

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи



САВЧЕНКОВ Сергей Анатольевич

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

Специальность 05.16.02 - Metallurgy of black, colored and rare metals

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Владимир Юрьевич Бажин

Санкт-Петербург – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	11
1.1 Особенности влияния РЗМ на структуру и свойства магниевых сплавов.....	11
1.1.1 Влияние неодима на структуру и свойства магниевых сплавов.....	11
1.1.2 Влияние гадолиния на структуру и свойства магниевых сплавов.....	15
1.1.3 Влияние иттрия на структуру и свойства магниевых сплавов.....	17
1.2 Магниевые сплавы системы магний-цинк-РЗМ.....	19
1.3 Патентный ландшафт магниевых сплавов с РЗМ.....	21
1.4 Анализ способов получения лигатур на основе магния.....	24
1.5 Выводы по главе 1.....	27
ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МАГНИЯ.....	28
2.1 Изучение взаимодействия различных РЗМ с магнием.....	28
2.2 Фазовые диаграммы систем Mg-Zn-РЗМ.....	31
2.3 Обоснование выбора состава технологической солевой смеси.....	37
2.4 Термодинамический анализ магнийтермического восстановления фторидов РЗМ.....	41
2.4.1 Восстановление фторидов неодима и гадолиния магнием, кальцием, алюминием и литием.....	41
2.4.2 Восстановление фторидов неодима и гадолиния магнием с учетом образования интерметаллидов.....	43
2.5 Выводы по главе 2.....	45

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНИТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР МАГНИЙ-НЕОДИМ, МАГНИЙ-ГАДОЛИНИЙ	46
3.1 Оборудование, материалы и методика проведения экспериментов	46
3.2 Термический и фазовый анализ технологических солевых смесей.....	48
3.3 Термические исследования процесса восстановления неодима и гадолиния из технологической солевой смеси	53
3.4 Исследование кинетики процесса синтеза магниевых лигатур	60
3.5 Исследование влияния технологических факторов на степень извлечения РЗМ и качество полученных лигатур.....	63
3.5.1 Влияние скорости перемешивания расплава на	68
распределение РЗМ в лигатуре	68
3.6 Оценка качества полученных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd	70
3.7 Металлографическое исследование лигатур	72
3.8 Экономическая оценка производства магниевых лигатур	76
3.9 Выводы по главе 3.....	77
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРОЙНЫХ ЛИГАТУР МАГНИЙ-ЦИНК-РЗМ	80
4.1 Поисковые опыты по магнитермическому восстановлению соединений РЗМ при добавлении цинка.....	81
4.2 Термические исследования процесса синтеза тройных лигатур.....	82
4.2.1 Исследование взаимодействия магния и цинка	82
4.2.2 Исследование процесса магнитермического восстановления неодима в присутствии цинка	84
4.2.3 Исследование процесса магнитермического восстановления гадолиния в присутствии цинка	87

4.2.4 Исследование процесса магнитоермического восстановления иттрия в присутствии цинка	91
4.3 Исследование влияния технологических факторов на степень извлечения неодима, гадолиния и иттрия	98
4.4 Оценка качества полученных лигатур	102
4.5 Металлографическое исследование лигатур	103
4.6 Выводы по главе 4.....	108
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В настоящее время магниевые сплавы находят свое широкое применение в авиастроении, ракетостроении, автомобилестроении и других отраслях промышленности, а ввод редкоземельных металлов придает сплавам уникальные свойства. Легирование магниевых сплавов редкоземельными металлами позволило 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.

Известно, что магниевые сплавы производят с применением двойных и тройных лигатур, которые могут быть получены различными способами. Лигатуры являются основным шихтовым материалом, обеспечивающим качество сплавов при их приготовлении. 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 и др., а также научные и производственные коллективы: ФГУП «ВИАМ», «ВАМИ», УрО РАН, ОАО «ВИЛС», АО «Гиредмет», Санкт-Петербургский горный университет, НИТУ «МИСиС», ОАО «Соликамский магниевый завод», АО «Чепецкий механический завод».

В настоящее время существует значительный круг вопросов, связанных с получением лигатур Mg-Nd, Mg-Gd и тройных лигатур системы магний-цинк-РЗМ, который остается не изученным. В этой связи представляется актуальным обоснование и разработка технических решений, обеспечивающих высокое извлечение РЗМ в лигатуру при снижении их безвозвратных потерь.

Работа была 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 предложенного способа получения магниевых лигатур металлотермическим восстановлением соединений РЗМ;
- определение интервалов температур тепловых эффектов при плавлении компонентов выбранной технологической солевой смеси, а также установление температур химических взаимодействий 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.

Объект и предмет исследования. Объектом изучения являются магниевые лигатуры с редкоземельными металлами, предметом исследования является металлотермический процесс восстановления соединений редкоземельных металлов.

Научная новизна работы:

1. 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 магниетермического восстановления редкоземельных металлов из подобранной солевой смеси, в том числе при вводе цинка.

2. 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 $Mg_xPЗM_y$.

3. Установлено, 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.

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

Практическая значимость работы:

1. 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 и фторидов РЗМ;

2. 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%;

3. Полученные теоретические и экспериментальные данные работы рекомендованы к использованию в учебных дисциплинах при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия».

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.

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 РЗМ на уровне 97,4 – 99,6% с образованием тройных интерметаллических соединений $Mg_xZn_yPZM_z$.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов, содержащихся в диссертации, обеспечивается их соответствием

фундаментальным закономерностям теории металлургических процессов, базовым положениям технологии производства лигатур, а также адекватностью результатов выполненных экспериментов и корректностью постановки и проведения экспериментальных исследований.

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.

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

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, ИрННТУ, 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, СПбГУ, 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 магниевых лигатур с РЗМ отмечены на конкурсе лучших инновационных проектов в сфере науки и высшего профессионального образования Санкт-Петербурга в 2016 году. Также получен специальный приз Египетского общества изобретателей на выставке изобретений и инноваций «Архимед – 2019».

Благодарности. 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 исследований 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.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР И ОБОСНОВАНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Редкоземельные металлы образуют с магнием интерметаллические соединения, за счет которых повышается жаропрочность и механические свойства магниевых сплавов. Высокая жаропрочность сплавов на основе магния, легированных редкоземельными металлами (РЗМ), может быть объяснена высокой дисперсностью продуктов распада при термической обработке, в частности при старении [1-8].

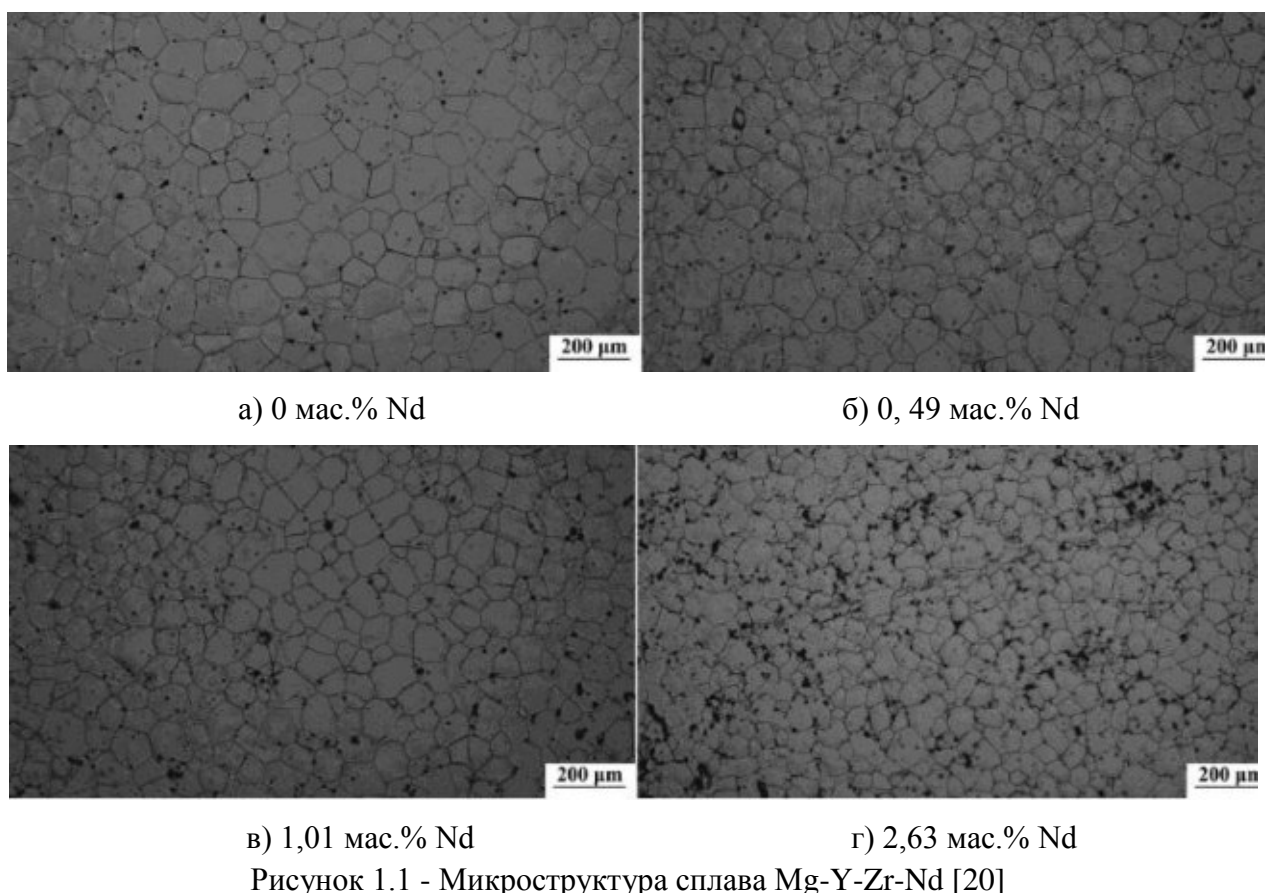
Обширные исследования по разработке новых магниевых сплавов с РЗМ, в частности с неодимом, гадолинием и иттрием проводят сотрудники ФГУП «ВИАМ» в рамках стратегии развития материалов и технологий их переработки до 2030 года [9-13]. Кроме того, в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН проводятся работы, направленные на исследование влияния индивидуальных РЗМ на структуру и механические свойства сплавов на основе магния [14-18].

1.1 Особенности влияния РЗМ на структуру и свойства магниевых сплавов

1.1.1 Влияние неодима на структуру и свойства магниевых сплавов

Известно, что магниевые сплавы, содержащие неодим, отличаются от сплавов магния с другими РЗМ более высоким эффектом упрочнения при старении [4, 19].

В работе [20] были исследованы микроструктуры и механические свойства сплавов Mg-Y-Zr-Nd с содержанием неодима до 2,63 мас.%. Микроструктурные исследования показали, что во всех сплавах первичные зерна α -Mg и эвтектические соединения распределялись в основном вдоль границ зерен. Кроме того, размеры зерен этих сплавов уменьшались с увеличением содержания неодима. Размеры зерна составили 75,4; 68,2; 63,6 и 42,9 мкм для сплавов с 0, 0,49, 1,01 и 2,63 мас.% Nd соответственно (рисунок 1.1).



Содержание 2,63 мас.% Nd обеспечивает максимальное уменьшение размера зерна, что согласуется с работами [21-24]. Кроме того, установлено, что механическая прочность деформируемых сплавов повышается с добавлением Nd. Зависимость механических свойств от содержания неодима приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Свойства жаропрочных сплавов на основе магния [20]

Сплав	σ_B , МПа	σ_T , МПа	δ , %
Mg-Y-Zr	231	153	29,1
Mg-Y-Zr-0,49Nd	256	185	27,4
Mg-Y-Zr-1,01Nd	273	216	24,2
Mg-Y-Zr-2,63Nd	285	233	4,7

Установлено, что магниевый сплав без присутствия неодима характеризуется пределом текучести равным 153 МПа, пределом прочности на растяжение равным 231 МПа и высоким относительным удлинением до 29,1%. Ввод небольшого количества Nd (0,49 и 1,01 мас.%) значительно увеличивает σ_B и

σ_t , но уменьшает относительное удлинение. Добавление 2,63 мас.% Nd снижает пластичность сплава при комнатной температуре до 4,7%.

В работе [25] исследовано влияние добавки Nd (0,5%-2,0% мас.%) на механические свойства сплавов AZ71 (аналог МЛ5). Установлено, что размер зерна и количество хрупкой фазы $Mg_{17}Al_{12}$ уменьшаются с увеличением содержания Nd. В сочетании с ротационной ковкой и последующей термической обработкой размер зерна сплава AZ71 с неодимом значительно уменьшается с 350 мкм до 30 мкм. Прочность на растяжение и пластичность увеличивается при добавке до 1,0 мас.% неодима.

В работе [26] изучено влияние неодима на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость сплава Mg-7Y-xNd (x=0,5,1,0,1,5 мас.%). В составе сплава выявлены интерметаллические соединения состава $Mg_{12}(Y,Nd)$ и $Mg_{24}(Y,Nd)_5$, при этом установлено, что с увеличением в сплаве содержания неодима, увеличивается количество фаз состава $Mg_{12}(Y,Nd)$ и уменьшается скорость потери массы при коррозионных испытаниях. Образцы из сплава Mg-7Y-1,5Nd обладают лучшими механическими свойствами после коррозионных испытаний (рисунок 1.2).

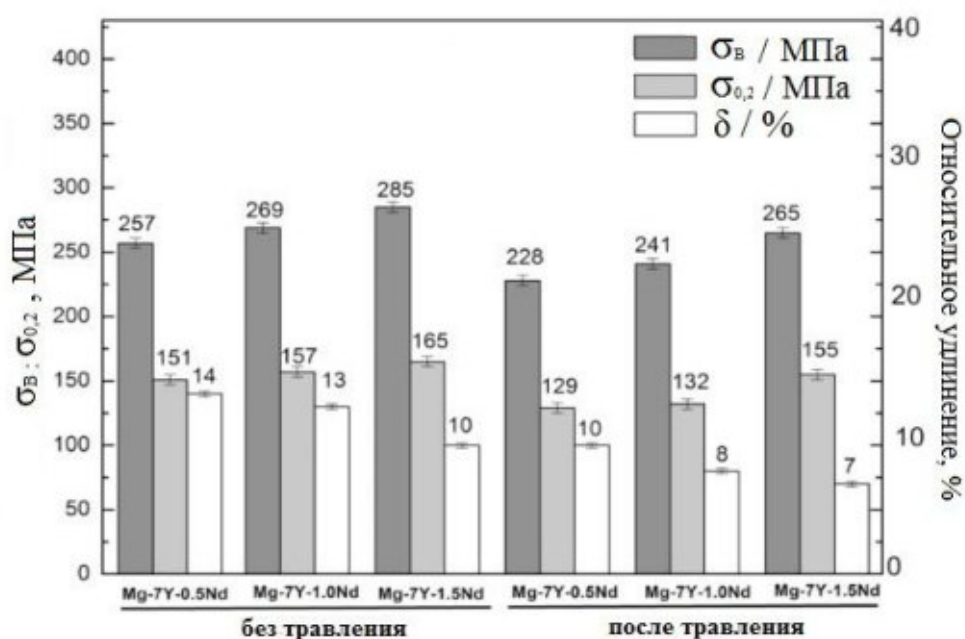


Рисунок 1.2 – Механические свойства сплавов до и после коррозионных испытаний [26]

Установлено, что большое количество интерметаллидов состава $Mg_{24}(Y,Nd)_5$ в сплаве в качестве катода электрохимической реакции ускоряет процесс коррозии, тогда как увеличение количества интерметаллических соединений $Mg_{12}(Y,Nd)$ и их равномерное распределение в магниевой матрице формирует слой, который обеспечивает коррозионную защиту магниевого сплава (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Морфология коррозии различных образцов [26]

Авторами [27] исследовано влияние термической обработки на механические свойства сплава $Mg-Zn-Y-Nd$, а также на получаемую структуру. Микроструктурные исследования показали, что после термической обработки (старение) образуется большое количество интерметаллических наноразмерных фаз состава $MgZn_2$ и $Mg_{12}Nd$, при этом повышается предел прочности и предел текучести магниевого сплава.

1.1.2 Влияние гадолиния на структуру и свойства магниевых сплавов

В последние годы ведутся работы над разработкой магниевых сплавов, легированных иттрием и гадолинием. К числу таких сплавов относится, например, жаропрочный сплав ИМВ7-1, характеризующийся высокими механическими свойствами при повышенной температуре (250°C) $\sigma_{\text{В}}^{250^{\circ}} = 336$ МПа, $\sigma_{0,2}^{250^{\circ}} = 286$ МПа, $\delta^{250^{\circ}} = 14,2\%$ [28, 29]. Из аналитических исследований установлено, что зарубежные ученые многих стран мира активно занимаются разработкой сплавов на основе магния с редкоземельными металлами, в частности с гадолинием [30-38].

В работе [39] определено, что добавки гадолиния к сплаву ZK60 (российский аналог МА14) системы Mg-Zn-Zr позволяют повысить предел прочности и предел текучести до 405 МПа и 375 МПа соответственно. Кроме того, добавки гадолиния измельчают зерно (до 40 мкм) магниевых сплавов, посредством чего повышается его пластичность. Механизм повышения механических свойств магниевых сплавов, путем легирования гадолинием, можно отнести к двум факторам, первый – этап фазового упрочнения, второй – измельчение зерна.

Авторами в работе [40] изучены механические свойства литых сплавов Mg-Y-Gd-Zr, полученные методом направленной кристаллизации. Установлено, что по мере увеличения содержания в сплаве иттрия и гадолиния возрастает как предел прочности, так и предел текучести при снижении пластичности. Учитывая полученные данные, оптимальным содержанием легирующих элементов можно считать содержание иттрия и гадолиния около 5 % каждого, при котором они полностью растворяются в твердом магнии при температуре гомогенизации. В таблице 1.2 представлены результаты исследования механических свойств сплавов системы Mg-Y-Gd-Zr в гомогенизированном состоянии при различных содержаниях иттрия и гадолиния.

Таблица 1.2 – Механические свойства литых сплавов после гомогенизации при температуре 515°C, в течение 6 ч [40]

Сплав	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Mg-0,7% Gd-0,45% Y-0,58% Zr	150	71	11,9
Mg-1,2% Gd-0,82% Y-0,47% Zr	165	77	17,0
Mg-1,68% Y-2,16% Gd-0,46% Zr	171	84	20,9
Mg-2,92 % Y-3,8% Gd-0,45% Zr	189	118	11,3
Mg-4,23% Y-5,34% Gd-0,42% Zr	230	161	9,3

В работе [41] изучено влияние гадолиния (содержание от 2 до 15%) на предел текучести и твердость магниевых сплавов. Результаты показали, что твердость сплавов Mg-Gd с одинаковым содержанием Gd и разным размером зерна существенно не отличается, что свидетельствует о том, что размер зерна косвенно влияет на твердость сплава, при этом установлено, что твердость сплавов линейно увеличивается с увеличением содержания Gd. С увеличением содержания гадолиния также возрастает предел текучести сплавов (рисунок 1.4).

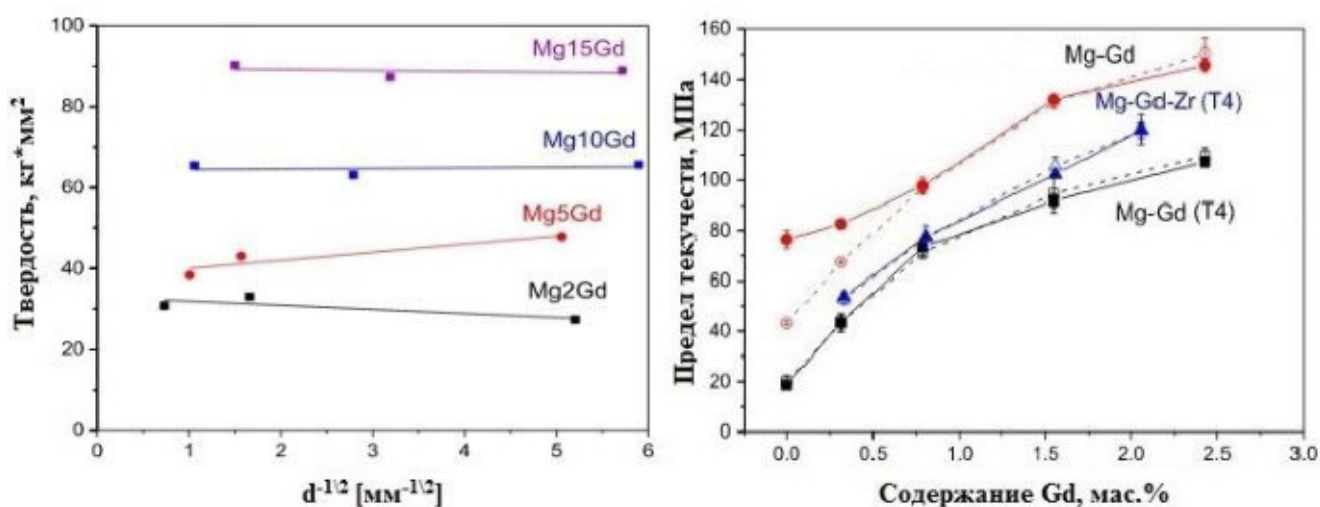


Рисунок 1.4 - Влияния гадолиния на твердость и предел текучести сплава [41]

В работе [42] исследовано влияние Gd на микроструктуру и механические свойства литейного сплава Mg-4Al-5RE. Выявлено, что крупные зерна и игольчатые фазы $Al_{11}RE_3$ в сплаве упорядочивают свою форму при добавлении 0,66 мас.% Gd. Средний размер зерна снижается с 493,9 мкм до 205,8 мкм, а игольчатая фаза $Al_{11}RE_3$ модифицируется в стержнеобразную с уменьшением средней длины от 22,0 мкм до 3,8 мкм (рисунок 1.5).

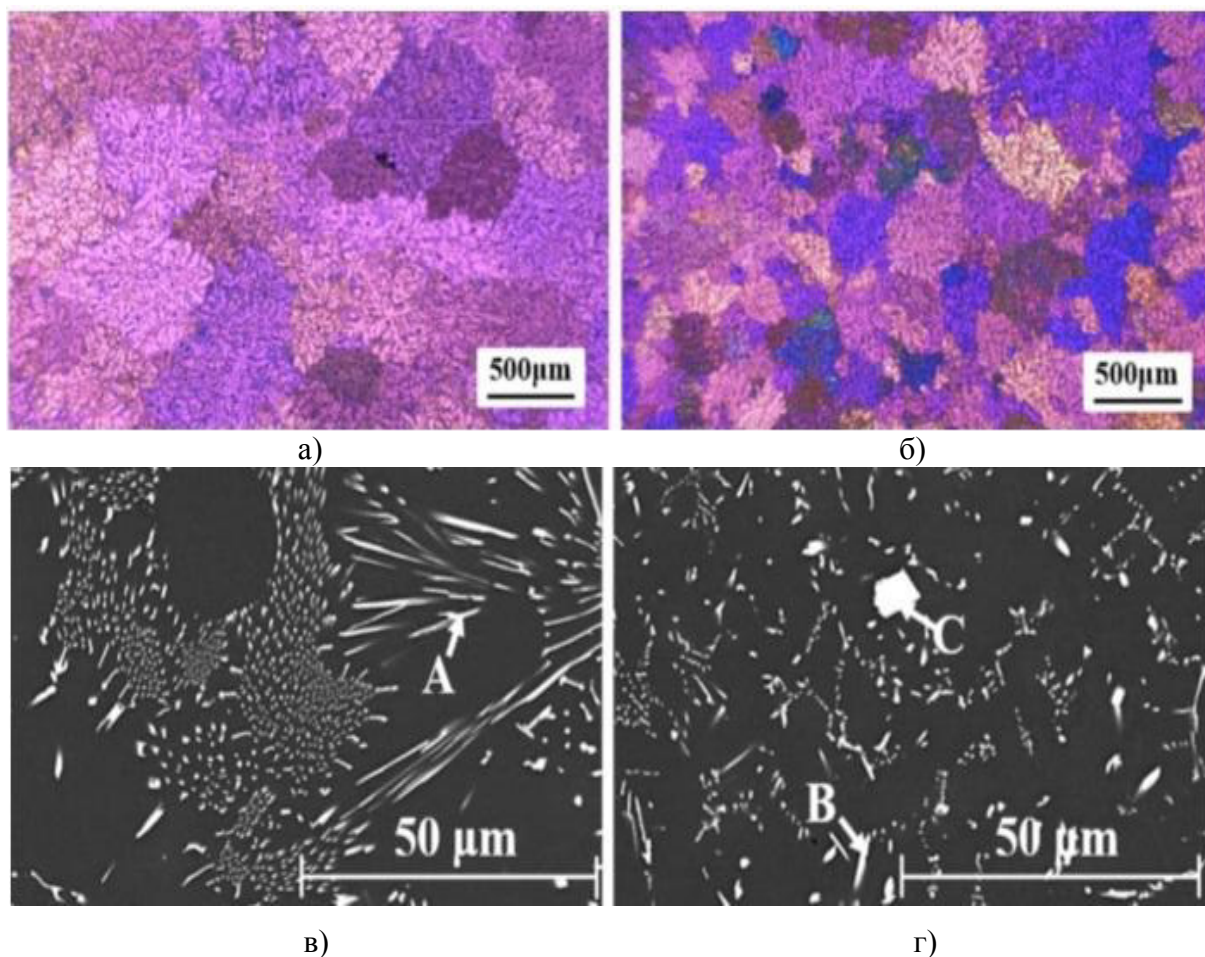


Рисунок 1.5 - Микроструктуры (а, в) Mg-4Al-5RE (б, г) Mg-4Al-5RE-0,7Gd [42]

При вводе гадолиния 0,7 мас.% в сплав Mg-4Al-5RE может повышаться предел прочности на растяжение с 73,3 до 82,4 МПа, предельная прочность на разрыв с 167,0 до 205,6 МПа и относительное удлинение с 8,3 до 12,3%.

1.1.3 Влияние иттрия на структуру и свойства магниевых сплавов

Иттрий является наиболее часто используемой легирующей добавкой в сплавах на основе магния, а именно в магниевых сплавах марки МЛ-19, а также в системе магний-гадолиний-иттрий с цирконием и цинком в различных массовых соотношениях [43-45]. Исследования микроструктуры магниевых сплавов на основе системы Mg-Zn-Y (рисунок 1.6) указывают на то, что высокий уровень прочностных свойств обеспечивается наличием магниевого твердого раствора с легирующими элементами, многокомпонентного состава, причем основную роль в упрочнении которого играет иттрий [46-49].

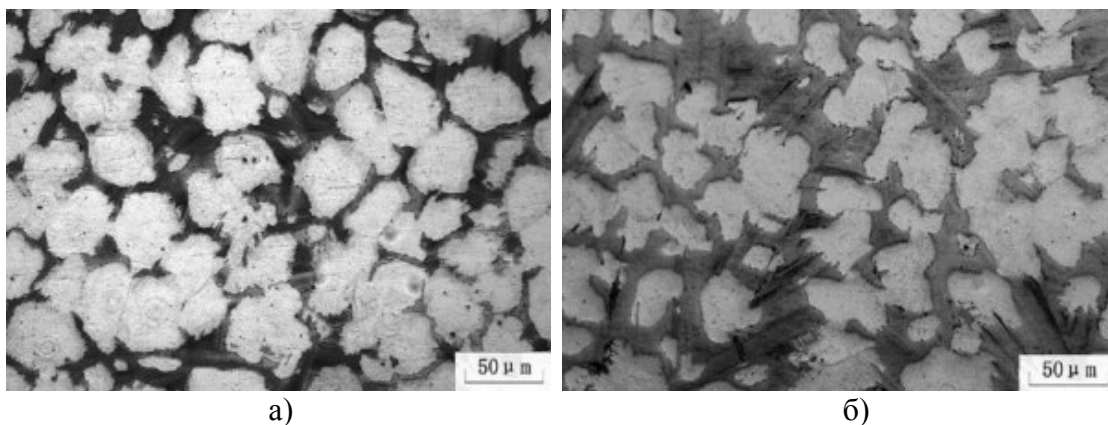


Рисунок 1.6 - Микроструктура сплава на основе магния системы Mg-Y-Zn-Zr:
а – $\text{MgY}_{1,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Zr}_{0,18}$; б – $\text{MgY}_{2,8}\text{Zn}_{2,1}\text{Zr}_{0,18}$ [47]

Известно [46], что одной из особенностей распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y является то, что эффект упрочнения сильно зависит от температуры старения. При 120°C твердость практически не меняется, при 175°C старение приводит к заметному упрочнению, при 200°C наблюдается более быстрое, чем при 175°C, упрочнение, а при повышении температуры до 260°C эффект упрочнения при старении отсутствует. Оптимальной температурой старения, с точки зрения достижения максимального упрочнения, следует считать 200°C. При этой температуре значительный эффект достигается быстрее, чем при более низких температурах за приемлемое время выдержки.

В работе [50] изучено влияние иттрия на структуру, механические и демпирующие свойства сплава Mg-Y-Zr. Установлено, что добавление Y в магниевые сплавы влияет на измельчение зерна, причем легирование магниевого сплава иттрием от 1,0 до 5,0 мас. % эффективно уменьшает средний размер зерен Mg до 33,62 мкм (Рисунок 1.7).

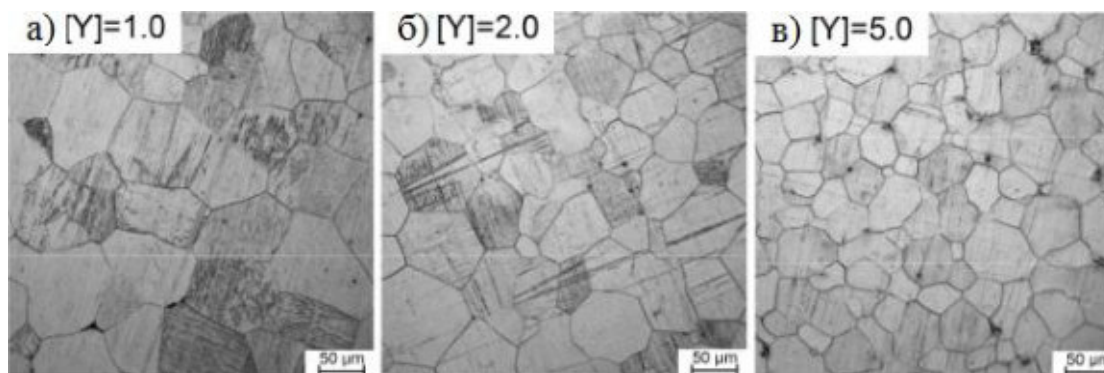


Рисунок 1.7 - Микроструктура литого магниевого сплава Mg-xY-Zr:
а) Y-1%, б) Y-2%, в) Y-5% [50]

Увеличение содержания иттрия с 1,0 до 4,0 мас. % также может эффективно способствовать повышению предела текучести и предела прочности на растяжение (рисунок 1.8).

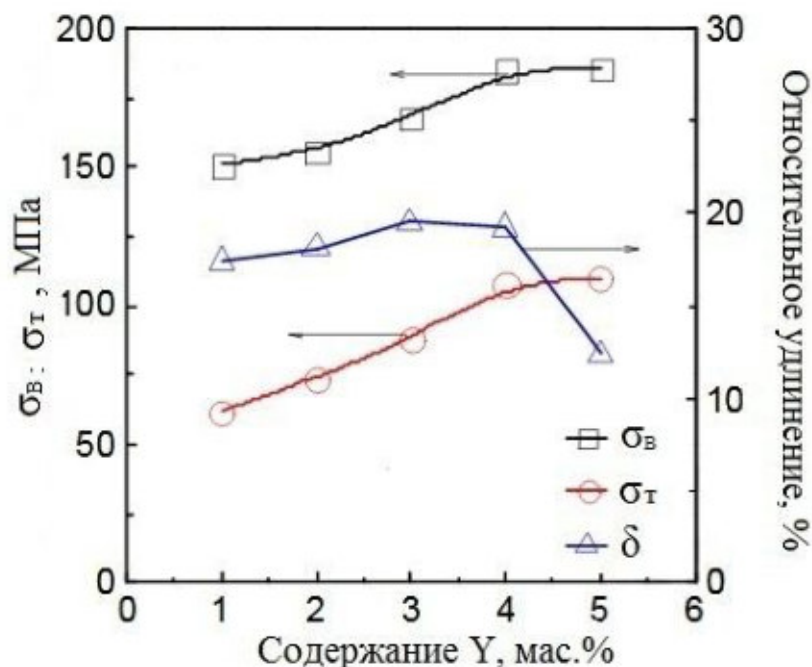


Рисунок 1.8 - Влияние иттрия на предел прочности при растяжении, предел текучести и относительное удлинение [50]

1.2 Магниево-цинковые сплавы системы магний-цинк-РЗМ

Цинк относится к числу широко используемых легирующих добавок в магниевых сплавах и вводится для повышения прочности, как в литейные, так и деформируемые магниевые сплавы. Цинк с РЗМ обычно используют в магниевых сплавах различных марок, например, в литейном сплаве МЛ10 содержание Zn составляет до 0,7 мас.%, добавка вводится для повышения эффективности термической обработки, после которой существенно увеличиваются предел текучести и сопротивление ползучести сплава.

В работе [51] установлено, что в серийном литейном магниевом сплаве МЛ19 наряду с известной упрочняющей фазой $Mg_{12}Nd$, интерметаллидными фазами, в состав которых входит цирконий (Zn_2Zr_3 , $ZnZr$) и иттрий ($Mg_{24}Y_5$), могут присутствовать фазы более сложного стехиометрического состава типа $(Mg,Zn)_{12}Nd$ и $(Mg,Zn)_3(Nd,Y)$. После закалки и старения интерметаллидные фазы

на основе магния, неодима и цинка в сплаве частично растворяются и, как следствие, по границам зерен наблюдаются выделения мелкодисперсных частиц вторичных фаз, в зерне образуется субзеренная структура. Авторами отмечено, что наличие этих фаз в жаропрочном сплаве МЛ19 позволяет объяснить сочетание его повышенных прочностных и пластических свойств в широком интервале температур.

Деформируемый сплав МА19 является одним из самых прочных магниевых сплавов (Zn – 5,5-7 мас. %, Nd – 1,4-2 мас.%), используется для деталей сварных конструкций, требующих повышенного предела прочности, предельная рабочая температура: 150°C - длительная, 200°C - кратковременная [8].

В работе [52] рассмотрены известные литейные и деформируемые магниевые сплавы системы магний-цинк-РЗМ. В таблице 1.3 представлены составы высокопрочных магниевых сплавов и их механические свойства после термообработки.

Таблица 1.3 – Механические свойства сплавов системы магний-цинк-РЗМ [52]

Сплав	Режим термообработки	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ , %
Mg-5Zn-1Ce-0,5Y-0,6Zr	400°C/12 ч + штамповка при 390°C	401	389	5
Mg-5Zn-1Ce-0,5Y-0,6Zr	400°C/12 ч + штамповка при 390°C + выдержка при 180°C/15 ч	421	407	9
Mg-5,1Zn-3,2Y-0,4Zr-0,4Ca	510°C/12 ч + штамповка при 350°C	403	373	5,1
Mg-10,3Zn-6,4Y-0,4Zr-0,5Ca	500°C/2 ч + штамповка при 350°C	466	447	4,7
Mg-8Zn-2Y	500°C/2ч + штамповка при 245°C	418	404	12
Mg-14Zn-3Y	500°C/2ч + штамповка при 250°C	416	386	16
Mg-8,3Zn-1,5Y	500°C/2 ч + штамповка при 260°C	425	410	12
Mg-11Gd-1Zn	510°C/12 ч + штамповка при 430°C + 500/8 + выдержка при 225°C/14 ч	416	235	7
Mg-15Gd-1Zn-0,4Zr	500°C/2 ч + штамповка при 430°C + выдержка при 200 °C/32 ч	420	338	2,6
Mg-15Gd-1Zn-0,4Zr	500°C/2ч + 520°C/12 ч штамповка + выдержка при 200°C/32 ч	461	380	2,7

Из таблицы 1.3 можно увидеть, что в магниевых сплавах системы магний-цинк-РЗМ содержание цинка может варьироваться от 1 до 14 мас. %, а содержание РЗМ от 0,5 до 15 мас. %.

1.3 Патентный ландшафт магниевых сплавов с РЗМ

Анализ патентной активности позволяет сформировать общее понимание о тенденциях развития направления в России. В данном разделе проанализированы патенты РФ, полученные в 1999-2019 годах, защищающие составы магниевых сплавов с РЗМ, а также способы их получения и способы термической обработки. Поиск проведен через информационно-поисковую систему Интернет портала ФИПС в базе данных изобретений.

Всего найдено 39 опубликованных патентов, данные по годам публикации которых представлены на рисунке 1.9.

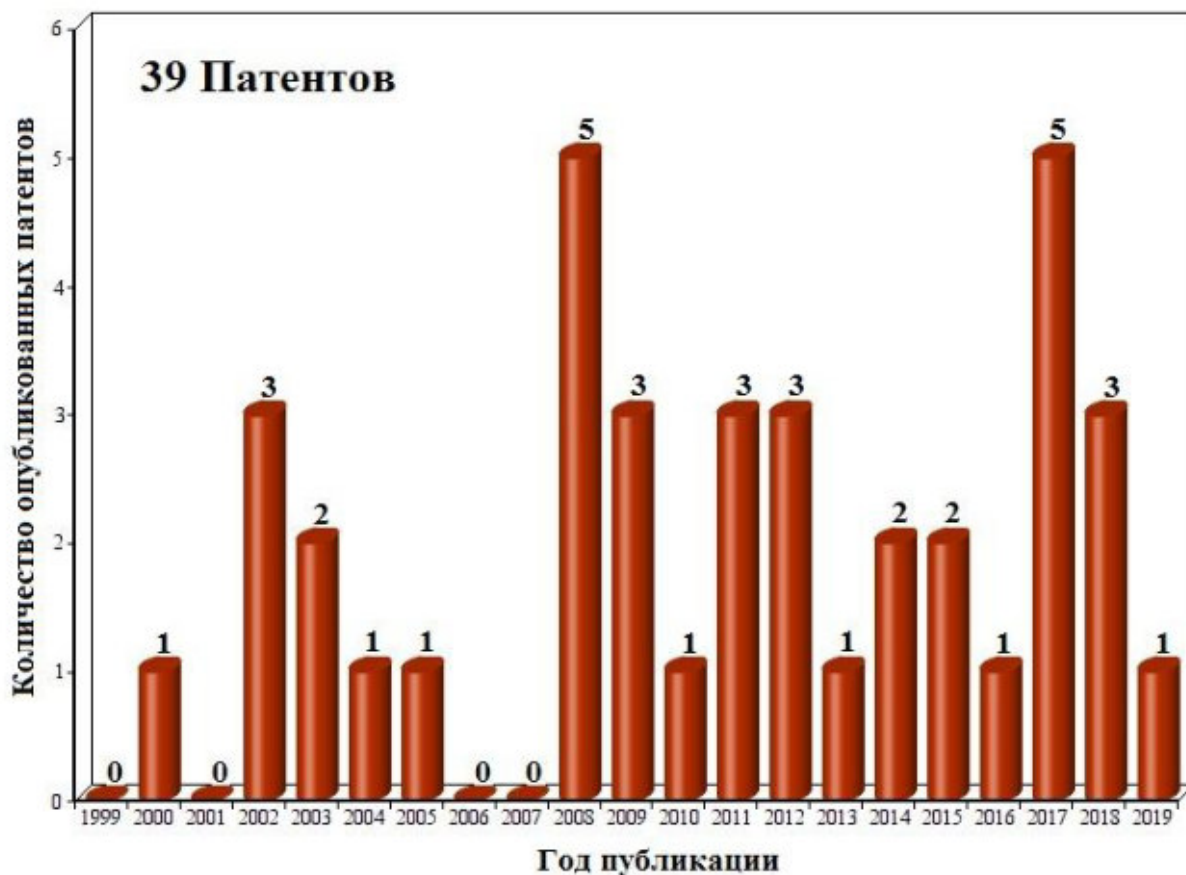


Рисунок 1.9 - Динамика патентной активности по годам (1999-2019 гг.)

Анализ динамики позволяет сделать вывод о том, что с 2008 года наблюдается наращивание темпов развития направления, что говорит о проработанности его технологической базы, обеспечивающей возможность постоянного улучшения существующих магниевых сплавов с РЗМ.

В диапазоне с 2008 по 2019 года заявителями было в среднем получено 2 патента в год на новые составы сплавов на основе магния с РЗМ. Спад в 2019 году может быть обусловлен тем, что в настоящее время опубликованы не все патенты, заявки на которые поданы заявителями в интервале с 2017 по 2019 года.

Анализ правовых статусов опубликованных патентов позволяет понять, насколько высока важность полученных патентов для заявителей (рисунок 1.10). На основании распределения патентов по правовым статусам можно отметить высокий процент действующих патентов (84%), что говорит о высокой важности полученных патентов для правообладателей и желании поддерживать правовую охрану своих разработок.

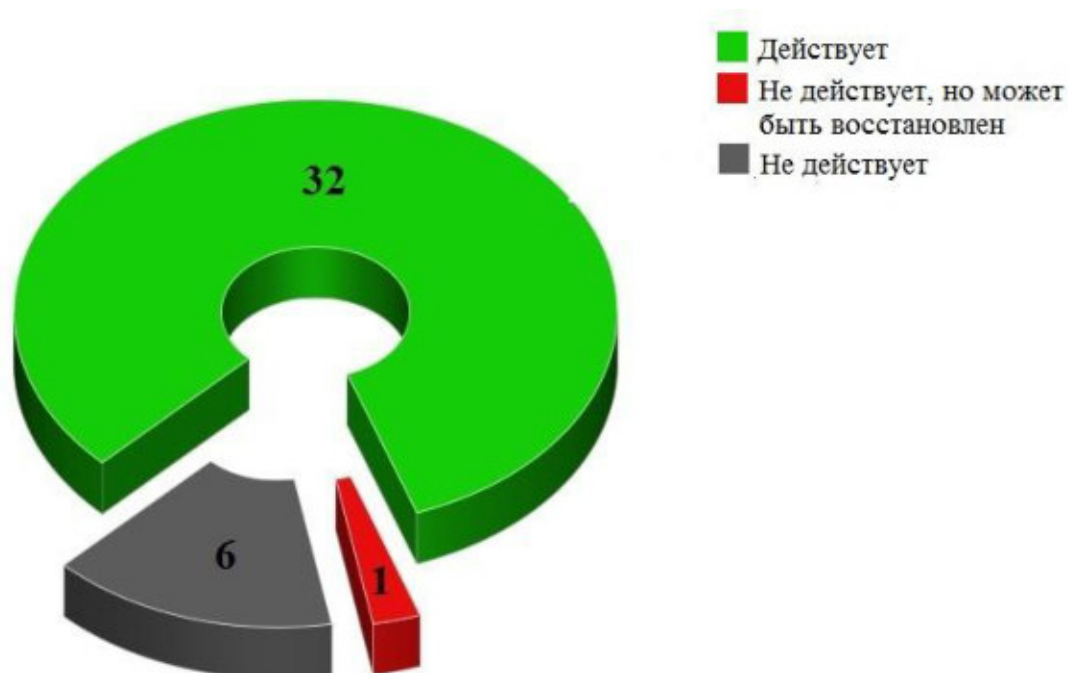


Рисунок 1.10 - Правовые статусы опубликованных патентов

Абсолютным лидером в патентовании технических решения среди предприятий, университетов и научно-исследовательских организаций выступает ФГУП «ВИАМ», который имеет в своем портфеле 10 патентов (рисунок 1.11).

