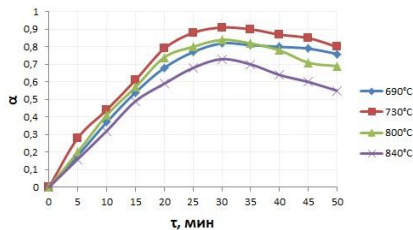


Рисунок 5 – Схема лабораторной установки

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 6), восстановление неодима и гадолиния из фторидного-хлоридного расплава протекает достаточно быстро и после выдержки 30 минут содержание РЗМ в лигатуре снижается. Энергия активации, рассчитанная по уравнению Аррениуса, равна 21,87 кДж/моль для неодима и 25,12 кДж/моль для гадолиния, что соответствует кинетической области протекания процесса.



а) восстановление неодима



б) восстановление гадолиния

Рисунок 6 - Зависимость извлечения от времени выдержки

Последующие исследования проведены с применением математического планирования эксперимента с целью выбора рациональных технологических параметров синтеза. Установлены переменные факторы такие как отношение хлориды:фторид РЗМ; температура процесса; время выдержки; скорость перемешивания (таблица 1).

В результате обработки полученных экспериментальных данных установлено, что наибольшее влияние на степень восстановления РЗМ оказывают факторы: отношение хлориды:фторид РЗМ и время выдержки. Выявлено, что с увеличением температуры от 690 до 740°C повышается степень восстановления неодима и гадолиния.

Таблица 1 – Технологические условия и результаты синтеза лигатуры магний-неодим, магний-гадолиний

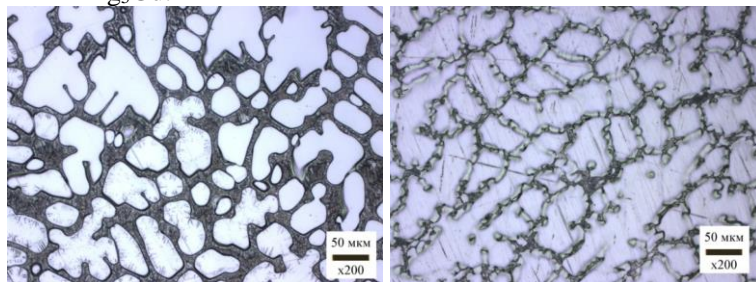
| № п/п | Хлориды: РЗМF ₃ | T, °C | t, мин | Скорость перемеш., об/мин | Выход Nd, % | Выход Gd, % |
|-------|-------------------------------|-------|--------|---------------------------|-------------|-------------|
| 1 | 3:1 | 690 | 20 | 150 | 86,4 | 85,0 |
| 2 | 4:1 | 690 | 20 | 150 | 89,8 | 87,2 |
| 3 | 3:1 | 740 | 20 | 300 | 88,2 | 86,7 |
| 4 | 4:1 | 740 | 20 | 300 | 95,1 | 96,1 |
| 5 | 3:1 | 690 | 30 | 300 | 89,8 | 87,4 |
| 6 | 4:1 | 690 | 30 | 300 | 90,9 | 89,8 |
| 7 | 3:1 | 740 | 30 | 150 | 94,9 | 93,4 |
| 8 | 4:1 | 740 | 30 | 150 | 97,2 | 96,0 |
| 9 | 3:1 | 690 | 20 | 300 | 87,1 | 86,7 |
| 10 | 4:1 | 690 | 20 | 300 | 90,4 | 89,8 |
| 11 | 3:1 | 740 | 20 | 150 | 90,0 | 89,1 |
| 12 | 4:1 | 740 | 20 | 150 | 96,2 | 95,8 |
| 13 | 3:1 | 690 | 30 | 150 | 87,1 | 85,3 |
| 14 | 4:1 | 690 | 30 | 150 | 88,2 | 88,0 |
| 15 | 3:1 | 740 | 30 | 300 | 95,4 | 95,1 |
| 16 | 4:1 | 740 | 30 | 300 | 97,4 | 97,0 |

При установленных параметрах синтеза: отношение фторид РЗМ:хлориды=1:4, T=740°C, t=30 минут, скорость перемешивания 300 об./минуту среднее извлечение (по сумме трех плавок) неодима в лигатуру составило - 97,4%; по гадолинию – 97%. Полученные лигатуры отвечают требованиям, предъявляемым к магниевым лигатурам

(ТУ 48-4-271-91), макроструктура чушек чистая, однородная, плотная, при этом отсутствуют неметаллические включения.

