

УДК 669.018.28:669.721.5

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
МАГНИЕВЫХ ЛИГАТУР С ИТТРИЕМ И ЦИНКОМ**© 2019 г. С. А. Савченков^{а,*}, В. Ю. Бажин^а, В. Н. Бричкин^а, В. Л. Уголков^б^а*Санкт-Петербургский горный университет,
Васильевский остров, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия*^б*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: savchenkov.tlc@bk.ru*

Поступила в редакцию 06.09.2018

После доработки 05.10.2018

Принята к публикации 26.10.2018

С использованием термического анализа (ДТА) исследованы процессы, протекающие при взаимодействии расплавов фторида иттрия с фторидом натрия и хлоридом калия, используемые в качестве флюса при металлотермическом синтезе лигатуры Mg–Y. Кроме того, для выявления закономерностей магнетермического восстановления иттрия из солевой смеси проведены термические исследования взаимодействия солевых систем фторидов иттрия и натрия и хлоридов калия и натрия с магнием и цинком.

Ключевые слова: магниевая лигатура, лигатура магний–цинк–иттрий, термический анализ, магнетермическое восстановление, синтез.

DOI: 10.1134/S0235010619030095

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие интерес к магнию и сплавам на его основе значительно увеличился [1–3]. Увеличение спроса обусловлено рядом факторов: развитие автомобилестроения, авиастроения, ракетостроения и других сфер, где одним из основных требований является получение облегченных деталей [4–6]. Известно, что применение редкоземельных металлов в качестве легирующих добавок позволяет значительно повысить прочность магниевых сплавов, в том числе при высоких температурах [7–11]. Например, легирование иттрием магниевых сплавов, содержащих неодим и цинк, стабилизирует упрочняющую фазу широкого переменного состава на основе соединения Mg₃Nd структурного типа ViF₃, при этом период кристаллической решетки фазы уменьшается с повышением содержания цинка и иттрия в сплавах [12, 13].

Производство магниевых сплавов с высокими эксплуатационными характеристиками в значительной степени определяется типом используемых лигатур. Известно, что редкоземельные металлы вводят в магниевые сплавы с помощью лигатур, которые получают двумя основными способами: сплавление чистых компонентов и восстановление легирующих элементов из соединений [14, 15]. Наибольший практический интерес представляет разработка технологии получения магниевых лигатур при восстановлении редкоземельных металлов из их соединений. Известны двойные лигатуры с редкоземельными металлами: Mg–Gd, Mg–Y, Mg–Nd и другие [16, 17], однако, стоит отметить, что технологии получения двойных лигатур зачастую характеризуются высокими температурами процесса, и, соответственно, высоким угаром редкоземельных металлов и магния, поэтому в ряде случаев технологически более оправданно производить трехкомпонентные лигатуры [18–21]. Кроме того, в ряде случаев добавление к шихте дополнительного компонента способствует фазообразованию тройных интерметаллических соединений, что приводит к повышению экзотермического эффекта в

системе при металлургическом восстановлении [22, 23]. В частности, введение цинка в состав лигатуры магний–иттрий обеспечивает снижение температуры получения лигатуры, а также продолжительность ее приготовления [24]. Применение тройной лигатуры магний–цинк–иттрий может быть эффективно использовано при производстве магниевых сплавов, содержащих цинк и иттрий, например, марок МЛ-10, МЛ-19, а также в сплавах систем: Mg–Sn–Zn–Y, Mg–Gd–Y–Zn–Mn, Mg–Y–Zn–Zr, Mg–Gd–Y–Zn и Mg–Y–Sm–Zn–Zr [25–27].