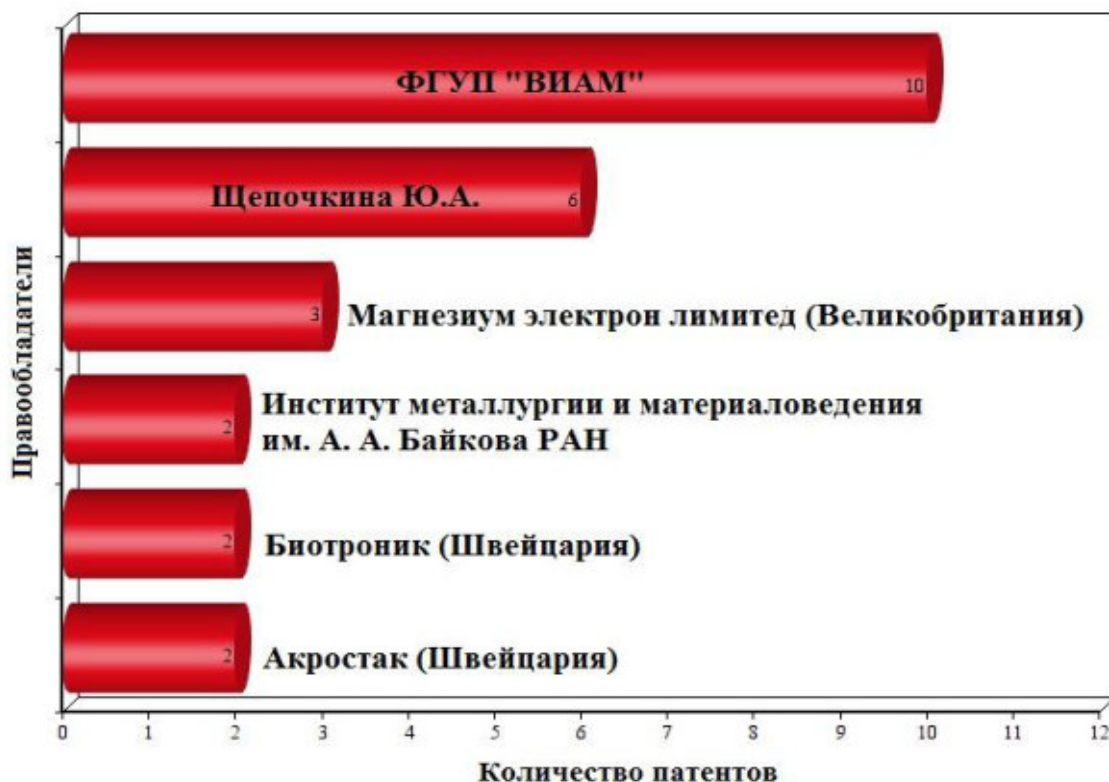


Рисунок 1.11 - Ведущие правообладатели патентов на магниевые сплавы с РЗМ

О востребованности технических решений, патентообладателем которых является ФГУП «ВИАМ», можно судить по правовому статусу патентных документов (все действующие), а также по наличию лицензионных договоров с компаниями (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Лицензионные договоры ФГУП «ВИАМ»

Номер патента РФ	Техническое решение	Лицо, которому предоставлено право использования
2554269 [53]	Сплав на основе магния содержит, мас. %: цинк 0,1-3,0; цирконий 0,05-0,9; кальций 0,005-0,1; кадмий 0,001-0,004; кремний 0,005-0,05; бериллий 0,0005-0,01; иттрий 3,5-9,5; неодим 2,01-2,5; лантан 0,05-1,5; магний – остальное.	1) Акционерное общество «Камов» (РФ) 2) Акционерное общество «Московский вертолетный завод им. М.Л. Миля» (РФ)
2562190 [54]	Сплав на основе магния, содержащий, мас. %: Zn 0,3-1,0, Zr 0,4-0,8, Cd 0,001-0,8, Yb 0,001-0,4, по крайней мере, два редкоземельных металла, выбранных из группы: Nd, Y, Gd, Dy 3,0-10,5, Mg – остальное.	1) Акционерное общество «Камов» (РФ) 2) Акционерное общество «Московский вертолетный завод им. М.Л. Миля» (РФ)

Кроме того, следует отметить запатентованные разработки с действующим правовым статусом еще одного ведущего института в РФ, а именно института

металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук [55, 56].

Также компанией Magnesium Elektron Limited (Великобритания) запатентованы в России составы сплавов с высоким содержанием неодима, иттрия и гадолиния, а именно: патент РФ № 2351675 «Литейные магниевые сплавы» [57], патент РФ № 2450068 «Магниево-гадолиниевые сплавы» [58] и патент РФ № 2513323 «Магниевый сплав, содержащий редкоземельные металлы» [59]. Технические решения, правами на которые обладают иностранные компании, а именно: Biotronik (Швейцария), Acrostak (Швейцария), направлены на защиту составов магниевых сплавов с РЗМ, применяемых в медицине.

Стоит подчеркнуть, что основными легирующими элементами из группы РЗМ в рассмотренных патентах (патентообладатели: ФГУП «ВИАМ», ИМЕТ РАН, Щепочкина Ю.А., Magnesium Elektron Limited) являются иттрий, неодим и гадолиний, что подтверждает актуальность проводимых исследований. Кроме того, в составе публикуемых в описании изобретения сведениях присутствуют индексы Международной патентной классификации (МПК), которая является основным средством для классификации патентных документов. Из 39 рассмотренных патентов 14 относятся к подклассу C22C 23/04 - сплавы на основе магния с цинком в качестве следующего основного компонента, что также подтверждает актуальность исследований, направленных на разработку способов получения магниевых лигатур, в том числе с цинком.

1.4 Анализ способов получения лигатур на основе магния

Из практики литейного производства известно, что лигатуры на основе магния и алюминия в своем составе имеют один тугоплавкий элемент, но в последние годы многие исследователи апробируют способы получения тройных и четвертных лигатур [60-68]. В данном разделе будут рассмотрены известные способы получения двойных и тройных лигатур на основе магния.

Двойные лигатуры. В работе [69] описан способ получения лигатуры Mg-10Y прямым сплавлением магния (99,99%) и иттрия (99,99%). Чушковой магний

помещали в графитовый тигель печи сопротивления и расплавляли в среде защитных газов, после чего добавляли слитки иттрия. При достижении температуры выше 720°C расплав выдерживали при заданной температуре в течение 30 мин, затем механически перемешивали в течение 10 мин и разливали в слитки.

Известен способ получения магнийсодержащей лигатуры [70], осуществляющийся следующим образом: чушковой магний помещали в тигель и расплавляли, после чего в магниевый расплав вводили металлический церий и другие компоненты шихты, плавку проводили при температуре от 700 до 1000°C при непрерывном перемешивании.

В работе [71] описан способ получения лигатуры Mg-Zn-Y-Ti, включающий в себя этапы, на которых расплавляют чушковой магний и цинк при температуре $770-780^{\circ}\text{C}$, после чего в тигель добавляют чушковой иттрий, составляющий 2,5-5,5 мас.% по массе от общего количества сырья.

Общим недостатком перечисленных способов получения лигатур является сложность сплавления тугоплавкого элемента с магнием, вызванная большой разницей в температурах плавления компонентов (до 800°C) и связанные с этим потери как легирующего компонента (до 25%), так и магния [60].

Альтернативным способом получения магниевых лигатур с РЗМ является электролитическое восстановление. В работах [72, 73] обсуждается способ получения магниевых лигатур с неодимом (30 % мас.) при температуре 738°C с нерастворимым анодом из графита.

Наиболее перспективным является способ магниетермического восстановления редкоземельных металлов из их соединений. Магниевые лигатуры, произведенные указанным способом, характеризуются меньшей себестоимостью, поскольку цена на оксиды и фториды РЗМ ниже, чем на соответствующие металлы [74-76].

Г.И. Белкиным внесен большой вклад в развитие магниетермического способа получения лигатур [77, 78]. По оценкам специалистов, разработанные им

технологии металлотермического получения лигатур магний-цирконий, рассматриваются как крупнейшее достижение металлургии.

Магниевые лигатуры, полученные Г.И. Белкиным по способу металлотермического восстановления соединений из фторидно-хлоридных расплавов, были опробованы в качестве легирующего материала при производстве деформируемых и литейных магниевых сплавов с участием института ВИАМ [79]. Полученные данные показали, что введение циркония из металлической лигатуры, полученной металлотермическим способом, обеспечивает высокое содержание циркония в сплаве. Отмечено, что предложенная технология обеспечивает получение лигатур высокого качества при соблюдении параметров технологии, что подтверждает актуальность разработки способов получения лигатур магний-РЗМ магниетермическим восстановлением РЗМ из фторидно-хлоридных расплавов.

Тройные лигатуры. Белкиным Г.И. в работе [77] отмечено, что применение тройных лигатур может быть эффективно использовано при производстве магниевых сплавов, также установлено, что ввод цинка в состав лигатуры магний-цирконий обеспечивает снижение их температур плавления, увеличивает растворимость циркония в них, уменьшает продолжительность приготовления и снижает потери легирующих компонентов.

В работе [78] описан способ получения тройной лигатуры на основе магния, содержащей неодим и цирконий. Способ включает в себя следующие этапы: ввод в расплавленный магний оксида неодима совместно с флюсом; перемешивание расплава при заданном времени выдержки; отстаивание; ввод лигатуры магний-цирконий. Среднее извлечение неодима в лигатуру составляет 83,7%.

В работах [79, 80] описаны способы получения многокомпонентных лигатур на основе магния методом металлотермического восстановления соединений РЗМ и циркония. Способ характеризуется высокой степенью восстановления циркония, а также невысокими температурами синтеза (до 750°C).

В работе [81] описан способ получения тройной лигатуры магний-неодим-цирконий, который включает в себя следующие этапы: ввод в расплав магния фторида неодима совместно с флюсом; ввод лигатуры магний-цирконий; перемешивание расплава при заданном времени выдержки; отстаивание. Способ характеризуется невысокими потерями неодима.

Необходимо отметить, что многокомпонентные лигатуры на основе магния доказали свою эффективность при производстве магниевых сплавов. Применение тройных лигатур магний-цинк-РЗМ может быть эффективно использовано при производстве магниевых сплавов, содержащих цинк и иттрий, неодим или гадолиний (таблицы 1.3, 1.4).

1.5 Выводы по главе 1

1. Выполнен анализ влияния неодима, гадолиния и иттрия на свойства магниевых сплавов. Установлено, что неодим, гадолиний и иттрий, образуют с магнием интерметаллические соединения, которые повышают жаропрочность и механические свойства магниевых сплавов. Выявлено, что цинк относится к числу широко используемых легирующих добавок в магниевых сплавах с РЗМ и вводится для повышения прочности в литейные и деформируемые сплавы.

2. Рассмотрены и обоснованы ключевые технологические направления патентной активности в России в области магниевых сплавов с РЗМ. Установлено, что основными легирующими элементами из группы РЗМ в магниевых сплавах являются неодим, гадолиний и иттрий.

3. Изучены способы получения лигатур на основе магния. Выявлено, что магниевые лигатуры с цирконием, в том числе многокомпонентные, полученные методом металлотермического восстановления, эффективно применяются при производстве магниевых сплавов. Однако в отечественной и зарубежной литературе практически не освещены вопросы получения лигатур магний-РЗМ.

4. Доказана актуальность проводимых исследований, направленных на разработку способов получения лигатур Mg-Nd, Mg-Gd и тройных лигатур Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd, Mg-Zn-Y.

ГЛАВА 2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ ЛИГАТУР НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

2.1 Изучение взаимодействия РЗМ с магнием

Для оценки вероятности образования интерметаллических соединений, при восстановлении соединений РЗМ, были рассмотрены и изучены известные диаграммы фазового равновесия металлических систем с РЗМ.

Диаграмма Mg-Nd. Согласно авторам [82-86] диаграмма состояния системы Mg-Nd характеризуется образованием четырех соединений: $Mg_{41}Nd_5$, Mg_3Nd , Mg_2Nd и $MgNd$ (рисунок 2.1). Из интерметаллических фаз, обнаруженных в системе Mg-Nd, с наиболее высоким содержанием магния является интерметаллическая фаза $Mg_{41}Nd_5$. Эта фаза распадается перитектически при 558°C на жидкую фазу и фазу состава Mg_3Nd , которая плавится конгруэнтно при 780°C. Фаза Mg_2Nd образуется при 752°C согласно реакции (~ 65 ат.% Mg)+ $Mg_3Nd \rightarrow Mg_2Nd$. Образующаяся при 660°C фаза $MgNd$ плавится конгруэнтно при 794 °C.

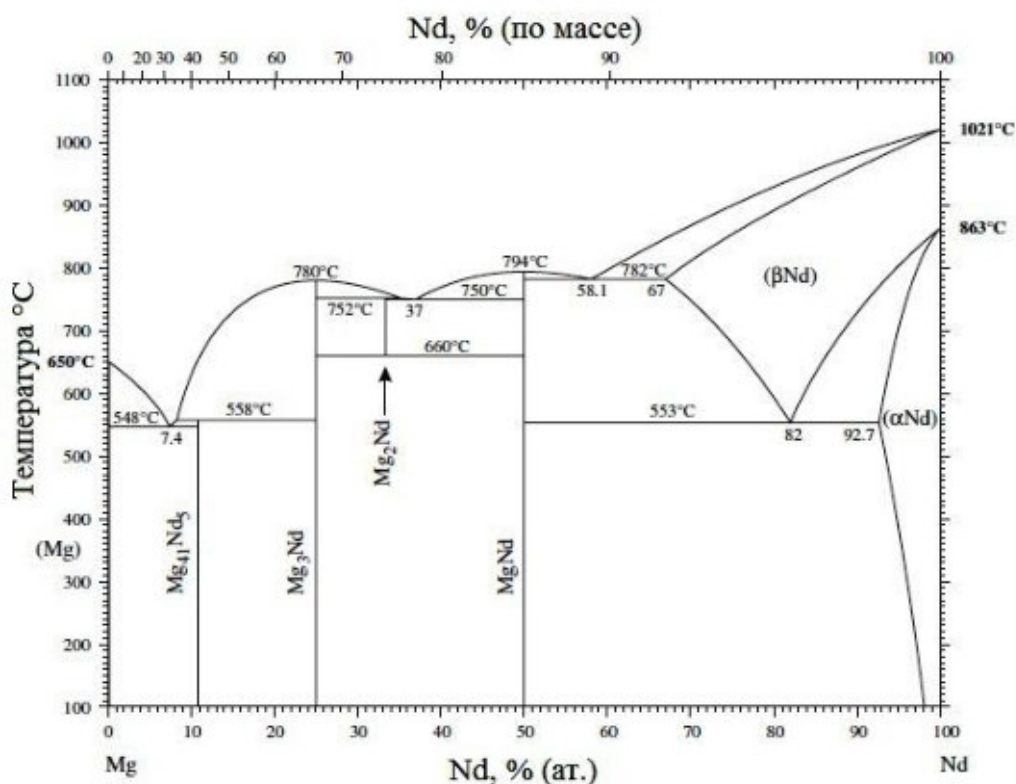


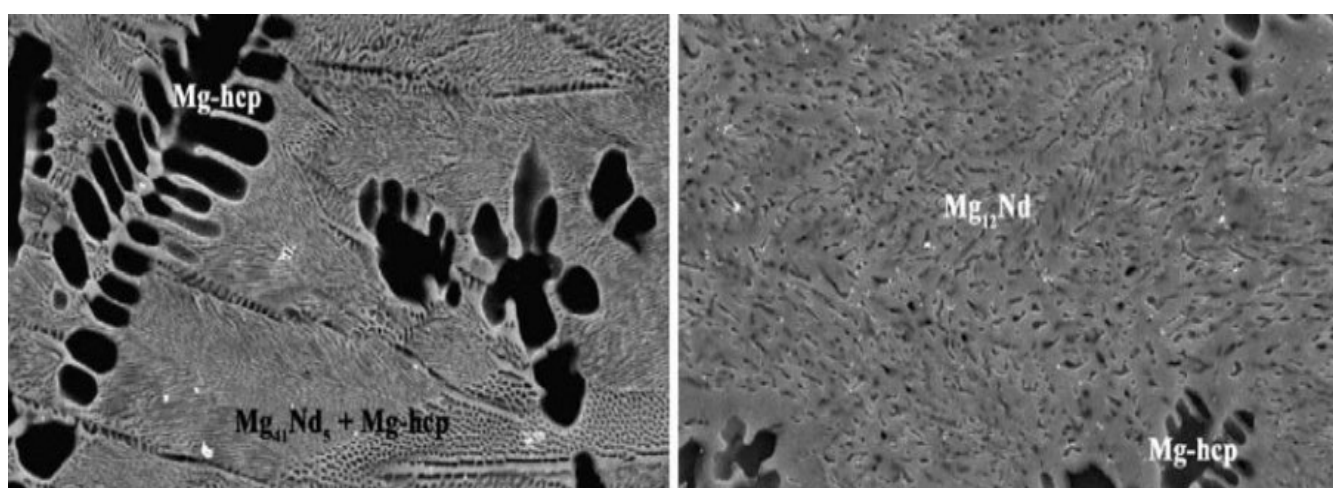
Рисунок 2.1 - Диаграмма состояния системы Mg-Nd [83]

Данные о кристаллическом строении фаз в системе магний-неодим представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Кристаллическое строение фаз [87]

Фаза	Состав, ат % Nd	Параметр решетки, нм			Символ Пирсона	Прототип
		a	b	c		
$Mg_{41}Nd_5$	10,8	1,4741	1,4741	1,0396	tI92	Ce_5Mg_{41}
Mg_3Nd	25	0,7397	0,7397	0,7397	cF16	BiF_3
Mg_2Nd	33,2	0,8671	0,8671	0,8671	cF24	Cu_2Mg
$MgNd$	50	0,3867	0,3867	0,3867	cP2	$CsCl$

Стоит отметить, что в литературе выявлена значительная неопределенность относительно природы фазы состава $Mg_{12}Nd$, отмеченной на диаграмме состояния Mg-Nd в работе [83]. В работе [4] отмечено, что соединение $Mg_{12}Nd$ может быть образовано в равновесных условиях в узком температурном интервале, кроме того соединение $Mg_{12}Nd$ может сохраняться в структуре и при не больших скоростях охлаждения. Авторами в работе [87] были проведены экспериментальные исследования, направленные на подтверждение метастабильности фазы $Mg_{12}Nd$, методом микроскопического анализа, при этом доказано следующее (рисунок 2.2).



а) медленное охлаждение

б) резкое охлаждение

Рисунок 2.2 - Электронные изображения микроструктуры сплава Mg-7Nd [87]

При медленном охлаждении микроструктура образца сплава Mg-7Nd (ат.%) в действительности состоит из дендритов магния и эвтектики Mg+Mg₄₁Nd₅ (рисунок 2.2а), а при резком охлаждении основной фазой, полученного образца, является Mg₁₂Nd (рисунок 2.2б).

В работе [88] было изучено влияние магнитного поля на формирование фаз состава Mg₄₁Nd₅ и Mg₁₂Nd. Установлено, что магнитное поле способствует образованию равновесной фазы Mg₄₁Nd₅.

В работе [84] приведена растворимость неодима в твердом магнии в зависимости от температуры, которая составляет при 540°C – 3,2%, 500°C – 2,2%, 400°C – 0,7%, 300°C – 0,16%, 200°C – 0,08%.

Диаграмма Mg-Gd. Диаграмма состояния системы магний-гадолиний впервые была изучена Е.М. Савицким, В.Ф. Тереховой и др., установлено, что система характеризуется образованием четырех интерметаллических соединений Mg₅Gd, Mg₃Gd, Mg₂Gd, MgGd [89, 90]. Последующие исследования [91, 92] подтвердили наличие в системе четырех интерметаллических соединений, которые образуются по перитектическим реакциям: Mg₅Gd при 658°C, Mg₃Gd при 720°C, Mg₂Gd при 756°C и MgGd при 868°C соответственно (рисунок 2.3).

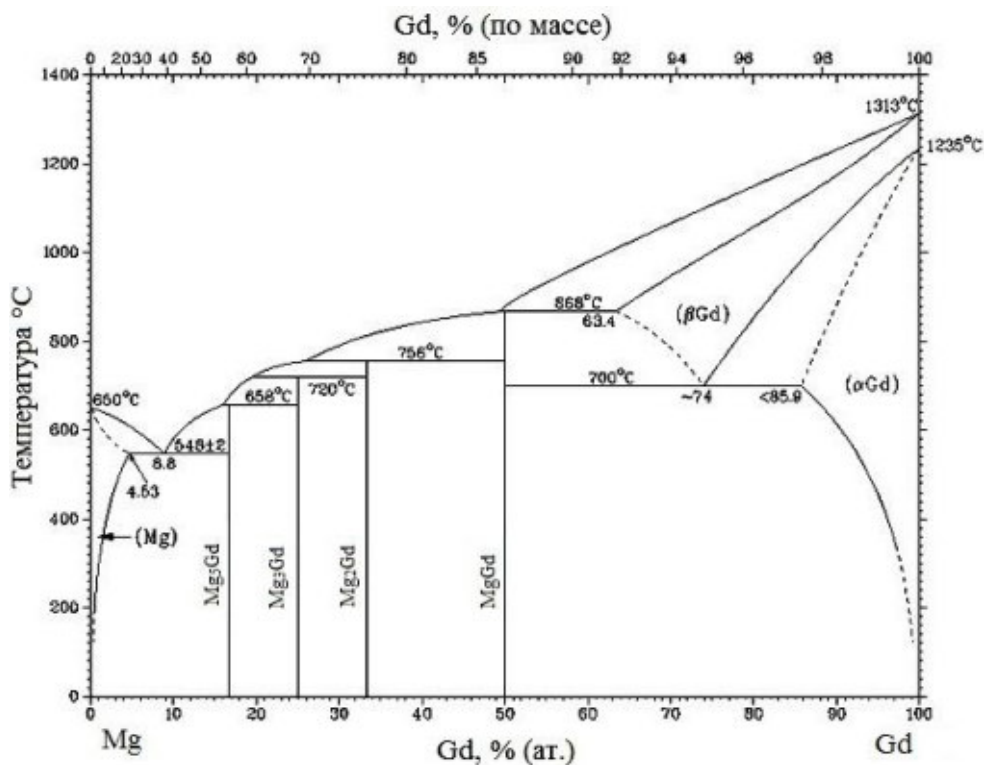


Рисунок 2.3 - Диаграмма состояния системы Mg-Gd [92]

В работе [91] представлены электронные изображения образцов диффузионной пары Mg–Gd, отожженных в течении 2 дней при температуре 470°C. На границе раздела обнаружены пять интерметаллических слоев состава Mg_5Gd , Mg_3Gd , Mg_2Gd , $MgGd$ и Mg_4Gd_6 (рисунок 2.4).

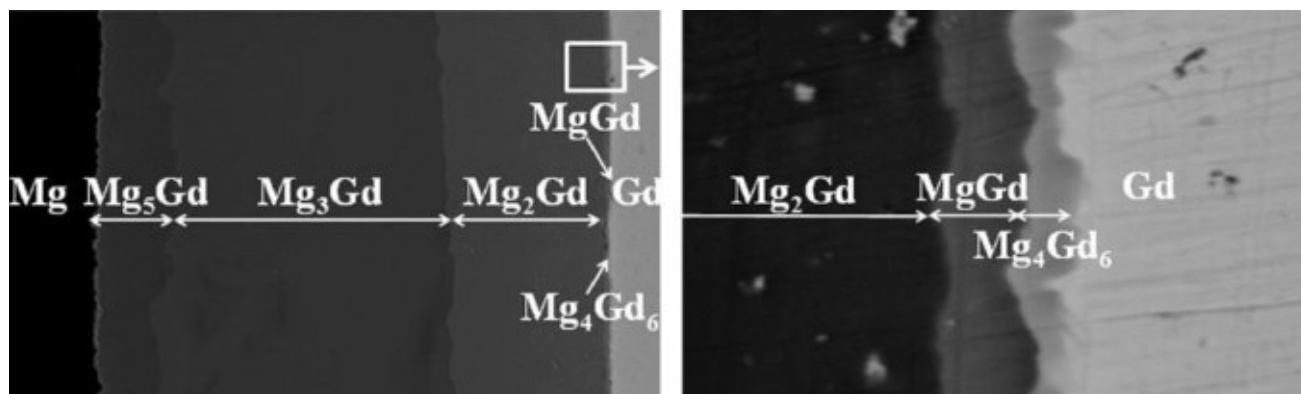


Рисунок 2.4 - Электронные изображения диффузионной пары Mg-Gd [91]

Согласно данным [92] максимальная растворимость гадолиния в магнии равна 4,53% ат. Gd и магния в гадолинии 14,4% ат. Mg соответственно. Соединения Mg_3Gd , Mg_2Gd , $MgGd$ имеют кубические структуры с различными параметрами. Данные о кристаллическом строении фаз в системе магний-гадолиний представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Кристаллическое строение фаз по данным [92]

Фаза	Параметр решетки, нм			Символ Пирсона	Прототип
	a	b	c		
Mg_5Gd	2,2344	-	-	cF*	$Cd_{45}Sm_{11}$
Mg_3Gd	0,7321	-	-	cF16	BiF_3
Mg_2Gd	0,8575	-	-	cF24	Cu_2Mg
$MgGd$	0,3812	-	-	cP2	$CsCl$

2.2 Фазовые диаграммы систем Mg-Zn-РЗМ

Цинк относится к числу широко используемых легирующих добавок в магниевых сплавах [93]. В этой связи, для оценки вероятности образования интерметаллических соединений, при получении тройных лигатур магний-цинк-РЗМ, были рассмотрены фазовые диаграммы Zn-Y, Zn-Nd, Zn-Gd и тройные Mg-

Zn-Y, Mg-Zn-Nd, Md-Zn-Gd.

Диаграмма Mg-Zn. Двойная диаграмма магний-цинк имеет эвтектический характер с температурой эвтектики 342°C при содержании цинка в эвтектике 53% (рисунок 2.5).

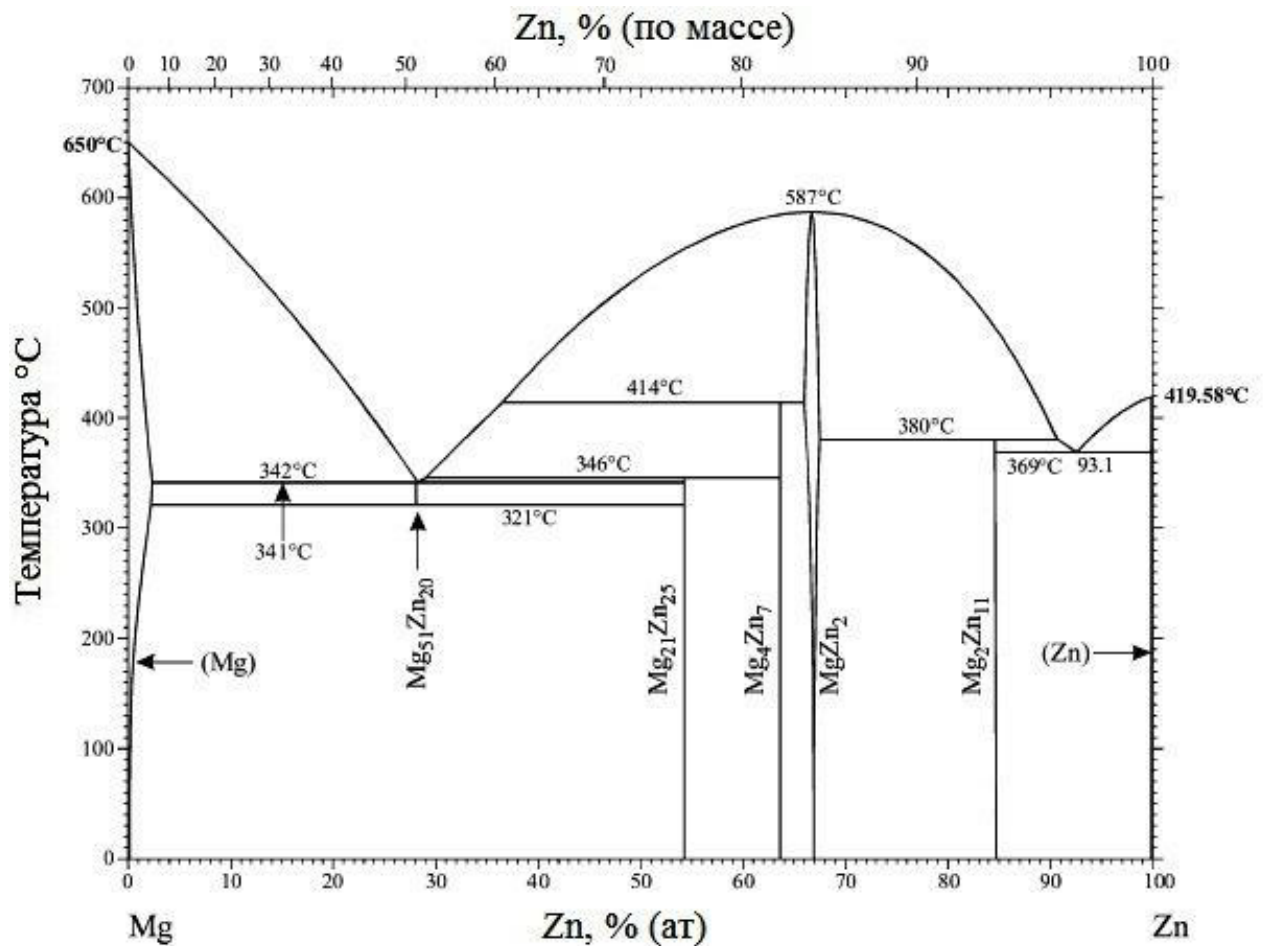


Рисунок 2.5 - Диаграмма состояния системы Mg-Zn [94]

В системе Mg-Zn установлен ряд металлических соединений $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$, MgZn_2 , Mg_4Zn_7 и $\text{Mg}_{21}\text{Zn}_{25}$ [94]. Растворимость цинка в твердом магнии в зависимости от температуры составляет при 340°C – 8,4%, 300°C – 6%, 250°C – 3,3%, 200°C – 2%, 150°C – 1,7%. Кроме этого, авторами [94] установлено, что вследствие большой растворимости цинка в магнии (8,4%) самостоятельная магниевая-цинковая фаза не наблюдается на микрошлифах при содержании до 3,5% цинка в промышленных магниевых сплавах. Данные о кристаллическом строении фаз в системе магний-цинк представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Кристаллическое строение фаз по данным [94]

Фаза	Параметр решетки, нм			Пространственная группа
	a	b	c	
Mg_2Zn_{11}	8,552	8,552	8,552	Pm-3
$MgZn_2$	5,222	5,222	8,568	P63/mmc
Mg_4Zn_7	25,96	5,24	14,28	C12/m1
$Mg_{21}Zn_{25}$	25,77	25,77	8,764	R-3cH

Диаграммы PЗМ-Zn. Диаграмма состояния системы иттрий-цинк характеризуется образованием восьми интерметаллических соединений YZn , YZn_2 , YZn_3 , Y_3Zn_{11} , $Y_{13}Zn_{58}$, YZn_5 , Y_2Zn_{17} и YZn_{12} . По данным работы [95] составлена таблица 2.4, в которой представлены инвариантные реакции в системе Y-Zn.

Таблица 2.4 – Инвариантные реакции в системе Y-Zn [95]

Инвариантные реакции	Тип реакции	T, °C	Zn, % (ат.)
$Ж \leftrightarrow hcp + YZn$	Эвтектическое превращение	875	28,54
$Ж \leftrightarrow YZn$	Конгруэнтное превращение	1105	50
$Ж \leftrightarrow hcp + \beta YZn_2$	Эвтектическое превращение	1040	59,45
$Ж \leftrightarrow \beta YZn_2$	Конгруэнтное превращение	1080	66,67
$Ж + \beta YZn_2 \leftrightarrow YZn_3$	Перитектическое превращение	905	80,28
$Ж + YZn_3 \leftrightarrow Y_3Zn_{11}$	Перитектическое превращение	895	81,18
$Ж + Y_3Zn_{11} \leftrightarrow Y_{13}Zn_{58}$	Перитектическое превращение	880	83,09
$Ж + Y_{13}Zn_{58} \leftrightarrow YZn_5$	Перитектическое превращение	870	84,95
$Ж \leftrightarrow Y_2Zn_{17} + YZn_5$	Эвтектическое превращение	868	85,33
$Ж \leftrightarrow Y_2Zn_{17}$	Конгруэнтное превращение	890	89,47
$Ж + Y_2Zn_{17} \leftrightarrow YZn_{12}$	Перитектическое превращение	685	99,28
$Ж \leftrightarrow hcp - Zn$	Конгруэнтное превращение	420	100

Диаграмма фазового равновесия системы неодим-цинк характеризуется образованием тугоплавких интерметаллических соединений $NdZn$, $NdZn_2$, $NdZn_3$, Nd_3Zn_{11} , Nd_3Zn_{58} , Nd_3Zn_{22} , Nd_2Zn_{17} , $NdZn_{11}$, $NdZn_{11}$ (рисунок 2.6) [96].

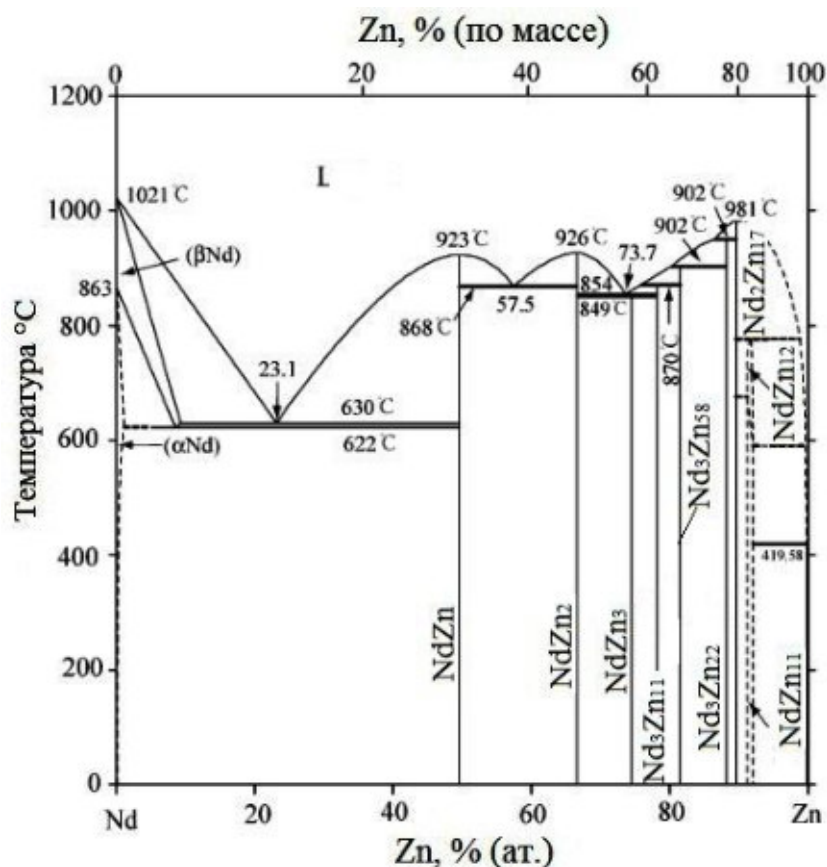


Рисунок 2.6 - Диаграмма состояния системы Nd-Zn [96]

Диаграмма фазового равновесия системы гадолиний-цинк характеризуется образованием тугоплавких интерметаллических соединений GdZn , GdZn_2 , GdZn_3 , $\text{Gd}_3\text{Zn}_{11}$, $\text{Gd}_{13}\text{Zn}_{58}$, $\text{Gd}_3\text{Zn}_{22}$, $\text{Gd}_2\text{Zn}_{17}$ и GdZn_{12} (рисунок 2.7) [97].

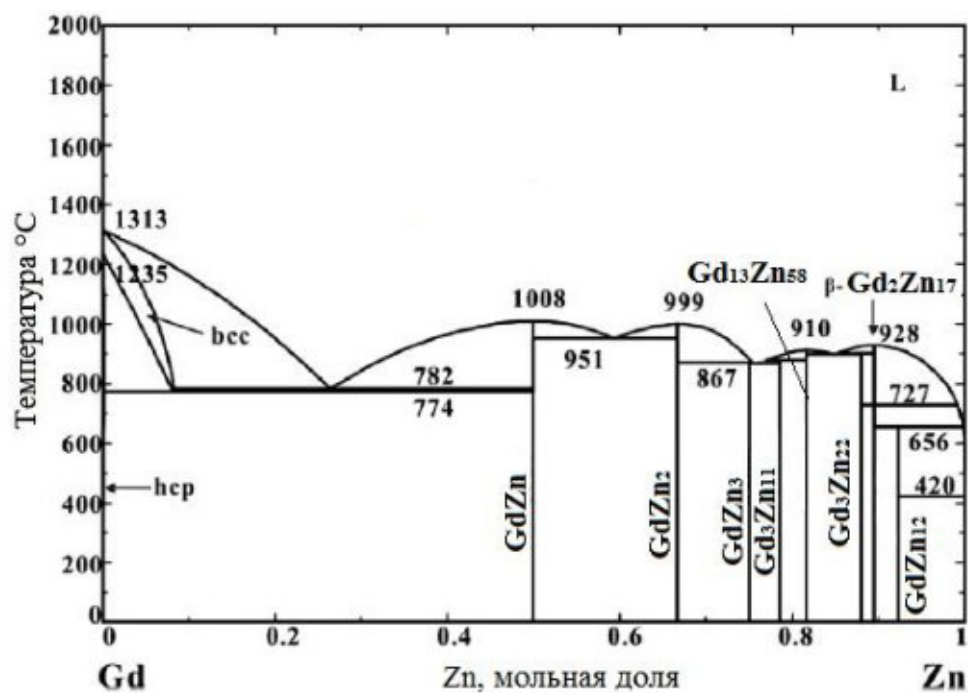


Рисунок 2.7 - Диаграмма состояния системы Gd-Zn [97]

Рассмотренные диаграммы состояния систем РЗМ-Zn характеризуются образованием двойных тугоплавких интерметаллических соединений.

Диаграмма Mg-Zn-Y. На рисунке 2.8 представлен изотермический разрез системы Mg-Zn-Y при 873°C. Авторами [98] установлено, что система богата интерметаллическими фазами, в том числе стабильными тройными интерметаллическими соединениями, такими как $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$, $\text{Mg}_{28}\text{Y}_7\text{Zn}_{65}$, Mg_3YZn_6 , $\text{Mg}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zn}_{70}$, примыкающими к цинковому углу.

В работе [46] микроструктурными исследованиями медленно охлажденных сплавов было установлено, что в равновесии с твердым раствором на основе α -магния могут находиться следующие фазы:

- 1) Mg_{24}Y_5 , входящая в состав двойной $\alpha + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ и тройной $\alpha + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{Mg}_{12}\text{YZn}$ эвтектик;
- 2) Mg_{12}YZn , входящая в состав тройной эвтектики $\alpha + \text{Mg}_{12}\text{YZn} + \text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$;
- 3) $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$, входящая в состав двойной $\alpha + \text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$ и тройной эвтектики $\alpha + \text{Mg}_{12}\text{YZn} + \text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Zn}_3$;
- 4) $\text{Mg}_{28}\text{Y}_7\text{Zn}_{65}$, образующаяся по перитектической реакции и входящая в состав тройной эвтектики $\alpha + \text{Mg}_7\text{Zn}_3 + \text{Mg}_{28}\text{Y}_7\text{Zn}_{65}$.

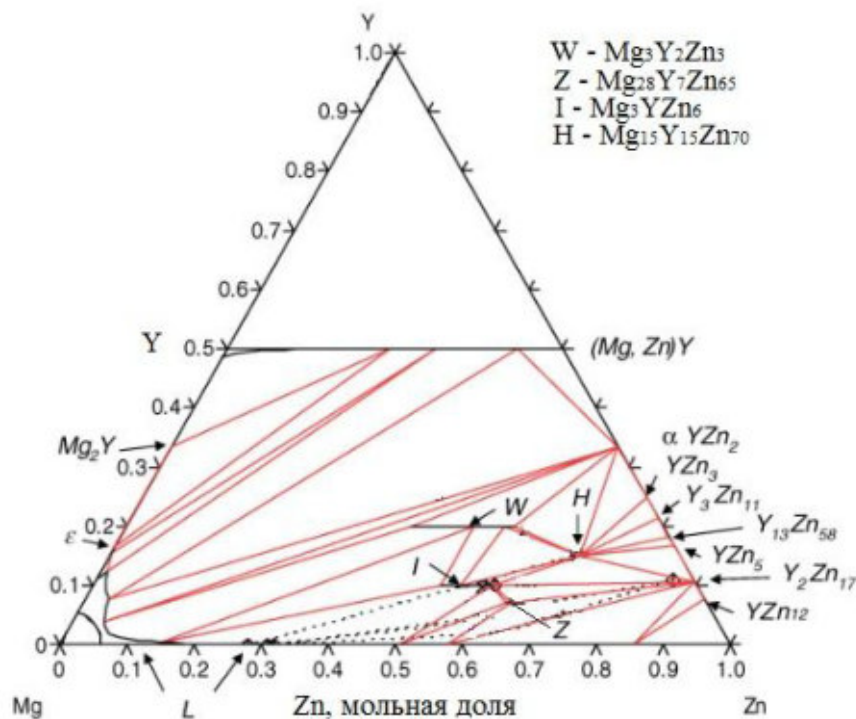


Рисунок 2.8 - Изотермический разрез системы Mg-Zn-Y при 873 °C [98]

Диаграмма Mg-Zn-Nd. Система была изучена в работе [97], где сказано, что в системе Mg-Zn-Nd, в области, примыкающей к магниевому углу, образуются несколько соединений, которые могут находиться в равновесии с магниевым твердым раствором. Это тройные интерметаллические соединения, а именно: MgNd_4Zn_5 , $\text{Mg}_6\text{Nd}_2\text{Zn}_7$ и $\text{Mg}_2\text{Nd}_2\text{Zn}_9$. Также авторами отмечено, что с увеличением содержания цинка растворимость неодима в магнии в целом снижается.

В работе [99] критически оценивались и систематизировались все имеющиеся данные для фазовой диаграммы системы, на основании которых было построено изотермическое сечение системы Mg-Zn-Nd при 427°C (рисунок 2.9).

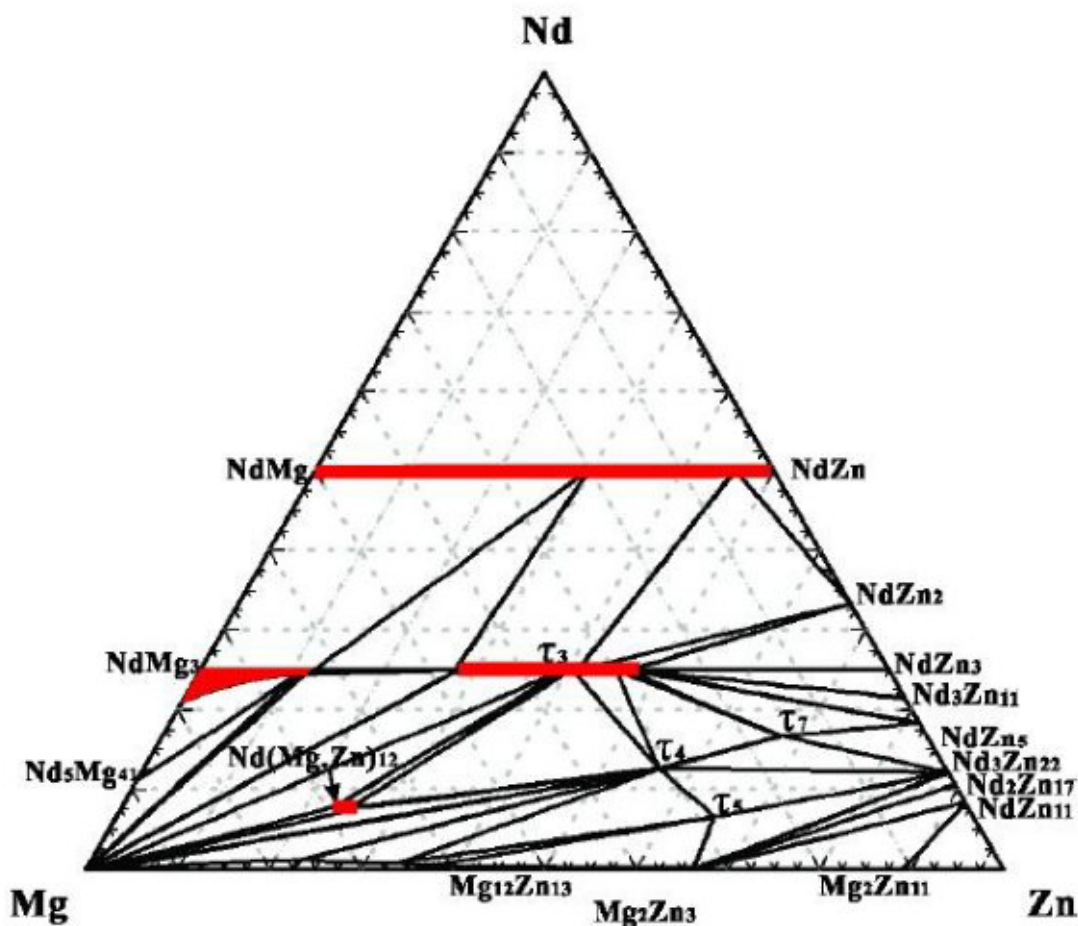


Рисунок 2.9 -Изотермическое сечение системы Mg-Zn-Nd при 427°С [99]

В подсистеме, с высоким содержанием цинка можно обнаружить несколько тройных интерметаллических соединений τ_3 - $\text{Nd}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$, τ_4 - $\text{Nd}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_9$, τ_5 - $\text{Nd}_3\text{Mg}_{13}\text{Zn}_{30}$ и τ_7 - $\text{Nd}_{20}\text{Mg}_{19}\text{Zn}_{81}$. В свою очередь, фаза $\text{Nd}(\text{Mg},\text{Zn})_{12}$, находящаяся в магниевом угле, является наиболее стабильной [99].

Диаграмма Mg-Zn-Gd. Согласно авторам [100] диаграмма состояния системы Mg-Zn-Gd характеризуется образованием двойных интерметаллических соединений: Gd_xMg_y , Mg_xZn_y , Gd_xZn_y (рисунок 2.10).

В работе [101] выявлена тройная стабильная фаза $Gd_{11}Mg_{24}Zn_{64}$ и тройная метастабильная фаза $GdMg_3Zn_6$. Кроме того, в системе Mg-Gd-Zn выявлена новая стабильная фаза $Gd_{20}Mg_{19}Zn_{81}$ с гранецентрированной кубической структурой.