На следующем этапе было определено влияние скорости перемешивания на степень извлечения РЗМ и равномерность их распределения в лигатуре. Согласно полученным результатам установлено, что при скорости перемешивания 100 об/мин достигается высокий выход РЗМ (до 97 %), при этом лигатуры характеризуются однородностью распределения РЗМ по сечению чушки.

Проведенный металлографический анализ микроструктуры полученных слитков (рисунок 7) показал, что лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений (темные участки) в объеме магниевой матрицы (светлые участки). Микрорентгеноспектральным анализом структуры установлено, что при восстановлении неодима из фторидно-хлоридного расплава синтезируются интерметаллиды $Mg_{12}Nd$, а при восстановлении гадолиния Mg_5Gd .



а) Mg-Nd

б) Mg-Gd

Рисунок 7 – Микроструктура лигатур

Двухфазное строение полученных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd также было подтверждено рентгенофазовым анализом.

2. При вводе цинка в магниевый расплав в соотношении 2:1 создаются условия для снижения температуры и сокращения времени синтеза лигатур, при этом достигается выход РЗМ на уровне 97,4 – 99,6%, с образованием тройных интерметаллических соединений $Mg_xZn_yPZM_z$.

С целью снижения температуры и сокращения времени синтеза лигатур был изучен процесс магниетермического восстановления РЗМ (неодим, гадолиний, иттрий) в присутствии цинка.

Для получения тройных лигатур выбрана технологическая солевая смесь 35KCl-35NaCl-30CaCl₂ и NaF-KCl-NaCl (для иттрия). Проведенный рентгенофазовый анализ солевой смеси с иттрием показал, что при плавлении фторида иттрия совместно с солевой смесью KCl-NaCl-CaCl₂ или NaF-KCl-NaCl образуются комплексные соли иттрия (Na_{1,5}Y_{2,5}F₉, NaYF₄, Na₅Y₉F₃₂ и KY₇F₂₂).

Для изучения процесса магнетермического восстановления неодама, гадолиния и иттрия в присутствии цинка были проведены термические исследования систем: Mg-Zn, Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl₂-NdF₃, Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl₂-GdF₃, Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl₂-YF₃ и NaF-YF₃-KCl-NaCl, и определены экзотермические и эндотермические эффекты в системах. На рисунке 8 представлены термограммы, полученные при нагреве образцов: Mg-Zn, Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl₂-NdF₃ и Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl₂-GdF₃. Видно, что на кривых проявляются растянутые экзотермические эффекты в интервале температур 563-668°C, незафиксированные при плавлении магния и цинка, которые свидетельствует о протекании реакций восстановления фторида неодама и фторида гадолиния магнием-цинковым расплавом.