Выход металла, однородность полученных лигатур и их чистота зависят от температуры плавления фторидов и хлоридов и наличия образования сложных соединений в системе, в связи с этим целью данной работы было изучение закономерностей магниетермического восстановления иттрия в присутствии цинка из фторидно-хлоридной солевой смеси.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Комплексный термический анализ проводился на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH в алундовых тиглях с крышками в потоке воздуха и в потоке аргона при скоростях нагрева и охлаждения 10°C в мин (с использованием держателя тиглей типа “TG + DTA” с термопарами типа “S” (Pt–PtRh10)). При этом одновременно получали кривые изменения массы – TG в “%” от исходной навески и кривые изменения DTA в “ $\mu\text{V}/\text{mg}$ ”. Процентное отношение фторидов выбиралось исходя из эвтектического отношения системы NaF–YF₃. При проведении анализов с цинком, отношение Mg/Zn принято 2 : 1. Квалификация исходных солей: NaF, YF₃, KCl, NaCl “х. ч.”, цинк гранулированный “ч. д. а.” и магний чушковой марки Mg98. Тепловые режимы определялись в зависимости от температур плавления исходных компонентов – солевых плавов, магния и цинка и варьировались до 800°C . Перед нагреванием и после него образцы фотографировались с помощью микроскопа МПБ-2 при 24-кратном увеличении непосредственно в тиглях.

Элементный анализ образцов проводили при помощи последовательного рентгенофлуоресцентного спектрометра XRF-1800 японской фирмы “Shimadzu”. Идентификация фаз производилась с применением рентгеновского порошкового дифрактометра XRD-6000 фирмы “Shimadzu”, снабженного высокотемпературной камерой HA1001 (CuK_α-излучение, диапазон углов $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$, скорость съемки $2^\circ/\text{мин}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые температуры, TG и DTA, полученные при двукратном нагревании порошкообразной соли NaF–YF₃ в интервале температур от 40°C до 750°C и охлаждении до 500°C со скоростью 10°C в минуту в динамическом потоке воздуха.

При первом нагревании наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 642.1°C , а при первом охлаждении виден единственный экзотермический эффект с минимумом при 603.6°C . При нагревании солевой смеси интервал температур, при котором наблюдается эндотермический эффект соответствует плавлению соединения NaYF₄, при охлаждении, соответственно, происходит его кристаллизация. При втором нагревании наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 639.6°C , а при втором охлаждении виден экзотермический эффект с минимумом при 604.8°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. Расхождения в значениях температур плавления и кристаллизации лежат в пределах погрешности их определения. На кривых изменения массы значимых изменений массы не наблюдалось. Проведенный рентгенофазовый анализ образца проплавленной солевой смеси NaF–YF₃ показал, что при плавлении фторида натрия и трифторида иттрия происходит образование соединения NaYF₄.