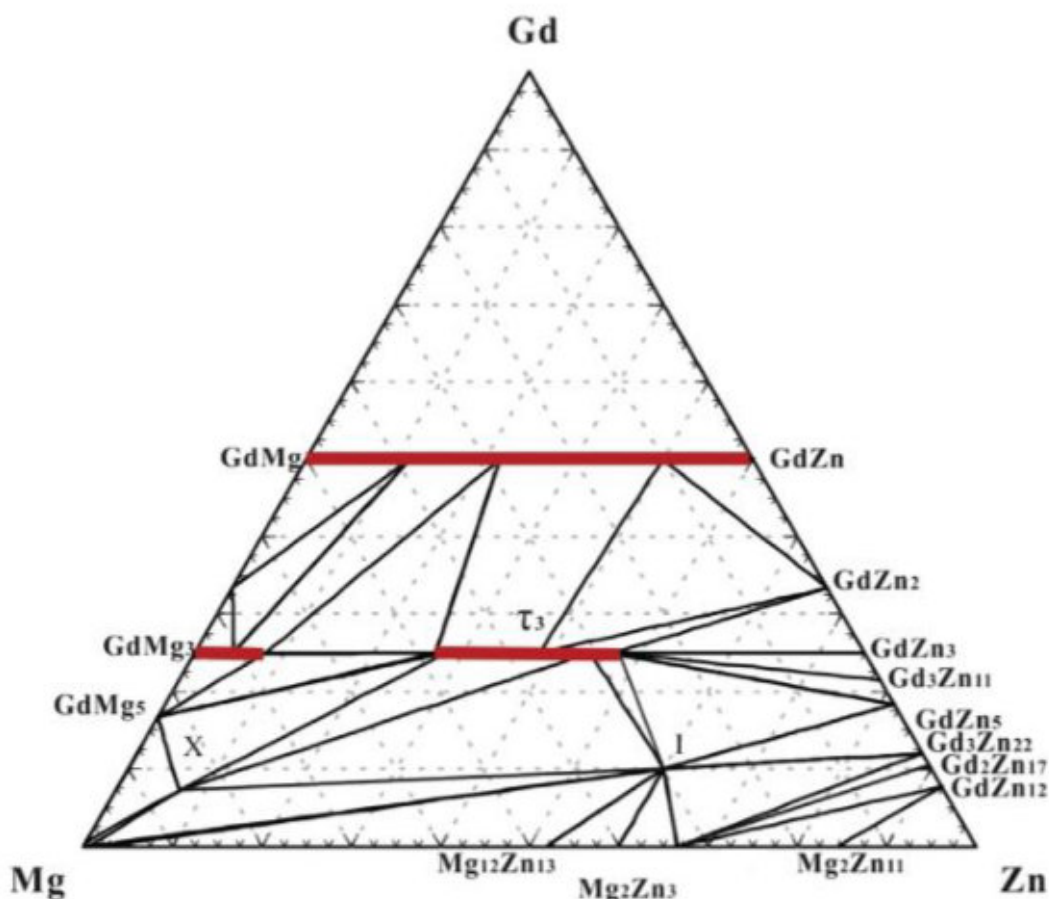


Рисунок 2.10 - Изотермическое сечение системы Mg-Zn-Gd при 427°C [101]

Необходимо учитывать и отметить, что при восстановлении редкоземельных металлов из их соединений магнием при вводе цинка высоковероятно получение тройной лигатуры с тройными интерметаллическими соединениями вида $Mg_xZn_yP3M_z$.

2.3 Обоснование выбора состава технологической солевой смеси

Магний и его сплавы возгораются при нагревании на воздухе при температуре выше 500°C, при этом горение магния сопровождается выделением большого количества тепла. Для предотвращения возгорания магния, при синтезе

лигатур, в промышленности используются флюсы различного химического состава. Стоит отметить, что состав технологической солевой смеси (флюса), а именно его агрегатное состояние и термическая стабильность, оказывают непосредственное влияние на технологические показатели процесса получения лигатур на основе магния.

Флюсы, используемые при производстве лигатур магний-РЗМ, должны удовлетворять следующим требованиям [77]:

- 1) компоненты, входящие в его состав, не должны взаимодействовать ни с магнием, ни с редкоземельными металлами;
- 2) солевая смесь должна характеризоваться температурой плавления меньшей, чем температура плавления магния;
- 3) солевая смесь должна иметь низкую вязкость;
- 4) флюс должен обладать достаточной жидкотекучестью и смачивающей способностью, для того, чтобы распространиться по поверхности металла и образовать на ней сплошной защитный слой;
- 5) образующиеся в результате реакции лигатуры должны легко отделяться от солевой смеси [102].

Известно, что в результате магниетермического восстановления фторидов РЗМ побочным продуктом является фторид магния, при этом техническими условиями не предусмотрен анализ лигатур на содержание фтора, но образующийся MgF_2 с высокой температурой плавления (порядка $1230^{\circ}C$) может загрязнять получаемую лигатуру неметаллическими включениями [77]. Кроме того, авторами [103] отмечено, что тугоплавкие соединения MgF_2 также могут покрывать фториды РЗМ, в результате чего протекание реакций металлотермического восстановления РЗМ может замедляться или прекращаться. Исходя из этого, необходимо было подобрать такую солевую смесь, в которой проходило бы беспрепятственное восстановление РЗМ, при этом обеспечить получение лигатур без солевых включений состава MgF_2 .

Растворимость фторида магния при температуре $700^{\circ}C$ в солевых расплавах изучена в работе [104]. Установлено, что растворимость MgF_2 увеличивается при

вводе хлоридов магния и кальция в технологические солевые смеси (рисунок 2.11).

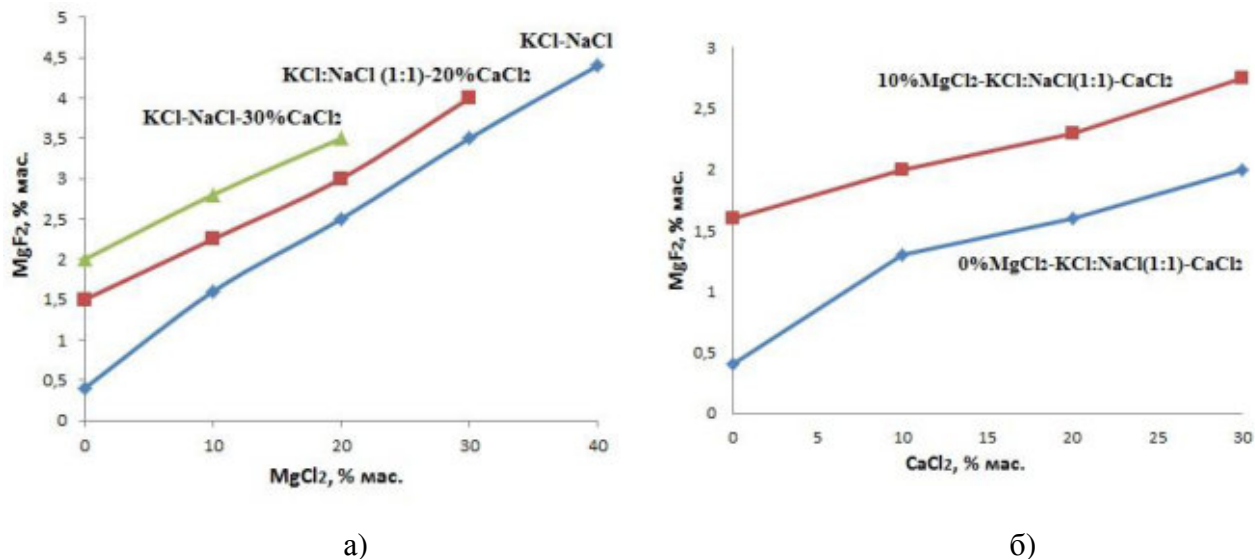


Рисунок 2.11 – Зависимость растворимости MgF_2 (а) от концентрации MgCl_2 (б) от концентрации CaCl_2

На основании данных работы [104] составлена таблица растворимости фторида магния при 700°C в зависимости от состава солевой смеси.

Таблица 2.5 – Растворимость MgF_2 при 700°C

MgCl_2 , %	NaCl , %	KCl , %	CaCl_2 , %	BaCl_2 , %	Раств. MgF_2 , % мас.
0	44	56	-	-	0,37
10	30	60	-	-	1,29
10	40	50	-	-	1,35
20	30	50	-	-	2,56
40	30	30	-	-	4,30
0	45	45	10	-	1,25
0	40	40	20	-	1,58
0	35	35	30	-	1,97
10	35	35	20	-	2,21
10	50	10	30	-	2,78
30	25	25	20	-	4,15
10	25	55	-	10	1,33

Из таблицы видно, что наибольшая растворимость фторида магния наблюдается в солевых смесях, содержащих хлорид магния. Однако известно [103], что фториды РЗМ необходимо вводить в расплав магния с технологической солевой смесью, в состав которой не входит хлорид магния, поскольку фториды РЗМ, взаимодействуя с хлоридом магния, переходят в шлак. На основании известных данных, представленных в таблице 2.5, была выбрана солевая смесь состава $35\text{KCl}-35\text{NaCl}-30\text{CaCl}_2$, характеризующаяся наибольшей растворимостью фторида магния, при этом в ее составе нет токсичного хлорида бария [105].

Из работ, выполненных Г.И. Белкиным и сотрудниками, известно, что добавка 4-6% хлорида магния во флюс (в соотношении фторид неодима к хлориду магния 100:1-4) позволяет увеличить извлечение неодима. Выбранные пределы соотношения экспериментально обоснованы следующими обстоятельствами: при соотношении меньшем, чем 100:1, рафинирующие и защитные свойства флюса ухудшаются [81].

Таким образом, выбран состав солевой смеси, основой которой является смесь хлоридов $35\text{KCl}-35\text{NaCl}-30\text{CaCl}_2$. Для увеличения извлечения РЗМ к солевой основе добавлен хлорид магния не более 5% от массы фторида РЗМ и CaF_2 - как компонент повышающий вязкость флюса, и предотвращающий грануляцию полученной лигатуры.

В таблице 2.6 представлены температуры фазовых превращений и переходов основных компонентов подобранной солевой смеси [106].

Таблица 2.6 – Температуры фазовых превращений основных компонентов подобранной солевой смеси

Система	Содержание второго компонента, мол %	T, °C	Твердая фаза	Характер точек
$\text{CaCl}_2\text{-KCl}$	25,85	640	CaCl_2	E
	50	754	$\text{KCl}\cdot\text{CaCl}_2$	D
	74,25	600	$\text{KCl}\cdot\text{CaCl}_2$, KCl	E
$\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$	47,3	500	CaCl_2 , $4\text{NaCl}\cdot\text{CaCl}_2$	E
	62	605	$4\text{NaCl}\cdot\text{CaCl}_2$	P

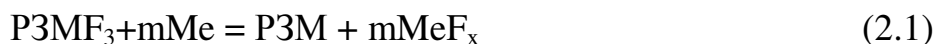
Продолжение таблицы 2.6

	48			495	NaCl, CaCl ₂	E
KCl-NaCl	50			660	-	E
CaCl ₂ -KCl-NaCl	CaCl ₂	KCl	NaCl	-	-	-
	65,2	4,7	30,1	495	KCl, 2KCl·CaCl ₂	E
	28,1	74,7	24,2	530	CaCl ₂ -NaCl	E
	31	31	38	558	KCl·CaCl ₂	E
	24	50	26	532	KCl·CaCl ₂	P

2.4 Термодинамический анализ магниетермического восстановления фторидов РЗМ

2.4.1 Восстановление фторидов неодима и гадолиния магнием, кальцием, алюминием и литием

Термодинамическая оценка (рисунок 2.12, 2.13) магниетермического восстановления неодима и гадолиния из их фторидов по реакции:



показала, что полное протекание этих реакций затруднено при алюмотермическом восстановлении (где, PЗМF_3 - NdF_3 , GdF_3 , Me – магний, кальций, алюминий, литий). При восстановлении фторида неодима магнием протекание реакции возможно при температуре до 700 К, при восстановлении фторида гадолиния - маловероятно [107] (вычисление проведены с помощью программного продукта HSC Chemistry 6, основное уравнение для нахождения которой является $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$).

Установлено, что с термодинамической точки зрения наиболее рациональным представляется использование в качестве восстановителя лития или кальция.

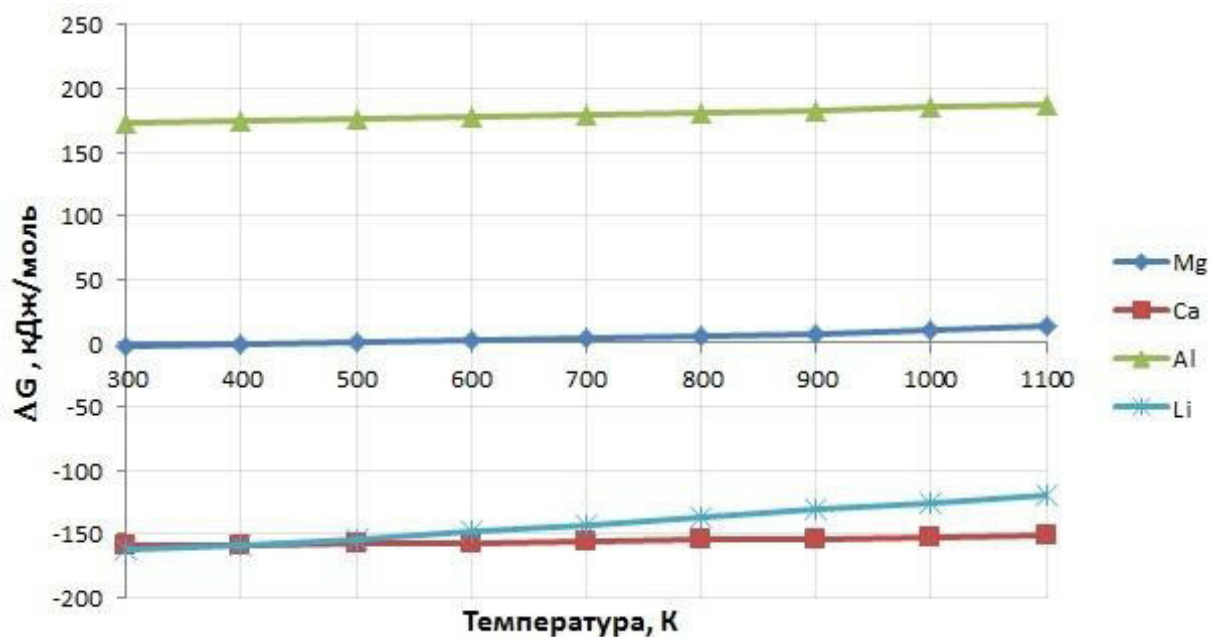


Рисунок 2.12 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры при восстановлении фторида неодима

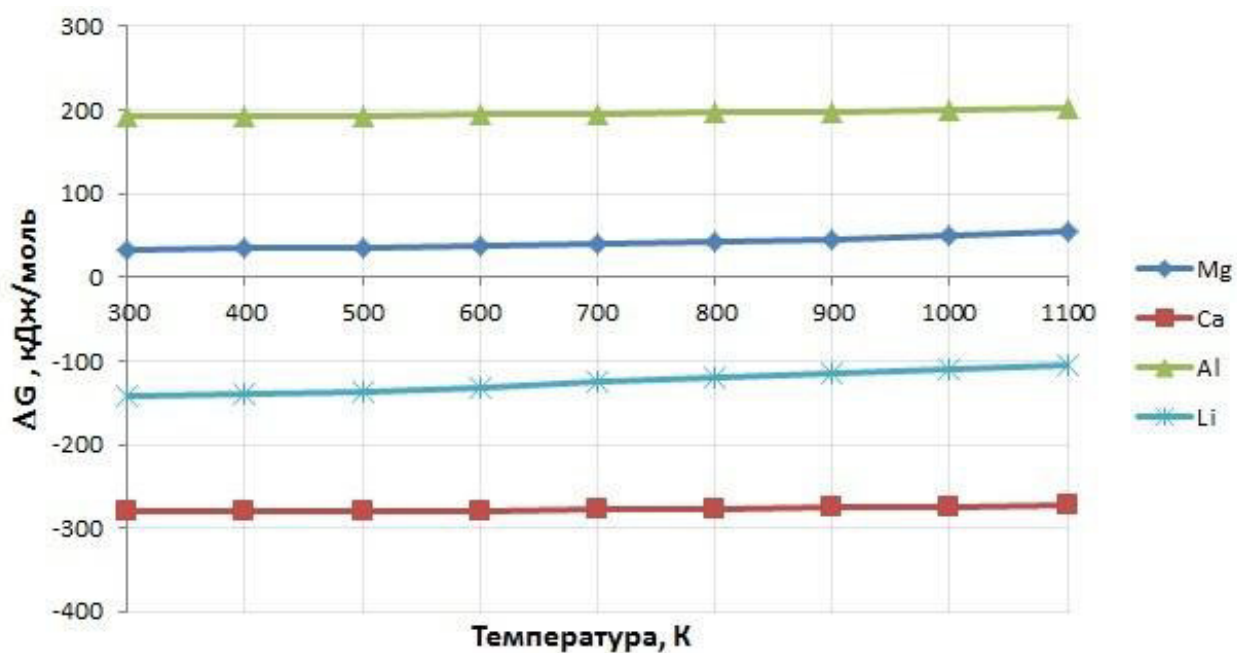


Рисунок 2.13 - Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры при восстановлении фторида гадолиния

Установлено, что с термодинамической точки зрения наиболее рациональным представляется использование в качестве восстановителя лития или кальция.

2.4.2 Восстановление фторидов неодима и гадолиния магнием с учетом образования интерметаллидов

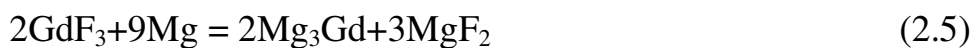
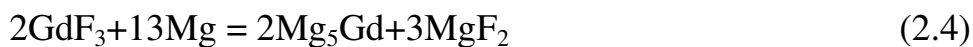
В данном разделе была рассмотрена термодинамическая вероятность восстановления фторидов РЗМ магнием с учетом образования интерметаллических соединений (ИМС). Стоит отметить, что термодинамические данные в технической литературе для ИМС системы Mg-Nd, Mg-Gd ограничены.

В таблице 2.7 приведены термодинамические данные интерметаллических соединений неодима и гадолиния по данным литературных источников [88, 108, 109].

Таблица 2.7 – Термодинамические данные интерметаллических соединений

Соединение	Энтальпия образования, кДж/моль	Энтропия образования, Дж/моль*К	Источник
Mg ₁₂ Nd	-13,93	4,47	[88], [109]
Mg ₄₁ Nd ₅	-17,99	5,86	[88], [109]
Mg ₅ Gd	-17,01	3,55	[109]
Mg ₃ Gd	-19,14	2,38	[109]

В упрощенном виде уравнения реакций магниетермического восстановления неодима и гадолиния из их фторидов, с учетом образования интерметаллических соединений, можно записать следующим образом:



Зависимости изменения энергии Гиббса в интервале температур 300-1100 К, построенные по расчетным данным для реакций 2.2-2.5, представлены на графиках (рисунок 2.14, 2.15).

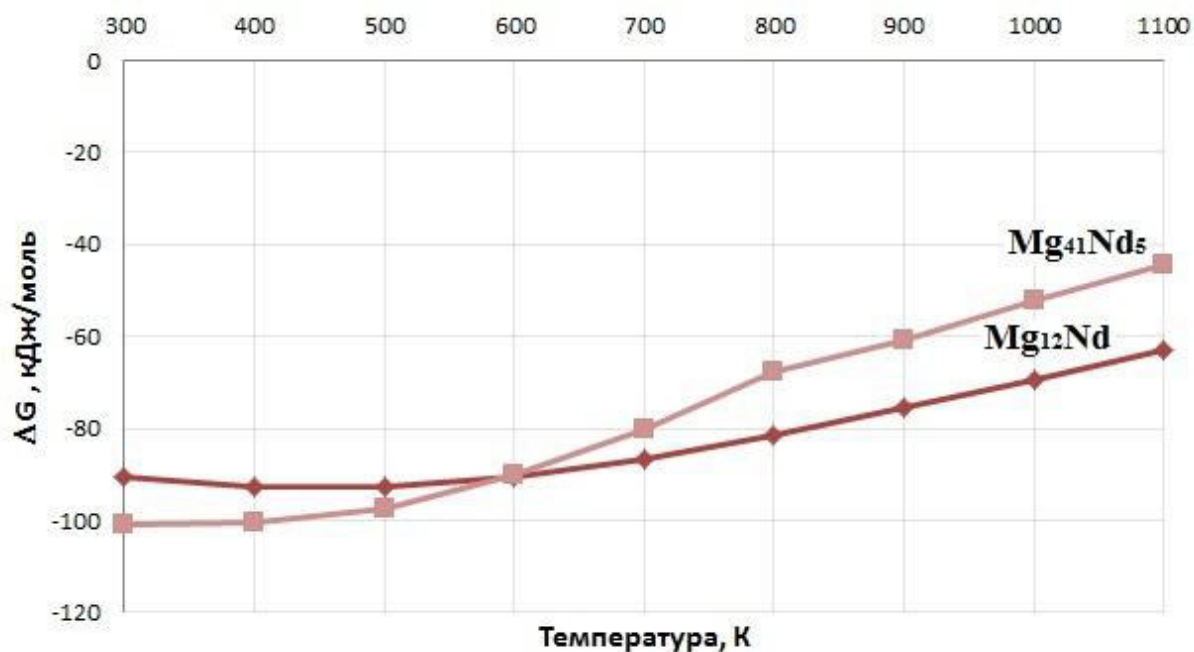


Рисунок 2.14 - Изменение энергии Гиббса в интервале температур 300-1100 К для реакций 2.2, 2.3

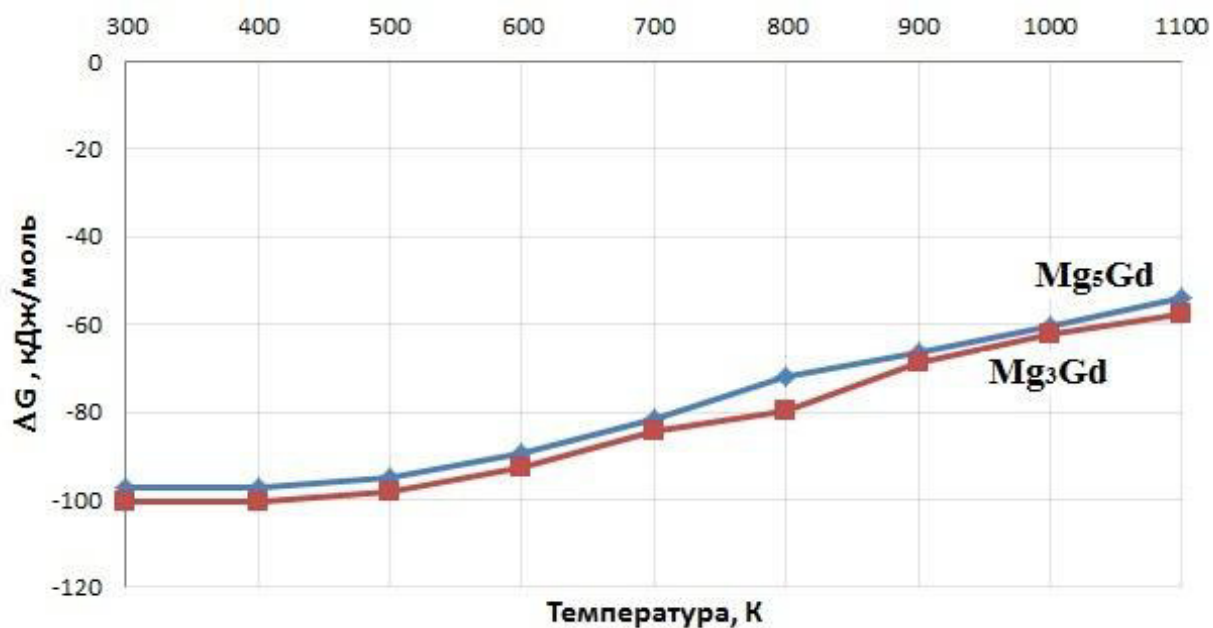


Рисунок 2.15 - Изменение энергии Гиббса в интервале температур 300-1100 К для реакций 2.3, 2.4

Из графиков видно, что термодинамическая вероятность протекания реакций восстановления фторида неодима и гадолиния, с учетом образования интерметаллических соединений состава Mg_xNd_y , Mg_xGd_y , высока, поскольку рассчитанные значения энергии Гиббса имеют отрицательные значения в интервале температур 300-1100 К.

2.5 Выводы по главе 2

1. Установлено, что при синтезе двойных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd возможно образование интерметаллических соединений состава $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, Mg_5Gd , а при восстановлении РЗМ магнием при вводе в расплав цинка высоковероятно получение тройных лигатур с интерметаллическими соединениями вида $Mg_xZn_yPZM_z$.

2. На основании анализа диаграмм состояния и требований, предъявляемых к флюсам для плавки магниевых сплавов, выбран состав солевой смеси, основой которой является смесь хлоридов $35KCl-35NaCl-30CaCl_2$. Для увеличения извлечения РЗМ к солевой основе добавлен хлорид магния (не более 5% от массы фторида РЗМ), как компонент повышающий вязкость флюса, и CaF_2 , как компонент предотвращающий грануляцию лигатуры.

3. Термодинамический анализ магнийтермического восстановления фторидов неодима и гадолиния, с учетом образования интерметаллических соединений, свидетельствует о высокой термодинамической вероятности получения лигатур, поскольку рассчитанные значения энергии Гиббса имеют отрицательные значения в интервале температур 300-1100 К.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУР МАГНИЙ-НЕОДИМ, МАГНИЙ-ГАДОЛИНИЙ

3.1 Оборудование, материалы и методика проведения экспериментов

Оборудование и методика проведения экспериментов. В качестве основного оборудования для изучения синтеза магниевых лигатур, определения технологических параметров и определения их влияния на выход РЗМ в лигатуру, была использована шахтная электропечь с карбидокремниевыми нагревателями (рисунок 3.1).

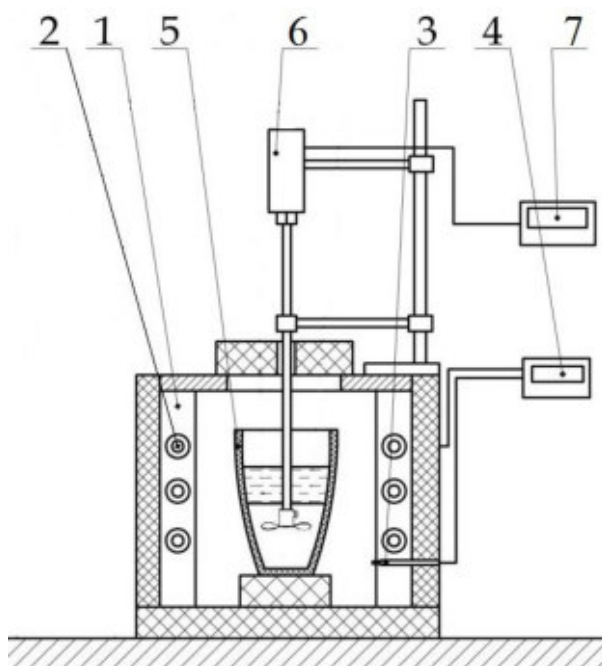


Рисунок 3.1 – Схема лабораторной установки:

1 – шахтная электропечь; 2 – нагревательные элементы; 3 – термopаpа ХА; 4 – терморегулятор; 5 – стальной тигель; 6 – перемешивающее устройство (ПУ); 7 – пульт управления ПУ

Синтез лигатур магний-РЗМ выполняли по следующей методике. Предварительно подготавливали технологическую солевую смесь, перемешивали ее с фторидом РЗМ, после чего солевую смесь совместно с магнием (и цинком, при получении тройных лигатур) помещали в стальной тигель, который устанавливали в шахтную электропечь, выдерживали при заданной температуре в течение установленного времени. По истечении установленного времени расплав отстаивался, в результате чего происходило расслоение продуктов реакции: верхний слой – расплав солей; нижний – лигатура. Далее поверхностную часть

расплава солей вместе со шлаком сливали в шлаковую изложницу, а полученную лигатуру разливали в чушки.

Методы и особенности аналитических исследований. Термический анализ проводили на установке STA 429CD («NETZSCH») в алундовых тиглях с крышками в потоке аргона (с использованием держателя тиглей типа «ТГ+ДТА» с термопарами типа «S» (Pt-PtRh10)).

Образцы солевых смесей, а также магния и цинка были исследованы в потоке аргона высокой чистоты (50 мл в минуту), после двукратной откачки до $1,2 \times 10^{-3}$ мбар и напуска аргона до атмосферного давления. При проведении экспериментов одновременно анализировались продукты термического разложения нагреваемых материалов с помощью квадрупольного масс-спектрометра марки QMS 403C фирмы «NETZSCH», а также фиксировались изменения ионов с массо-зарядными числами от 1 до 121. При подготовке образцов и определении их масс использовались аналитические весы «Discovery» DV-215 D швейцарской фирмы «OHAUS», позволяющие проводить взвешивание с точностью до 0,01 мг. Потерю массы в ходе эксперимента определяли встроенными весами американской фирмы «Sartorius», специально адаптированные для термоанализатора. Перед нагреванием и после него образцы фотографировались с помощью микроскопа МПБ-2 при 24-кратном увеличении непосредственно в тиглях.

Элементный анализ образцов, полученных солевых смесей и лигатур, проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 («Shimadzu»). Идентификацию фаз производили на дифрактометре XRD-6000 («Shimadzu»), снабженного высокотемпературной камерой HA1001 (CuK_α -излучение, диапазон углов $2\theta = 10-80^\circ$, скорость съемки $2^\circ/\text{мин}$).

Исследования микроструктуры лигатур выполнены на оптическом микроскопе Axiovert 40 MAT немецкой фирмы «Carl Zeiss» и электронном микроскопе VEGA (TESCAN, Чехия) с энергодисперсионным спектрометром INCAx-act (Oxford, Англия).

Материалы. Все опыты проводились с чушковым магнием марки Мг 90, гранулированным цинком (ч.д.а.), квалификация исходных солей: KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂ и CaF₂ «х.ч.», NdF₃, GdF₃ «ч» (ТУ 6-09-4677-83), YF₃ «х.ч».

3.2 Термический и фазовый анализ технологической солевой смеси

С целью выявления общих закономерностей и стадийности синтеза лигатуры Mg-Nd, Mg-Gd в фторидно-хлоридных расплавах был выполнен термический анализ выбранной солевой смеси состава KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂ совместно с фторидом неодима и гадолиния, и проведен рентгенофазовый анализ полученных продуктов.

Фторид неодима. На рисунке 3.2 представлены кривые T, ТГ и ДТА, полученные при однократном нагреве порошкообразной солевой смеси KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-NdF₃ в динамическом потоке аргона при скорости нагрева 10°C/мин до температуры 780°C (зеленый цвет кривой), и скоростью 1°C/мин до температуры 800°C с последующим охлаждением расплава со скоростью 10°C/мин. Масса навески 300 мг.

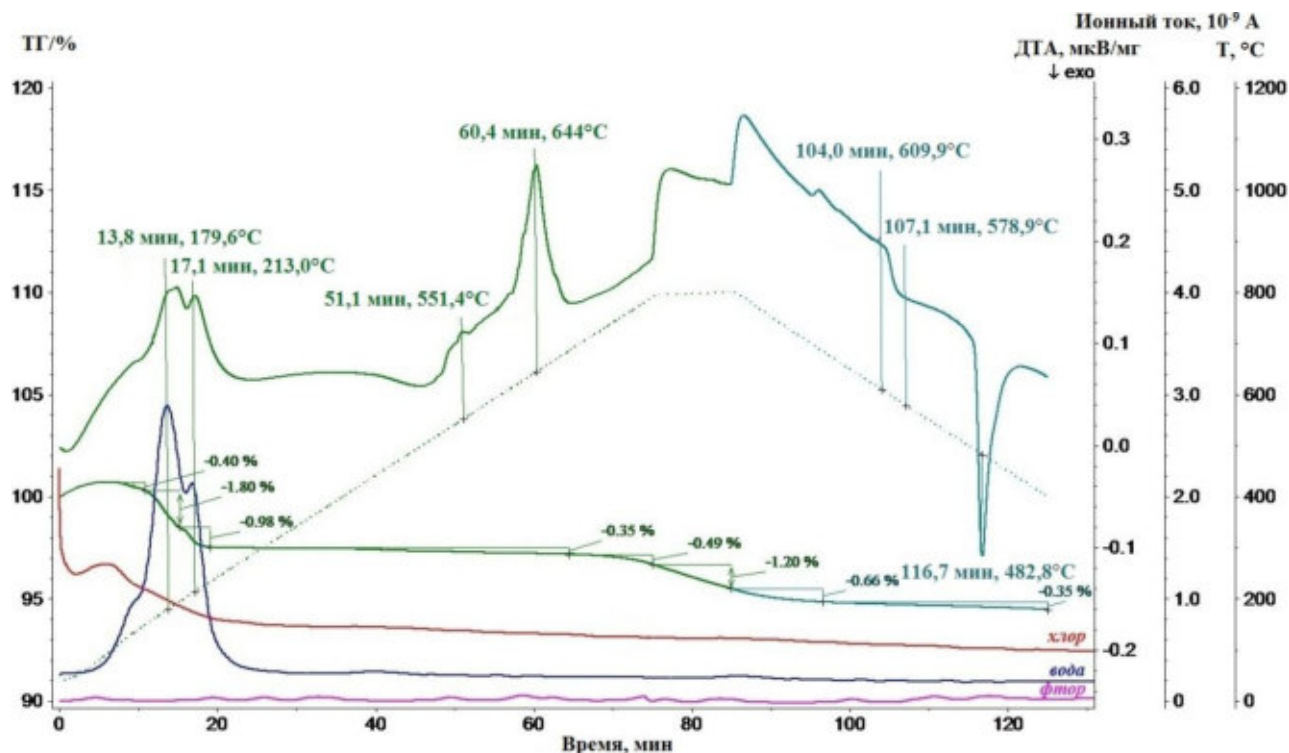


Рисунок 3.2 - Термограмма образца KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-NdF₃ при нагревании до 800°C и охлаждении до 350°C

При первом нагреве наблюдается двойной эндотермический эффект с максимумами при 179,6 и 213,0°C, очевидно, что в данном интервале не происходит взаимодействие между компонентами солевой смеси, а данные пики свидетельствуют об удалении влаги, содержащейся в солях, что подтверждается на кривой потери массы ТГ, отражающей суммарные потери равные 3,18% от массы навески. Последующие два эндотермических эффекта плавления солевой смеси с максимумами при 551,4 и 644°C отображают взаимодействие фторида неодима с хлоридами. На кривых охлаждения явно обнаруживаются три эффекта кристаллизации с минимумами при 690,9, 578,9 и 482,8°C, соответствующие кристаллизации образовавшихся соединений неодима и хлоридов. За цикл нагрева и охлаждения суммарные потери воды (массо-зарядное число 18), хлора (массо-зарядное число 36) и фтора (массо-зарядное число 19) составили 6,23% от массы навески, при этом основные потери связаны с потерей воды, о чем свидетельствует кривая потери массы ТГ.

Проведенный рентгенофазовый анализ закристаллизовавшейся солевой смеси показал, что при плавлении фторид неодима частично взаимодействует с хлоридом натрия, образуя комплексные соли неодима: NaNdF_4 и $\text{Na}_5\text{Nd}_9\text{F}_{32}$. На рисунке 3.3 представлена рентгенограмма солевой смеси после плавления, а на рисунке 3.4 представлена рентгенограмма солевой смеси после отделения водорастворимых хлоридов [110].

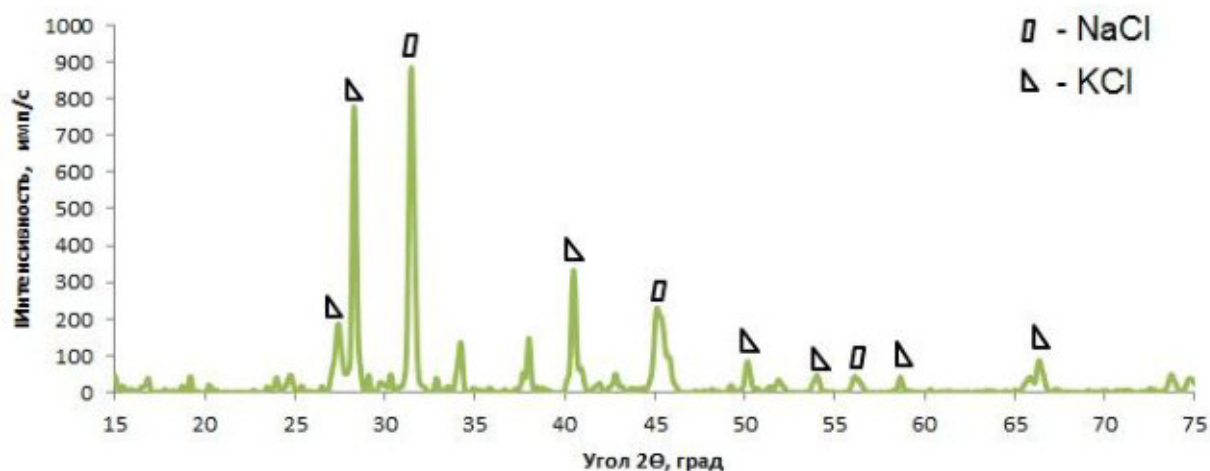


Рисунок 3.3 - Рентгенограмма солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ после плавления

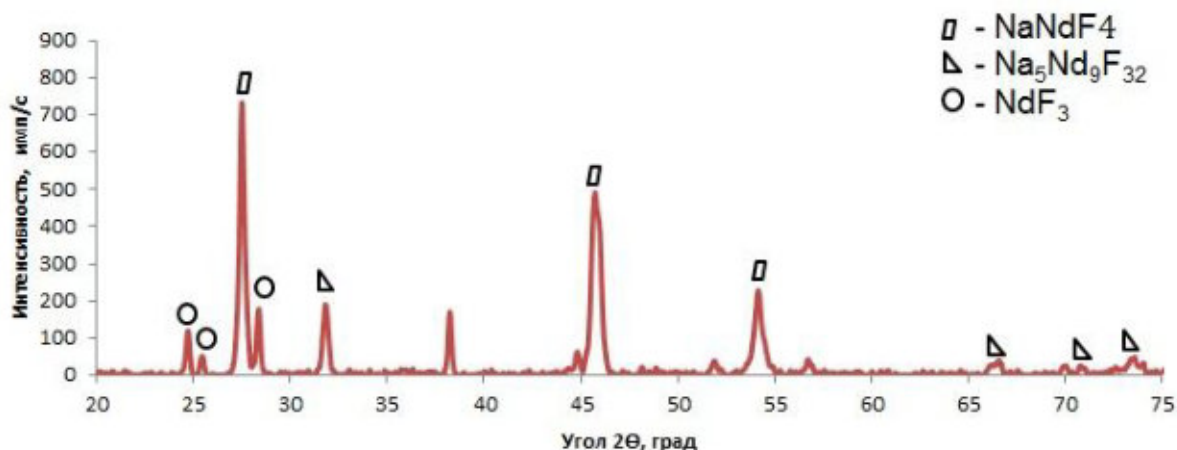


Рисунок 3.4 - Рентгенограмма солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ после плавления и отделения водорастворимых хлоридов

При повторном нагреве солевой смеси исследуемого состава выявлены эндотермические эффекты плавления образованных соединений. На рисунке 3.5 представлена термограмма, полученная при нагреве солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ до температуры 800°C .

На всех стадиях нагрева солевой смеси наблюдается три эндотермических эффекта плавления с максимумами при $480,7$, $523,9$ и $602,9^\circ\text{C}$, отсутствующие при первом нагреве, что подтверждает наличие в системе формирующихся промежуточных комплексных соединений неодама, представленных на рентгенограммах.

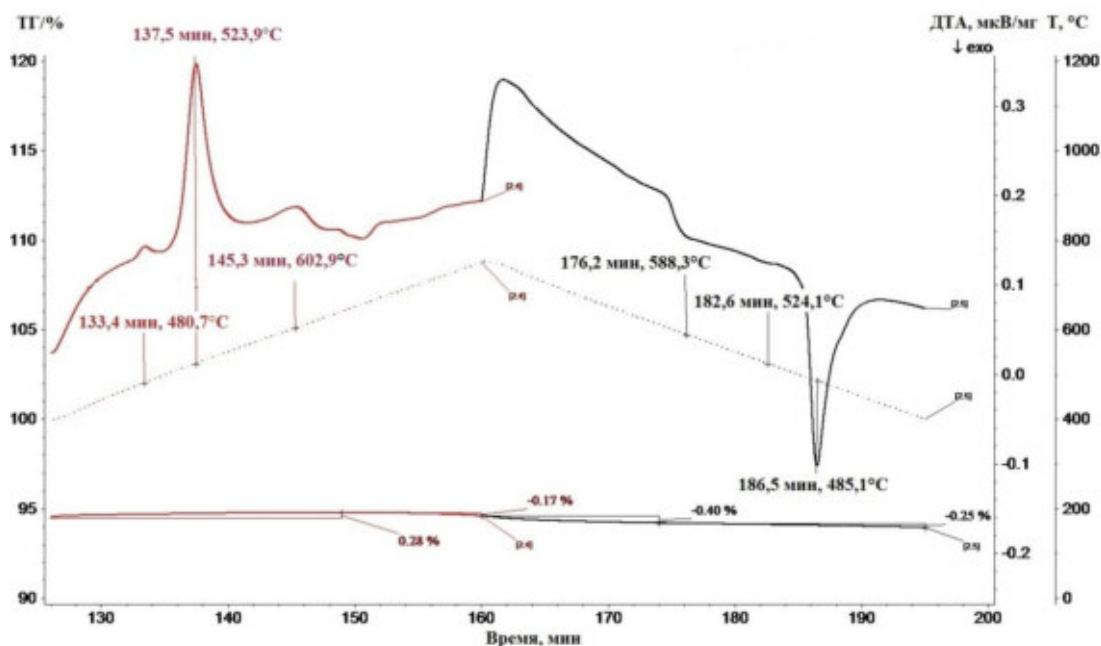


Рисунок 3.5 - Термограмма проплавленной солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ при нагреве до 800°C и охлаждении до 350°C

При охлаждении были зафиксированы три экзотермических пика кристаллизации комплексных соединений неодима и хлоридов при 588,3, 524,1 и 485,1°C. Суммарные потери при втором нагреве и охлаждении составили 1,10 % от массы навески.

Фторид гадолиния. На рисунке 3.6 представлена термограмма, полученная при однократном нагреве порошкообразной солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ в динамическом потоке аргона при скорости нагрева 10°C/мин до температуры 780°C (зеленый цвет кривой), и скоростью 1°C/мин (красный цвет кривой) до температуры 800°C с последующим охлаждением расплава со скоростью 10°C/мин (синий цвет кривой). Масса навески 300 мг.

Как и в эксперименте с фторидом неодима при первом нагревании солевой смеси описанного состава отчетливо виден двойной эндотермический эффект с максимумами при 196,6 и 219,7°C, соответствующий удалению влаги, содержащийся в компонентах солевой смеси, и в частности в хлориде кальция.

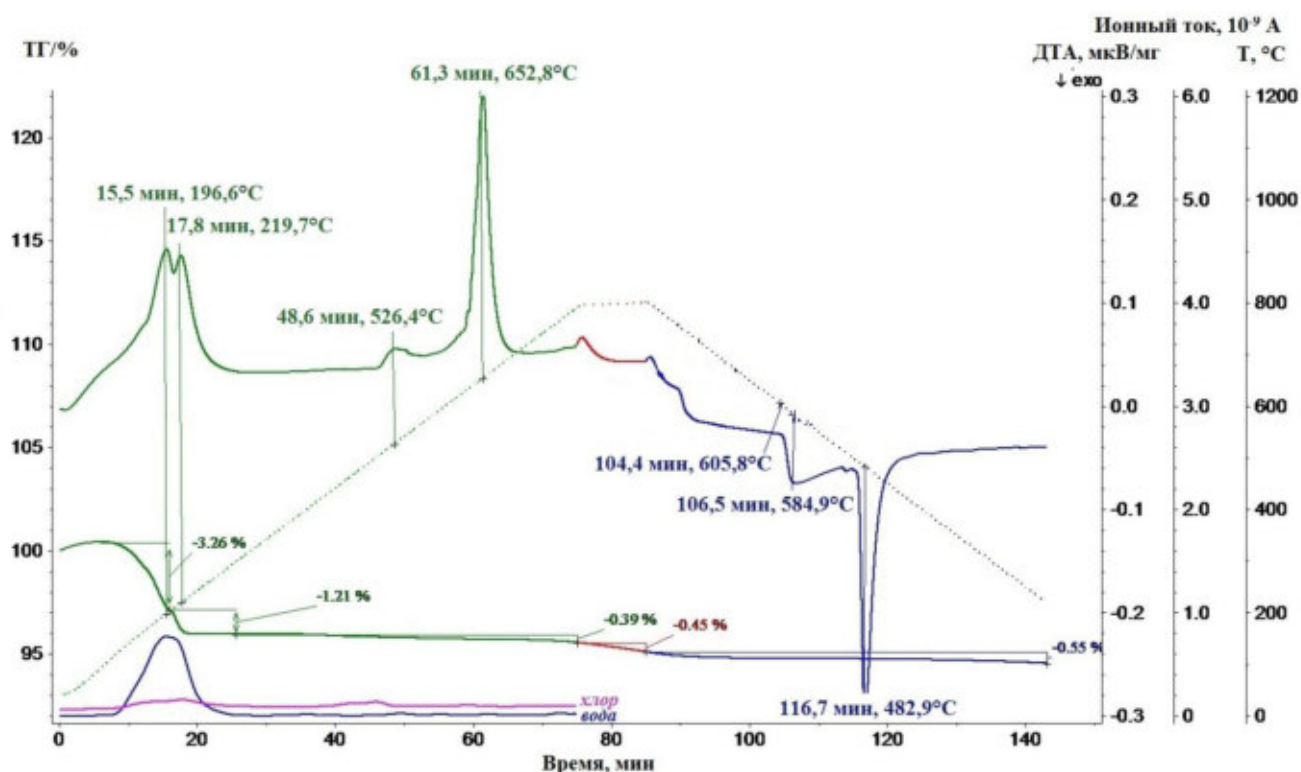


Рисунок 3.6 - Термограмма образца $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ при нагревании до 800°C и охлаждении до 350°C

Последующие два эндотермических эффекта плавления с максимумами при 526,4 и 652,8°C отображают взаимодействие фторида гадолиния с хлоридами. На кривых охлаждения явно обнаруживаются три эффекта кристаллизации комплексных соединений неодима и смеси хлоридов с минимумами при 605,8, 584,9 и 482,9 °C. На кривой потери массы можно установить суммарные потери за этапы нагрева и охлаждения, которые составили 5,86% от массы навески. При этом основные потери (4,47%) зафиксированы в диапазоне температур до 300°C. На кривой потери масс также можно установить незначительные потери по хлору (массо-зарядное число 36).