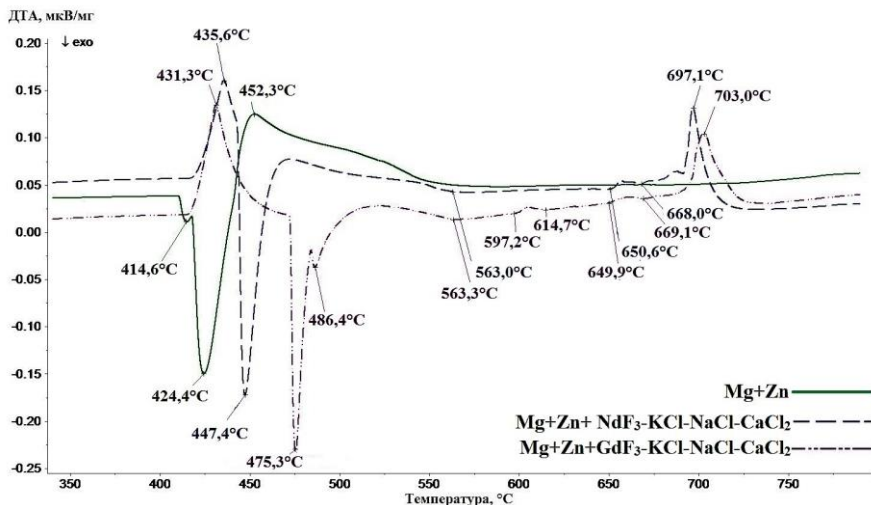


Рисунок 8 – Термограмма нагрева образцов до 800°C

Полученные данные термического анализа для систем Mg-Zn-YF₃-KCl-NaCl-CaCl₂ и Mg-Zn-YF₃-NaF-KCl-NaCl показали, что процесс восстановления иттрия проходит в интервале температур 550-630°C.

Последующие эксперименты позволили определить принципиальную возможность синтеза тройных лигатур магний-цинк-РЗМ. Доказано, что отношение магния к цинку в плавках с фторидами неодима и гадолиния существенно не влияет на степень восстановления РЗМ (до 99,6%), однако этот фактор влияет на степень восстановления иттрия. Выявлено, что при отношении Mg:Zn 2:1 максимальное извлечение иттрия составляет 40,4%, а при отношении Mg:Zn 1:2 извлечение иттрия увеличивается до 97,2%. Серия плавков была проведена при постоянном отношении Mg:Zn, равное 1:2, при этом переменными факторами являлись – температура синтеза 550-700°C, время выдержки 15-30 мин и скорость перемешивания расплава 0-150 об/мин (таблица 2).

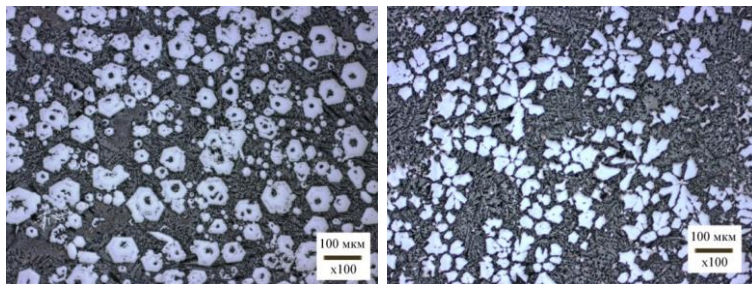
Таблица 2 – Технологические условия и результаты синтеза тройных лигатур магний-цинк-РЗМ

| № плавки | T, °C | t, мин | Скорость перемеш., об/мин | Выход Nd, % | Выход Gd, % | Выход Y, % |
|----------|-------|--------|---------------------------|-------------|-------------|------------|
| 1 | 550 | 15 | 0 | 60,4 | 56,1 | 59,1 |
| 2 | 550 | 20 | 50 | 62,6 | 60,8 | 61,3 |
| 3 | 550 | 25 | 100 | 68,9 | 64,6 | 67,1 |
| 4 | 550 | 30 | 150 | 69,2 | 68,2 | 69,0 |
| 5 | 600 | 15 | 0 | 78,2 | 76,4 | 77,3 |
| 6 | 600 | 20 | 50 | 79,4 | 78,2 | 79,1 |
| 7 | 600 | 25 | 100 | 79,9 | 79,1 | 78,9 |
| 8 | 600 | 30 | 150 | 80,6 | 81,0 | 81,4 |
| 9 | 650 | 15 | 0 | 95,6 | 93,1 | 94,1 |
| 10 | 650 | 20 | 50 | 98,4 | 96,7 | 96,2 |
| 11 | 650 | 25 | 100 | 99,6 | 97,0 | 97,0 |
| 12 | 650 | 30 | 150 | 99,6 | 98,1 | 97,2 |
| 13 | 700 | 15 | 0 | 96,4 | 93,0 | 95,4 |
| 14 | 700 | 20 | 50 | 97,1 | 96,9 | 97,2 |
| 15 | 700 | 25 | 100 | 99,2 | 97,5 | 97,4 |
| 16 | 700 | 30 | 150 | 99,4 | 98,1 | 97,4 |

Во всех плавках основу шихты составлял более легкоплавкий компонент (цинк), который согласно диаграмме состояния системы Mg-Zn, начинает взаимодействовать с магнием при температуре 342°C, что обеспечивает начало хода экзотермической реакции восстановления РЗМ при более низких температурах.