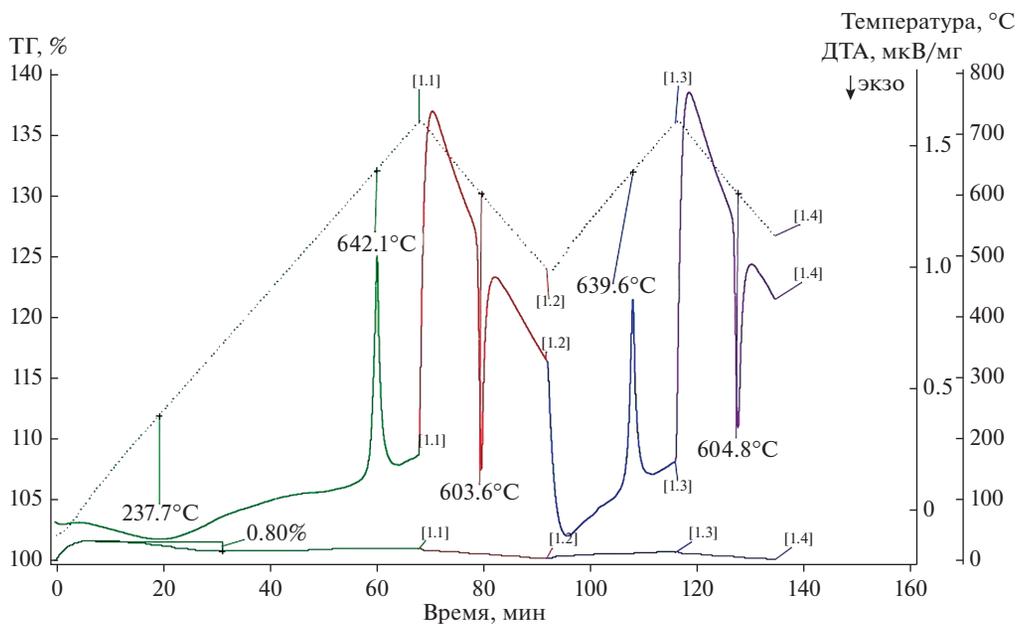


Рис. 1. Кривые температуры, ТГ и ДТА порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3$.

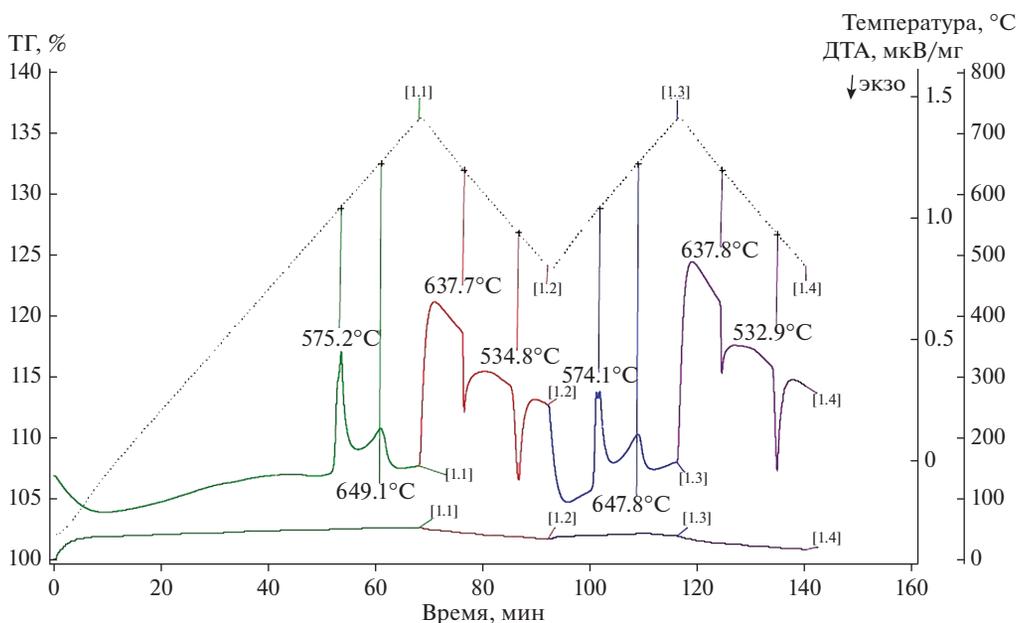


Рис. 2. Кривые температуры, ТГ и ДТА порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$.

На рис. 2 представлены кривые температуры, ТГ и ДТА полученные при нагревании порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ в интервале температур от 40 до 750°C и охлаждении до 500°C со скоростью 10°C в мин в динамическом потоке воздуха.