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал, что при плавлении технологической солевой смеси совместно с фторидом гадолиния образуется комплексное соединение $\text{Na}_5\text{Gd}_9\text{F}_{32}$. На рисунке 3.7 представлена рентгенограмма солевой смеси после плавления [111].

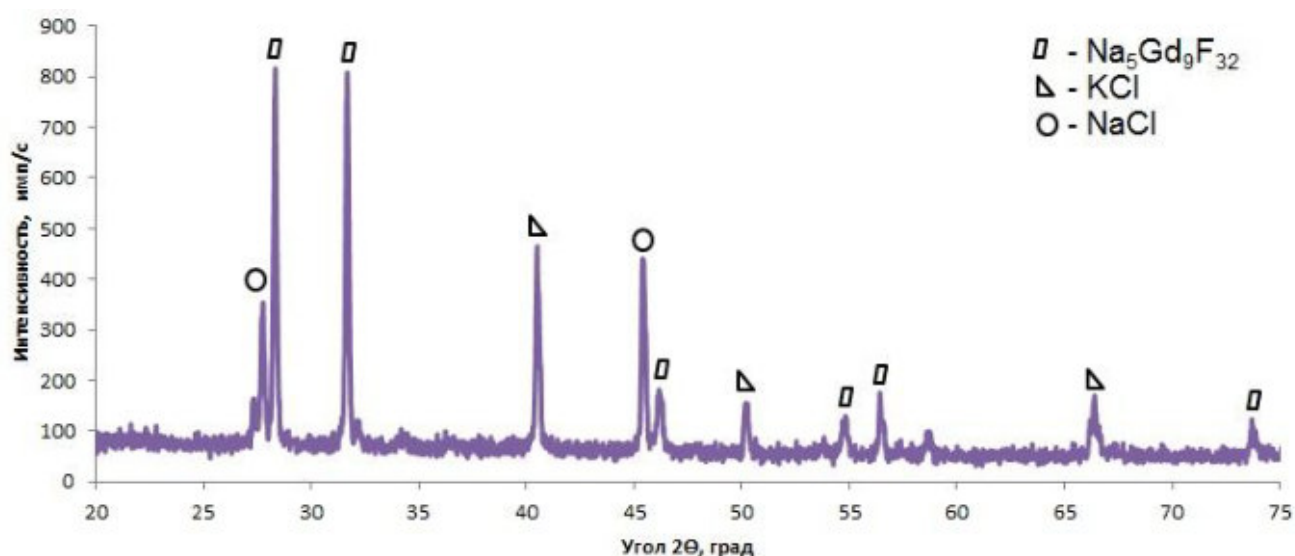


Рисунок 3.7 - Рентгенограмма солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ после плавления

На рисунке 3.8 представлена термограмма, полученная при повторном нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$.

Установлено, что при нагреве наблюдается три эндотермических эффекта плавления с максимумами при 525,1, 605,0 и 659,9°C, а при охлаждении регистрируются три экзотермических пика кристаллизации с минимумами при 586,1, 511,9 и 483,1 и °C.

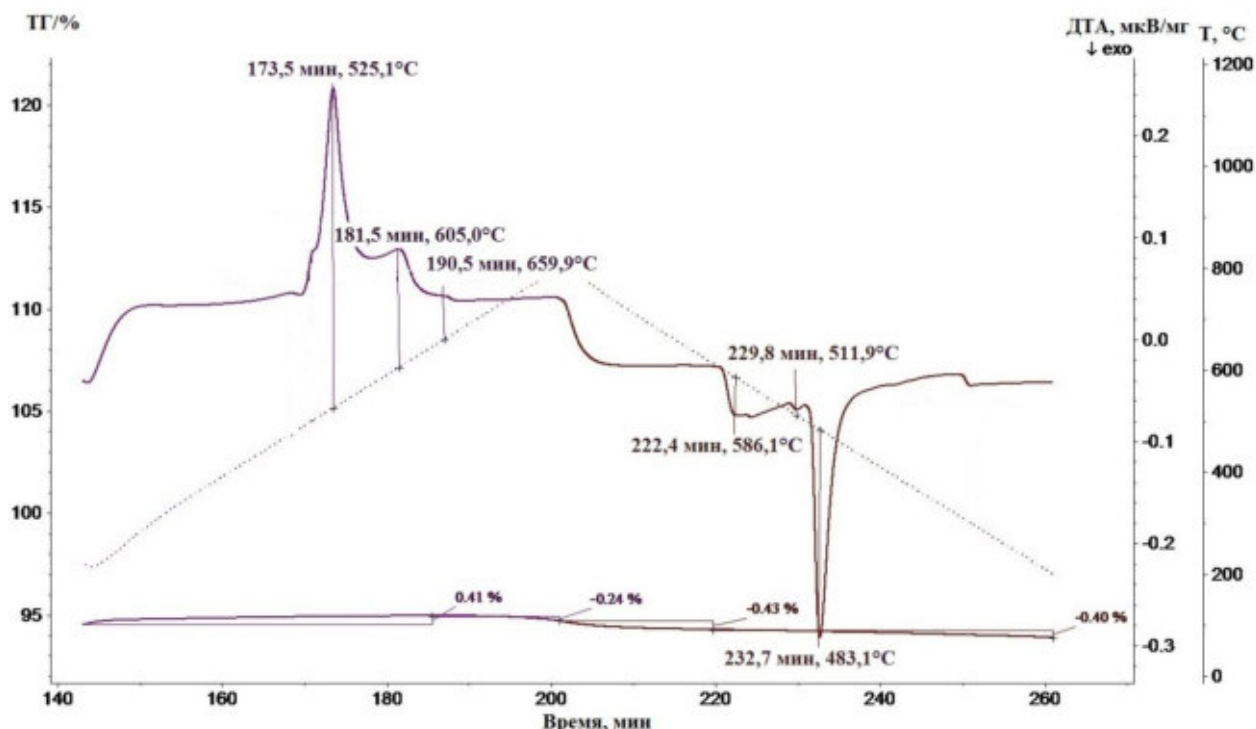


Рисунок 3.8 - Термограмма проплавленной солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ при нагревании до 800°C и охлаждении до 200°C

Суммарные потери при втором нагреве и охлаждении составили 1,48 % от массы навески.

3.3 Термические исследования процесса восстановления неодима и гадолиния из технологической солевой смеси

На следующем этапе было исследовано взаимодействие в системе фториды РЗМ – технологическая солевая смесь – металлический магний на установке комплексного термического анализа.

Фторид неодима. На рисунке 3.9 представлены кривые T , и ДТА, полученные при двойном последовательном нагреве солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ совместно с чушковым магнием в динамическом потоке аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Масса навески 300 мг.

При первом плавлении шихты (красный цвет кривых) обнаруживается начало плавления солевой смеси при $536,7^\circ\text{C}$, дающего эндотермический эффект с максимумом при 549°C и заканчивающийся при $584,0^\circ\text{C}$, после которого зафиксирован экзотермический эффект с минимумом при 605°C (отсутствующей при нагреве солевой смеси без магния), по всей видимости, соответствующий

процессу восстановления неодима из фторидно-хлоридного расплава. Зафиксированный пик восстановления перекрывается пиком плавления магния в расплаве солей, дающий эндотермический эффект с максимумом при $666,1^{\circ}\text{C}$. При 706°C заканчиваются все превращения в исследуемой системе.

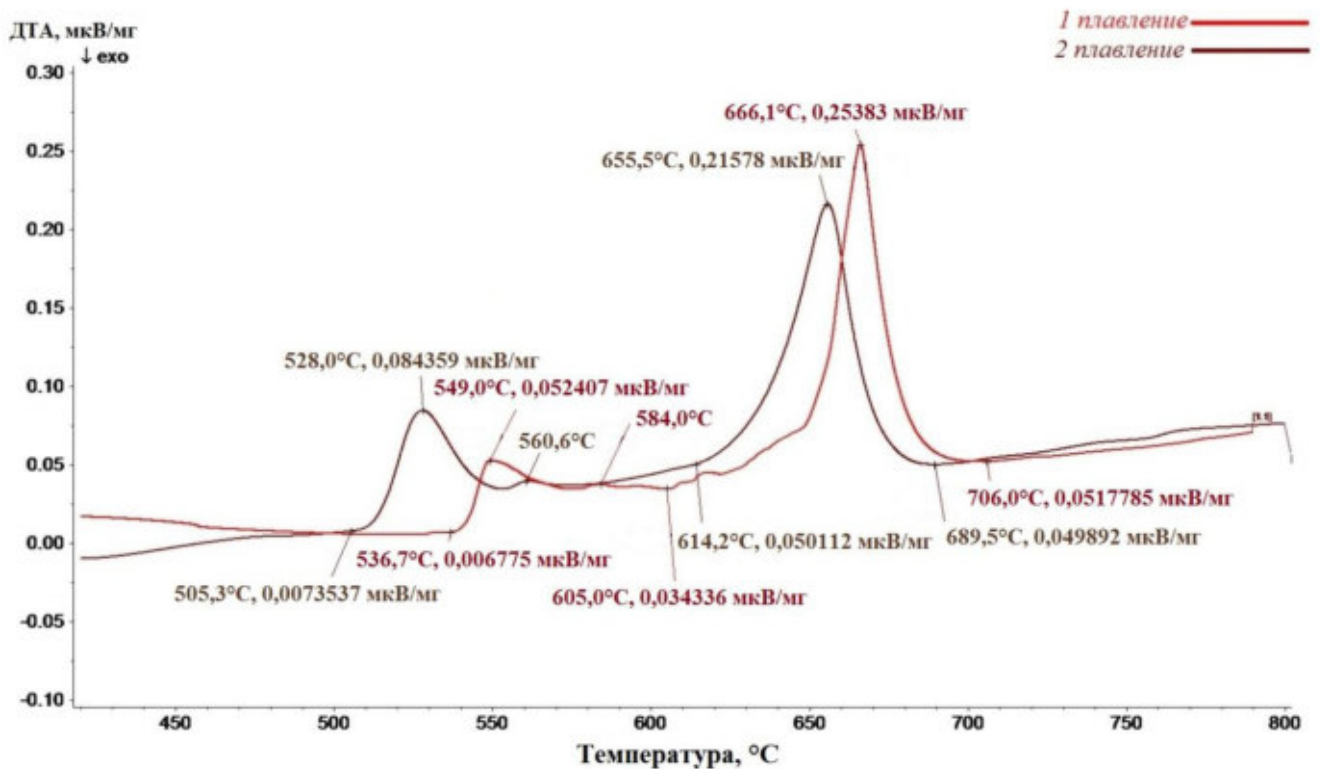


Рисунок 3.9 - Термограммы первого и второго плавления исследуемого образца $\text{Mg-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ при нагреве до 800°C

При втором нагреве шихты (бордовый цвет кривых) на термограмме видны эндотермические эффекты плавления с максимумами при $528,0^{\circ}\text{C}$ и $655,5^{\circ}\text{C}$, при этом экзотермических эффектов не наблюдается [112].

При первом и втором охлаждении (рисунок 3.10) на кривых четко видны два тепловых эффекта кристаллизации с минимумами при $506\text{-}508,4^{\circ}\text{C}$ и $624,8\text{-}625,4^{\circ}\text{C}$. На рисунке 3.11 для сравнения показаны две термограммы, полученные при первом нагревании солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ без магния (I) и в присутствии магния (II), а на рисунке 3.12 две термограммы, полученные при их первом охлаждении.

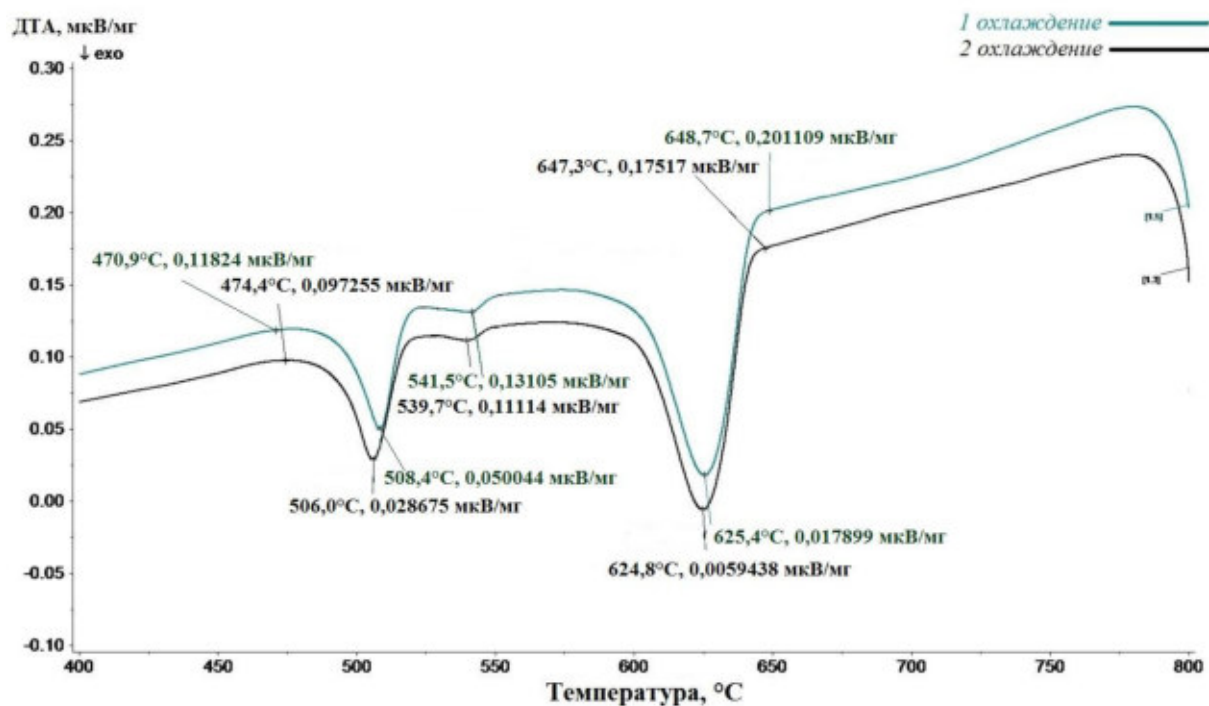


Рисунок 3.10 - Термограммы первой и второй кристаллизации исследуемого образца $\text{Mg-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ при охлаждении до 400°C

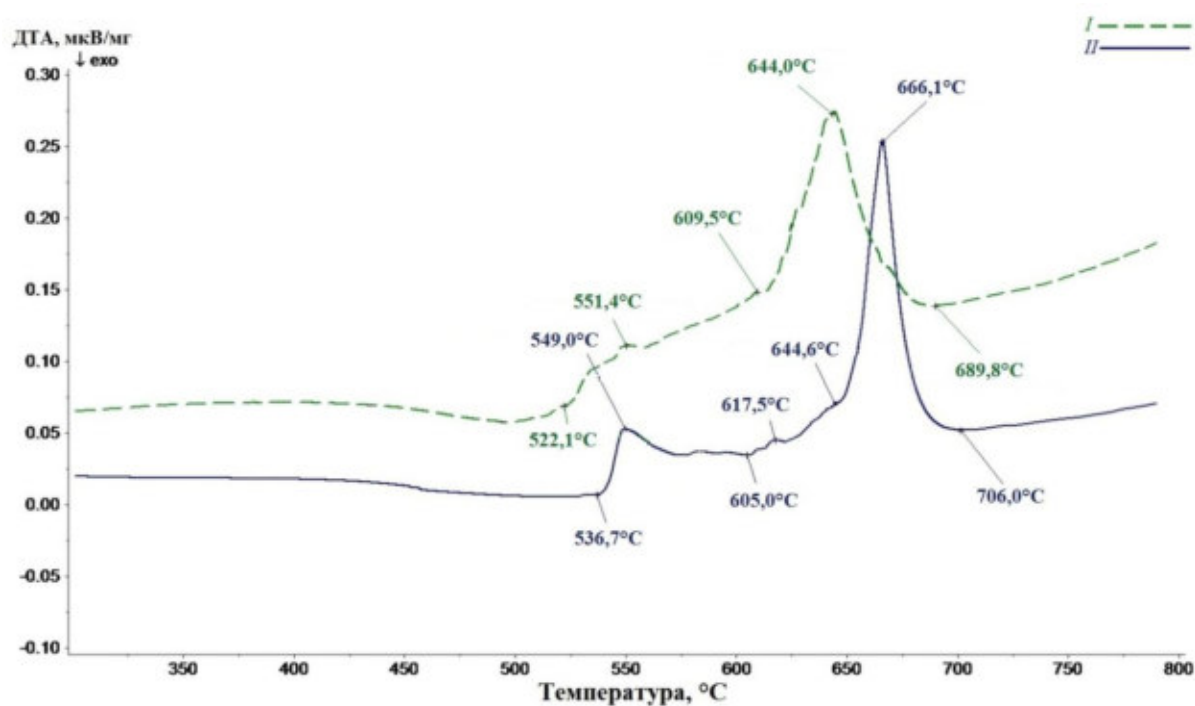


Рисунок 3.11 - Термограммы первого плавления солевой смеси без магния (I) и в присутствии магния (II) при нагревании до 800°C

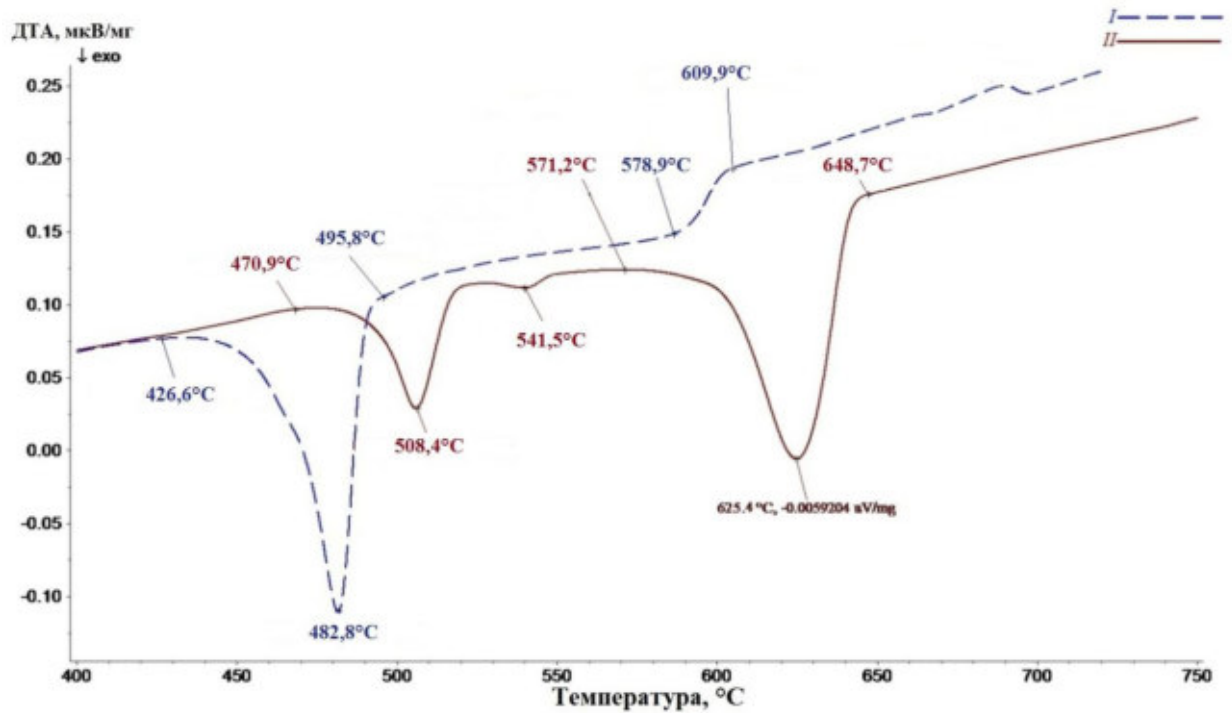


Рисунок 3.12 - Термограммы первой кристаллизации солевой смеси без магния (I) и в присутствии магния (II) при охлаждении до 400°C

Расхождения в температурах экзотермических и эндотермических эффектов свидетельствуют о протекании реакции восстановления неодима из фторидно-хлоридного расплава.

На рисунке 3.13 представлены при 24×кратном увеличении микрофотографии магния и порошкообразной пробы соли $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-NdF}_3$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C.

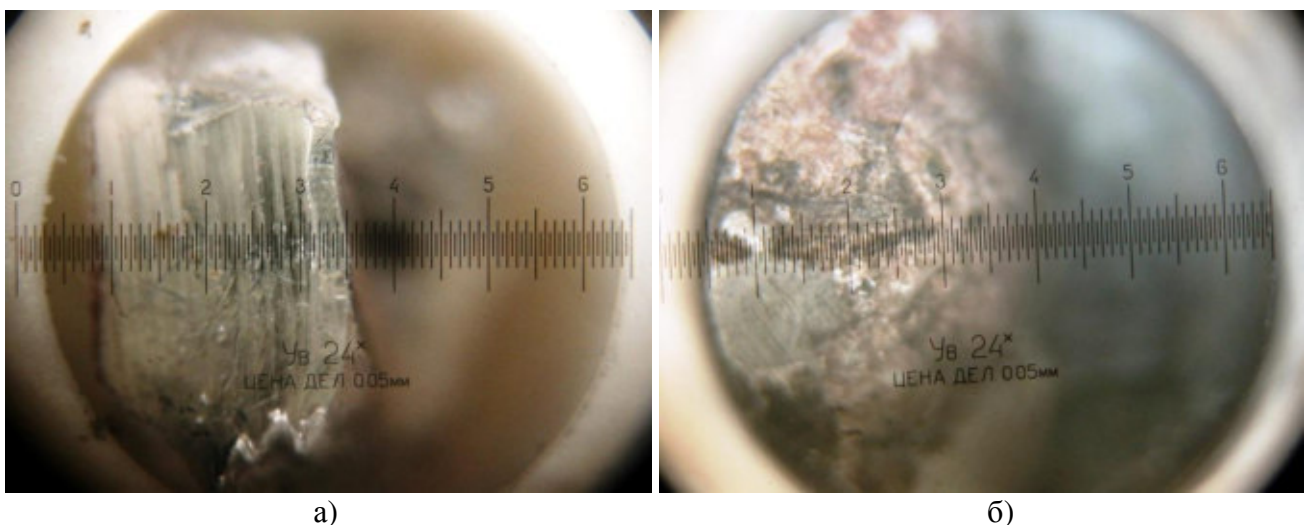


Рисунок 3.13 - Микрофотографии магния и порошкообразной соли до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C

На рисунке 3.13 (б) представлен слиток лигатуры Mg-Nd и закристаллизовавшиеся соли. Элементный анализ полученного слитка лигатуры показал наличие в нем 19,16 мас.% неодима.

Фторид гадолиния. На рисунке 3.14 представлены термограммы, полученные при первом (красный цвет кривых) и втором (зеленый цвет кривых) последовательном нагреве чушкового магния и смеси солей KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-GdF₃. При первом нагреве шихты можно отметить начало плавления солей при 513,0°C с максимумом при 543,0°C, после которого можно зафиксировать экзотермический пик с минимумом при 582,0°C, который, в свою очередь, перекрывается максимумом плавления магния при 667,0°C. При втором нагреве можно выделить эндотермический пик плавления с максимумом при 528,1°C, которое заканчивается при 603,9°C. При втором нагреве установлен экзотермический эффект с минимумом при 623,7°C, который перекрывается эффектом плавления магния с максимумом при 664,5°C.

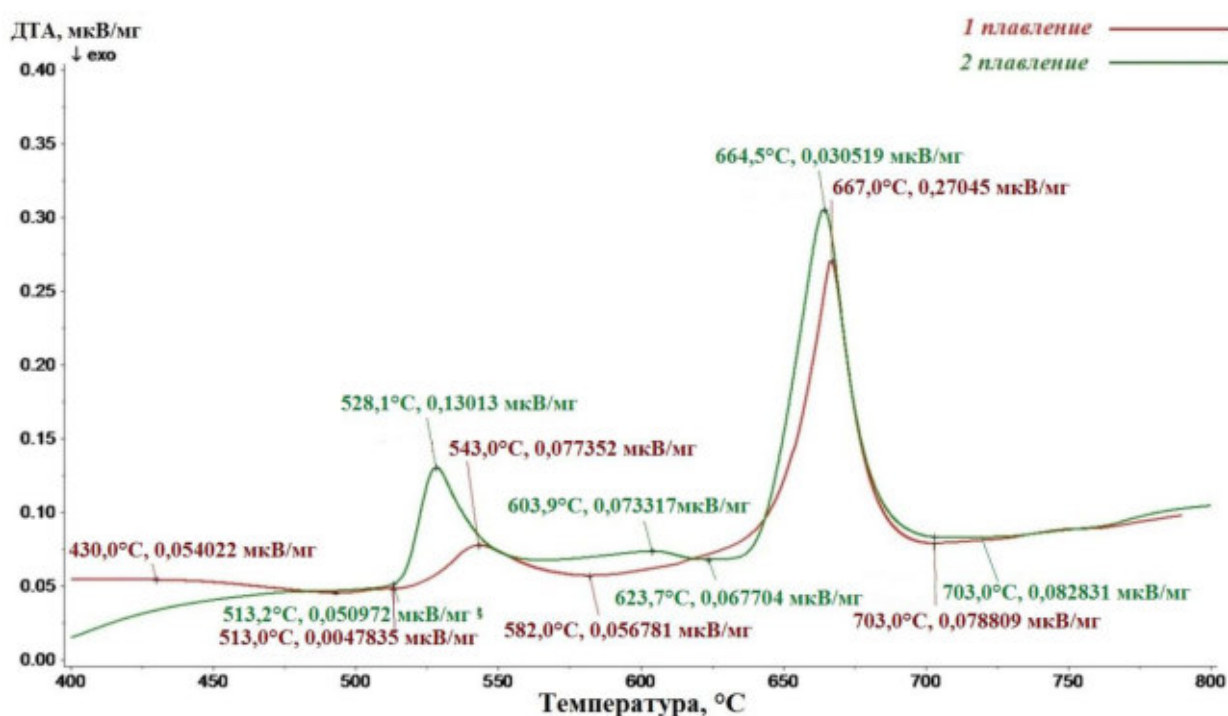


Рисунок 3.14 - Термограммы первой и второй кристаллизации исследуемого образца Mg-KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-GdF₃ при охлаждении до 400°C

Отмеченные экзотермические эффекты, свидетельствуют о протекании металлотермического процесса восстановления гадолиния из фторидно-хлоридного расплава. При первом и втором охлаждении (рисунок 3.15) на кривых четко видны два тепловых эффекта кристаллизации с минимумами при 502,1-503,4°C и 625,2-625,7 °С.

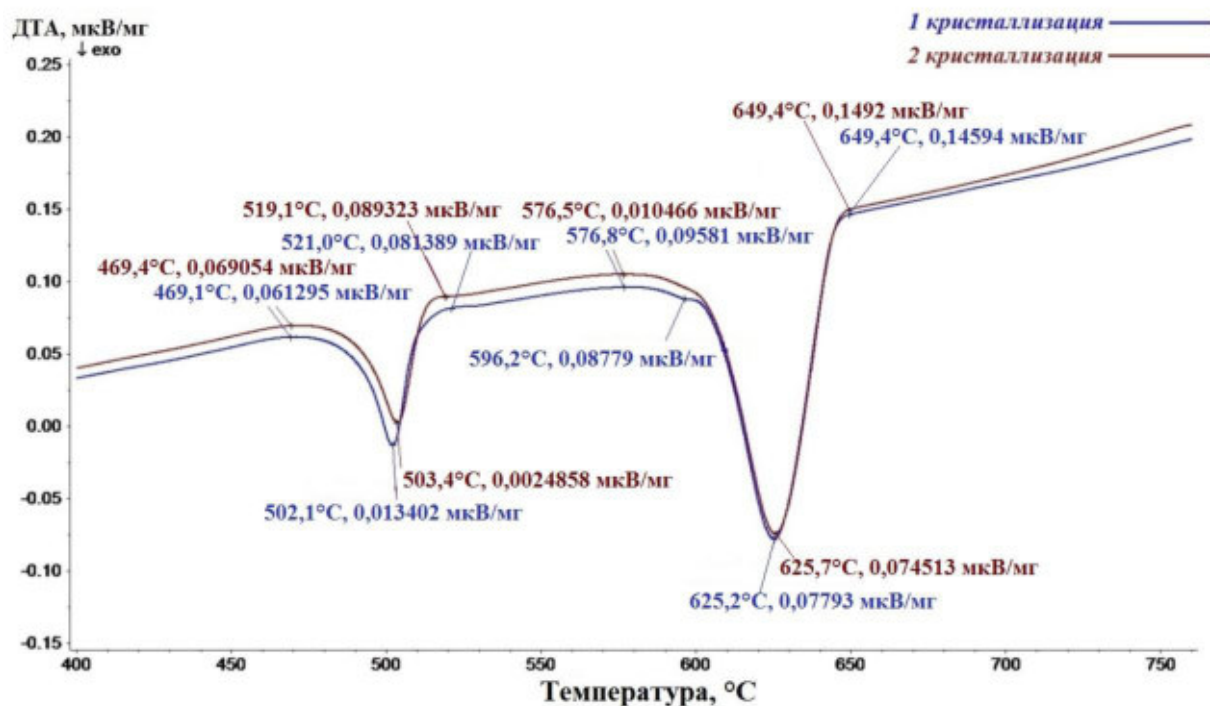


Рисунок 3.15 - Термограммы первой и второй кристаллизации исследуемого образца Mg-KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-GdF₃ при охлаждении до 400°C

На рисунке 3.16 для сравнения показаны две термограммы, полученные при первом нагреве солевой смеси KCl-NaCl-CaCl₂-MgCl₂-CaF₂-GdF₃ без магния (I) и в присутствии магния (II), а на рисунке 3.17 две термограммы, полученные при их первом охлаждении. Как и в случае восстановления неодима, расхождения в температурах экзотермических и эндотермических эффектов свидетельствуют о протекании реакции восстановления гадолиния из фторидно-хлоридного расплава.

Стоит отметить, что полученные результаты термического анализа согласуются с результатами, которые были получены Г.И. Белкиным при магниетермическом восстановлении соединений циркония. В работе [77] отмечены экзотермические эффекты восстановления циркония, проявляющиеся до полного расплавления магния при температурах 400-420°C и 590-600°C.

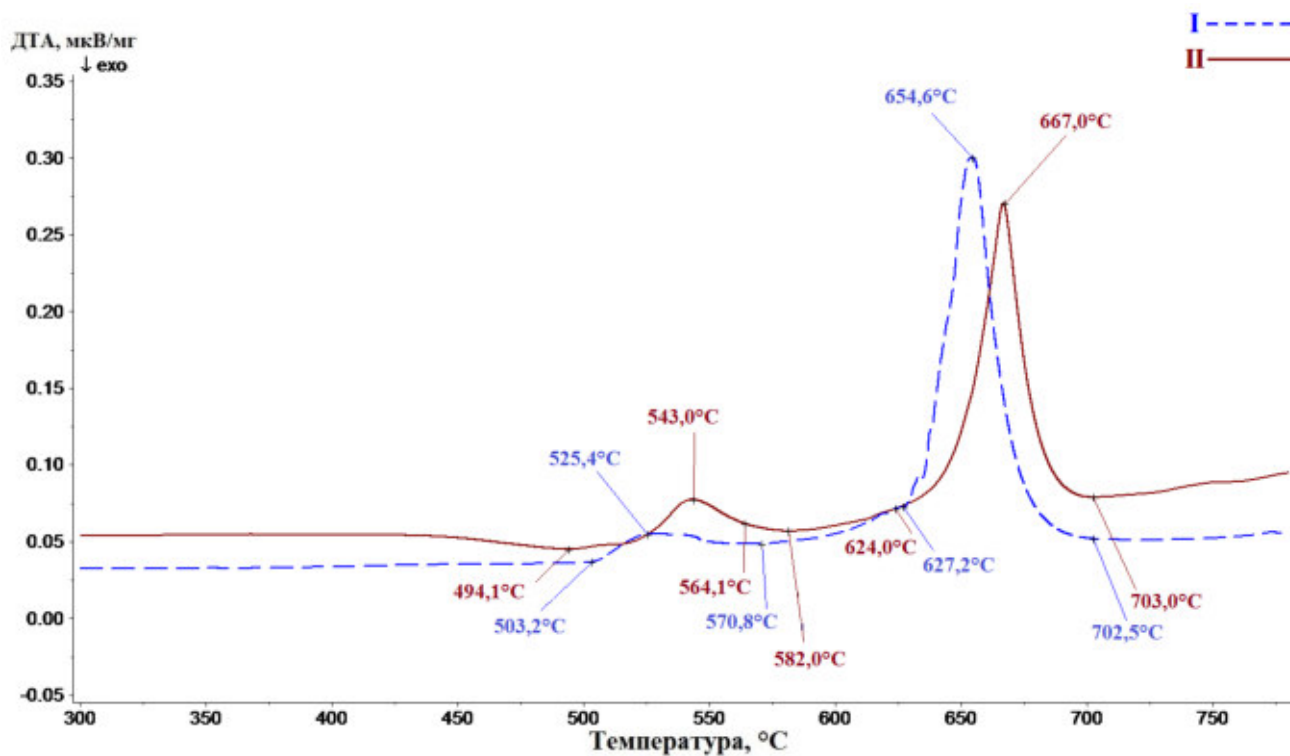


Рисунок 3.16 - Термограммы первого плавления солевой смеси без магния (I) и в присутствии магния (II) при нагревании до 800°C

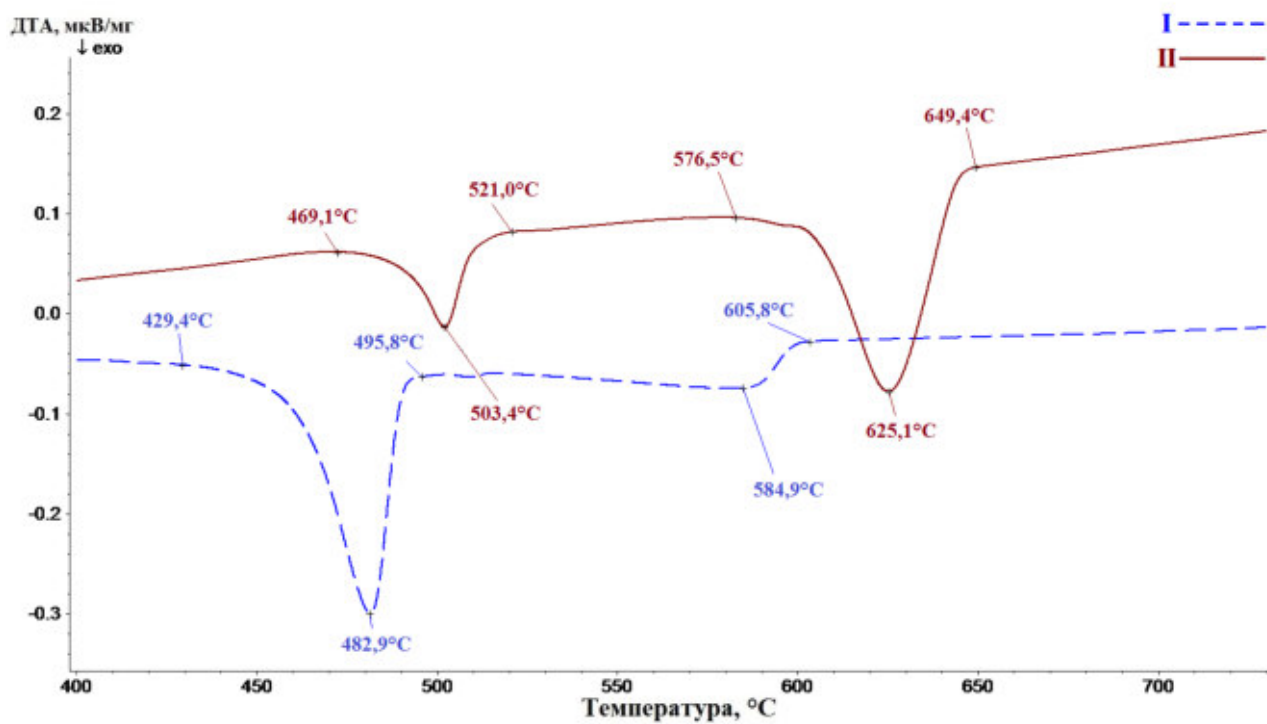


Рисунок 3.17 - Термограммы первой кристаллизации солевой смеси без магния (I) и в присутствии магния (II) при охлаждении до 400°C

На рисунке 3.18 представлены микрофотографии магния и порошкообразной пробы соли $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2\text{-GdF}_3$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C .

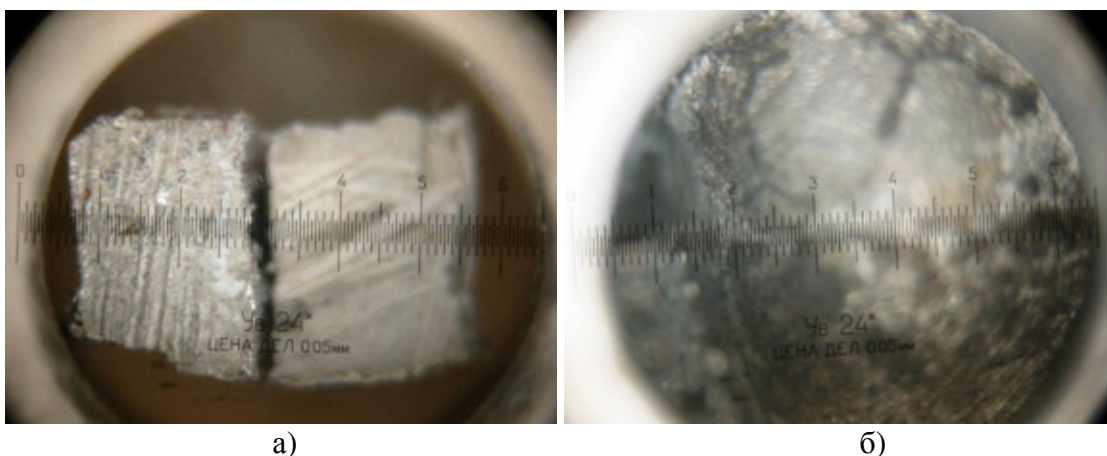
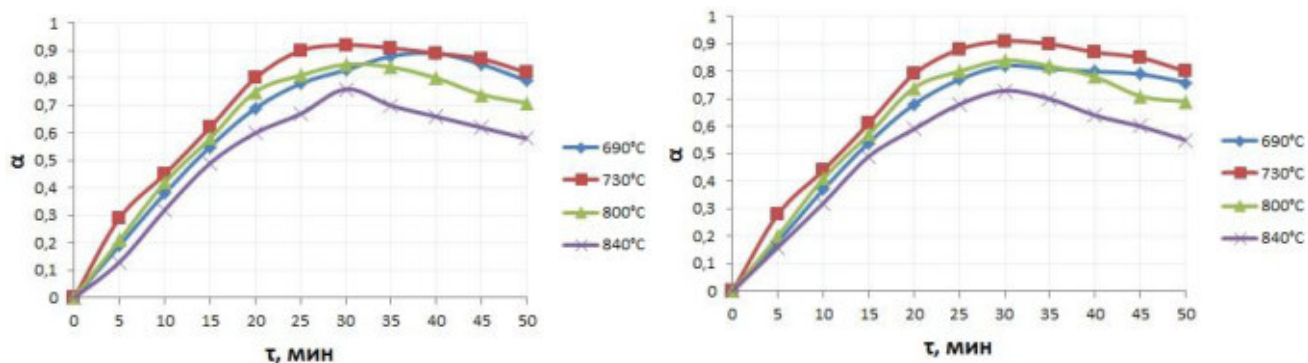


Рисунок 3.18 - Микрофотографии магния и порошкообразной соли до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C

Элементный анализ полученного слитка лигатуры Mg-Gd указывает на наличие в нем 15,14 мас.% гадолиния [111].

3.4 Исследование кинетики процесса синтеза магниевых лигатур

При исследовании кинетики процесса синтеза магниевых лигатур были проведены эксперименты при температурах 690 , 730 , 800 , 840°C . Необходимые количества флюсов и магния засыпали в тигли, помещали в шахтную печь и выдерживали 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 минут. Скорость восстановления оценивали по изменению содержания РЗМ в лигатуре. По результатам экспериментов были построены зависимости выхода неодима и гадолиния в лигатуру от времени выдержки (рисунок 3.19).



а) восстановление неодима

б) восстановление гадолиния

Рисунок 3.19 - Зависимость извлечения от времени выдержки

а) восстановление неодима б) восстановление гадолиния

На следующем этапе были рассчитаны кинетические параметры магнийтермического восстановления фторидов РЗМ (неодим, гадолиний). Исходным уравнением для расчета кинетических параметров является уравнение Аррениуса:

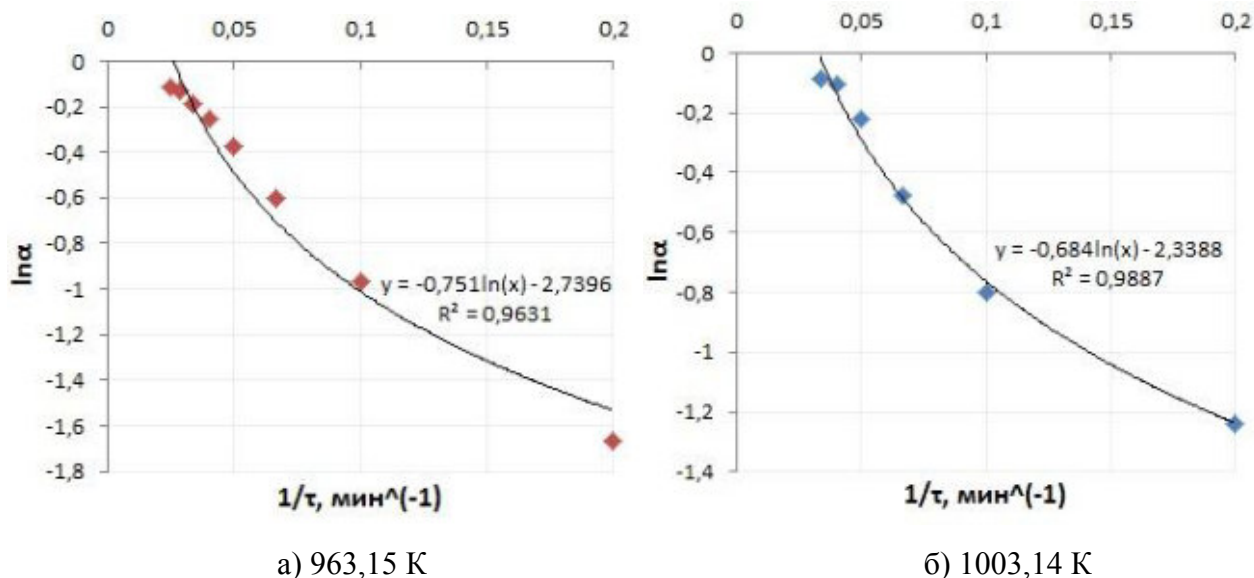
$$k = A \cdot e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}} \quad (3.1)$$

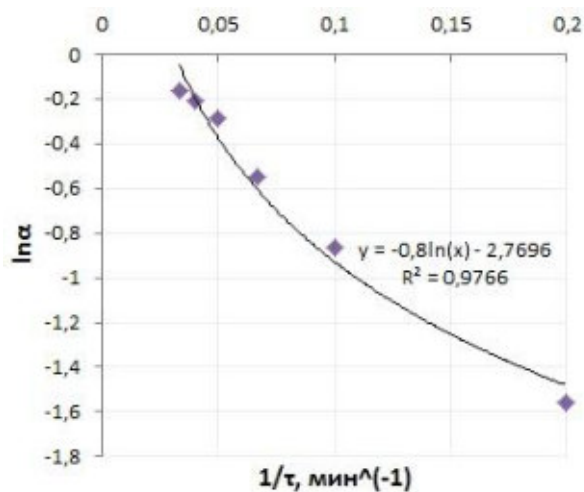
где, k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации процесса, Дж; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/моль·К, T – абсолютная температура, К.

Определен порядок реакции и рассчитана константа скорости реакции для каждой из трех температур. В расчетах было использовано общее кинетическое уравнение, связывающее степень восстановления, порядок реакции и константу скорости:

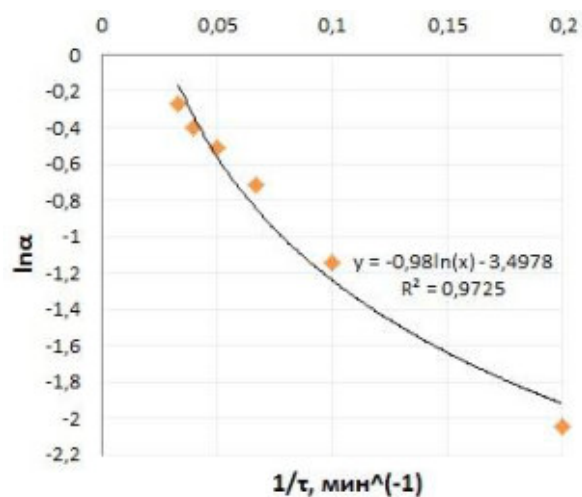
$$d\alpha/d\tau = k(1-\alpha)^n \quad (3.2)$$

и строились графики зависимости $\ln \alpha$ от $1/\tau$ для каждой из четырех температур (рисунок 3.20, 3.21).