Экспериментально установлено, что добавка цинка к шихте способствует снижению температуры синтеза. Степень извлечения РЗМ до 70% достигается при температуре 550°C, при этом с повышением температуры до 650°C степень извлечения РЗМ возрастает до 97-99%. В ходе экспериментов определены рациональные технологические режимы, а именно температура синтеза, равна 650°C, длительность синтеза – 20 минут, при непрерывном перемешивании со скоростью вращения импеллера 50-100 об/мин.

Микроструктурный анализ показал, что лигатуры Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd и Mg-Zn-Y характеризуются равномерным распределением тройных интерметаллических соединений $Mg_xPЗM_yZn_z$ в магниево-цинковой матрице (рисунок 9).



а) 25Mg-50Zn-25Nd

б) 25Mg-50Zn-25Gd

Рисунок 9 – Микроструктура лигатур

Микрорентгеноспектральный анализ участков тройных интерметаллических соединений $Mg_xPЗM_yZn_z$ показал, что они в среднем содержат до 24 мас.% РЗМ, 18 мас.% магния и 59,14 мас.% цинка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований в рамках диссертационной работы разработаны и научно обоснованы технические решения для получения лигатур магний-неодим, магний-гадолиний и тройных

лигатур магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний, магний-цинк-иттрий, которые заключаются в следующих основных выводах:

1) Установлено, что при плавлении солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2$, с фторидом неодима и гадолиния, образуются комплексные соединения $NaNdF_4$, $Na_5Nd_9F_{32}$, $Na_5Gd_9F_{32}$, являющиеся прекурсорами при синтезе магниевых лигатур.

2) В результате дифференциально-термического анализа определены интервалы температур тепловых эффектов при плавлении компонентов солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$, а также при проведении процесса магнийтермического восстановления РЗМ из солевой смеси. Зафиксированы экзотермические эффекты восстановления в диапазоне температур от 582 до 623,7°C.

3) С учетом расчета констант скорости реакций при температурах 690, 740, 800, 840°C были определены значения энергии активации, равные 21,87 кДж/моль для неодима и 25,12 кДж/моль для гадолиния, соответствующие кинетической области протекания процесса.

4) Разработан способ получения лигатуры магний-неодим (заявка на патент РФ №2019107240 от 13.03.2019) и магний-гадолиний магниетермическим восстановлением РЗМ из фторидно-хлоридного расплава при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl , $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, CaF_2 . Установлено, что при температуре на стадии синтеза магниевой лигатуры от 730 до 740°C затрачивается минимальное время (до 30 минут), при этом обеспечиваются благоприятные условия для работы перемешивающих устройств, скорость вращения которых должна составлять не менее 100 об/мин. При сохранении необходимых технологических параметров обеспечивается выход неодима и гадолиния в лигатуру от 95 до 97%.

5) Полученные образцы лигатур соответствуют ТУ-48-4-271-91 по допустимым примесям. Изломы чушек лигатуры характеризуются однородностью, плотностью, отсутствием неметаллических включений. Микроструктура лигатур характеризуется равномерным распределением интерметаллических соединений в объеме магниевой матрицы.

6) Установлено, что при плавлении фторида иттрия совместно с солевой смесью $KCl-NaCl-CaCl_2$ или $NaF-YF_3-KCl-NaCl$ образуются комплексные соли ($Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$, $NaYF_4$, $Na_5Y_9F_{32}$ и KY_7F_{22}), которые на этапе восстановления являются прекурсорами.

7) В результате дифференциально-термического анализа (ДТА) определены интервалы температур тепловых эффектов при проведении процесса магнийтермического восстановления РЗМ из солевой смеси в присутствии цинка. Установлены экзотермические эффекты восстановления в диапазоне температур от 475 до 630,7°С.