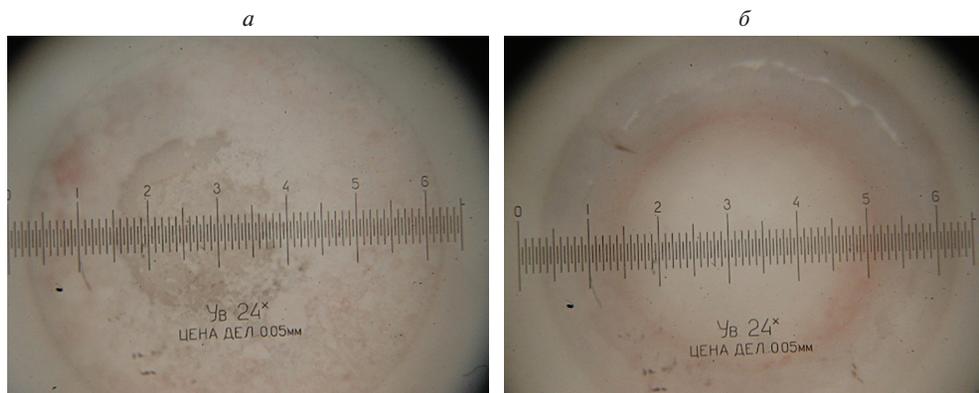


Рис. 3. Микрофотографии порошкообразной соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ до (а) и после двукратного нагревания до 750°C (б) в потоке воздуха при 24-кратном увеличении.

При первом нагревании наблюдается два эндотермических эффекта с максимумами при 575.2 и 649.1°C , соответствующих температурам эвтектик $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ и $\text{NaF}-\text{YF}_3$ [28, 29]. При кристаллизации на стадии первого охлаждения обнаружена два экзотермических пика при 637.7 и 534.8°C , соответствующие кристаллизации соединения NaYF_4 и выделению твердого раствора на основе KCl . На этапе второго нагревания отмечаются два эндотермических пика плавления с максимумами при 574.1 и 647.8°C , что практически совпадает с первым нагреванием. При охлаждении регистрируются два экзотермических пика кристаллизации при 637.8 и 532.9°C , что также совпадает с первым охлаждением. Проведенный рентгенофазовый анализ образца проплавленной солевой смеси $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ показал пики интенсивности, соответствующие кристаллическим фазам NaYF_4 и KCl .

На рис. 3 представлены микрофотографии пробы порошкообразной соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 750°C (б) в потоке воздуха при 24-кратном увеличении. По рисунку видно, что исходная порошкообразная смесь солей имеет слегка розоватую окраску, которая сохраняется после расплавления. Кроме того, на снимке (б) видны белые кристаллы вдоль верхней стенки тигля, что может свидетельствовать о неравномерном распределении солей по объему материала, а это может указывать на то, что они плохо смешиваются даже при расплавлении.

Перед проведением синтеза лигатур было целесообразно провести термические исследования чушкового магния. На рис. 4 представлены кривые Т, ТГ и ДТА полученные при нагревании чушкового магния в интервале от 40 до 800°C и охлаждении до 500°C со скоростью 20°C в минуту в динамическом потоке аргона.

Из рисунка виден эндотермический эффект с максимумом 646.1°C , который соответствует процессу плавления магния, на этапе охлаждения можем наблюдать экзотермический пик с минимумом 643.2°C , соответствующий процессу кристаллизации магния.

На следующем этапе, для выявления закономерностей магниетермического восстановления иттрия из фторидно-хлоридных расплавов, были проведены термические исследования восстановления магнием иттрия из солевых смесей состава $\text{NaF}-\text{YF}_3$ и $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$. На рис. 5 представлены кривые Т, ТГ и ДТА полученные при нагревании чушкового магния и смеси солей $\text{NaF}-\text{YF}_3$ в интервале от 40 до 800°C и охлаждении до 500°C со скоростью 20°C в мин в динамическом потоке аргона. При первом