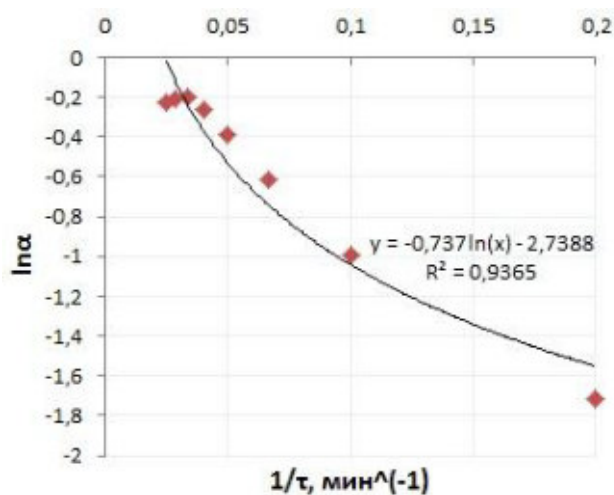
в) 1073,15 К



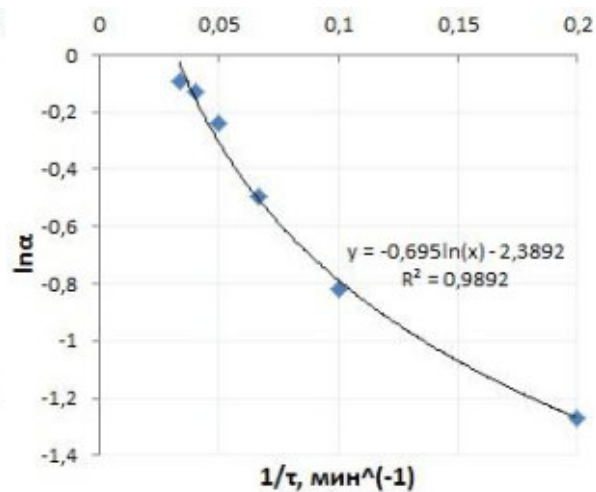
г) 1113,14 К

Рисунок 3.20 - Зависимость $\ln\alpha$ от $1/\tau$ для неодима

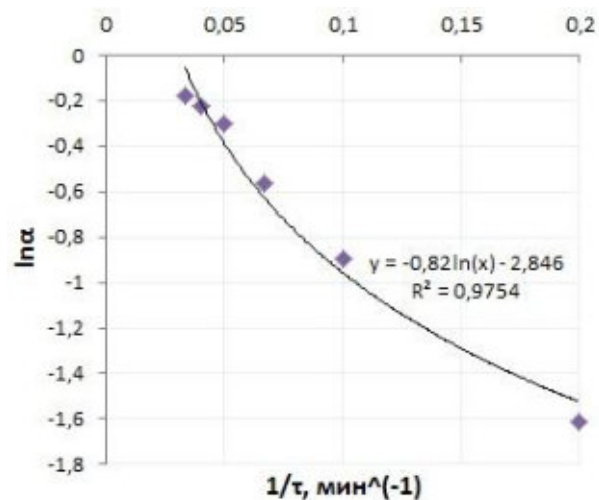
а) 963,15 К; б) 1003,14 К; в) 1073,15 К; г) 1113,14 К



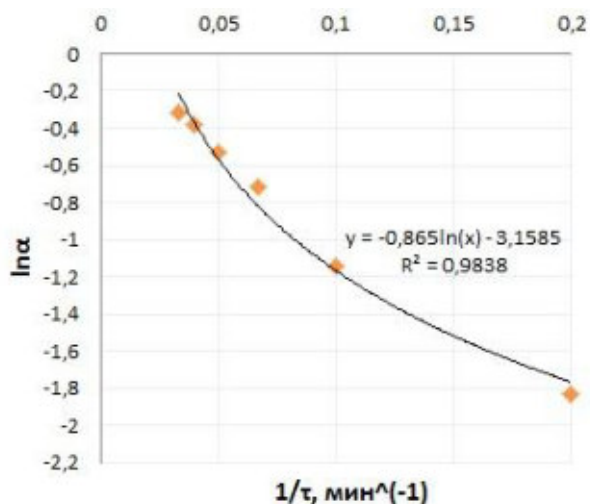
а) 963,15 К



б) 1003,14 К



в) 1073,15 К



г) 1113,14 К

Рисунок 3.21 - Зависимость $\ln\alpha$ от $1/\tau$ для гадолиния

а) 963,15 К; б) 1003,14 К; в) 1073,15 К; г) 1113,14 К

По полученным зависимостям, представленным на рисунках 3.20-3.21, были определены порядки реакций и рассчитаны константы скоростей реакций для четырех температур. Установлено, что все реакции имеют дробный отрицательный порядок. С учетом расчета констант скорости реакций при температурах 690, 740, 800, 840°C была определена величина энергии активации для процессов восстановления неодима и гадолиния (рисунок 3.22).

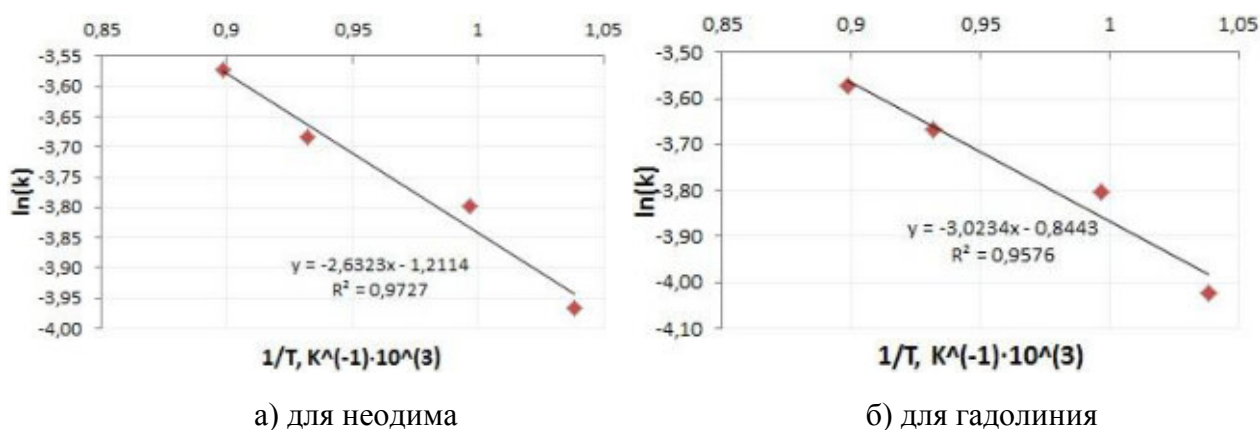


Рисунок 3.22 – Графическая зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры а) для неодима; б) для гадолиния

Рассчитанная энергия активации равна 21,87 кДж/моль для неодима и 25,12 кДж/моль для гадолиния, что соответствует кинетической области протекания процесса. Дополнительным аргументом в пользу протекания реакции в кинетической области является тот факт, что для диффузионной области характерен первый порядок реакции, который в данном случае не наблюдается [113].

3.5 Исследование влияния технологических факторов на степень извлечения РЗМ и качество полученных лигатур

После проведения предварительных экспериментов были выбраны переменные факторы для линейного математического планирования:

X_1 – отношение хлориды : фторид РЗМ;

X_2 – температура процесса, °C;

X_3 – время выдержки, мин;

X_4 – скорость вращения импеллера, об/мин;

Интервалы варьирования факторов и их значения на верхнем и нижнем уровнях приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Интервалы изменения факторов

Уровень факторов	Значение факторов			
	X ₁	X ₂ , °C	X ₃ , мин	X ₄ , об/мин
Верхний	4	740	30	300
Нижний	3	690	20	150
Интервал варьирования	1	50	10	150

Полный факторный эксперимент типа 2^4 включает в себя 16 опытов. Матрица планирования экспериментов по синтезу лигатур магний-неодим, магний гадолиний представлена в таблице 3.3. В таблице 3.4 представлена расшифрованная матрица планирования с подстановкой входных параметров и результаты проведенных экспериментов. В таблицу занесены экспериментальные данные по результатам трех параллельных опытов.

Таблица 3.3 – Матрица планирования экспериментов

№ эксперимента	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
1	+	+	+	+	+
2	+	-	+	+	+
3	+	+	-	+	-
4	+	-	-	+	-
5	+	+	+	-	-
6	+	-	+	-	-
7	+	+	-	-	+
8	+	-	-	-	+
9	+	+	+	+	-
10	+	-	+	+	-
11	+	+	-	+	+
12	+	-	-	+	+
13	+	+	+	-	+
14	+	-	+	-	+
15	+	+	-	-	-
16	+	-	-	-	-

В опытах использовали солевую смесь, представленную в виде фторида РЗМ, хлоридной основы $35\text{KCl}-35\text{NaCl}-30\text{CaCl}_2$ и хлорида магния при соотношении фторид РЗМ: $\text{MgCl}_2=100:5$. Также в технологическую солевую смесь добавляли CaF_2 (не более 1% от общей массы технологической солевой смеси), как компонент повышающий вязкость флюса, и предотвращающий грануляцию полученной лигатуры.

Таблица 3.4 – Расшифрованная матрица планирования с подстановкой входных параметров и полученных результатов

№ экспери-мента	Отношение хлориды: PZMF_3	T, °C	t, мин	Скорость вращения импеллера, 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

Обработка данных, полученных в ходе эксперимента, включала расчет коэффициентов уравнения регрессии, расчет средней ошибки аппроксимации, оценку значимости уравнения множественной регрессии по критерию Фишера. Уравнение множественной регрессии может быть представлено в виде:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_mX_m + e, \quad (3.2)$$

где коэффициенты $b_0, b_1, \dots, b_m$, соответствуют анализу теоретических значений $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m$ коэффициентов регрессии; e – оценка отклонения ε [114].

В результате расчетов были получены уравнения регрессии для экспериментального исследования по синтезу лигатур магний-неодим, магний-гадолиний:

$$Y_{Nd} = -6,2763 + 3,2875X_1 + 0,1118X_2 + 0,2213X_3 + 0,0033X_4 \quad (3.3)$$

$$Y_{Gd} = -18,9375 + 3,875X_1 + 0,125X_2 + 0,2195X_3 + 0,00697X_4 \quad (3.4)$$

Средняя ошибка аппроксимации найдена по формуле:

$$A = \frac{\sum |\varepsilon_Y|}{n} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Оценка дисперсии вычислялась по формуле:

$$S^2 = \frac{1}{n-m-1} \cdot S_e^2 \quad (3.6)$$

где n – число параллельных опытов, $n-m-1$ – число степеней свободы, S_e^2 – дисперсия.

Совместное влияние факторов на результат оценивалось по индексу множественной корреляции:

$$R = \sqrt{1 - \frac{S_e^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.7)$$

Коэффициент детерминации R^2 , рассчитанный по данным конкретного наблюдения, рассчитан по формуле:

$$R^2 = 1 - \frac{S_e^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (3.8).$$

Результаты статистических расчётов для оценки адекватности уравнений, описывающих извлечение неодима и гадолиния в лигатуру, сведены в таблицу 3.5.

Таблица 3.5 - Результаты статистической оценки уравнений регрессии

Функция	A	S^2	R	R^2	$F_{расч.}$
Y_{Nd}	1,35	3,3084	0,9157	0,8384	14,269
Y_{Gd}	1,38	3,7387	0,9229	0,8517	15,797

Кроме того, была проверена гипотеза об общей значимости с помощью F-статистики распределения:

$$F = \frac{R^2}{1-R^2} \cdot \frac{n-m-1}{m} \quad (3.9).$$

Найдено табличное значение (по таблицам распределения Фишера-Снедеккера) при степенях свободы $k_1 = 4$ и $k_2 = n-m-1 = 16-4-1 = 11$, т.е. $F_{кр}(4;11) = 3,36$. Из расчетов следует, что $F > F_{кр}$, следовательно, рассчитанный коэффициент R^2 значим и уравнения регрессии статистически надежны.

В результате расчетов и полученных уравнений регрессии (3.3, 3.4), можно установить по максимальным коэффициентам, что наибольшее влияние на степень восстановления РЗМ оказывает фактор X_1 – отношение хлориды : фторид РЗМ и X_3 – время выдержки, мин.

Установлено, что с увеличением температуры от 690 до 740°C повышается степень восстановления неодима и гадолиния, при повышении температуры до 800°C выход по РЗМ снижается, кроме того значительно увеличиваются безвозвратные потери магния (до 20%), а также повышается газовая пористость лигатуры. Экспериментально доказано, что наиболее рациональные температурные режимы при синтезе магниевой лигатуры составляют 740°C, при данной температуре затрачивается минимальное время (до 30 минут) на проведение реакции восстановления неодима и гадолиния [110, 111].

Установлено, что выход РЗМ увеличивается с повышением в солевой смеси хлоридов $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2$ при соотношении фторид РЗМ:хлориды 1:4, что согласуется с данными по получению алюминиевых лигатур с редкоземельными металлами [115-117]. Выявлено, что при отношении фторид РЗМ : хлориды менее 1:4, полученная лигатура представлена в виде гранул (рисунок 3.23), а при отношении 1:4 создаются условия для получения лигатуры в виде слитка.



а) Mg-Nd

б) Mg-Gd

Рисунок 3.23 - Гранулы лигатуры от отношения фторид РЗМ : хлориды 1:2

При заданных параметрах (отношение фторид РЗМ : хлориды =1:4, $T=740^{\circ}\text{C}$, $t=30$ минут, скорость перемешивания 300 об./минуту) среднее извлечение неодима в лигатуру по трем плавкам составило 97,4%, максимальное – 99,6%; по гадолинию среднее извлечение – 97,0, максимальное – 98,4%.

3.5.1 Влияние скорости перемешивания расплава на распределение РЗМ в лигатуре

В ходе проведения экспериментов установлена необходимость перемешивания расплава, как фактора, обеспечивающего полноту реакции взаимодействия магния с соединениями РЗМ (прекурсорами), ускорение процесса диффузии в жидкой среде и равномерного распределения РЗМ в магниевом расплаве. Поэтому было определено влияние скорости перемешивания на степень восстановления РЗМ и равномерность их распределения в магнии (таблица 3.6) Плавки проводились при следующих параметрах: отношение фторид РЗМ : хлориды =1:4, $T=730^{\circ}\text{C}$, $t=30$ минут.

Таблица 3.6 – Выход РЗМ в лигатуру в зависимости от скорости перемешивания

№ плавки	Скорость перемешивания, об/мин	Выход Nd, %	Выход Gd, %
1	50	93,1	92,9
2	100	97,0	96,9
3	150	97,3	97,0
4	250	97,2	96,9
5	300	97,4	97,0

Кроме того, было изучено распределение РЗМ по длине чушки, которая была разделена на три зоны (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Содержание РЗМ в лигатуре по длине чушки

№ плавки	Номер зоны	Содержание Nd, % мас.	Содержание Gd, % мас.
1	I	30,12	29,8
	II	25,41	25,41
	III	24,20	23,20
2	I	29,41	30,34
	II	30,37	30,90
	III	30,13	29,19
3	I	29,41	30,34
	II	30,37	30,90
	III	30,13	29,19

Согласно полученным результатам установлено, что при скорости перемешивания 100 об/мин достигается высокий выход РЗМ в лигатуру (до 97 %) при этом полученные лигатуры характеризуются высокой однородностью по содержанию РЗМ. Повышение скорости перемешивания до 300 об/мин незначительно повышает выход РЗМ в лигатуру (до 97,4%), при этом полученные лигатуры также характеризуются высокой однородностью по содержанию РЗМ

В результате проведенных исследований разработан способ получения лигатуры магний-неодим (заявка на патент РФ №2019107240 от 13.03.2019) и магний-гадолиний магнийтермическим восстановлением РЗМ из хлоридно-фторидного расплава при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl, NaCl, CaCl₂, MgCl₂, CaF₂. При выдерживании необходимых технологических параметров обеспечивается выход неодима и гадолиния в лигатуру от 95 до 97% (рисунок 3.24).

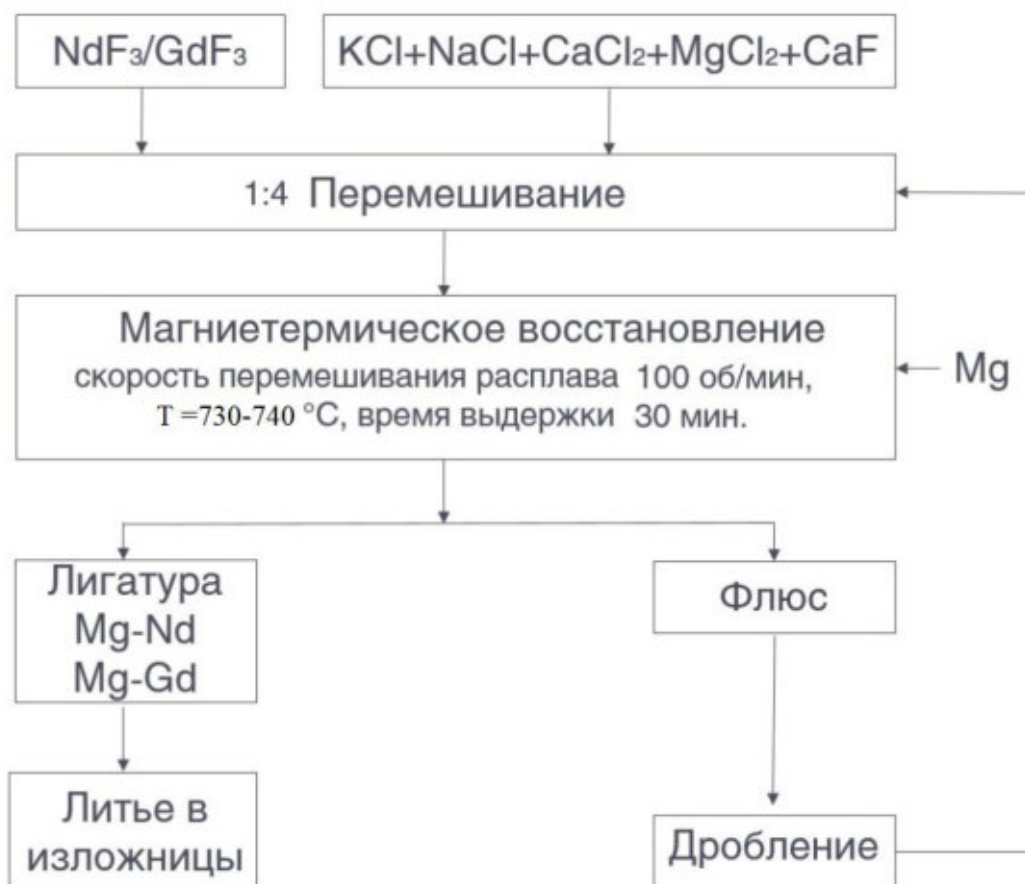


Рисунок 3.24 – Технологическая схема получения лигатуры Mg-Nd, Mg-Gd
(заявка на патент РФ №2019107240 от 13.03.2019)

3.6 Оценка качества полученных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd

В результате проведенных плавок были получены лигатуры с содержанием РЗМ от 20 до 35 % мас., причем необходимое содержание РЗМ в лигатуре достигалось корректировкой содержания фторидов РЗМ в технологической солевой смеси $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-CaF}_2$. На рисунках 3.25, 3.26 представлены изображения чушек и изломов чушек лигатуры Mg-35Nd плавка №16 и лигатуры Mg-30Gd плавка №8.



а)

б)

Рисунок 3.25 - Изображения лигатура Mg-35Nd: а –слиток; б – излом



а)

б)

Рисунок 3.26 - Изображения лигатура Mg-30Gd: а –слиток; б – излом

Полученные лигатуры отвечают требованиям, предъявляемым к магниевым лигатурам, макроструктура чушек чистая, однородная, плотная, при этом отсутствуют неметаллические и оксидные включения.

В таблице 3.8 приведен химический состав полученной лигатуры Mg-35Nd, Mg-30Gd.

Таблица 3.8 – Химический состав полученных лигатур

Марка	Норма							
	Массовая доля, %							
	Основных компонентов		Контролируемых примесей, не более					
	Магний	Неодим	Сумма La+Ce+Pr	Железо	Медь	Никель	Кремний	Алюминий
МН	основа	20-35	2	0,15	0,1	0,01	0,05	0,05
Mg-Nd, плавка №8	основа	34,79	0,07	0,05	0,01	-	0,04	0,03

Продолжение таблиц 3.8

Mg-Nd, плавка №16	основа	34,22	0,12	0,07	0,03	-	0,03	0,04
Mg-Gd, плавка №8	основа	30,11	0,23	0,06	0,06	-	0,04	0,02
Mg-Gd, плавка №16	основа	29,89	0,34	0,08	0,04	-	0,04	0,03

Из таблицы видно, что полученные лигатуры по химическому составу соответствуют требованиям ТУ 48-4-271-91 «Лигатура магний-неодим» [118].

3.7 Металлографическое исследование лигатур

Микроструктурный анализ показал, что при восстановлении фторида неодима из фторидно-хлоридного расплава синтезируются интерметаллиды $Mg_{12}Nd$, что подтверждается микрорентгеноспектральным анализом участков структуры лигатуры Mg-Nd. На рисунке 3.27 показаны изображения микроструктуры лигатуры Mg-35Nd в отраженных электронах, где светлые участки соответствуют соединению $Mg_{12}Nd$, содержащему 31,6 мас.% (7,22 ат.%) неодима, черные участки – магниевой матрице.

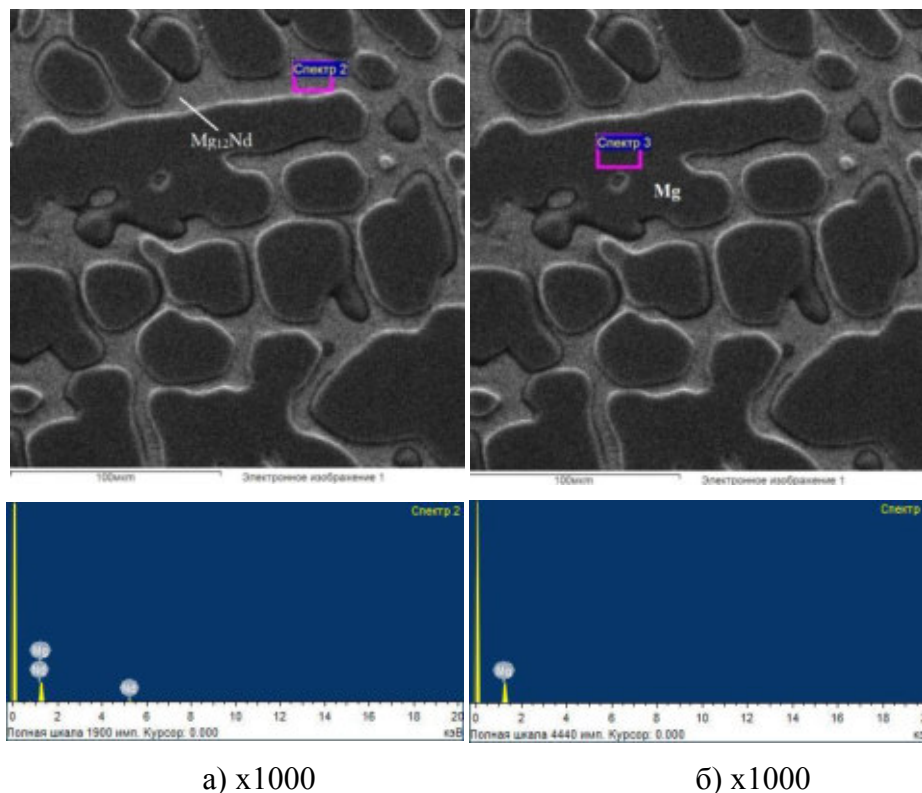


Рисунок 3.27 - Электронные изображения лигатуры с содержанием Nd 35 мас.%

Установлено, что основой магниевой лигатуры является магниевая матрица, по границам которой расположены кристаллы твердых интерметаллических соединений. На рисунке 3.28 представлены изображения микроструктуры лигатуры Mg-Nd с содержанием неодима 35 мас. %.

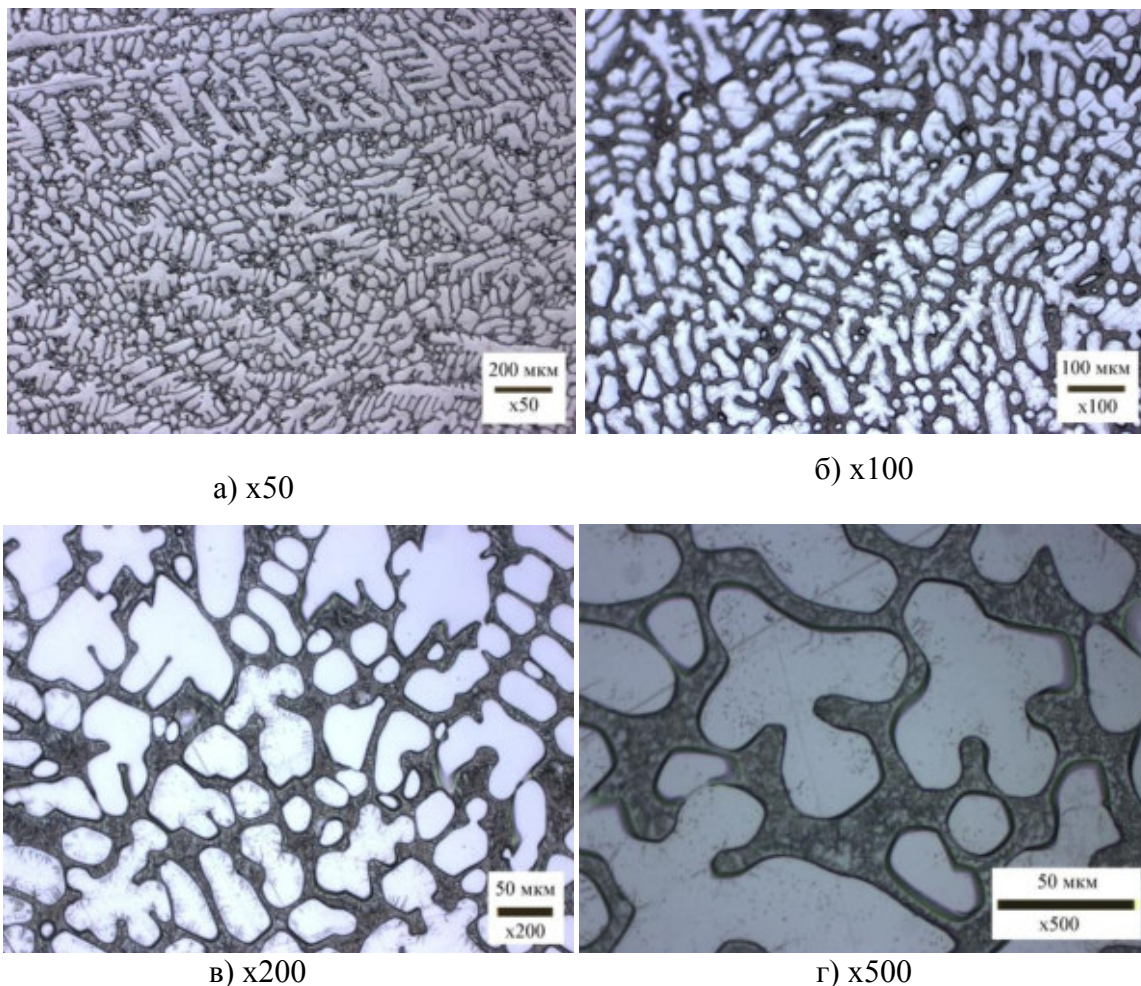
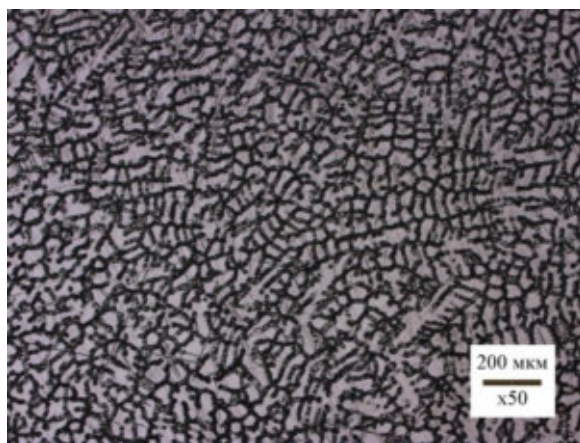


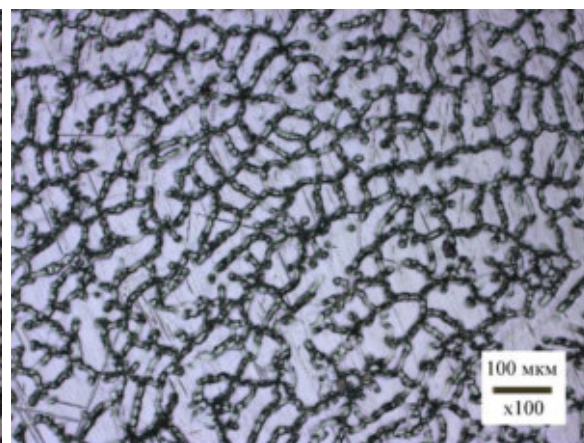
Рисунок. 3.28 - Микроструктура лигатуры с содержанием Nd 35 мас. %
(а-х50, б-х100, в-х200, г-х500)

Полученные лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений в объеме магниевой матрицы. Кристаллизация лигатуры магний-неодим с образованием каркаса из интерметаллического соединения $Mg_{12}Nd$ достигается при высоком содержании неодима в расплаве (до 35 мас. %).

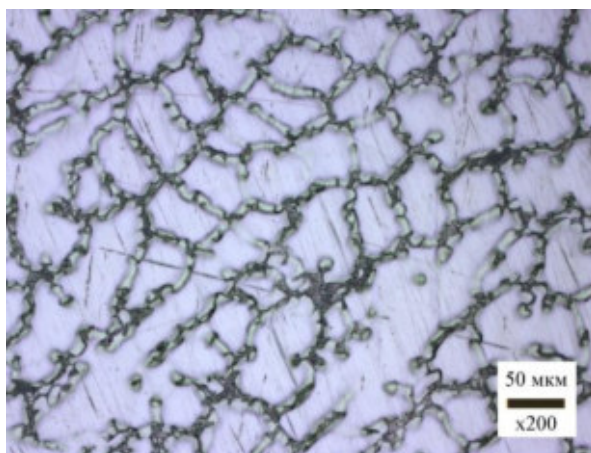
На рисунке 3.29 представлены изображения микроструктуры лигатуры Mg-Gd с содержанием гадолиния 30 мас. %.



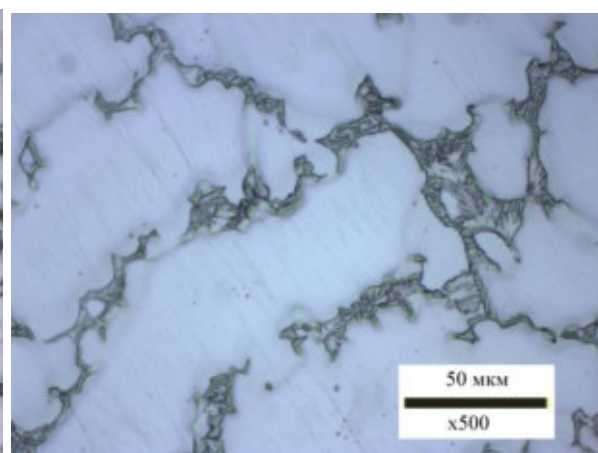
а) x50



б) x100



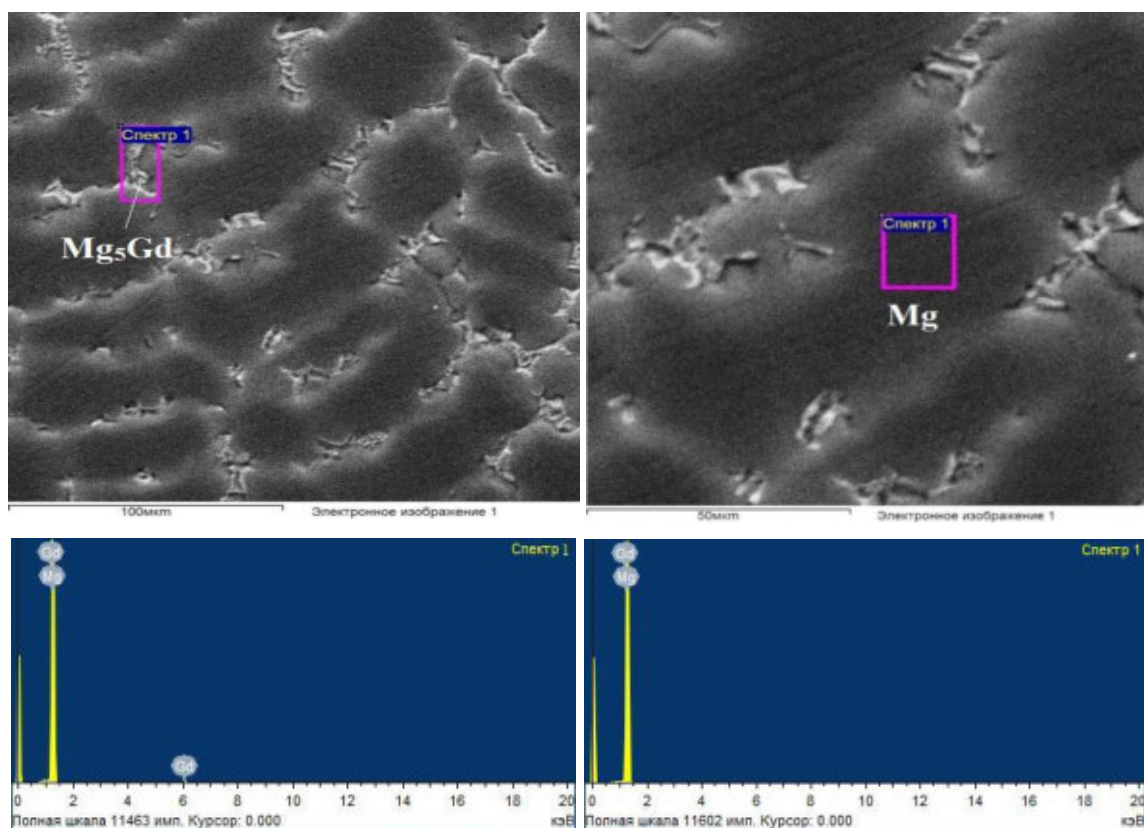
в) x200



г) x500

Рисунок 3.29 - Микроструктура лигатуры с содержанием Gd 30 мас. %
(а-х50, б-х100, в-х200, г-х500)

Микроструктура лигатур с гадолинием характеризуется большим количеством равномерно расположенных равноосных дендритов, присутствующих в магниевой матрице. Микрорентгеноспектральный анализ участков структуры показал, что индивидуальные интерметаллические соединения состава Mg_5Gd (светлые участки), содержат около 36 мас.% гадолиния (рисунок 3.30).



а) x1000

б) x2000

Рисунок 3.30 - Электронные изображения лигатуры с содержанием Gd 30 мас.%

Двухфазное строение полученных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd подтверждено рентгенофазовым анализом (рисунок 3.31, 3.32).

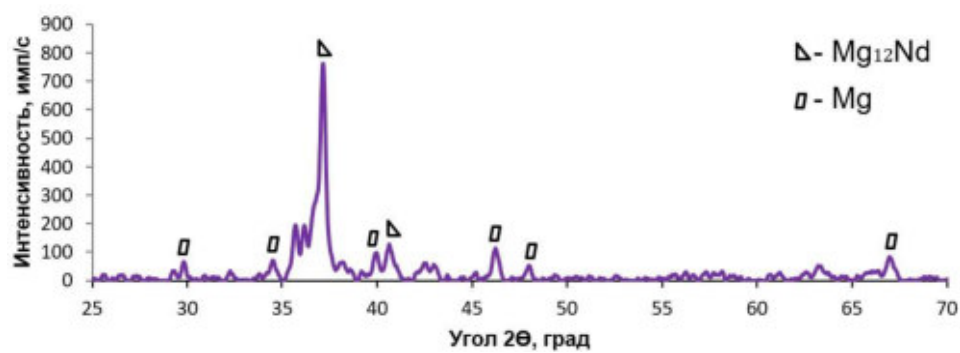


Рисунок 3.31 - Рентгенограмма лигатуры Mg-Nd

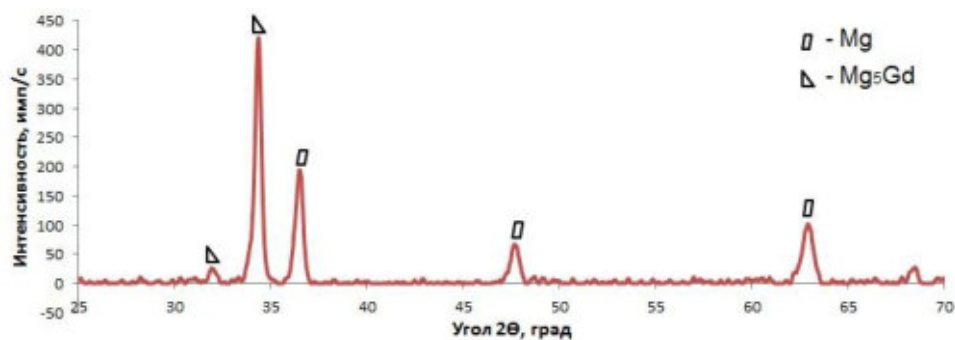


Рисунок 3.32 - Рентгенограмма лигатуры Mg-Gd

3.8 Экономическая оценка производства магниевых лигатур

Экономический эффект металлотермического способа получения лигатур достигается за счет использования в производстве соединений редкоземельных металлов, а не чистых металлов, что значительно уменьшает себестоимость готовой продукции. В таблице 3.9 представлены результаты расчета технико-экономических показателей способа на одну тонну готовой продукции. Цены на оксиды неодима и гадолиния были рассмотрены по данным портала Metaltorg.ru и компании Компания ТДМ96 (дилер китайской компании Nanjiang Beider Chemical Co, Ltd. на поставку редкоземельных элементов и их соединений на территорию РФ). В расчетах использовались средние рыночные цены на хлориды и оксиды РЗМ, кроме того были учтены затраты на перевод оксидов РЗМ во фториды.

Таблица 3.9 – Калькуляция себестоимости лигатур Mg-35Nd, Mg-30Gd

Сырье	Количество (кг) на 1 т лигатуры Mg-35Nd	Количество (кг) на 1 т лигатуры Mg-30Gd	Цена за кг, руб.	Сумма, руб.	Сумма, руб.
1. Фторид неодима	510	-	3 600,5	1 836 255	-
2. Фторид гадолиния	-	430	4 100,2	-	1 763 086
3. Хлорид калия	730	670	60,0	43 800	40 200
4. Хлорид натрия	730	670	45,0	32 850	30 150
5. Хлорид кальция	560	500	50	28 000	25 000
6. Хлорид магния	23	20	56	1 288	1 120
7. Фторид кальция	22	24	283	6 226	6 792
8. Магний	690	740	140	96 600	103 600
Итого:	3 265	3 054	-	2 045 019	1 969 948

В результате расчета калькуляции себестоимости производства лигатур Mg-35Nd, Mg-30Gd, по технологии магниетермического восстановления фторидов РЗМ, установлено, что средняя себестоимость лигатур составляет около 2 млн. руб. за 1 тонну.

Для сравнительной оценки была рассчитана средняя себестоимость производства лигатур Mg-35Nd, при использовании металлического неодима (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Калькуляция себестоимости лигатур Mg-Nd при использовании металлического неодима

Сырье	Количество (кг) на 1 т лигатуры Mg-35Nd	Количество (кг) на 1 т лигатуры Mg-30Gd	Цена за кг, руб.	Сумма, руб.	Сумма, руб.
Неодим	390	-	6 000	2 340 000	-
Гадолиний	-	340	6 950	-	2 363 000
Магний	630	680	140	88 200	95 200
Флюс	50	50	108	54 000	54 000
Итого:	1070	1070	-	2 482 200	2 463 600

В результате сравнения цен на лигатуры, установлено, что лигатура Mg-35Nd, полученная по способу магниетермического восстановления, имеет себестоимость ниже в среднем на 436 тыс. рублей, а лигатура Mg-30Gd на 493 тыс. руб., чем магниевые лигатуры с РЗМ, полученные способом прямого сплавления.

Экономический эффект достигается за счет использования в производстве фторидов РЗМ, которые имеют цену меньше, чем металлические РЗМ высокой чистоты. Стоит отметить, что расчеты носят оценочный характер, поскольку цены могут существенно изменяться в соответствии с колебаниями цен на рынке РЗМ.

3.9 Выводы по главе 3

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 (начало плавления $520,4^\circ C$) компонентов солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$, а также при проведении процесса магниетермического восстановления РЗМ из

солевой смеси. Установлены экзотермические эффекты восстановления в интервале температур от 560 до 623,7°C.

3. Изучена кинетика процесса восстановления фторида неодима и фторида гадолиния. Установлено, что реакции имеют дробный отрицательный порядок. С учетом расчета констант скорости реакций при температурах 690, 740, 800, 840°C были найдены значения энергии активации, равные 21,87 кДж/моль для неодима и 25,12 кДж/моль для гадолиния, соответствующие кинетической области протекания процесса.

4. Проведена серия опытов с применением математического планирования эксперимента. В результате расчетов и полученных уравнений регрессии, установлено, что наибольшее влияние на степень восстановления РЗМ оказывает фактор X_1 – отношение хлориды : фторид РЗМ и X_3 – время выдержки.

5. 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. Установлено, что при температуре на стадии синтеза магниевой лигатуры от 730 до 740°C затрачивается минимальное время (до 30 минут) на проведение реакции восстановления неодима и гадолиния, при этом обеспечиваются благоприятные условия для работы перемешивающих устройств, скорость вращения которых должна составлять не менее 100 об/мин. При выдерживании необходимых технологических параметров (отношение фторид РЗМ : хлориды = 1:4, T = 730-740°C, время выдержки = 30 минут, скорость перемешивания = 100 об./минуту) обеспечивается выход неодима и гадолиния в лигатуру от 95 до 97%.

6. Полученные образцы лигатур соответствуют ТУ-48-4-271-91 по содержанию допустимых примесей. Изломы чушек лигатуры характеризуются однородностью, плотностью, отсутствием неметаллических и оксидных включений.

7. Анализ микроструктуры показал, что полученные лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений (Mg_{12}Nd , Mg_5Gd) в объеме магниевой матрицы.

8. В результате сравнения цен на лигатуры, установлено, что лигатура Mg-35Nd , полученная по способу магниетермического восстановления, имеет себестоимость ниже в среднем на 436 тыс. рублей, а лигатура Mg-30Gd на 493 тыс. руб. с тонны, чем магниевые лигатуры с РЗМ, полученные способом прямого сплавления.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ И ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРОЙНЫХ ЛИГАТУР МАГНИЙ-ЦИНК-РЗМ

В последнее время существует тенденция к производству более сложных лигатур, в частности, тройных. Применение тройных лигатур может быть эффективно использовано при производстве магниевых сплавов, причем введение цинка в состав лигатур обеспечивает снижение их температур плавления, увеличивает растворимость в них тугоплавких легирующих элементов, уменьшает продолжительность приготовления магниевых сплавов и при этом снижаются безвозвратные потери легирующих компонентов [77].

Известно, что добавка к шихте дополнительного легкоплавкого компонента (термического возбудителя реакции) способствует повышению экзотермического эффекта реакции в системе при металлотермическом восстановлении металлов из солевых расплавов, в результате чего увеличивается выход восстанавливаемого металла, при этом снижаются температурно-временные параметры процесса [103].

Несмотря на положительное влияние ввода цинка в магниевую лигатуру [77], на сегодняшний день отсутствуют способы получения тройных лигатур магний-цинк-РЗМ методом металлотермического восстановления соединений РЗМ.

В данной главе показано влияние добавки цинка на процесс магниетермического восстановления соединений РЗМ (неодим, гадолиний и иттрий) из технологической солевой смеси, содержащей фторид РЗМ и хлориды калия, натрия и кальция; установлены тепловые эффекты, возникающие при восстановлении соединений РЗМ сплавом магний-цинк; выявлены технологические режимы, которые обеспечивают высокий выход РЗМ в лигатуру; исследовано качество полученных тройных лигатур, их химический состав и микроструктура.

4.1 Поисковые опыты по магниетермическому восстановлению соединений РЗМ при добавлении цинка

Успешная разработка способов получения двойных лигатур магний-неодим, магний-гадолиний из фторидно-хлоридного расплава послужило толчком для разработки способа получения тройных лигатур, при этом необходимо было достичь снижения температуры синтеза.

Поисковые опыты по магниетермическому восстановлению фторидов РЗМ в присутствии цинка проводили в шахтной электропечи. Технологическая солевая смесь включает в себя хлориды калия, натрия и кальция. Плавки проводились при температуре 700°C и времени выдержки 20 минут при перемешивании расплава со скоростью вращения импеллера 100 об./мин, при этом регулировалось отношение Mg:Zn от 2:1 до 1:2.