8) Доказано, что при синтезе тройных лигатур Mg-Zn-РЗМ рациональное отношение магния к цинку составляет 1:2, при котором достигается снижение температуры синтеза (до 650 °С) и сокращение времени синтеза (до 20 минут) тройных лигатур при восстановлении РЗМ из технологической солевой смеси KCl-NaCl-CaCl₂. Процесс магнийтермического восстановления при добавлении цинка характеризуется высоким извлечением неодима (до 99,4%), гадолиния (до 98,1%) и иттрия (до 97,4%).

9) Разработаны способы получения тройных лигатур магний-цинк-иттрий (патенты на изобретения РФ №2675709, №2682191), магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний магнийтермическим восстановлением РЗМ в присутствии цинка из хлоридно-фторидного расплава при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl-NaCl-CaCl₂ и NaF-KCl-NaCl (при восстановлении иттрия). Микроструктура лигатур характеризуется равномерным распределением интерметаллических соединений (Mg_xY_yZn_z) в объеме магниевое-цинковой матрицы.

10) В результате экономической оценки себестоимости процесса и цен на лигатуры установлено, что лигатура Mg-35Nd, полученная по способу магнийтермического восстановления, имеет себестоимость ниже в среднем на 436 тыс. рублей с тонны, а лигатура Mg-30Gd на 493 тыс. руб. с тонны, чем магниевые лигатуры с РЗМ, полученные способом прямого сплавления.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих наиболее значимых работах:

1. **Савченков С.А.** Синтез магниевых лигатур во фторидно-хлоридных расплавах / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2018. – Т.22. – №5. – С. 214-224.

2. **Савченков С.А.** Получение лигатур магний-цинк-редкоземельный металл в расплаве солей / С.А. Савченков,

В.Л. Уголков // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2019. – Т.23. – №1. – С. 187-196.

3. **Савченков С.А.** Технологические особенности синтеза лигатур магний-неодим / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин, В.Н. Бричкин, Я.И. Косов, В.Л. Уголков // *Металлург.* – 2019. – №4. – С. 71-77.

4. **Савченков С.А.** Исследование процесса получения лигатуры магний-гадолиний методом металлотермического восстановления // *Цветные металлы.* – 2019. – №5. – С. 33-39.

5. **Савченков С.А.** Термические исследования процесса получения магниевых лигатур с иттрием и цинком / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин, В.Н. Бричкин, В.Л. Уголков // *Расплавы.* – 2019. – №3. – С. 207-218.

6. **Савченков С.А.** Синтез лигатур на основе магния // XV Российской конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Сборник трудов конференции. Москва, ИМЕТ РАН 16-19 октября 2018. – Москва, 2018. С. 438-439.

7. **Савченков С.А.** Магниевые лигатуры с редкоземельными металлами. Технология получения. Перспективы применения / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин, В.Л. Уголков // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. Москва, ИОНХ РАН 9-12 апреля 2019. – Москва, 2019. С. 114-115.

8. **Савченков С.А.** Исследование процесса получения двойных и тройных лигатур на основе магния / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин, В.Л. Уголков // Всероссийская научно-техническая конференция «Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов» Материал-конференция. Москва, ФГУП «ВИАМ» 12 апреля 2019. – Москва, 2019. С. 179-192.

9. Пат. 2675709 РФ Способ получения лигатуры магний-цинк-иттрий / Сизяков В.М., **Савченков С.А.**, Бажин В.Ю., Бричкин В.Н., Поваров В.Г. - 20181106234; заявл. 19.02.2018; опубл. 24.12.2018, коррекция опубл. 23.04.2019, Бюл. № 12. – 7 с.

10. Пат. 2682191 РФ Лигатура для жаропрочных магниевых сплавов / **Савченков С.А.**, Бажин В.Ю., Бричкин В.Н. - 2018119096; заявл. 23.05.2018; опубл. 15.03.2019, Бюл. № 8. – 5 с.