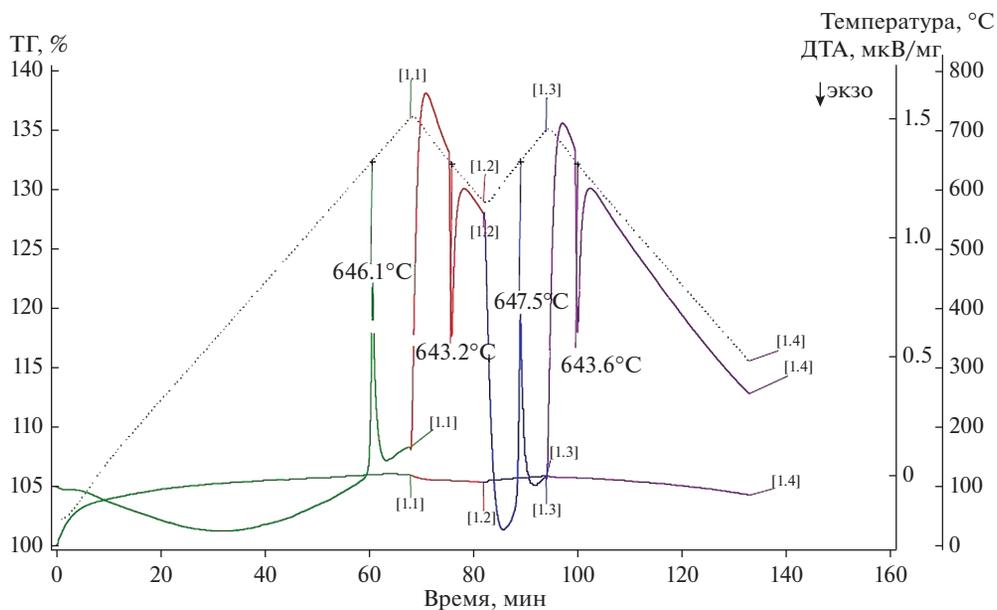


Рис. 4. Кривые температуры, ТГ и ДТА полученные при нагревании чушкового магния.

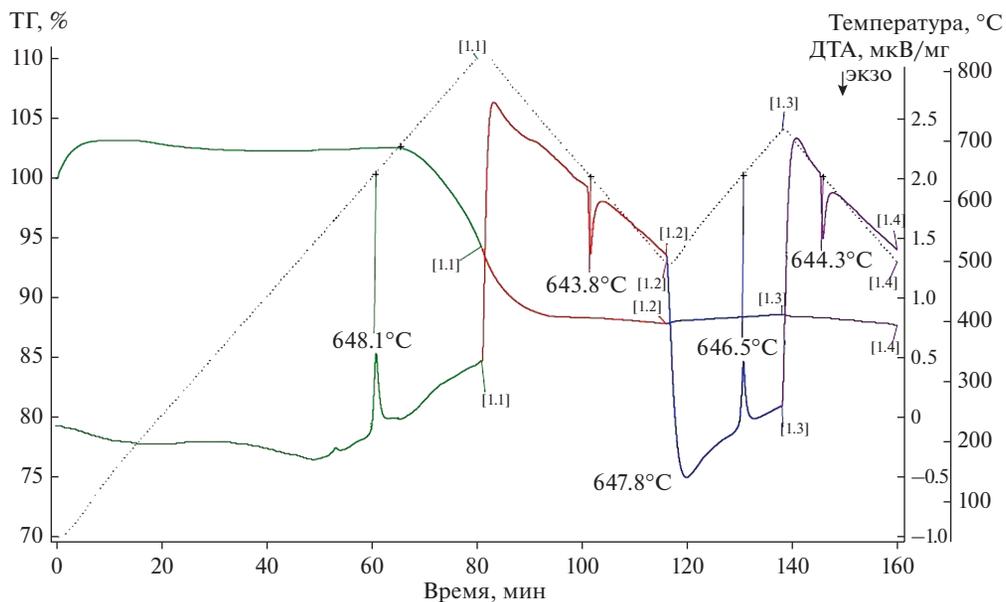


Рис. 5. Кривые температуры, ТГ и ДТА полученные для чушкового магния и порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3$.