Исходные данные и результаты эксперимента синтеза лигатур Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd, Mg-Zn-Y из фторидно-хлоридных расплавов состава 35KCl-35NaCl-30CaCl₂-PЗMF₃ представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты синтеза тройных лигатур Mg-Zn-РЗМ

№ плавки	Отношение Mg:Zn	Фторид РЗМ	Извлечение, %	Фактический состав лигатуры, %		
				Mg	Zn	РЗМ
1	2:1	NdF ₃	99,1	55,24	25,49	19,28
2	1:1	NdF ₃	98,4	35,60	35,40	29,0
3	1:2	NdF ₃	99,6	23,19	54,75	22,06
4	2:1	GdF ₃	86,2	60,12	28,49	11,39
5	1:1	GdF ₃	88,4	37,11	35,62	27,27
6	1:2	GdF ₃	96,4	20,19	54,75	25,06
7	2:1	YF ₃	40,4	62,12	29,49	8,39
8	1:1	YF ₃	65,4	36,78	38,19	25,03
9	1:2	YF ₃	97,2	28,34	56,03	15,63

Поисковые опыты позволили определить принципиальную возможность синтеза тройных лигатур магний-цинк-РЗМ. Установлено, что отношение магния к цинку в плавках с фторидами неодима и гадолиния существенно не влияет на степень восстановления РЗМ, однако этот фактор существенно влияет на степень восстановления иттрия. Установлено, 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%. Процесс магниетермического восстановления характеризуется высоким извлечением неодима, гадолиния и иттрия, при этом полученная лигатура не гранулируется в расплаве солей, а образуется в виде слитка, что позволяет не включать хлорид магния и фторид кальция в состав технологической солевой смеси.

С целью снижения температуры проведения синтеза тройных лигатур в последующих исследованиях принято постоянное значение отношения $Mg:Zn$ равное 1:2. В этом случае основу шихты составляет более легкоплавкий компонент, который согласно диаграмме состояния системы $Mg-Zn$ (рисунок 2.5) начинает взаимодействовать с магнием при температуре $342^{\circ}C$, что может обеспечить начало экзотермической реакции при восстановлении РЗМ при более низких температурах.

4.2 Термические исследования процесса синтеза тройных лигатур

Для выявления закономерностей магниетермического восстановления неодима, гадолиния и иттрия в присутствии цинка были построены термограммы для систем: $Mg-Zn$, $Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl_2-NdF_3$, $Zn-Mg-KCl-NaCl-CaCl_2-GdF_3$, $Zn-Mg-KCl-NaCl-CaCl_2-YF_3$ и $NaF-YF_3-KCl-NaCl$, а также установлены экзотермические и эндотермические эффекты, образующиеся в процессе синтеза тройных лигатур.

4.2.1 Исследование взаимодействия магния и цинка

На рисунке 4.1 представлены кривые T , TG и DTA , полученные при нагреве и охлаждении чушкового магния и гранулированного цинка в соотношении 1:2 (масса $Mg=100$ мг, масса $Zn=200$ мг) в динамическом потоке аргона при скорости

нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 780°C (зеленый цвет кривых), и скоростью $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры 800°C (розовый цвет кривых) с последующим охлаждением расплава со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (синий цвет кривых).

Установлено, что с появлением жидкой фазы, которая характеризуется началом плавления цинка, начинается его взаимодействие с магнием при температуре $413,9^{\circ}\text{C}$ с выделением тепла, дающего экзотермический эффект с минимумом при 424°C . Далее зафиксировано плавление образовавшегося сплава магний-цинк, дающего эндотермический эффект с максимумом при температуре $452,5^{\circ}\text{C}$. Температура $585,4^{\circ}\text{C}$ характеризует завершение взаимодействий между магнием и цинком в исследуемой системе.

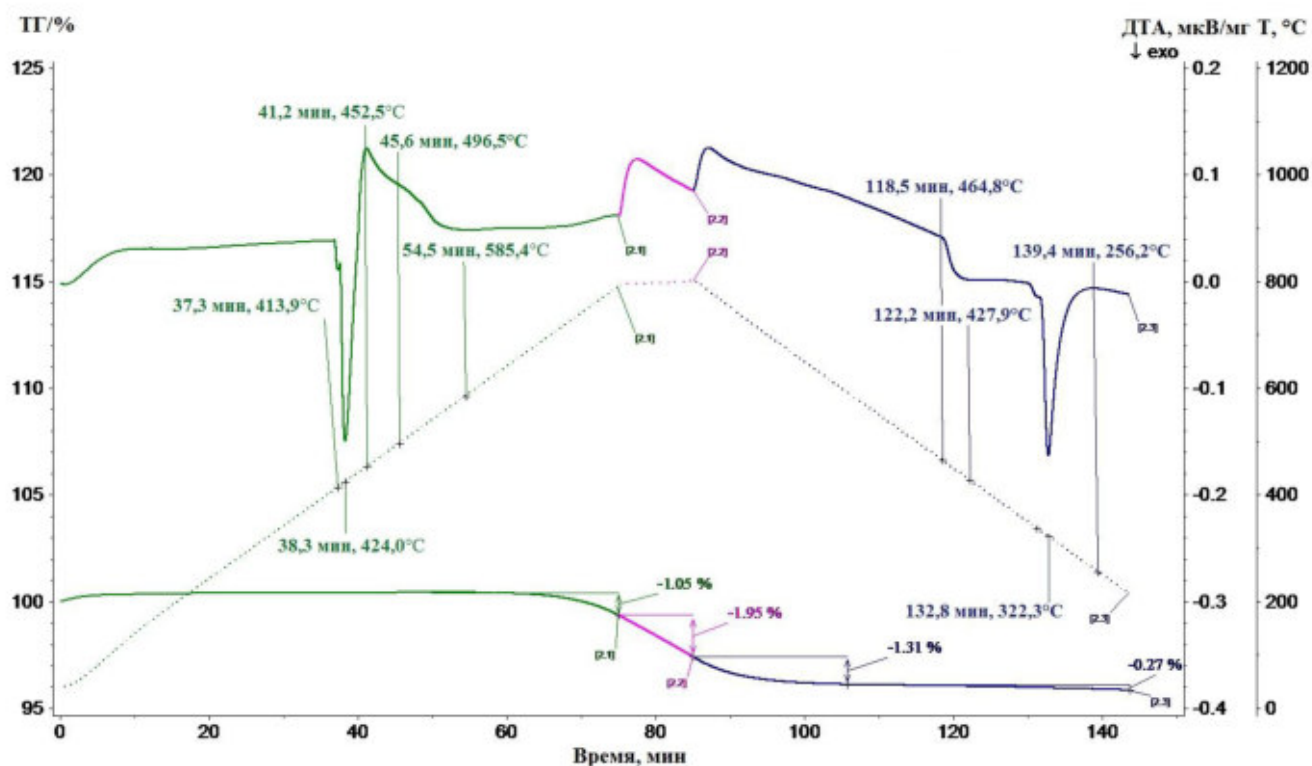


Рисунок 4.1 - Термограмма образца Mg:2Zn при нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

На кривых охлаждения отмечены два экзотермических пика с минимумами при $427,9^{\circ}\text{C}$ и $322,3^{\circ}\text{C}$, соответствующие кристаллизации цинка и сплава магний-цинк, соответственно. Температуры $464,8$ и $256,2^{\circ}\text{C}$ характеризуют начало кристаллизации расплава и его завершение. Суммарные потери за время проведения эксперимента (145 минут) составили $4,58\%$ от массы навески, при

этом потери массы в диапазоне температур 600-800°C можно объяснить безвозвратными потерями цинка и магния.

4.2.2 Исследование процесса магниетермического восстановления неодима в присутствии цинка

На рисунке 4.2 представлены кривые Т, ТГ и ДТА, полученные при первом нагреве и первом охлаждении чушкового магния, гранулированного цинка в соотношении 1:2 совместно с солевой смесью 35KCl-35NaCl-30CaCl₂-NdF₃ в динамическом потоке аргона при скорости нагрева 10°C/мин до температуры 780°C (синий цвет кривых), и скоростью 1°C/мин до температуры 800°C (салатовый цвет кривых) с последующим охлаждением расплава со скоростью 10°C/мин (зеленый цвет кривых).

Выявлено, что после расплавления (эндотермический эффект с максимумом при 435,5°C) цинк активно начинает взаимодействовать с магнием, что характеризуется экзотермическим пиком с минимумом при 446,6°C. При температуре 573,2°C наблюдается второй экзотермический эффект, характеризующий процесс восстановления неодима сплавом магний-цинк. Эндотермический эффект с максимумом при 696,4°C вероятнее всего соответствуют плавлению непрореагировавшего магния в расплаве солевой смеси, которая при охлаждении дает тепловой эффект кристаллизации при 723,6°C.

На кривых охлаждения четко наблюдается два тепловых эффекта кристаллизации металлических фаз с максимумами при 512,0°C и 325,3 °C соответствующие кристаллизации образовавшегося тройного соединения Mg-Zn-Nd, и магний-цинкового сплава.

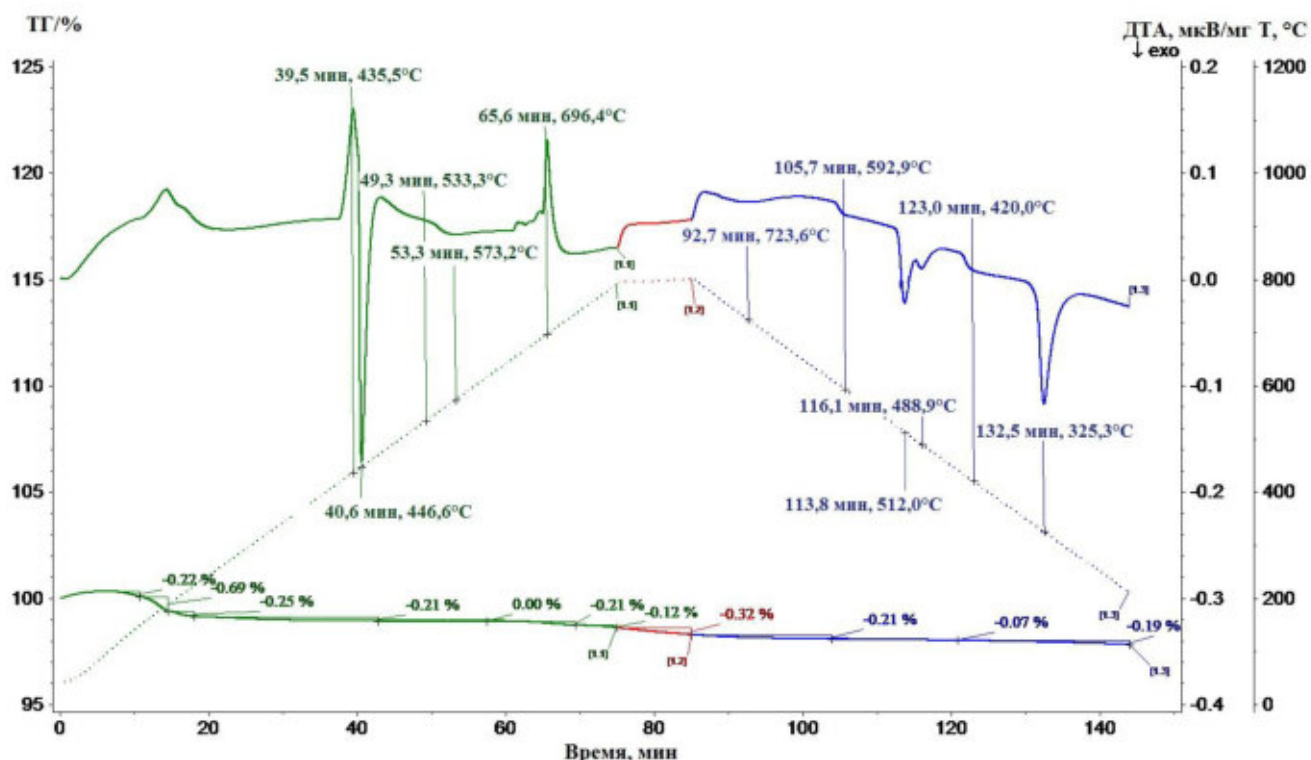


Рисунок 4.2 - Термограмма образца $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3$ при нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

Потери массы в интервале температур $90\text{-}190^\circ\text{C}$ можно объяснить испарением влаги из солевой смеси, в частности из хлорида кальция. Потери массы в интервале температур $760\text{-}800^\circ\text{C}$, объясняются безвозвратными потерями магния и цинка, при этом за цикл нагрева и охлаждения суммарные потери составили $2,49\%$ от массы навески.

При повторном нагреве (рисунок 4.3) было выявлено пять эндотермических эффектов плавления, при этом экзотермических эффектов не выявлено. Первый эндотермический эффект с максимумом при $350,0^\circ\text{C}$ соответствует плавлению сплава магний-цинк, максимум при $413,5^\circ\text{C}$ соответствует плавлению непрореагировавшего цинка. Эндотермический эффект с максимумом при $534,1^\circ\text{C}$ соответствует плавлению тройного соединения Mg-Zn-Nd в расплаве солей. Эффекты с выделением тепла при $583,0^\circ\text{C}$ соответствуют плавлению прореагировавшей солевой смеси. На кривой охлаждения можно наблюдать экзотермические эффекты кристаллизации полученных соединений при температуре $592; 511; 496,1; 420; 325,4^\circ\text{C}$.

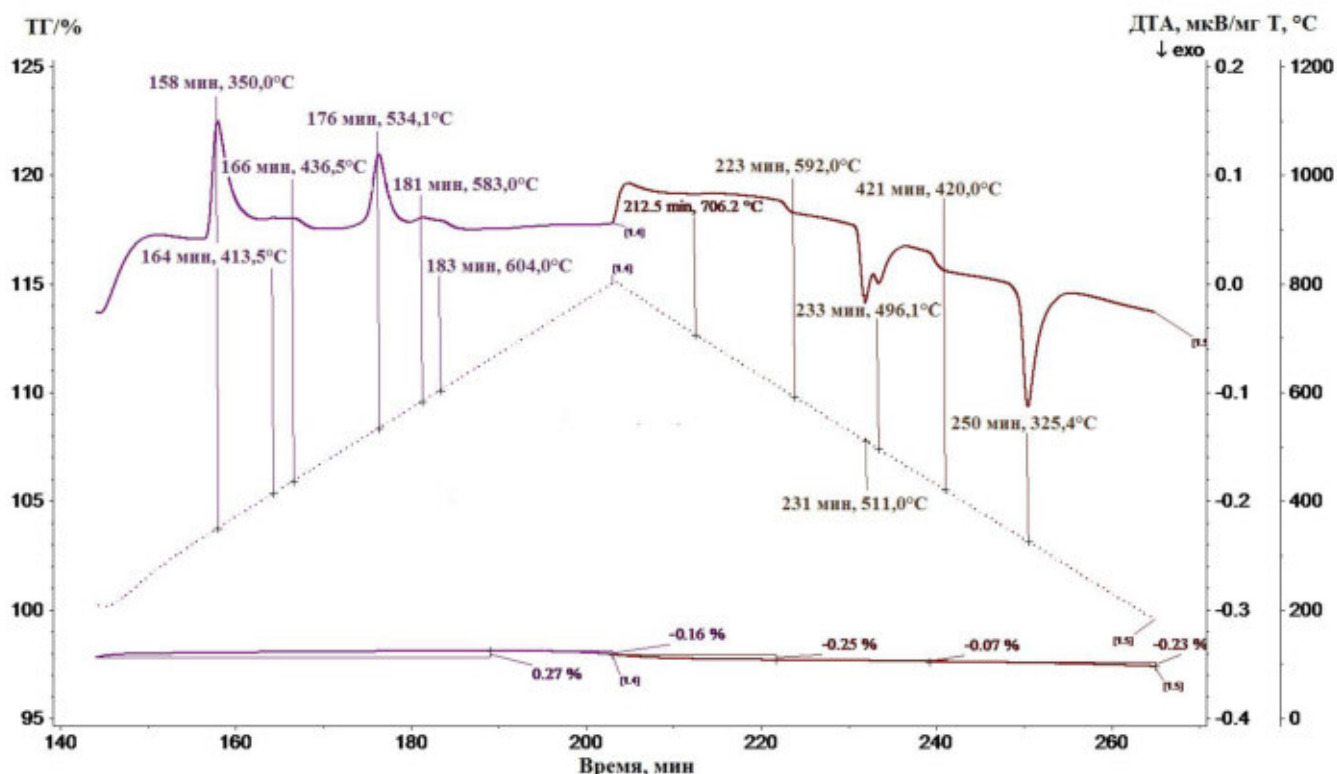


Рисунок 4.3 - Термограмма образца $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3$ при повторном нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

На рисунке 4.4 представлены микрофотографии магния, цинка и технологической солевой смеси $35\text{KCl-}35\text{NaCl-}30\text{CaCl}_2\text{-NdF}_3$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до температуры 800°C .

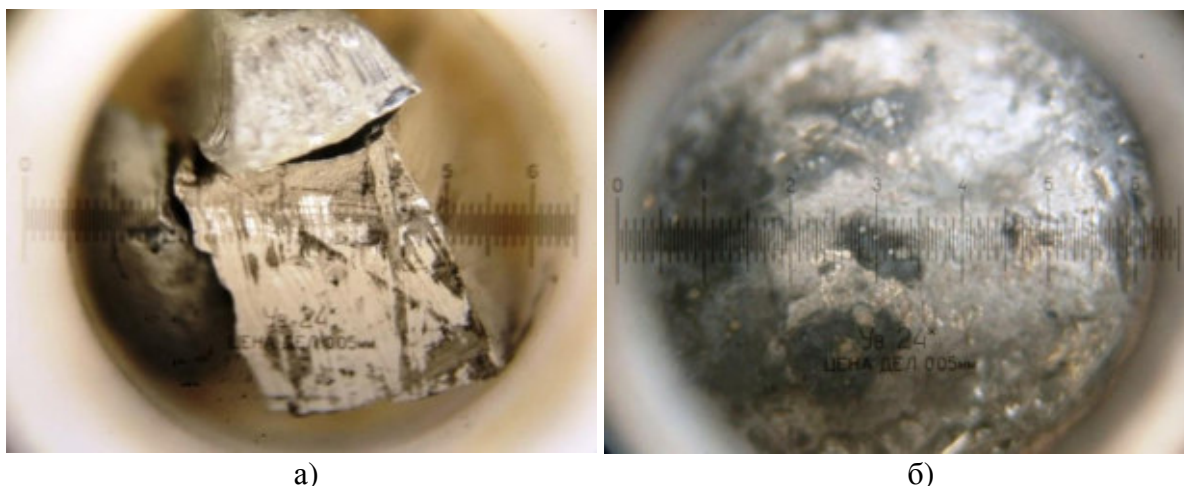


Рисунок 4.4 - Микрофотографии магния, цинка и порошкообразной соли до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C

Элементный анализ полученного слитка лигатуры магний-цинк-неодим (рисунок 4.4 б) показал наличие в нем 18,11 мас.% неодима, что свидетельствует о протекании процесса восстановления неодима из фторидно-хлоридного расплава.

4.2.3 Исследование процесса магнетермического восстановления гадолиния в присутствии цинка

На рисунке 4.5 представлены кривые Т, ТГ, и ДТА, полученные при нагреве солевой смеси $35\text{KCl}-35\text{NaCl}-30\text{CaCl}_2-\text{GdF}_3$ с магнием и цинком в динамическом потоке аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 780°C (зеленый цвет кривой), и скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 800°C (красный цвет кривой) с последующим охлаждением расплава со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

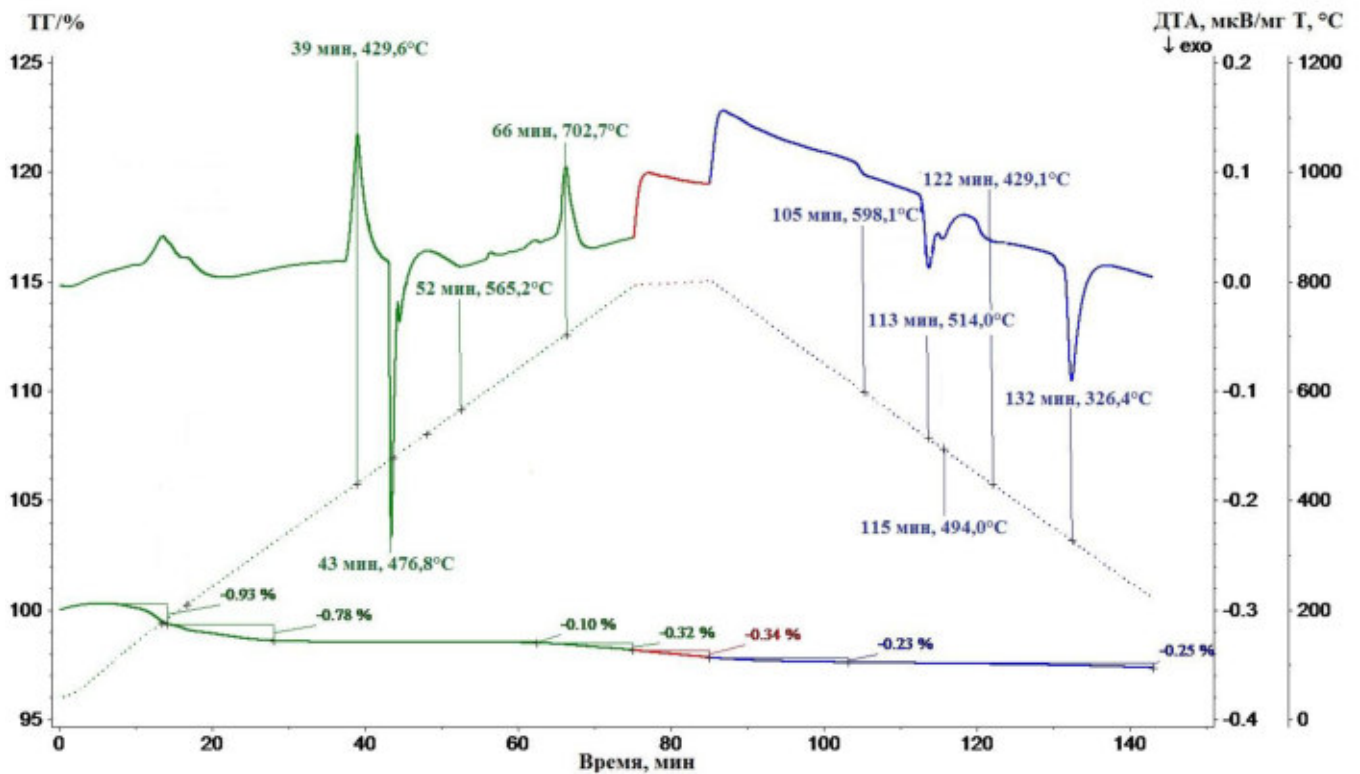


Рисунок 4.5 - Термограмма образца $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2-\text{GdF}_3$ при нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

На термограмме виден максимум эндотермического пика плавления цинка при температуре $429,6^\circ\text{C}$, при этом после окончательного расплавления цинка отмечено начало его взаимодействия с магнием с экзотермическим эффектом с минимумом при температуре $476,8^\circ\text{C}$. Последующий экзотермический эффект с минимумом при $565,2^\circ\text{C}$ соответствует процессу восстановления гадолиния магнием-цинковым расплавом. Эндотермический эффект с максимумом при $702,7^\circ\text{C}$ соответствуют плавлению непрореагировавшего магния в расплаве солей.

На кривой охлаждения установлены минимумы эффектов кристаллизации металлических фаз при $514,0^{\circ}\text{C}$, соответствующие кристаллизации образовавшегося тройного соединения Mg-Zn-Gd . Экзотермический эффект с минимумом при $429,1^{\circ}\text{C}$ соответствует кристаллизации цинка, а эффект при $326,4^{\circ}\text{C}$ соответствует кристаллизации сплава магний-цинк. За цикл нагрева и охлаждения суммарные потери составили 2,95 % от массы навески.

При повторном нагреве (рисунок 4.6) также наблюдается пять эндотермических эффектов плавления, при этом экзотермических эффектов не отмечено.

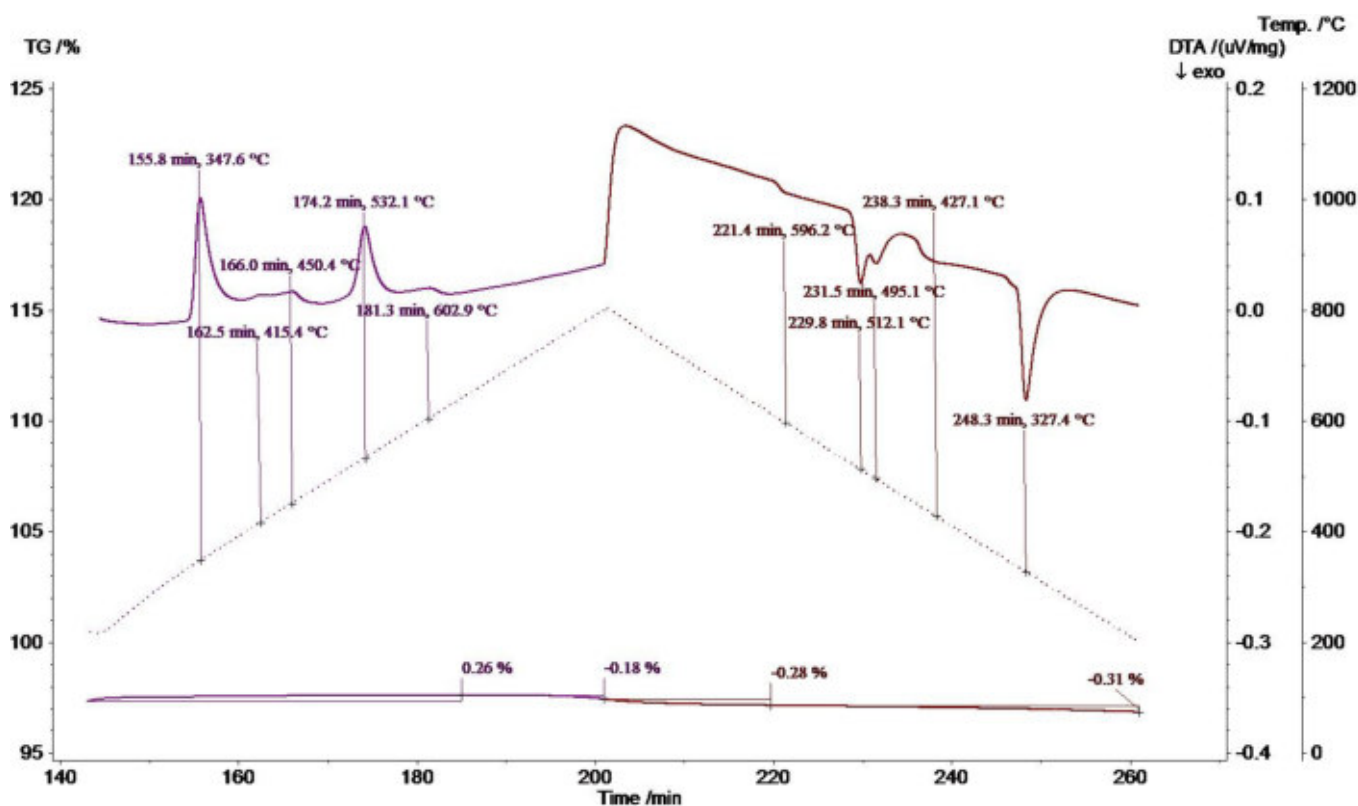


Рисунок 4.6 - Термограмма образца $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-GdF}_3$ при повторном нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

Первый эндотермический эффект с максимумом при $347,6^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению сплава магний-цинк, максимум при $415,4^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению непрореагировавшего цинка. Эндотермический эффект с максимумом при $532,1^{\circ}\text{C}$ соответствует плавлению тройного соединения магний-цинк-гадолиний. Эффекты с выделением тепла при $450,4$ и $602,9^{\circ}\text{C}$ соответствуют плавлению прореагировавшей солевой смеси. На кривой охлаждения можно наблюдать

экзотермические эффекты кристаллизации полученных соединений при 596,2, 512,1, 495,1, 427,1 и 327,4°C.

На рисунке 4.7 представлены микрофотографии магния, цинка и порошкообразной пробы соли $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-GdF}_3$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C.

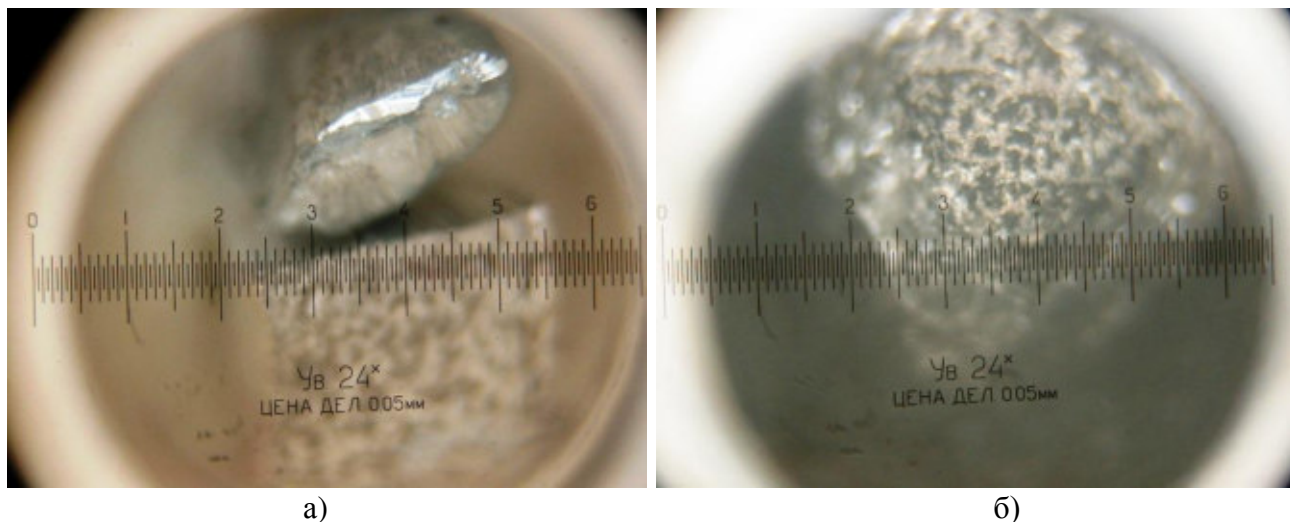


Рисунок 4.7 - Микрофотографии магния, цинка и порошкообразной соли до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°C

Элементный анализ полученного слитка лигатуры Mg-Zn-Gd показал наличие в нем 17,56 мас.% гадолиния.

Рассмотренные термограммы с неодимом и гадолинием характеризуются схожим механизмом протекания процесса восстановления, поскольку этапы и температуры тепловых эффектов сопоставимы друг с другом. На рисунке 4.8 для сравнения представлены термограммы, полученные при нагревании чушкового магния, гранулированного цинка и соли системы $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3$ (синий цвет кривой) и $\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-GdF}_3$ (фиолетовый цвет кривой), а также термограмма системы магний-цинк (зеленый цвет кривой). На рисунке 4.9 представлены термограмм охлаждения исследуемых образцов.

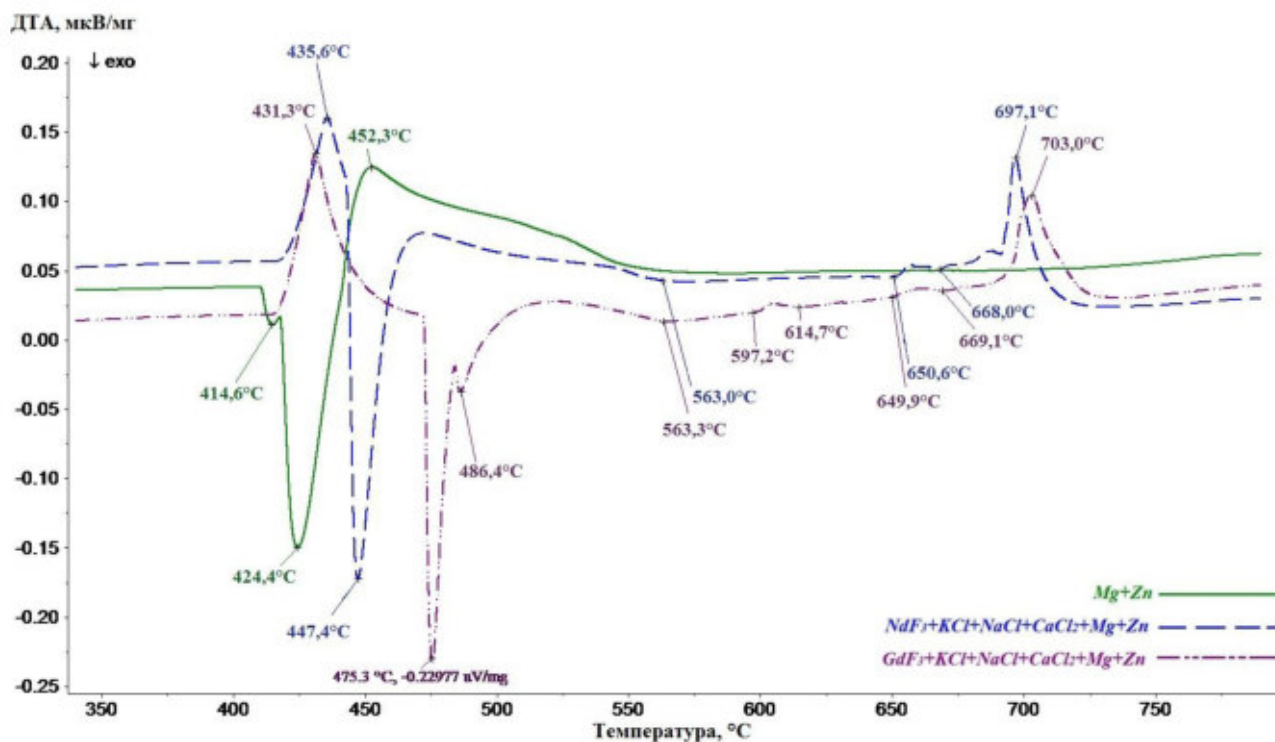


Рисунок 4.8 - Сравнение термограмм плавления исследуемых образцов

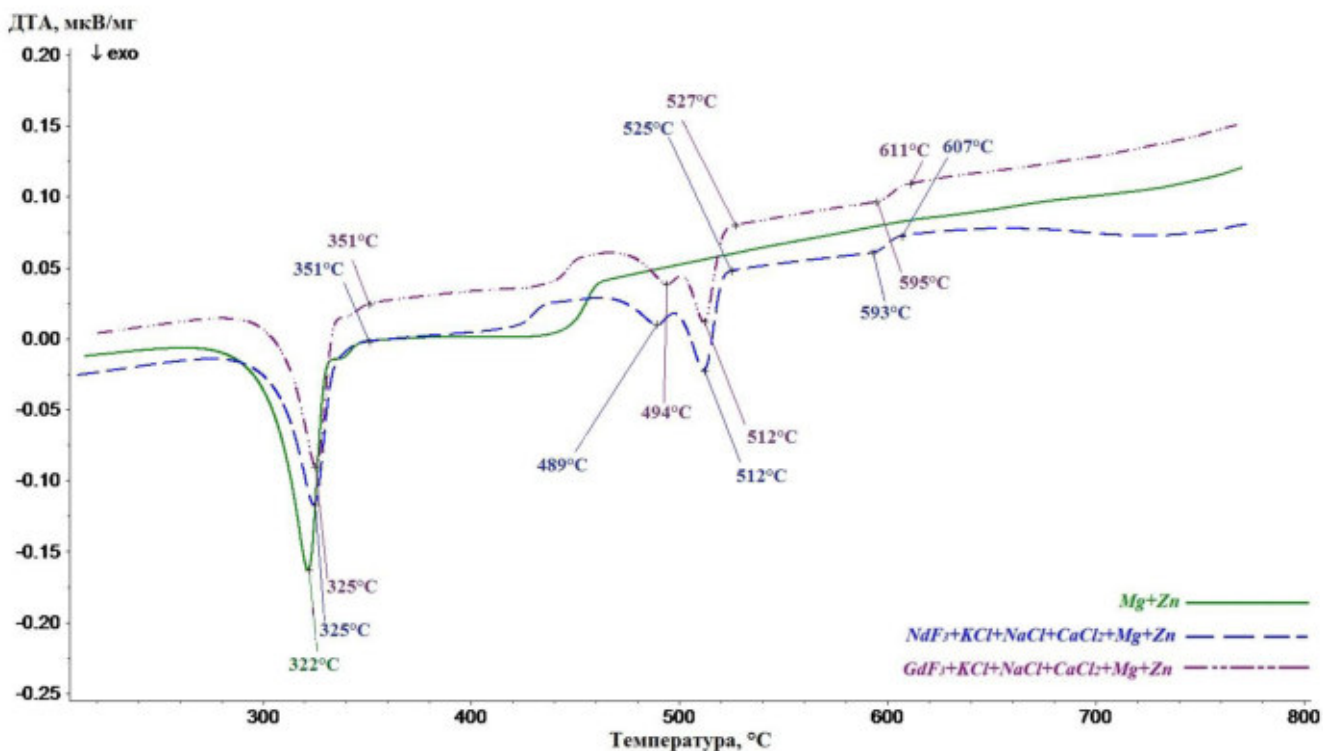


Рисунок 4.9 - Сравнение термограмм охлаждения исследуемых образцов

Установлено, что на кривой $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3$ начало экзотермической реакции восстановления фторида неодима сплавом магний-цинк

происходит при температуре 563°C и заканчивается при температуре 668,0°C. На кривой $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-GdF}_3$ также отмечены экзотермические пики, соответствующие процессу восстановления гадолиния из фторидно-хлоридного расплава. Пик с минимумом при 563,3°C соответствует началу процесса восстановления, пик с минимумом при 669,1°C соответствует завершению процесса восстановления. Описанные экзотермические эффекты отсутствуют на термограмме системы Mg-Zn .

На термограммах охлаждения $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3$ и $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-GdF}_3$ установлены экзотермические эффекты кристаллизации тройных лигатур при температуре 512°C.

4.2.4 Исследование процесса магнетермического восстановления иттрия в присутствии цинка

При проведении экспериментов с иттрием установлена возможность приготовления лигатур, используя две различные технологические солевые смеси, а именно $\text{YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}$, и технологическая солевая смесь с фторидом натрия $\text{YF}_3\text{-NaF-KCl-NaCl}$, представляющая научный интерес согласно работе [119].

$\text{YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$. С целью выявления общих закономерностей стадийности синтеза лигатуры Mg-Zn-Y из фторидно-хлоридного расплава состава $\text{YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ был проведен рентгенофазовый анализ солевой смеси после плавления, который показал, что фторид иттрия частично взаимодействует с хлоридами натрия и калия, образуя комплексные соли иттрия: $\text{Na}_{1,5}\text{Y}_{2,5}\text{F}_9$, NaYF_4 , $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$ и KY_7F_{22} . На рисунке 4.10 представлена рентгенограмма солевой смеси после плавления, а на рисунке 4.11 представлена рентгенограмма солевой смеси после отделения водорастворимых хлоридов.

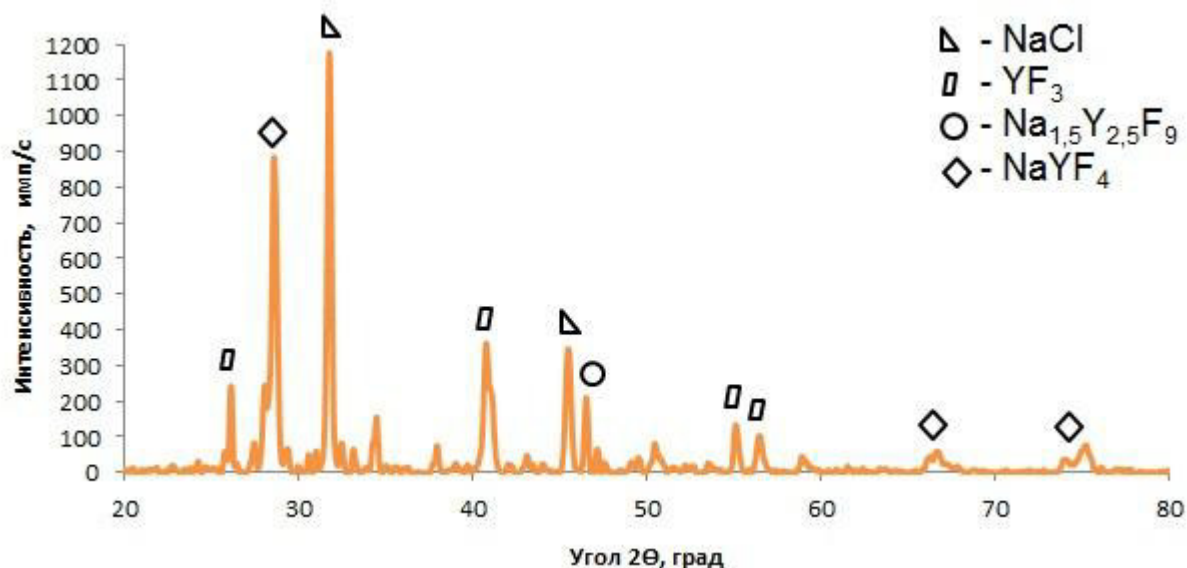


Рисунок 4.10 - Рентгенограмма солевой смеси после плавления

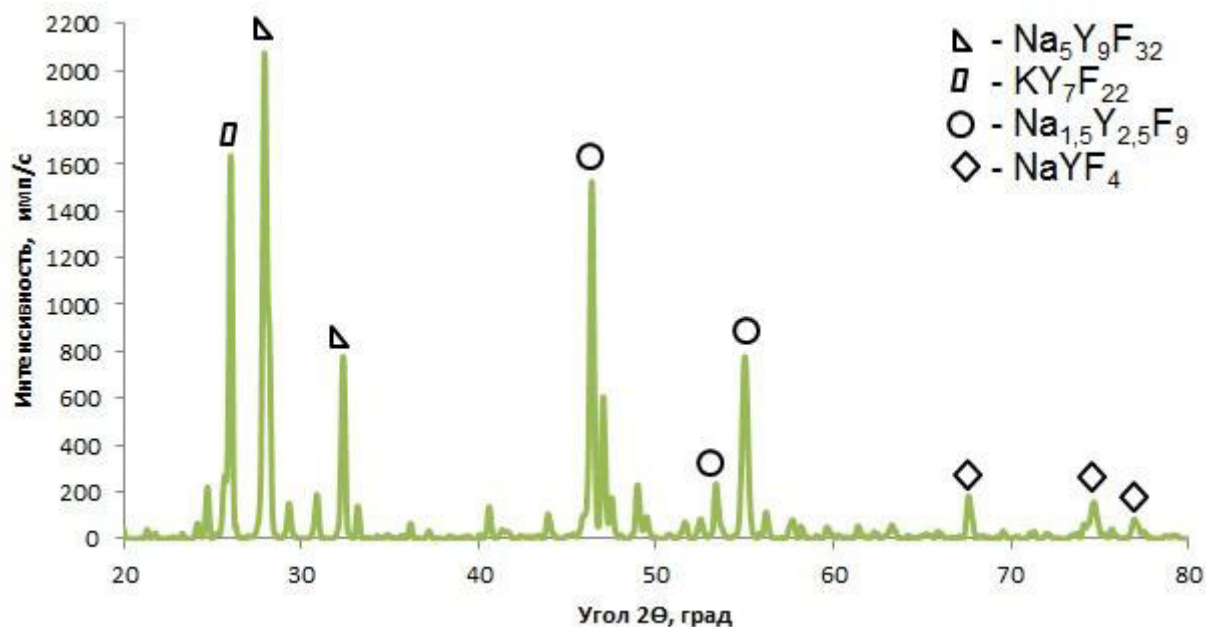


Рисунок 4.11 - Рентгенограмма солевой смеси после отделения хлоридов

На рисунке 4.12 представлены кривые Т, ТГ, и ДТА, полученные при нагреве солевой смеси $35\text{KCl}-35\text{NaCl}-30\text{CaCl}_2-\text{YF}_3$ с магнием и цинком в динамическом потоке аргона при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 780°C (зеленый цвет кривой), и скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 800°C (красный цвет кривой) с последующим охлаждением расплава со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (синий цвет кривой).