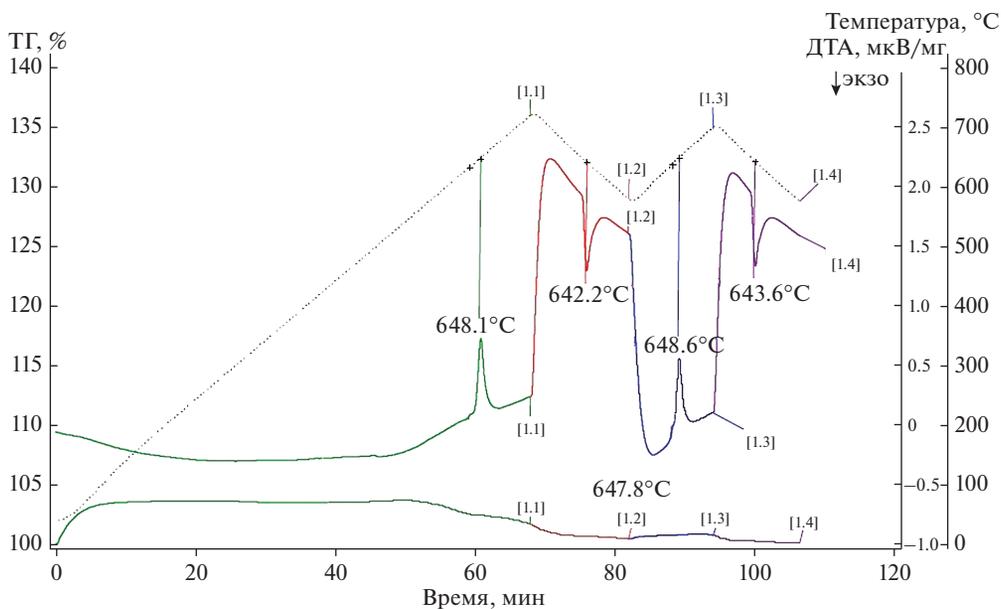


Рис. 6. Кривые температуры, ТГ и ДТА полученные для чушкового магния и порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$.

нагревании наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 648.1°C , соответствующий плавлению солевой смеси и чушкового магния, при кристаллизации на стадии первого охлаждения обнаружен экзотермический пик при 643.8°C . На этапе второго нагревания отмечается эндотермический пик плавления с максимумом при 645.5°C , а при охлаждении определяется один экзотермический пик кристаллизации при 644.3°C . Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления иттрия в приведенной солевой смеси не протекает, о чем свидетельствует отсутствие экзотермических пиков на этапе нагревания.

На рис. 6 представлены кривые Т, ТГ и ДТА, полученные при нагревании чушкового магния и соли системы $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}$ в интервале от 40 до 800°C и охлаждении до 500°C со скоростью 20°C в мин в динамическом потоке аргона. При первом нагревании наблюдается эндотермический эффект с максимумом 633.1°C и эндотермический эффект с максимумом 648.1°C , соответствующий плавлению солевой смеси и чушкового магния. При охлаждении обнаружен один эндотермический пик с максимумом 642.2°C , соответствующий пику кристаллизации магния и солевой смеси. На этапе второго нагрева отмечаются те же эффекты, что и в первом случае: эндотермический эффект с максимумом 637.7°C и экзотермический эффект с минимумом 643.6°C .

Как и в случае магниетермического восстановления иттрия из солевой смеси $\text{NaF}-\text{YF}_3$ полученные данные свидетельствуют о том, что процесс восстановления иттрия в приведенной солевой смеси не протекает. Форопыты по синтезу лигатур $\text{Mg}-\text{Y}$ (в данной статье не рассматриваются) при температуре $660-800^\circ\text{C}$ также показали низкое извлечение иттрия в лигатуру.