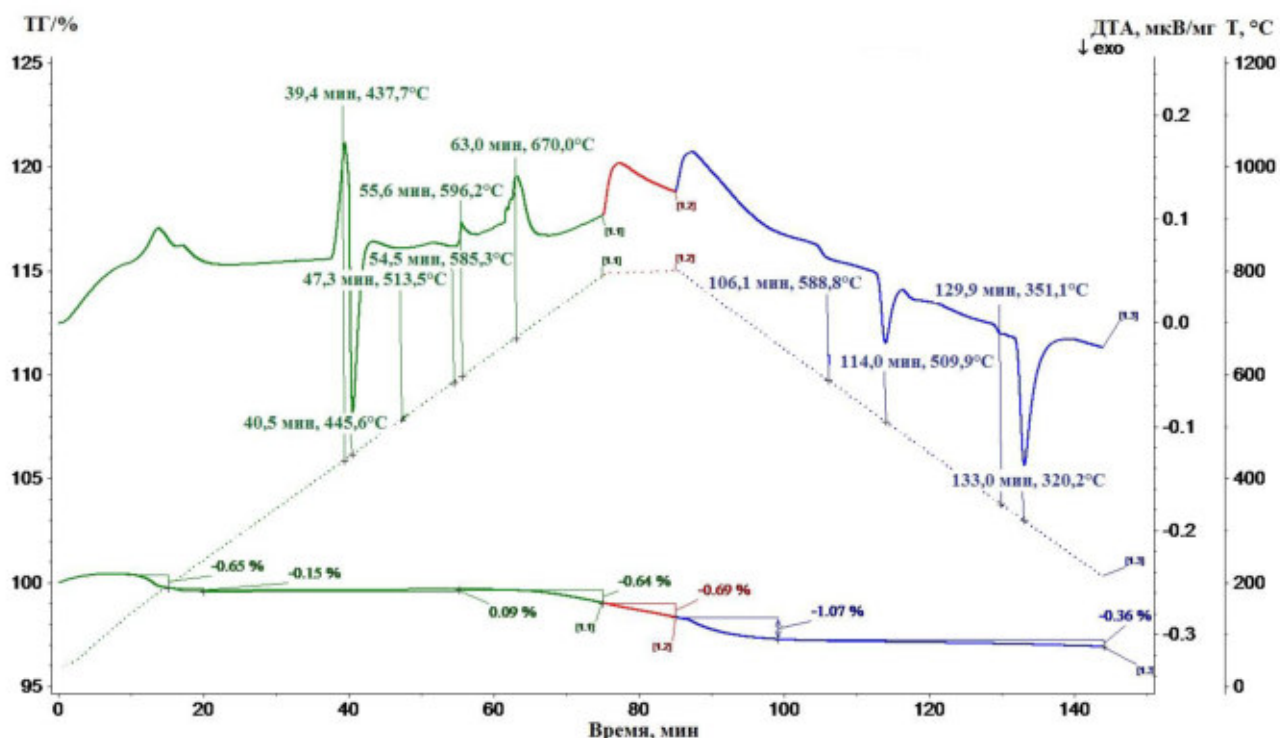


Рисунок 4.12 - Термограмма образца $\text{Mg-Zn-KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-YF}_3$ при нагреве до 800°C и охлаждении до 200°C

Характер взаимодействия магния и цинка с фторидом иттрия в расплаве хлоридов схож по взаимодействию с фторидами неодима и гадолиния. Плавление цинка сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при $434,7^\circ\text{C}$ после чего этот эффект перекрывается экзотермическим эффектом взаимодействия расплавленного цинка и магния с минимумом при $445,6^\circ\text{C}$ и последующим экзотермическим эффектом с минимумом при $585,3^\circ\text{C}$, свидетельствующим о протекании экзотермической реакции восстановления иттрия. При температурах $596,2$ и 670°C происходит плавление солей, характеризующееся эндотермическим эффектом.

На кривых охлаждения обнаруживаются максимумы эндотермических эффектов кристаллизации металлических фаз при $509,9^\circ\text{C}$, соответствующие кристаллизации образовавшегося тройного соединения Mg-Zn-Y и $320,2,9^\circ\text{C}$, соответствующие кристаллизации образовавшегося магний-цинкового сплава. Максимумы эндотермических эффектов ($588,8$ и $351,1^\circ\text{C}$) соответствуют

кристаллизации солевой смеси. Суммарные потери составили 3,65% от массы навески.

YF₃-NaF-KCl-NaCl. С целью выявления общих закономерностей и стадийности синтеза лигатуры Mg-Y, в фторидно-хлоридных расплавах был проведен термический анализ солевой смеси состава YF₃-NaF-KCl-NaCl совместно с фторидом иттрия, и рентгенофазовый анализ полученных продуктов.

На рисунке 4.13 представлены кривые T, ТГ и ДТА, полученные при двукратном нагреве и охлаждении порошкообразной солевой смеси NaF-YF₃ (в эвтектическом соотношении масса NaF=77,12 мг, масса YF₃=111,25 мг) в интервале температур от 40 до 750°C и охлаждении до 500°C со скоростью 10°C в минуту.

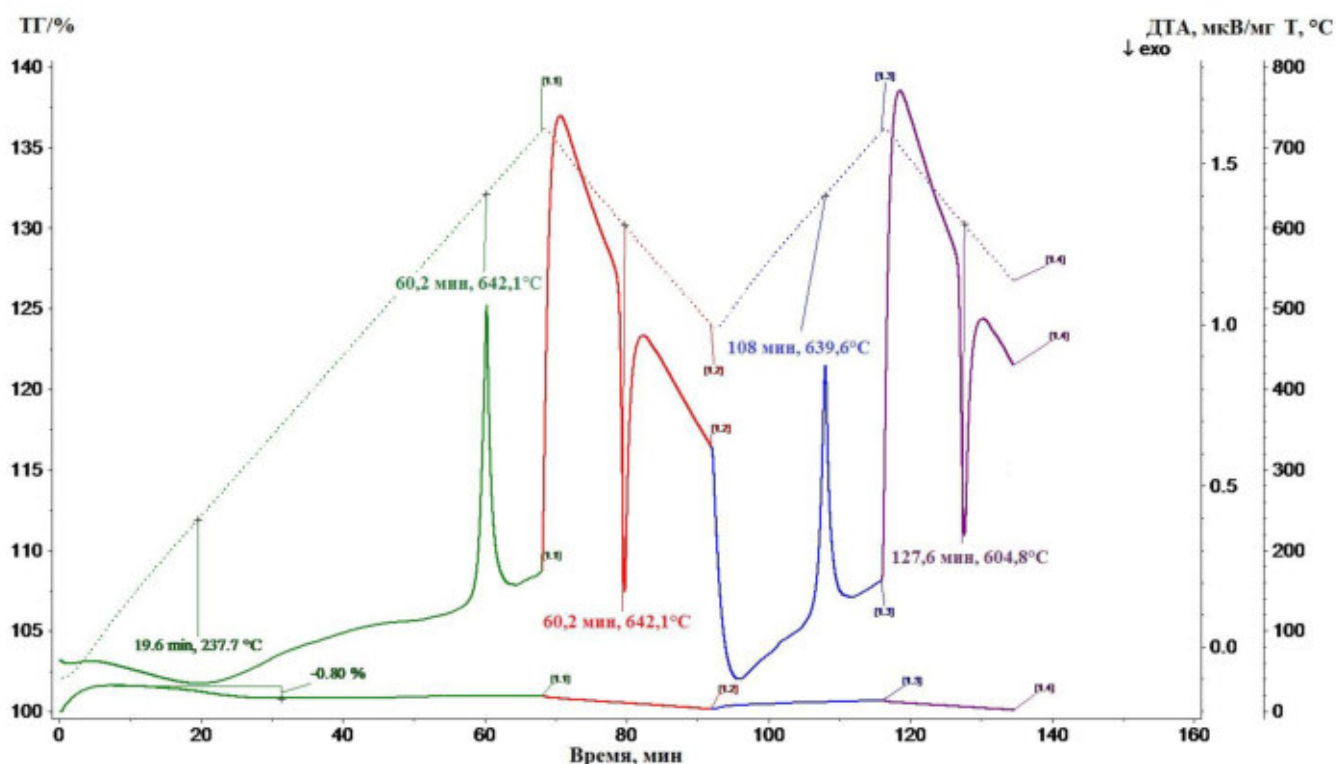


Рисунок 4.13 - Термограмма солевой смеси NaF-YF₃

При первом нагреве наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 642,1°C, а при первом охлаждении виден единственный экзотермический эффект с максимумом при 603,6°C. При нагреве солевой смеси интервал температур, при котором наблюдается эндотермический эффект, соответствует

образованию в системе соединения NaYF_4 , при охлаждении, соответственно, происходит его кристаллизация.

При втором нагреве наблюдается эндотермический эффект с максимумом при $639,6^\circ\text{C}$, а при втором охлаждении виден экзотермический эффект с максимумом при $604,8^\circ\text{C}$. Различие температур первого и второго плавления связана с тем, что при первом плавлении солевая смесь имеет меньшую площадь контакта с дном тигля, чем площадь контакта расплава материала при втором плавлении, данное уточнение следует иметь в виду в описании всех результатов. Рентгенофазовый анализ полученного образца показал наличие соединения NaYF_4 .

На рисунке 4.14 представлены кривые T, ТГ и ДТА, полученные при нагревании солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl}$ в интервале температур от 40 до 750°C и охлаждении до 500°C со скоростью 10°C в минуту.

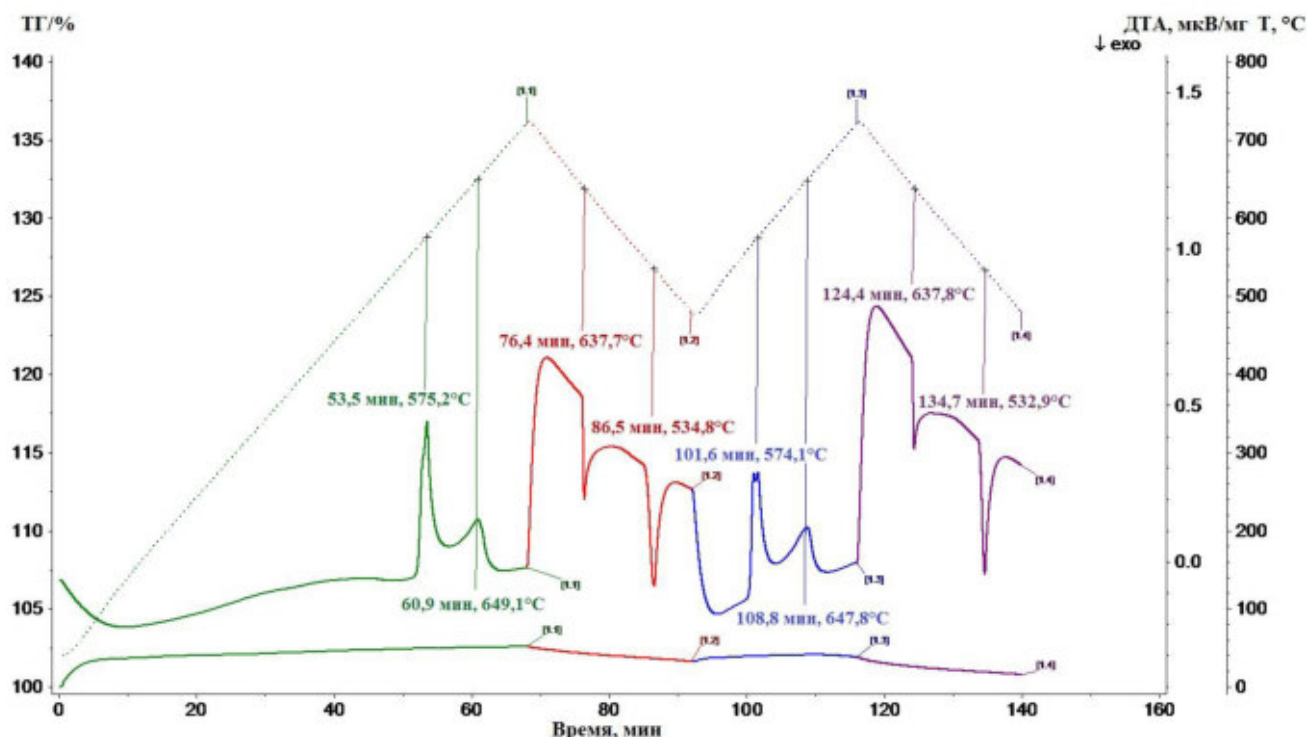


Рисунок 4.14 - Термограмма солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl}$

При первом нагревании наблюдается два эндотермических эффекта с максимумами при $575,2^\circ\text{C}$ и $649,1^\circ\text{C}$, соответствующих температурам эвтектик $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl}$ и NaF-YF_3 . При кристаллизации на стадии первого охлаждения

обнаружено два экзотермических пика при 637,7°C и 534,8°C, соответствующие кристаллизации соединения NaYF_4 и выделению твердого раствора на основе KCl. При повторном нагреве установлены два пика плавления с максимумами при 574,1°C и 647,8°C. Рентгенофазовый анализ полученного образца также показал, наличие соединения NaYF_4 и хлорида калия.

Кроме того, было изучено влияние добавки цинка к магнию при восстановлении иттрия из солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$. На рисунке 4.15 представлены кривые Т, ТГ и ДТА, полученные при нагреве чушкового магния, гранулированного цинка и солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$.

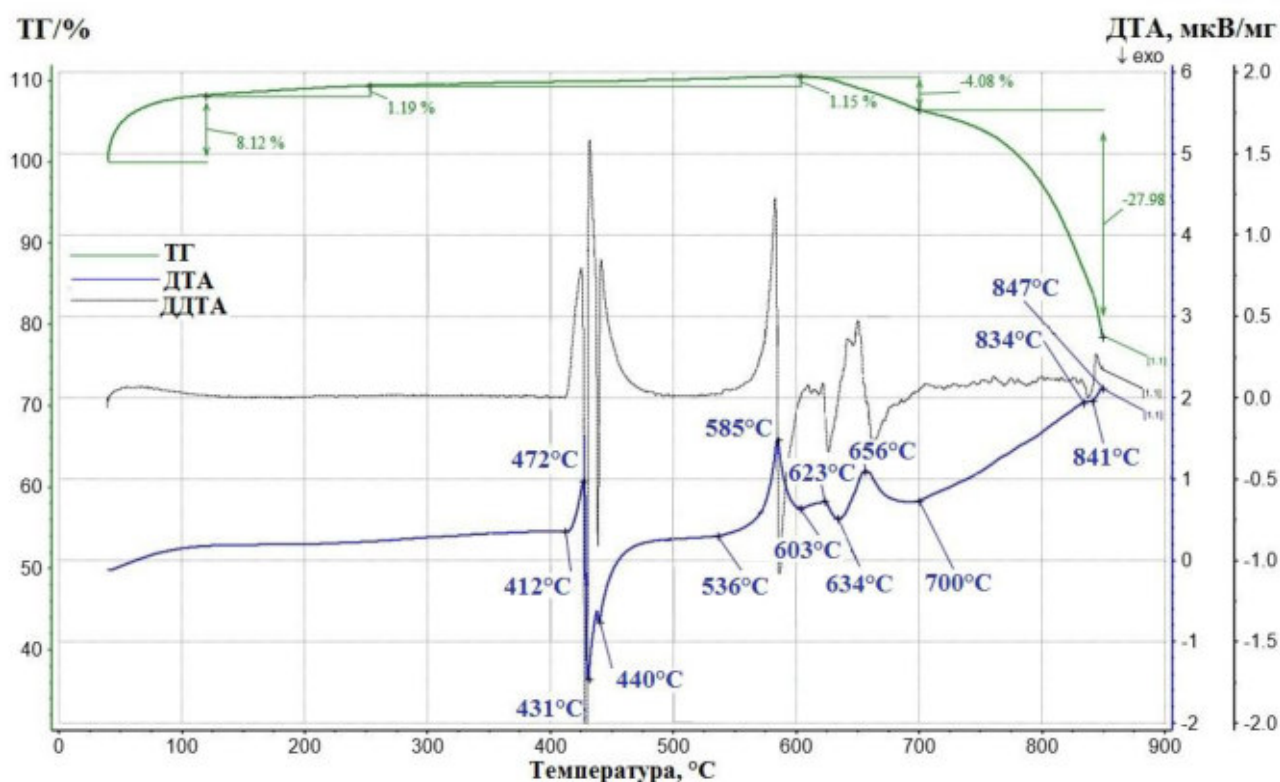


Рисунок 4.15 - Термограмма нагрева образца $\text{Mg-Zn-NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$ при нагреве до 850°C

Плавление цинка начинается при температуре 412°C, сопровождающееся взаимодействием с магнием, о чем свидетельствует двойной экзотермический эффект с максимумами при температуре 431 и 440°C. Эндотермические эффекты с максимумами при температуре 585 и 623°C, характеризуются плавлением хлоридов в присутствии фторидов иттрия и натрия. Температура 656°C, при которой зафиксирован эндотермический эффект, соответствует расплавлению непрореагировавшего магния. Три экзотермических пика зафиксированы при

температурах 603, 634 (восстановление иттрия расплавом магний-цинк) и 700°C [120].

На рисунке 4.16 представлены микрофотографии магния, цинка и солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$ до (а) и после (б) двукратного нагрева до 850°C (б).

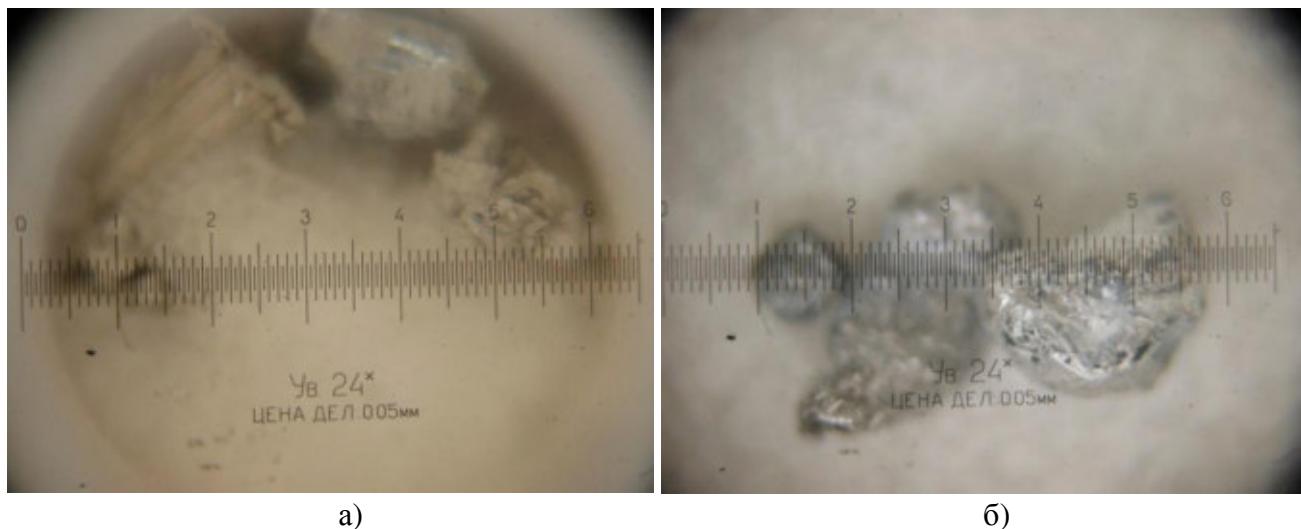


Рисунок 4.16 - Микрофотографии магния, цинка и солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 850°C (б)

Из рисунка видно, что после нагрева получен слиток лигатуры в расплаве солей. Проведенный рентгенофазовый анализ образца слитка показал наличие интерметаллидной фазы Mg_3YZn_6 , что согласуется с термодинамическим описанием системы Mg-Zn-Y , представленным в статье [97].

На рисунке 4.17 для сравнения представлены термограммы, полученные при нагреве чушкового магния, гранулированного цинка и солевой смеси $\text{YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ (бордовый цвет кривой) и $\text{YF}_3\text{-NaF-KCl-NaCl}$ (черный цвет кривой) до 800°C, а также термограмма системы магний-цинк (зеленый цвет кривой). Установлено, что на кривой $\text{Mg-Zn-YF}_3\text{-KCl-NaCl-CaCl}_2$ плавление цинка сопровождается эндотермическим эффектом с максимумом при 435,9°C после которого этот эффект перекрывается экзотермическим эффектом взаимодействия расплавленного цинка и магния с минимумом при 447,1°C и последующим экзотермическим эффектом с минимумом при 588,9°C.

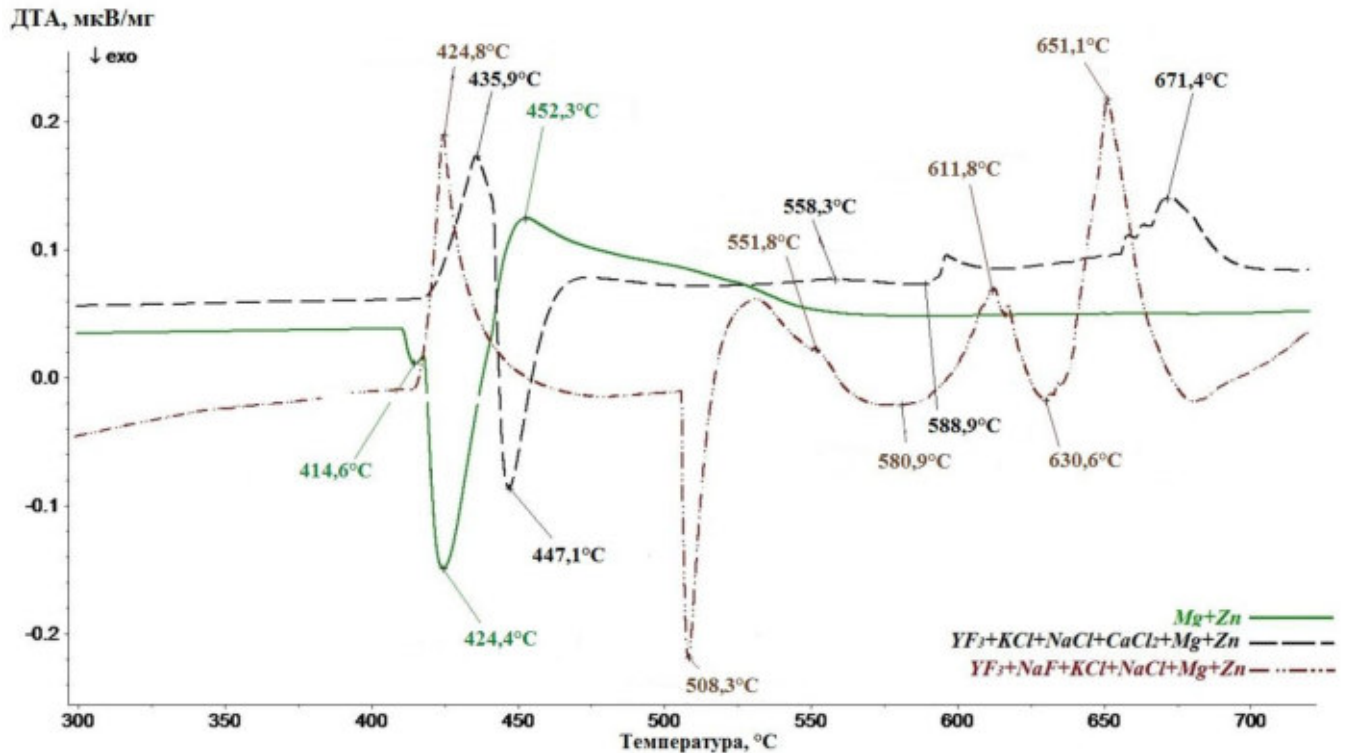


Рисунок 4.17 - Сравнение термограмм плавления исследуемых образцов

На кривой $\text{Mg-Zn-YF}_3\text{-NaF-KCl-NaCl}$ также отмечены экзотермические пики, соответствующие процессу восстановления иттрия из фторидно-хлоридного расплава. Пик с минимумом при $551,8^\circ\text{C}$ соответствует началу процесса восстановления, пик с минимумом при $630,6^\circ\text{C}$ соответствует завершению процесса восстановления. Описанные экзотермические эффекты отсутствуют на термограмме системы Mg-Zn [121].

4.3 Исследование влияния технологических факторов на степень извлечения неодима, гадолиния и иттрия

После проведения поисковых опытов и анализа доступной информации было проведено исследование влияния технологических факторов на степень извлечения РЗМ и равномерность распределения интерметаллических соединений в лигатуре.

$\text{KCl-NaCl-CaCl}_2\text{-NdF}_3(\text{GdF}_3, \text{YF}_3)$. Исходные данные и результаты эксперимента синтеза лигатур Mg-Zn-Nd , Mg-Zn-Gd , Mg-Zn-Y из фторидно-хлоридных расплавов состава $35\text{KCl-}35\text{NaCl-}30\text{CaCl}_2\text{-PЗMF}_3$ представлены в

таблице 4.2. Плавки проводили при постоянном отношении $Mg:Zn = 1:2$. Переменными факторами являлись – температура синтеза (550-700), время выдержки (15-30 мин) и скорость перемешивания расплава (0-150 об/мин).

Таблица 4.2 – Результаты эксперимента по тройным лигатурам Mg-Zn-PЗМ

№ плавки	T, °C	t, мин	Скорость вращения импеллера, 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

В результате обработки полученных данных построены зависимости выхода неодима, гадолиния и иттрия от времени выдержки при температурах 550, 600, 650, 700°C (рисунки 4.18-4.20). В ходе экспериментов установлено, что добавка цинка к шихте способствует снижению температуры начала экзотермического эффекта восстановления РЗМ за счет того, что цинк при 450-500°C активно начинает взаимодействовать с магнием, образуя расплав, который участвует в экзотермической реакции восстановления РЗМ с образованием тройного соединения типа $Mg_xPЗM_yZn_z$.

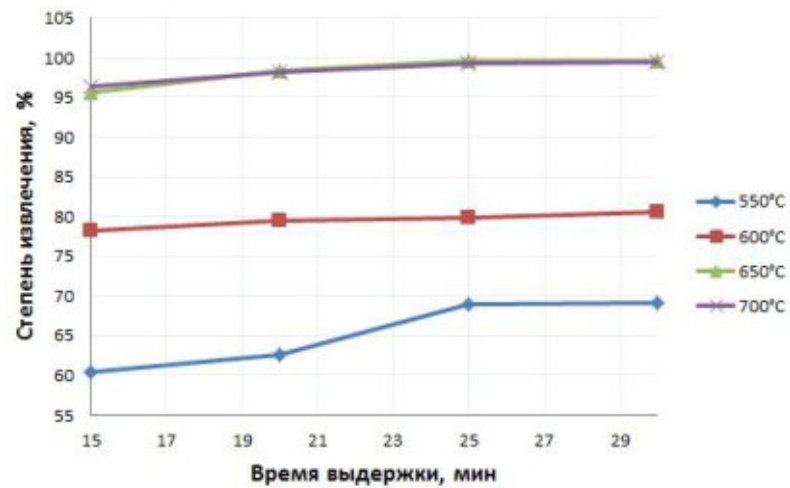


Рисунок 4.18 - Зависимость выхода неодима от времени выдержки

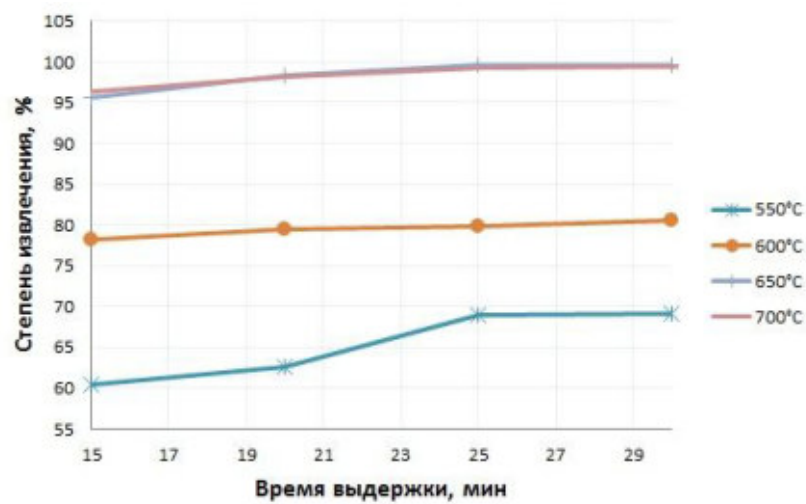


Рисунок 4.19 - Зависимость выхода гадолиния от времени выдержки

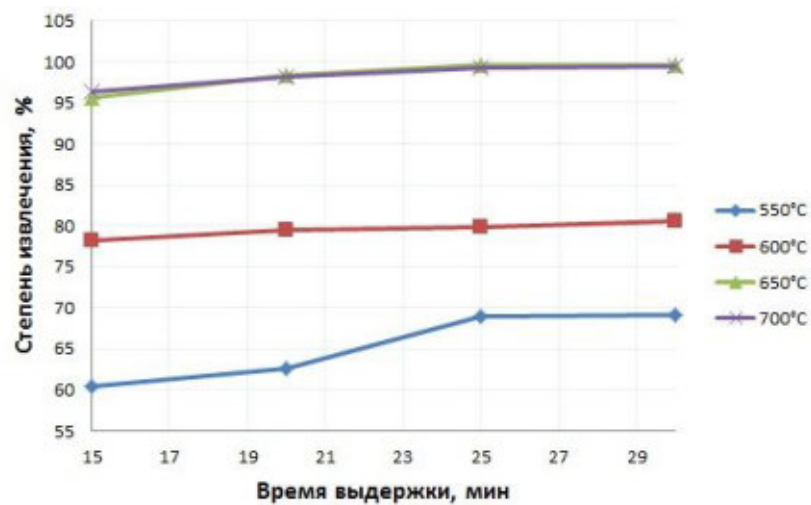


Рисунок 4.20 - Зависимость выхода иттрия от времени выдержки

Установлено, что степень восстановления РЗМ около 70% достигается при температуре синтеза 550°C, при этом с ростом температуры до 650°C степень восстановления РЗМ возрастает до 97-99%. В ходе экспериментов выявлены наиболее рациональные технологические режимы, а именно температура синтеза, равная 650°C, время проведения синтеза, равное 20 минутам, непрерывное перемешивание со скоростью вращения импеллера 50-100 об/мин.

Также были проведены экспериментальные исследования, где в качестве технологической солевой смеси использовали смесь солей состава YF_3 -NaF-KCl-NaCl. Исходные данные и результаты экспериментов по получению лигатуры магний-цинк-иттрий приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты экспериментов по получению лигатуры Mg-Zn-Y

№ опыта	KCl+NaCl, % мас.	Zn, % мас.	T, °C	t, мин	Выход Y, %
1	80	80	670	20	80-82
2	70	65	670	30	79-81
3	60	50	670	40	78-80
4	50	35	670	20	65-67
5	40	20	670	30	57-59
6	30	5	670	40	50-52
7	80	80	720	20	96-98
8	70	65	720	30	95-97
9	60	50	720	40	91-93
10	50	35	720	20	84-86
11	40	20	720	30	78-80
12	30	5	720	40	58-60
13	80	80	800	20	96-98
14	70	65	800	30	94-96
15	60	50	800	40	90-92
16	50	35	800	20	86-88
17	40	20	800	30	73-75
18	30	5	800	40	60-62

Установлено, что существенное влияние на степень восстановления иттрия, при использовании в качестве технологической солевой смеси фторида натрия и хлоридов калия и натрия, оказывает температура синтеза (720°C), при которой иттрий восстанавливается в течении 20 минут [122, 123]. Рациональное отношение магния к цинку составляет 1:2.

4.4 Оценка качества полученных лигатур

В результате проведенных плавок были получены лигатуры с содержанием РЗМ от 10 до 30 % мас. (рисунки 4.21-4.24), причем необходимое содержание РЗМ в лигатуре достигалось корректировкой содержания фторидов РЗМ в технологической солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2$ и $YF_3-NaF-KCl-NaCl$.



а)

б)

Рисунок 4.21 - Фотографии лигатура Mg-Zn-Nd: а – слиток; б – излом



а)

б)

Рисунок 4.22 - Фотографии лигатура Mg-Zn-Gd: а – слиток; б – излом



а)

б)

Рисунок 4.23 - Фотографии лигатура Mg-Zn-Y: а – слиток; б – излом

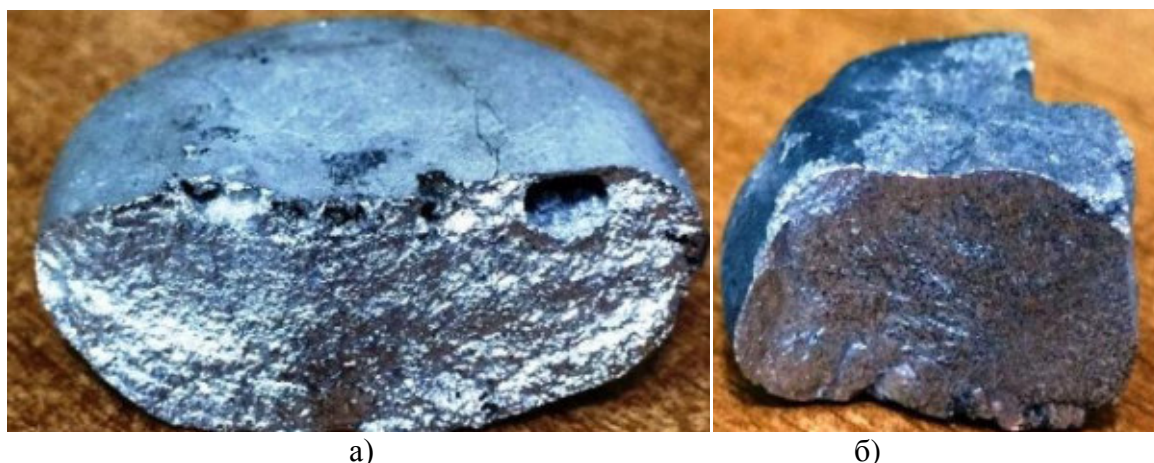


Рисунок 4.24 - Фотографии лигатура Mg-Zn-Y: а – излом; б – излом

Анализ качества полученных тройных лигатур показал, что макроструктура чистая, однородная, плотная, при этом отсутствуют неметаллические, оксидные и газообразные включения.

В таблице 4.4 приведен химический состав некоторых плавок лигатуры 25Mg-50Zn-25Nd, 25Mg-50Zn-25Gd, 35Mg-45Zn-20Y.

Таблица 4.4 – Химический состав полученных лигатур

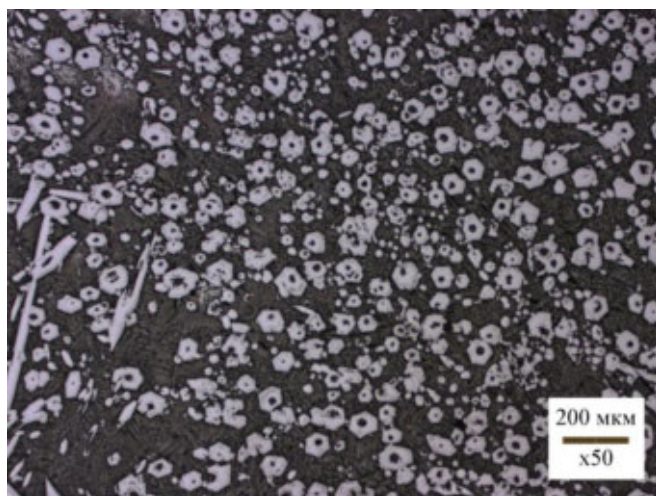
Марка	Норма							
	Массовая доля, %							
	Основных компонентов			Контролируемых примесей, не более				
	Цинк	Магний	РЗМ	Железо	Медь	Никель	Кремний	Алюминий
Mg-Zn-Nd, плавка №16	основа	24,9	25,4	0,04	0,02	-	0,03	0,03
Mg-Zn-Gd, плавка №16	основа	25,3	25,1	0,06	0,05	-	0,02	0,04
Mg-Zn-Y, плавка №16	основа	35,1	20,2	0,04	0,02	-	0,02	0,02
Mg-Zn-Y, плавка №8	основа	24,6	20,1	0,02	0,03	-	0,03	0,01

Из таблицы видно, что полученные лигатуры по наличию допустимых примесей соответствуют требованиям, предъявляемым к магниевым лигатурам.

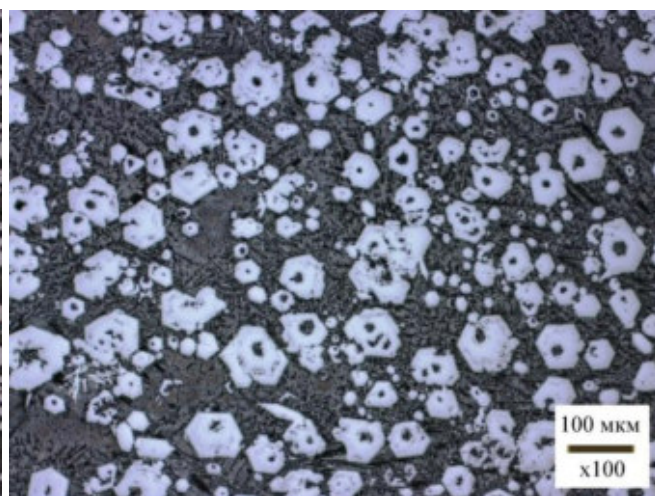
4.5 Металлографическое исследование лигатур

Микроструктурный анализ лигатур показал (рисунки 4.25-4.28), что лигатуры Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd имеют схожую структуру, включающую в себя

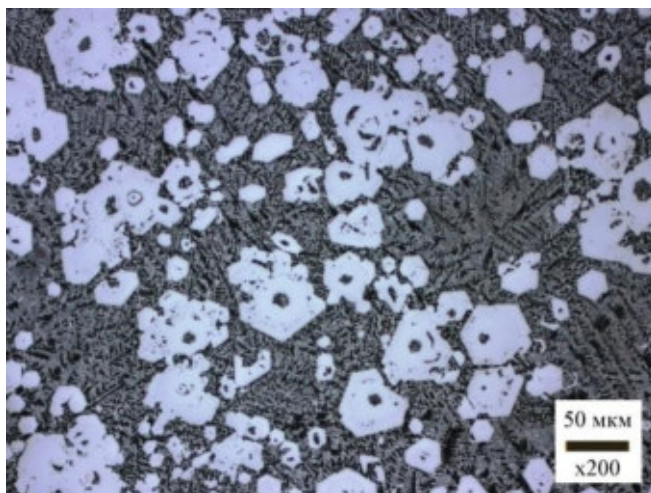
магниево-цинковую матрицу с равномерным распределением тройных интерметаллических соединений $Mg_xP_3M_yZn_z$ четко выраженной формы.



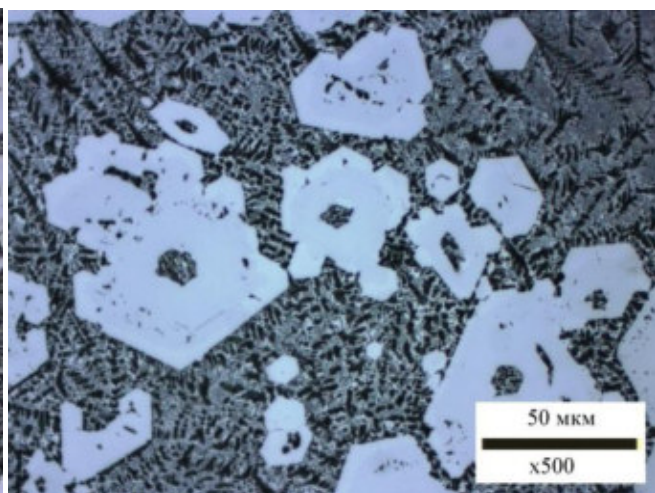
а) x50



б) x100

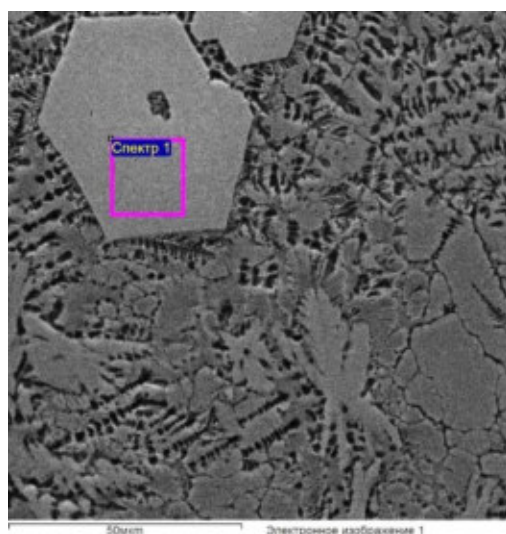


а) x200

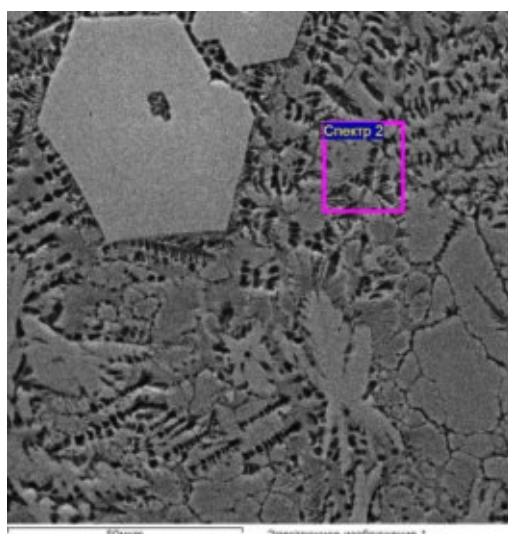


б) x500

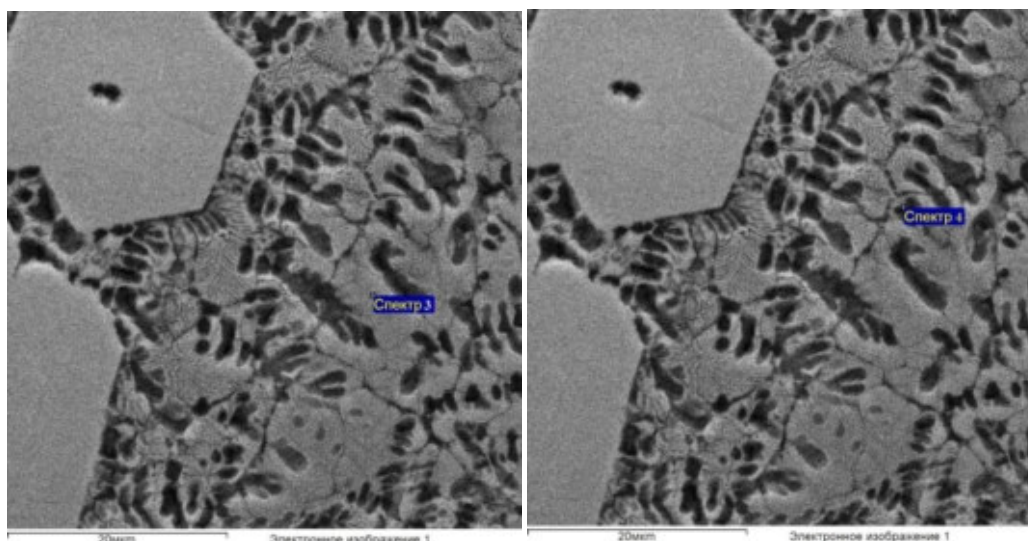
Рисунок 4.25 - Микроструктура лигатуры 25Mg-50Zn-25Nd
(а-х50, б-х100, в-х200, г-х500)



а) x2000



б) x2000



в) x4630

г) x4630

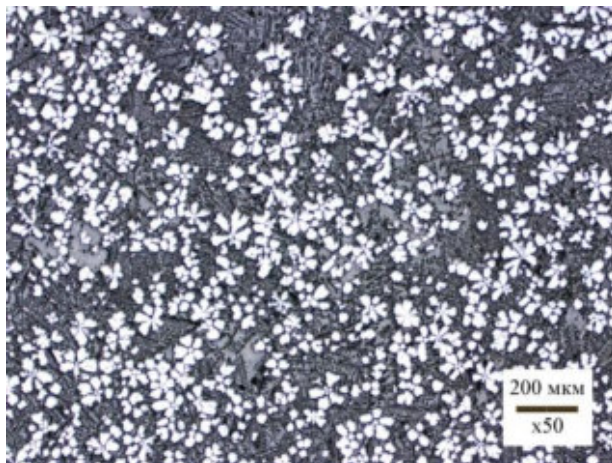
Рисунок 4.26 -Электронные изображения лигатуры 25Mg-50Zn-25Nd

Лигатура 25Mg-50Zn-25Nd характеризуется равномерным распределением интерметаллических соединений в объеме магниево-цинковой матрицы. Тройные интерметаллические соединения выражены в форме шестигранников. В таблице 4.5 представлены значения спектров лигатуры Mg-Zn-Nd.

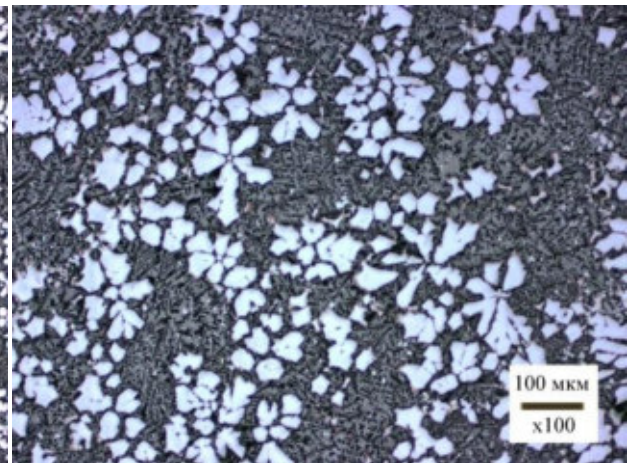
Таблица 4.5 – Значения спектров лигатуры Mg-Zn-Nd

Спектр	Mg, мас. %	Zn, мас. %	Nd, мас. %
Спектр 1	12,08	66,73	21,19
Спектр 2	32,41	60,72	6,88
Спектр 3	35,55	56,25	8,20
Спектр 4	17,13	76,02	6,85

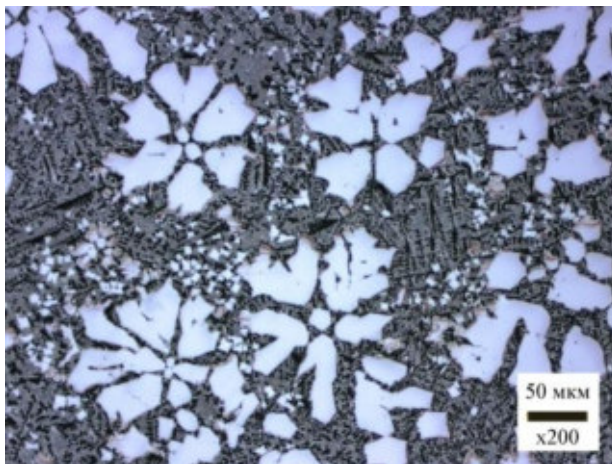
На рисунке 4.27, 4.28 представлена микроструктура лигатуры 25Mg-50Zn-25Gd. Установлено, что количество интерметаллических соединений в лигатуре повышается по мере повышения содержания РЗМ. В таблице 4.6 представлены значения спектров лигатуры Mg-Zn-Gd.