Заключительным этапом данной работы было изучение влияния добавки цинка к магнию при восстановлении иттрия из солевой смеси $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}-\text{NaCl}$. На рис. 7 представлены кривые Т, ТГ и ДТА, полученные при нагревании чушкового магния,

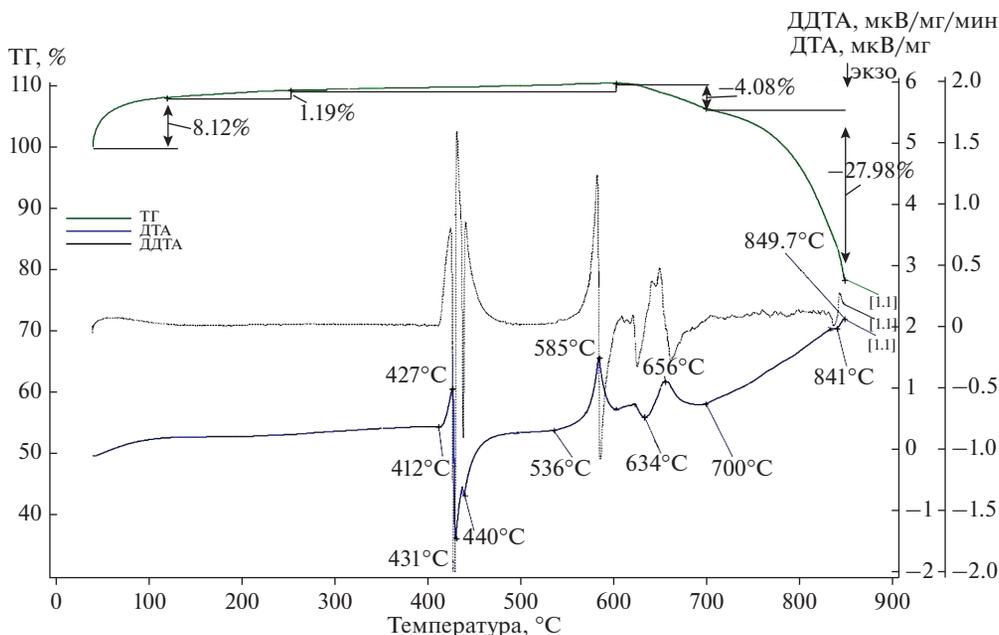


Рис. 7. Кривые температуры, ТГ и ДТА полученные при нагревании чушкового магния, гранулированного цинка и порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}-\text{NaCl}$.

гранулированного цинка и соли системы $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}-\text{NaCl}$ в интервале от 40 до 800°C и охлаждении до 500°C со скоростью 20°C в мин в динамическом потоке аргона.

Установлено, что начало плавления цинка (412°C), дающего эндотермический эффект с максимумом при 427°C, приводит к взаимодействию его со смесью солей и с магнием, это взаимодействие дает экзотермический эффект с минимумом при 431 и 440°C, который прекращается при температуре 536°C. Начиная от этого значения температуры происходит поглощение тепла при плавлении солей с максимумом при 585°C, а при 623°C проявляется еще один пик, характеризующий плавление эвтектики $\text{KCl}-\text{NaCl}$ в присутствии фторидов $\text{NaF}-\text{YF}_3$. Эндотермический эффект с максимумом при 656°C соответствует плавлению магния. Отмечено, что в интервале температур от 600 до 710°C явно регистрируется один экзотермический пик при 634°C. Вероятнее всего, экзотермический пик с минимумом при 634°C соответствует процессу восстановления иттрия из соединения NaYF_4 магниево-цинковым расплавом. При этом установлено, что экзотермический эффект реакции подавляет эндотермические эффекты плавления эвтектики $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при 623°C. Потери массы в диапазоне температур 80–120°C можно объяснить выгоранием органических примесей, а также испарением влаги из солевой смеси. Значительные потери массы при температуре 720–850°C связаны с угаром магния и цинка.