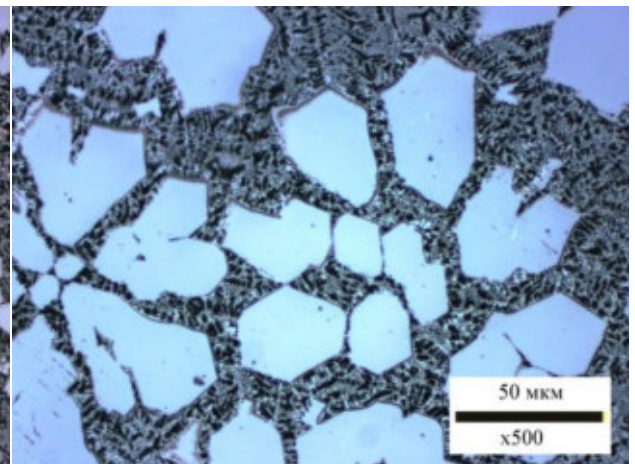
а) x50



б) x100

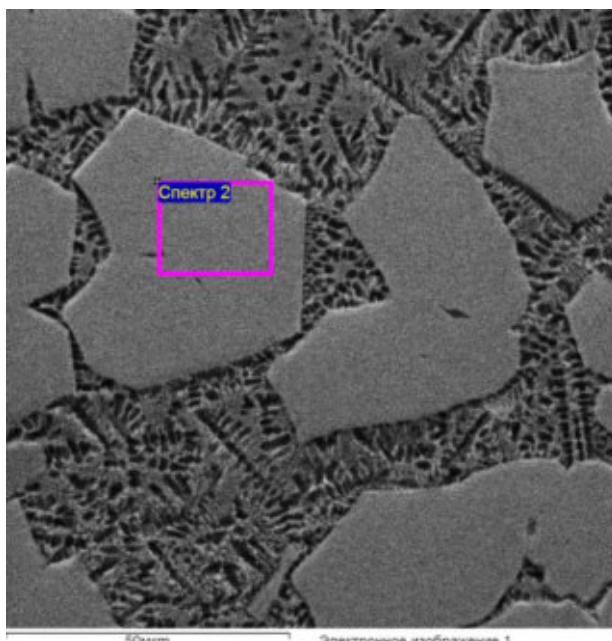


а) x200

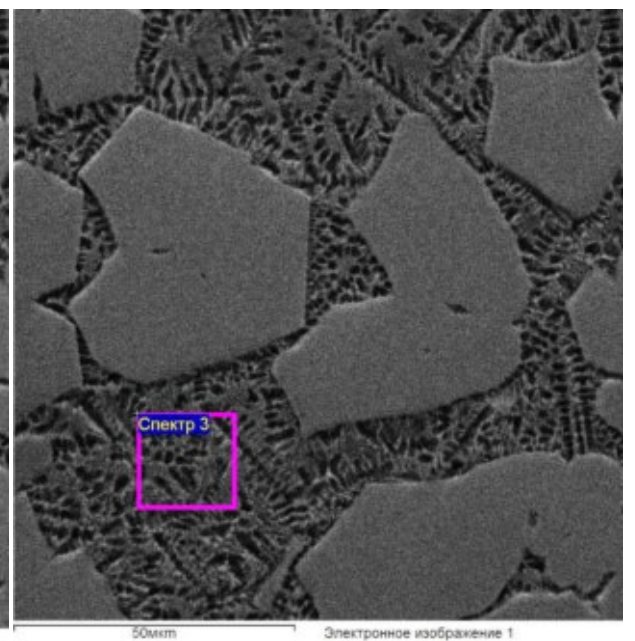


б) x500

Рисунок 4.27 - Микроструктура лигатуры 25Mg-50Zn-25Gd
(а-х50, б-х100, в-х200, г-х500)



а) x2000



б) x2000

Рисунок 4.28 - Электронные изображения лигатуры 25Mg-50Zn-25Gd

Таблица 4.6 – Значения спектров лигатуры Mg-Zn-Gd

Спектр	Mg, мас. %	Zn, мас. %	Gd, мас. %
Спектр 2	13,55	64,16	22,29
Спектр 3	35,19	64,81	-

Лигатура 25Mg-50Zn-25Gd характеризуется равномерным распределением интерметаллических соединений в объеме магниево-цинковой матрицы [124]. Тройные интерметаллические соединения имеют форму многоугольников.

Установлено, что микроструктура лигатуры магний-цинк-иттрий отличается от структуры тройных лигатур Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd и характеризуется замкнутой сеткой, образующейся при содержании иттрия около 15% (рисунок 4.29, 4.30). На электронных изображениях микроструктур видно, что интерметаллические соединения имеют эвтектическое строение, т.е. кристаллизуются в составе эвтектики, которая состоит из твердого раствора (магний-цинк) и интерметаллических соединений $Mg_xY_yZn_z$. В таблице 4.7 представлены значения спектров лигатуры Mg-Zn-Y.

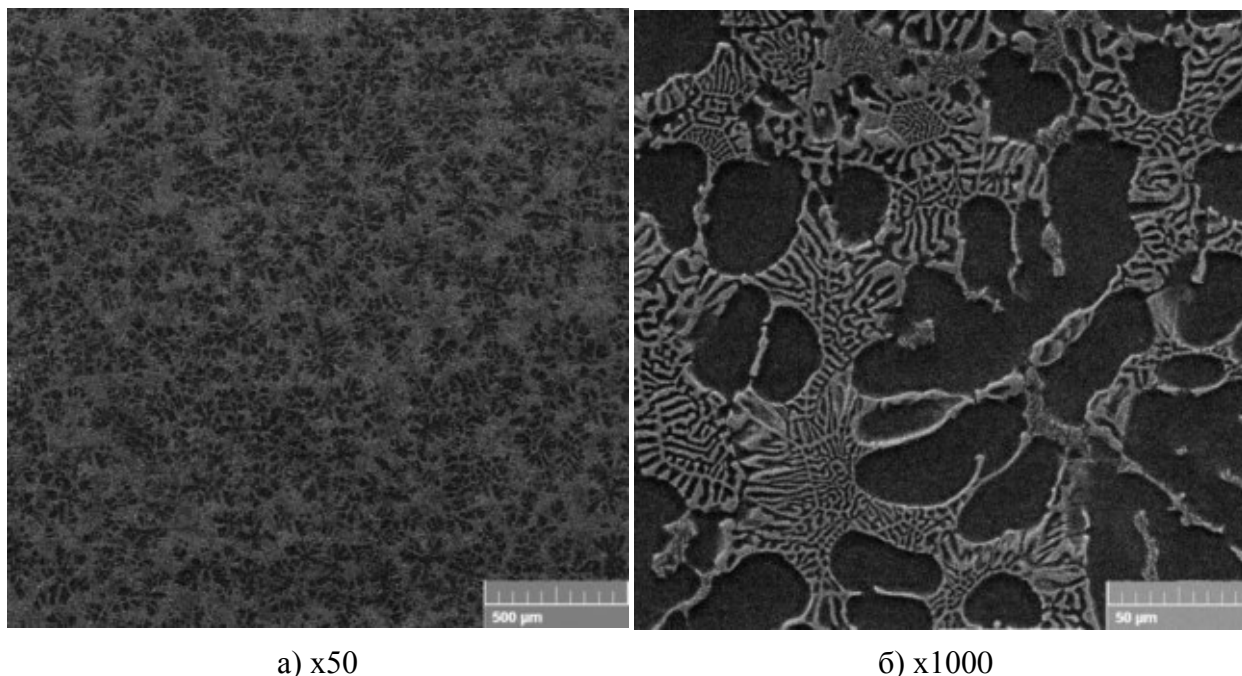


Рисунок 4.29 - Электронные изображения лигатуры 35Mg-45Zn-20Y

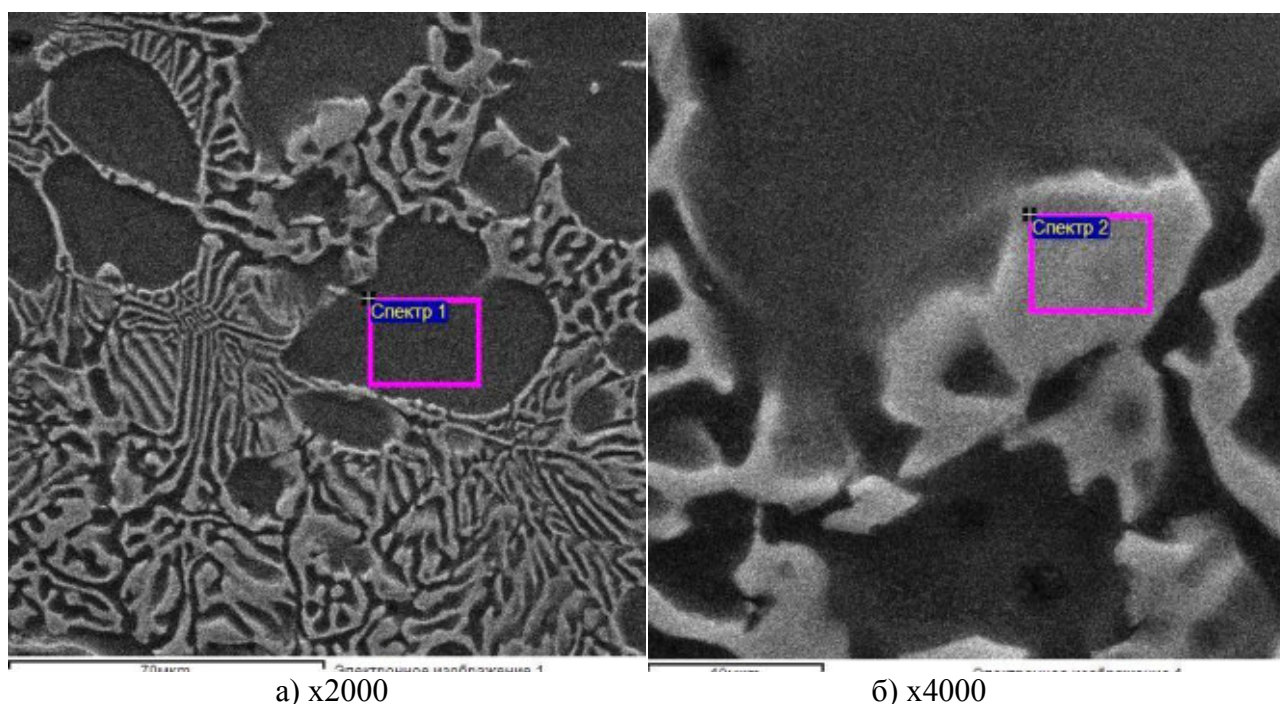


Рисунок 4.30 - Электронные изображения лигатуры 35Mg-45Zn-20Y

Таблица 4.7 – Значения спектров лигатуры Mg-Zn-Y

Спектр	Mg, мас. %	Zn, мас. %	Y, мас. %
Спектр 1	92,68	7,32	-
Спектр 2	18,83	57,14	24,03

Тройные интерметаллические соединения состава $Mg_xY_yZn_z$ содержат до 24 мас.% иттрия, 19 мас.% магния и 57 мас.% цинка [122, 124].

4.6 Выводы по главе 4

1. Установлено, что при плавлении фторида иттрия совместно с солевой смесью KCl-NaCl-CaCl₂ и NaF-KCl-NaCl образуются комплексные соли иттрия ($Na_{1,5}Y_{2,5}F_9$, $NaYF_4$, $Na_5Y_9F_{32}$ и KY_7F_{22}), которые на этапе восстановления являются прекурсорами.

2. В результате дифференциально-термического анализа определены интервалы температур тепловых эффектов (от 475 до 630,7°C) при проведении процесса магнийтермического восстановления РЗМ из солевой смеси KCl-NaCl-CaCl₂ в присутствии цинка.

3. Экспериментально доказано, что при синтезе тройных лигатур Mg-Zn-РЗМ рациональное отношение магния к цинку составляет 1:2, при котором

достигается уменьшение температуры синтеза (до 650 °С) и времени синтеза (до 20 минут) тройных лигатур при восстановлении РЗМ из технологической солевой смеси KCl-NaCl-CaCl_2 . Процесс магниетермического восстановления при добавлении цинка характеризуется высоким извлечением неодима (до 99,4%), гадолиния (до 98,1%) и иттрия (до 97,4%), при этом полученная лигатура не гранулируется в расплаве солей, а образуется в виде слитка, что позволяет не включать хлорид магния и фторид кальция в состав технологической солевой смеси. Установлено, что при отношении $\text{Mg:Zn } 2:1$ максимальное извлечение иттрия составляет 40,4%, а при отношении $\text{Mg:Zn } 1:2$ извлечение иттрия увеличивается до 97,2%.

4. Проведенные экспериментальные исследования, где в качестве технологической солевой смеси использовали $\text{YF}_3\text{-NaF-KCl-NaCl}$, показали, что существенное влияние на степень восстановления иттрия (до 98%), оказывает температура синтеза (до 720°С) и время выдержки (до 20 минут).

5. Разработаны способы получения тройных лигатур магний-цинк-иттрий (патенты на изобретения РФ №2675709, №2682191), магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний магниетермическим восстановлением РЗМ в присутствии цинка из фторидно-хлоридных расплавов при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl-NaCl-CaCl_2 и NaF-KCl-NaCl (при восстановлении иттрия).

6. Анализ микроструктуры показал, что полученные тройные лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений ($\text{Mg}_x\text{Y}_y\text{Zn}_z$) в объеме магниево-цинковой матрицы.

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. Проведенный анализ влияния неодима, гадолиния и иттрия на свойства и структуру магниевых сплавов, анализ патентной активности в России в области магниевых сплавов с РЗМ, а также анализ известных технических решений по получению магниевых лигатур позволяет сделать следующее заключение:

- неодим, гадолиний и иттрий, образуют с магнием интерметаллические соединения, которые повышают жаропрочность и механические свойства магниевых сплавов;

- цинк относится к числу широко используемых легирующих добавок в магниевых сплавах с РЗМ и вводится для повышения прочности в литейные и деформируемые сплавы;

- запатентованные на территории Российской Федерации магниевые сплавы с РЗМ характеризуются наличием в составе легирующих элементов, таких как неодим, гадолиний и иттрий;

- магниевые лигатуры с цирконием, в том числе многокомпонентные, полученные методом металлотермического восстановления, эффективно применяются при производстве магниевых сплавов. Однако в отечественной и зарубежной литературе практически не освещены вопросы получения лигатур магний-РЗМ;

- доказана актуальность проводимых исследований, направленных на разработку способов получения лигатур Mg-Nd, Mg-Gd и тройных лигатур Mg-Zn-Nd, Mg-Zn-Gd, Mg-Zn-Y.

2. Изучение взаимодействия РЗМ с магнием и цинком, анализ требований, предъявляемых к флюсам для плавки магниевых сплавов, а также термодинамический анализ магниетермического восстановления фторидов

неодима и гадолиния с учетом образования интерметаллических соединений позволяют сделать следующие выводы:

- при синтезе двойных лигатур Mg-Nd, Mg-Gd возможно образование интерметаллических соединений состава $Mg_{41}Nd_5$, $Mg_{12}Nd$, Mg_5Gd , а при восстановлении РЗМ магнием, при вводе в расплав цинка высоковероятно получение тройных лигатур с интерметаллическими соединениями вида $Mg_xZn_yPЗМ_z$;

- выбран состав солевой смеси, характеризующийся температурой плавления меньшей, чем температура плавления магния, и высокой растворимостью в ней фторида магния, основой которой является смесь хлоридов $35KCl-35NaCl-30CaCl_2$;

- термодинамический анализ магниетермического восстановления фторидов неодима и гадолиния с учетом образования интерметаллических соединений свидетельствует о высокой термодинамической вероятности получения лигатур, поскольку рассчитанные значения энергии Гиббса имеют отрицательные значения в интервале температур 300-1100 К;

3. Результаты экспериментальных исследований процесса магниетермического получения лигатур магний-неодим, магний-гадолиний позволяют сделать следующее заключение:

- 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;

- в результате дифференциально-термического анализа определены интервалы температур тепловых эффектов при плавлении (начало плавления $520,4^{\circ}C$) компонентов солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2-MgCl_2-CaF_2-NdF_3(GdF_3)$, а также при проведении процесса магниетермического восстановления РЗМ из солевой смеси. Установлены экзотермические эффекты восстановления в интервале температур от 560 до $623,7^{\circ}C$;

- с учетом расчета констант скорости реакций при температурах 690 , 740 , 800 , $840^{\circ}C$ были найдены значения энергии активации, равные $21,87$ кДж/моль

для неодима и 25,12 кДж/моль для гадолиния, соответствующие кинетической области протекания процесса;

- в результате обработки экспериментальных данных и полученных уравнений регрессии, установлено, что наибольшее влияние на степень восстановления РЗМ оказывает фактор X_1 – отношение хлориды : фторид РЗМ и X_3 – время выдержки;

- 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. Установлено, что при температуре на стадии синтеза магниевой лигатуры от 730 до 740°C затрачивается минимальное время (до 30 минут) на проведение реакции восстановления неодима и гадолиния, при этом обеспечиваются благоприятные условия для работы перемешивающих устройств, скорость вращения которых должна составлять не менее 100 об/мин. При выдерживании необходимых технологических параметров (отношение фторид РЗМ : хлориды = 1:4, T = 730-740°C, время выдержки = 30 минут, скорость перемешивания = 100 об./минуту) обеспечивается выход неодима и гадолиния в лигатуру от 95 до 97%;

- полученные образцы лигатур соответствуют ТУ-48-4-271-91 по содержанию допустимых примесей. Изломы чушек лигатуры характеризуются однородностью, плотностью, отсутствием неметаллических и оксидных включений;

- анализ микроструктуры показал, что лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений (Mg₁₂Nd, Mg₅Gd) в объеме магниевой матрицы;

- в результате сравнения цен на лигатуры установлено, что лигатура Mg-35Nd, полученная по способу магниетермического восстановления, имеет себестоимость ниже в среднем на 436 тыс. рублей, а лигатура Mg-30Gd на 493 тыс. руб. с тонны, чем магниевые лигатуры с РЗМ, полученные способом прямого сплавления.

4. Результаты экспериментальных исследований процесса магниетермического получения тройных лигатур магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний, магний-цинк-иттрий позволяют сделать следующие выводы:

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

- в результате дифференциально-термического анализа определены интервалы температур тепловых эффектов (от 475 до 630,7°C) при проведении процесса магниетермического восстановления РЗМ из солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2$ в присутствии цинка;

- экспериментально доказано, что при синтезе тройных лигатур $Mg-Zn-РЗМ$ рациональное отношение магния к цинку составляет 1:2, при котором достигается уменьшение температуры синтеза (до 650 °C) и времени синтеза (до 20 минут) тройных лигатур при восстановлении РЗМ из технологической солевой смеси $KCl-NaCl-CaCl_2$. Процесс магниетермического восстановления при добавлении цинка характеризуется высоким извлечением неодима (до 99,4%), гадолиния (до 98,1%) и иттрия (до 97,4%), при этом полученная лигатура не гранулируется в расплаве солей, а образуется в виде слитка, что позволяет не включать в состав технологической солевой смеси – хлорида магния и фторида кальция, соответственно. Установлено, 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%;

- существенное влияние на степень восстановления иттрия (до 98%), оказывает температура синтеза (до 720°C), и время выдержки (до 20 минут) (при использовании в качестве технологической солевой смеси использовали $YF_3-NaF-KCl-NaCl$);

- разработаны способы получения тройных лигатур магний-цинк-иттрий (патенты на изобретения РФ №2675709, №2682191), магний-цинк-неодим, магний-цинк-гадолиний магниетермическим восстановлением РЗМ в присутствии

цинка из фторидно-хлоридных расплавов при использовании в качестве технологической солевой смеси – солей: KCl-NaCl-CaCl_2 и NaF-KCl-NaCl (при восстановлении иттрия);

- анализ микроструктуры показал, что полученные тройные лигатуры характеризуются равномерным распределением интерметаллических соединений ($\text{Mg}_x\text{Y}_y\text{Zn}_z$) в объеме магниево-цинковой матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М. Металловедение редкоземельных металлов / Е.М. Савицкий, В.Ф. Терехова. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
2. Рохлин Л. Л. Исследования для разработки новых конструкционных магниевых сплавов с редкоземельными металлами / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Е.А. Лукьянова, И.Е. Тарытина, С.В. Добаткин // Технология легких сплавов. – 2018. – №. 4. – С. 44-53.
3. Рохлин Л. Л. Исследование свойств высокопрочного магниевого сплава системы Mg-Y-Gd-Zr // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2010. – №. 12. – С. 15-18.
4. Свидерская З. А. Магниевые сплавы, содержащие неодим / З. А. Свидерская, Л.Л. Рохлин. – М.: Наука, 1965. – 139 с.
5. Свидерская З. А. Исследование магниевых сплавов, легированных иттрием / З. А. Свидерская, А. А. Орешкина // Сплавы цветных металлов: Сборник статей к 70-летию со дня рождения акад. А.А. Бочвара. – 1972. – 161 с.
6. Дриц Н. Е. Принципы легирования жаропрочных сплавов на основе магния / Н.Е. Дриц, Л.Л. Рохлин // Известия академии наук СССР Металлы. – 1982. – №. 5. – С. 18-24.
7. Металловедение и обработка цветных сплавов: К 90-летию со дня рождения академика А.А. Бочвара. Сборник научных статей. – М.: Наука, 1992. – 231 с.
8. И.И. Новиков. Термическая обработка. Сплавы : учебное пособие / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной; под ред. В.С. Золоторевского. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2014.– 528 с.
9. Трофимов Н. В. Литейные магниевые сплавы (обзор) / Н. В. Трофимов, А.А.Леонов, В. А. Дуюнова, З. П. Уридия // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – №. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2018).

10. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1. – С. 3-33.
11. Волкова Е.Ф. О современных тенденциях развития магниевых сплавов / Е.Ф. Волкова, В.А. Дуюнова // Технология легких сплавов. – 2016. – №3. – С. 94-105.
12. Волкова Е.Ф. Анализ и итоги Международной конференции «Магний-Новые горизонты» (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2016. – №1. – С. 86-94.
13. Каблов Е.Н. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2013. – №2. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2016).
14. Рохлин Л. Л. Распад пересыщенного твердого раствора в тройном сплаве Mg-Nd-Y //Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97. – №. 1. – С. 71-77.
15. Рохлин Л. Л. Влияние церия на кинетику распада пересыщенного твердого раствора в сплавах Mg-Y //Физика металлов и металловедение. – 2005. – Т. 100. – №. 2. – С. 70-75.
16. Рохлин Л. Л. Механические свойства литых сплавов Mg-Y-Gd-Zr и Mg-Sm-Tb-Zr, полученных методом направленной кристаллизации // Металлы. – 2014. – №. 4. – С. 22-27.
17. Рохлин Л.Л. Поведение при отжиге высокопрочного магниевого сплава ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr / Л.Л. Рохлин, Т.В. Добаткина, Н.И. Никитина, И.Е. Тарытина, Е.А. Лукьянова // Перспективные материалы. – 2011. – № 6. – С. 53-58.
18. Рохлин Л.Л. Фазовые равновесия в сплавах системы Mg-Y-Gd-Sm / Л.Л. Рохлин, Е.А. Лукьянова, Т.В. Добаткина, Н.А. Аладьев, И.Г. Королькова // Металлы. – 2012. – № 5. – С. 71-77.

19. J. P Hadorn [et. al.]. A new metastable phase in dilute, hot-rolled Mg–Nd alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2012. – Vol. 533. – P. 9-16.
20. X. Xu [et. al.]. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg–Y–Zr–Nd alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2017. – Vol.33. – P. 926–934.
21. S. Liu [et. al.]. Effects of intermediate annealing on twin evolution in twin-structured Mg–Nd alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 763. P. 11–17.
22. B. N. Du [et. al.]. Optimization of microstructure and mechanical property of a Mg–Zn–Y–Nd alloy by extrusion process // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2019. – Vol. 775. – P. 990-1001.
23. W. Zhang [et. al.]. Effect of grain refinement and crystallographic texture produced by friction stir processing on the biodegradation behavior of a Mg–Nd–Zn alloy // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2019. - Vol. 35. – Is. 5. – P. 777-783.
24. E. L. Solomon [et. al.]. Early precipitate morphologies in Mg–Nd–(Zr) alloys // *Scripta Material*. 2017. – Vol. 128. – P. 14-17.
25. C. Chang [et. al.]. Effects of Nd and rotary forging on mechanical properties of AZ71 Mg alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – Vol. 25. – P. 3223–3231.
26. Q. Jiang [et. al.]. The corrosion behavior and mechanical property of the Mg–7Y–xNd ternary alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2018. – Vol. 6. – Is. 4. – P. 346-355.
27. B. Zhou [et. al.]. Study of age hardening in a Mg–2.2 Nd alloy by in situ synchrotron X-ray diffraction and mechanical tests // *Materials Science and Engineering: A*. – 2017. – Vol. 708. – P. 319–328.
28. Добаткина Т.В. Деформируемый магниевый сплав ИМВ7-1, содержащий редкоземельные металлы, для работы при близких к комнатной и повышенных температурах / Т.В. Добаткина, Л.Л. Рохлин, Е.А. Лукьянова // Труды 10-й Международной технической конференции «Современные

металлические материалы и технологии» (СММТ'13), Санкт-Петербург, 25-29 июня. – 2013. – С. 560-566.

29. Добаткин С.В. Структура и свойства магниевого сплава Mg-5%Y-5%Gd-0,4%Zr после сдвига под давлением / С.В. Добаткин, Л. Л. Рохлин, М.Ю. Мурашкин, Т.В. Добаткина, И.Е. Тарытина, Е.А. Лукьянова // Сборник тезисов V Всероссийской конференции «НАНО 2013» 23-27 сентября, Звенигород. – 2013. – С.287-288.

30. J. Chen [et. al.]. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn-xGd-0.5Zr alloys // Journal of Materials Science and Technology. – 2019. – Vol. 35. – Is.4. – P. 503-511.

31. J. Liu [et. al.]. Role of the LPSO structure in the improvement of corrosion resistance of Mg-Gd-Zn-Zr alloys // Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 782. – P. 648-658.

32. Y. Xu [et. al.]. Effects of Gd solutes on hardness and yield strength of Mg alloys // Progress in Natural Science: Materials International. – 2018. – Vol. 28. – Is. 6. – P. 724-730.

33. S. Qian [et. al.]. Solute-homogenization model and its experimental verification in Mg-Gd-based alloys // Journal of Materials Science and Technology. – 2018. - Vol. 34. – Is.7. – P. 1132-1141.

34. D.Nagarajan [et. al.]. Anelasticity in cast Mg-Gd alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 695. – P. 14-19.

35. L.Y.Zhao [et. al.]. Study on the evolution pattern of grain orientation and misorientation during the static recrystallization of cold-rolled Mg-Zn-Gd alloy // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 150. – P. 252-266.

36. J. Wang [et. al.]. Creep behaviors of a highly concentrated Mg-18 wt%Gd binary alloy with and without artificial aging // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 774. – P. 1036-1045.

37. T. Chen [et. al.]. The role of long-period stacking ordered phases in the deformation behavior of a strong textured Mg-Zn-Gd-Y-Zr alloy sheet processed by hot extrusion // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 750. – P. 31-39.

38. X. Liu [et. al.]. Effects of Nd/Gd value on the microstructures and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Nd–Zr alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2016. – Vol. 4. – Is. 3. – P. 214-219.
39. Junxiu Chen [et. al.]. Effect of minor content of Gd on the mechanical and degradable properties of as-cast Mg-2Zn-xGd-0.5Zr alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. - Vol. 35. - Is. 4. - P. 503-511.
40. Рохлин Л. Л. Механические свойства литых сплавов Mg–Y–Gd–Zr И Mg–Sm–Tb–Zr, полученных методом направленной кристаллизации // *Вестник Донбасской академии*. – 2014. – №1. – С. 129-133.
41. Yuling Xu [et. al.]. Effects of Gd solutes on hardness and yield strength of Mg alloys // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2018. – Vol. 28. - Is. 6. – P. 724-730.
42. Jie Wei [et. al.]. Microstructure refinement of Mg-Al-RE alloy by Gd addition // *Materials Letters*. – 2019. – Vol. 246. – P. 125-128.
43. Каблов Е. Н., Волкова Е. Ф., Филонова Е. В. Влияние РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-РЗЭ / Е. Н. Каблов, Е.Ф.Волкова, Е.В. Филонова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2017. – №7. – С. 19-26.
44. Волкова Е. Ф., Акинина М. В., Мостяев И. В. Пути повышения основных механических характеристик магниевых деформируемых сплавов / Е. Ф. Волкова, М. В. Акинина, И. В. Мостяев // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* – 2017. - №.10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.09.2018).
45. Y.Chen [et. al.]. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Sn-Zn-Y alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 740. – P. 727-734.
46. Дриц М. Х., Абрикосов Н. Х. Магниеые сплавы с иттрием / М. Х. Дриц, Н. Х. Абрикосов. – М.: Наука, 1979. – 210 с.
47. Z. Zhang [et. al.]. Microstructures, mechanical properties and corrosion behaviors of Mg–Y–Zn–Zr alloys with specific Y/Zn mole ratios // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 624. – P.116-125.

48. 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.

49. Савченков С.А. Синтез лигатур на основе магния // XV Российская 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.

50. R. Niu [et. al.]. Effect of yttrium addition on microstructures, damping properties and mechanical properties of as-cast Mg-based ternary alloys // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 6. – Is. 4. – P. 346-355.

51. Акинина М.В. Исследование структуры и фазового состава серийного магниевых сплава МЛ19 в литом и термообработанном состояниях / М.В. Акинина, Е.Ф. Волкова, И.В. Мостяев, Н.В. Трофимов // Металловедение и современные разработки в области технологий литья, деформации и антикоррозионной защиты легких сплавов : материалы Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 12 апреля 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ. – 2019. – С. 7-20.

52. Z. Jinghuai [et. al.]. Recent developments in high-strength Mg-RE-based alloys: Focusing on Mg-Gd and Mg-Y systems // Journal of Magnesium and Alloys. – 2018. – Vol.6. – Is. 3. – P. 277-291.

53. Пат. 2554269 РФ Сплав на основе магния и изделие, выполненное из него / Каблов Е.Н., Антипов В.В., Волкова Е.Ф., Чекалин О.М., Акинина М.В.; патентообладатель ФГУП "ВИАМ". - 2014107964/02; заявл. 03.03.2014; опубл. 27.06.2015. Бюл. №18. – 7 с.

54. Пат. 2562190 РФ Сплав на основе магния / Каблов Е.Н., Антипов В.В., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П., Фролов А.В., Леонов А.А.; патентообладатель ФГУП "ВИАМ". - 2014145124/02; заявл. 10.11.2014; опубл. 10.09.2015. Бюл. №25. – 6 с.

55. Пат. 2437949 РФ Литой композиционный материал на основе магниевых сплава и способ его получения / Чернышова Т. А., Рохлин Л. Л.,

Сазонов М. А.; патентообладатель ИМЕТ РАН. - 2010125560/02; заявл. 23.06.2010; опубл. 27.12.2011. Бюл. №36. – 9 с.

56. Пат. 2437949 РФ Литейный магниевый сплав с редкоземельными металлами / Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Королькова И.Г., Тарытина И.Е., Добаткин С.В.; патентообладатель ИМЕТ РАН. - 2015142214; заявл. 06.10.2015; опубл. 06.04.2018. Бюл. №11. – 12 с.

57. Пат. 2351675 РФ Литейные магниевые сплавы / Лайон П. [и др.]; патентообладатель Магнезиум Электрон Лимитед. - 2009113576/02; заявл. 08.10.2004; опубл. 10.04.2009. Бюл. №10. – 29 с.

58. Пат. 2450068 РФ Магниево-гадолиниевые сплавы / Вилкс Т. Э. [и др.]; патентообладатель Магнезиум Электрон Лимитед. - 2006115699/02; заявл. 12.07.2007; опубл. 10.05.2012. Бюл. №13. – 8 с.

59. Пат. 2513323 РФ Магниевый сплав, содержащий редкоземельные металлы / Лайон П. [и др.]; патентообладатель Магнезиум Электрон Лимитед. - 2011112054/02; заявл. 30.09.2009; опубл. 20.04.2014. Бюл. №11. – 23 с.

60. Напалков В.И. Легирование и модифицирование алюминия и магния / В.И.Напалков, С.В. Махов. – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.

61. Э.А. Попова. Лигатурные сплавы Al–Sc–Zr, Al–Sc–Ti, Al–Ti–Zr, их получение, состав, структура // Расплавы. – 2013. – №3. – С. 13-19.

62. Effects of Different State Mg-5Sr-10Y Master Alloys on the Microstructure Refinement of AZ31 Magnesium Alloy / P. Xiaodong [et. al.] // Rare Metal Materials and Engineering. – 2013. - Vol. 42. – Is. 12. – P. 2421-2426.

63. Y. Li [et. al.]. Effects of the Grain Refiner Mg-Al-C Master Alloy on the Low Cycle Fatigue Life of AZ91D Magnesium Alloy // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 27. – P. 1808-1816.

64. Попова Э.А. Влияние состава лигатуры Al–Zr–Y на эффект модифицирования сплава Al–4% Cu / Э.А.Попова, П.В. Котенков // Расплавы. – 2016. – №2. – С. 185-192.

65. Осинкина Т. В. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с

диоксидом титана / Т. В. Осинкина, С. А. Красиков, Е. М. Жилина, С. Н. Агафонов, Л. Б. Ведмидь, С. В. Жидовинова // Расплавы. – 2018. – №5. – С. 553-560.

66. J. Zhang [et. al.]. Effect of Ca on crystallization of Mg-based master alloy containing spherical quasicrystal // Transactions of Non ferrous Metals Society of China. – 2007. – Vol. – 17. P. 273–279.

67. Александровский С. В. Синтез алюминиевых лигатур с переходными и редкими металлами // Цветная металлургия. – 2011. – №. 4. – С. 16-21.

68. Александровский С. В. Применение лигатур Al-Mg-Sc для получения высокопрочных алюминиевых сплавов / С.В. Александровский, В.В. Чижиков // Цветная металлургия. – 1997. – №. 3. – С. 29-55.

69. W. Guobing [et. al.]. Structure Heredity Effect of Mg-10Y Master Alloy in AZ31 Magnesium Alloy // Rare Metal Materials and Engineering. – 2013. – Vol. 42. Is. – 10. – P. 2009-2013.

70. Пат. 2024642 РФ Способ изготовления магнийсодержащей лигатуры / Петров Л. А. [и др.]; патентообладатель Научно-производственное объединение "Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения". - 4919222/02; заявл. 29.12.1990; опубл. 15.12.1994.

71. Patent CN 101705407 Magnesium base spherical quasicrystal master alloy and preparation method thereof / Jian Ding; Applicant: Univ hebei technology – 12.05.2010. P. 8.

72. Ахмедов М. Ч. Термодинамические свойства сплавов Mg-Al, Y-Mg, Nd-Mg и кинетика катодных процессов применительно к электролитическому получению лигатур : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.16.02 / М. Ч. Ахмедов; УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина. – Екатеринбург, 2010. – 23 с.

73. Лебедев В.А. Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов неодим – магний / В.А. Лебедев, М.Ч. Ахмедов // Расплавы. – 2010. – №3. – с.21-25.

74. Барышников Н. В. Восстановление фторида иттрия из хлоридных расплавов / Л. П. Скрипалева, В. Д. Савин, Г. Г. Морозов, А.С. Деревянко // Труды Гиредмета. – 1974. – с.

75. Savchenkov S.A. The metallothermic process research of magnesium-yttrium master alloys / S.A. Savchenkov, V.Yu. Bazhin // TU Bergakademie Freiberg Scientific Reports on Resource. – 2016. – Is.1. P. – 315-319.

76. Пат. 2650656 РФ Способ получения лигатуры магний-иттрий / Сизяков В.М. [и др.]; патентообладатель Санкт-Петербургский горный университет. - 2017109335, заявл. 20.03.2017; опубл. 16.04.2018. Бюл. №11. С.7.

77. Белкин Г. И. Производство магний-циркониевых лигатур и сплавов // М: ЗАО Металлургиздат. 2001. 146 с.

78. Пат. 2230816 РФ Способ получения магниев-циркониевых лигатур / Белкин Г.И. [и др.]; патентообладатель Открытое акционерное общество «Соликамский магниевый завод». - 2002124186/02, заявл. 11.09.2002; опубл. 20.06.2004. Бюл. №17.

79. А.З. П. Уридия, И. Ю. Мухина, А. В. Фролов, А. А. Леонов. Исследование микроструктуры магниев-циркониевой лигатуры и жаропрочного литейного магниев-сплава МЛ10. Электронный научный журнал "Труды ВИАМ". 2015. №10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 25.01.2018).

80. Пат. 2234552 РФ Способ получения лигатуры магний-цирконий редкоземельные металлы / Белкин Г.И. [и др.]; патентообладатель Открытое акционерное общество «Соликамский магниевый завод». - 2002124185/02, заявл. 11.09.2002; опубл. 10.04.2004. Бюл. №10.

81. Авторское свидетельство СССР 1678075 Способ получения чушкового сплава магний-неодим-цирконий / Белкин Г.И. [и др.]; заявители Березниковский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института титана, Соликамский магниевый завод. - 4713831/02, заявл. 29.05.1989; опубл. 27.11.1995.

82. Савицкий Е. М. Диаграмма состояния сплавов системы магний-неодим / Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. А.Новикова // Журнал неорганическая химии. – 1958. – Т. 9. – С. 21-38.

83. Okamoto H. Mg-Nd // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2007. – №.4. – С. 405-405.
84. Дриц М.Е. Растворимость неодима в магнии // М.Е. Дриц, З.А. Свидерская. Технология легких сплавов. – 1975. – № 2. – С. 10-14.
85. Fan Meng. Thermodynamic optimization of Mg-Nd system // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. - Vol. 17. – Is. – 1. – P. 77-81.
86. Nayeb-Hashemi A. A. The Mg-Nd system (Magnesium-Neodymium) // Journal of Phase Equilibria. – 1988. – №. 5. – С. 618-623.
87. S. Gorsse [et. al.]. A thermodynamic assessment of the Mg–Nd binary system using random solution and associate models for the liquid phase // Journal of Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 392. – 253-262.
88. C. Zhai [et. al.]. Thermodynamically analyzing the formation of $Mg_{12}Nd$ and $Mg_{41}Nd_5$ in Mg-Nd system under a static magnetic field // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 773. – P. 202-209.
89. Савицкий Е.М. Гадолиний и его сплавы / Е.М.Савицкий, В.Ф. Терехова, И.В. Буров // Цветные металлы. – 1960. – № 2. – С.59-64.
90. Терехова В.Ф. Фазовые диаграммы состояния с участием гадолиния / В.Ф. Терехова, Е.М. Савицкий // В кн.: Вопросы теории и применения редкоземельных металлов. - М.: Наука. – 1964. - С.116-123.
91. S. K. Das [et. al.]. Thermodynamic modeling and diffusion kinetic experiments of binary Mg–Gd and Mg–Y systems // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 71. – P. 164 –175.
92. Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. – Ohio, USA: ASM International Materials Park. – 2nd ed. –1990. – p. 3503.
93. Рохлин Л. Л. Магниеые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука. – 1980. – 201 с.
94. Y. Ouyang [et. al.]. Investigation of diffusion behavior and mechanical properties of Mg-Zn system // Calphad. – 2019. – Vol. 65. – P. 204-211.
95. X. J. Liu [et. al.]. Thermodynamic assessment of the Zn–Y and Al–Zn–Y systems / // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. – 452. – P.283–290.

96. X. J. Liu [et. al.]. Thermodynamic assessments of the Sm–Zn and Nd–Zn systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 468. P. 115–121.
97. Z. Zhu [et. al.]. Thermodynamic modeling of the Y–Mg–Zn, Gd–Mg–Zn, Tb–Mg–Zn, Dy–Mg–Zn, Ho–Mg–Zn, Er–Mg–Zn, Tm–Mg–Zn and Lu–Mg–Zn systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. Vol. – 652. – P.426-443.
98. Thermodynamic modelling of the Y–Zn and Mg–Zn–Y systems / G. Shao [et. al.] // *Calphad*. – 2006. – Vol. 30. – P. 286–295.
99. Z. Gharghouri [et. al.]. Thermodynamic modelling and in-situ neutron diffraction investigation of the (Nd+Mg+Zn) system / // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2007. - Vol. 94. P. 43-51.
100. Z. Zhu [et. al.]. Critical assessment and optimization of phase diagrams and thermodynamic properties of RE–Zn systems – Part II – Y–Zn, Eu–Zn, Gd–Zn, Tb–Zn, Dy–Zn, Ho–Zn, Er–Zn, Tm–Zn, Yb–Zn and Lu–Zn // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 641. – P. 261–271.
101. J. Grobner [et. al.]. Phase equilibria and transformations in ternary Mg–Gd–Zn alloys / // *Acta Materialia*. – 2015. – Vol.90. – P. 400–416.
102. Савченков С.А. Термические исследования взаимодействия соединений иттрия с магнием / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин // Сборник материалов международной конференции «Химическая технология функциональных наноматериалов» М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. С. 227-229.
103. Эмли Е. Ф. Основы технологии производства и обработки магниевых сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – с. 488.
104. Комелин И. М. О растворимости фторидов магния и кальция в солевых расплавах магниевого производства // *Металлургия*. – 2011. – С. 52-59.
105. Савченков С.А. Токсичность флюсов, используемых при производстве лигатур на основе магния, содержащих редкоземельные металлы / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин // IV Международная научно-практическая конференция «Промышленная безопасность предприятий минерально-сырьевого комплекса в XXI веке». Тезисы докладов. Санкт-Петербург, СПГУ 26-26 октября 2018. – Санкт-Петербург, 2018. С. 165-166.

106. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник // Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. - Изд-во «Химия», 1972. – 384 с.
107. Савченков С.А. Термодинамический анализ закономерностей магниетермического восстановления соединений неодима / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин // Сборник тезисов 6 Международной научно-практической конференции «Неделя науки -2016», СПб.: Изд-во Технол. ун-та. 2016. С. 50.
108. J. Chang [et. al.]. Relationship between heat treatment and corrosion behaviour of Mg-3.0%Nd-0.4%Zr magnesium alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2007. – Vol. 17. – P. 1152-1157.
109. J. Pahlman [et. al.]. Thermodynamics of formation of compounds in the Ce-Mg, Nd-Mg, Gd-Mg, Dy-Mg, Er-Mg, and Lu-Mg binary systems in the temperature range 650 to 930K // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1972. - Vol. 3. P. 2423-2432.
110. Савченков С.А. Технологические особенности синтеза лигатур магний-неодим / С.А. Савченков, В.Ю. Бажин, В.Н. Бричкин, Я.И. Косов, В.Л. Уголков // Metallurg. - 2019. - №4. - С.71-77.
111. Савченков С.А. Исследование процесса получения лигатуры магний-гадолиний методом металлотермического восстановления // Цветные металлы. – 2019. – №5. – С. 33-39.
112. Савченков С.А. Магниево-редкоземельные 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. 9-12 апреля 2019. Москва, ИОНХ РАН, 2019. С. 114-115.
113. Atkins P. Physical chemistry / P. Atkins, J. De Paula, J. Keeler. – Oxford university press, 2018. – 861 p.
114. Прудковский Б. А. Зачем металлургу математические модели. - М.: Издательство Наука, – 1989. – 200 с.

115. Kosov Ya.I. Preparation of novel Al Er master alloys in chloride-fluoride melt / Ya.I. Kosov, V.Yu. Bazhin // Materials Science Forum. - 2018. - Vol. 918. - P. 21-27.

116. Косов Я.И. Особенности фазообразования при алюминотермическом получении лигатуры алюминий-эрбий / Я.И. Косов, В.Ю. Бажин // Metallurg. - 2018. - №5. - С. 39-44.

117. Александровский С.В. Металлотермические методы получения скандия повышенной чистоты и его лигатур / С.В. Александровский, В.М. Сизяков, Д.В. Куценко, А.Х. Ратнер. М.: Руда и металлы. 2004. - 162 с.

118. ТУ 48-4-271-91. Лигатура магний-неодим. Технические условия. – 45 с.

119. Иванов В. А. Получение сплавов, содержащих редкоземельные металлы, методом высокотемпературных обменных реакций // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2005. – №. 2. – С. 48-54.

120. 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.

121. 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» Материалы конференции. Электронное издание. Москва, ФГУП «ВИАМ» 12 апреля 2019. – Москва, 2019. С. 179-192. <https://conf.viam.ru/conf/298/proceedings>.

122. Пат. 2675709 РФ Способ получения лигатуры магний-цинк-иттрий / Сизяков В.М., Савченков С.А., Бажин В.Ю., Бричкин В.Н., Поваров В.Г.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». – № 20181106234; заявл. 19.02.2018; опубл. 24.12.2018, коррекция опубл. 23.04.2019, Бюл. № 12. – 7 с.

123. Пат. 2682191 РФ Лигатура для жаропрочных магниевых сплавов / Савченков С.А., Бажин В.Ю., Бричкин В.Н.; заявитель и патентообладатель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет». - № 2018119096; заявл. 23.05.2018; опубл. 15.03.2019, Бюл. № 8. – 5 с.

124. 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.