На рис. 8 представлены микрофотографии магния, цинка и порошкообразной пробы соли $\text{NaF}-\text{YF}_3-\text{KCl}-\text{NaCl}$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 800°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 $\text{Mg}-\text{Zn}-\text{Y}$, представленным в статье [30]. В результате последующих эксперименталь-

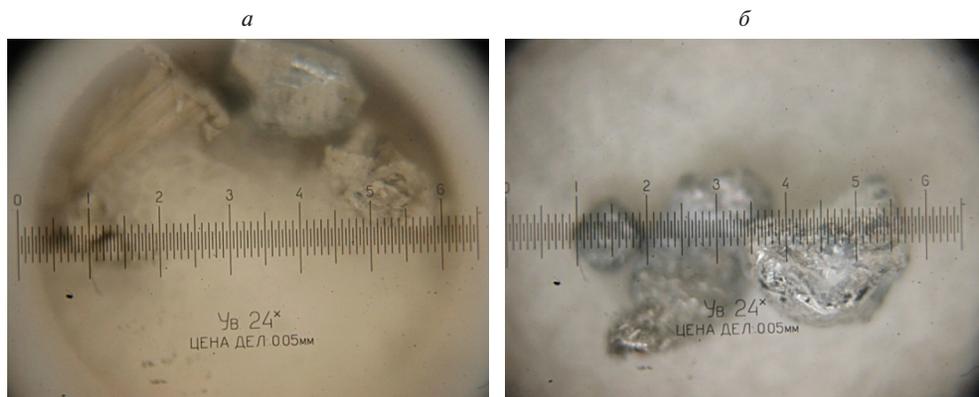


Рис. 8. Микрофотографии магния, цинка и порошкообразной соли $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$ до (а) и после (б) двукратного нагревания до 750°C (б) в потоке воздуха при 24-кратном увеличении.

ных исследований процесса получения лигатур Mg-Zn-Y , произведены образцы лигатуры с содержанием иттрия от 10 до 25 мас. %, при этом извлечение иттрия из фторидно-хлоридных расплавов достигло 98%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате дифференциально-термического анализа (ДТА) определены температуры эндотермических превращений при взаимодействии солевой смеси NaF-YF_3 , $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl}$ с магнием, а также солевой смеси $\text{NaF-YF}_3\text{-KCl-NaCl}$ и сплава Mg-Zn . Установлены значения температур экзотермических эффектов восстановления соединения иттрия сплавом магний-цинк.

Определены этапы протекающих процессов при восстановлении соединений иттрия. При плавлении солевой смеси NaF-YF_3 происходит образование соединения NaYF_4 , из которого протекает магнитермическое восстановление иттрия с образованием лигатуры состава Mg-Zn-Y .

Установлено, что добавка цинка к шихте способствует повышению экзотермического эффекта в системе, это явление может быть вызвано образованием интерметаллического соединения Mg_3YZn_6 .

Полученные экспериментальные данные являются предпосылкой для разработки промышленной технологии производства тройных РЗМ-содержащих лигатур на основе магния для использования в цветной и черной металлургии.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (регистрационный номер проекта 11.4098.2017/ПЧ от 01.01.2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевого сплава МЛ10 // Литейщик России. 2012. № 2. С. 26–29.
2. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Перспективные литейные магниевые сплавы // Литейное производство. 2013. № 5. С. 2–5.
3. Каблов Е.Н., Волкова Е.Ф., Филонова Е.В. Влияние РЗЭ на фазовый состав и свойства нового жаропрочного магниевого сплава системы Mg-Zn-Zr-P3Э // Металловедение и термическая обработка металлов. 2017. № 7. С. 19–26.

4. Jiang S., Cai S., Zhang F., Xu P., Ling R., Li Y., Jiang Y., Xu G. Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment // *Materials Science and Engineering*. 2018. **91**. P. 218–227.
5. Seetharaman R., Lavanya B., Niharika N., Thyagarajan P. Development and Performance Validation of Engine oil Pump for Passenger Cars Using Magnesium Alloy // *Materialstoday: Proceedings*. 2017. **4**. № 6. P. 6743–6749.
6. Кавалла Р., Бажин В. Ю. Изотропность свойств листовых заготовок из магниевых сплавов // *Записки Горного института*. 2016. **222**. С. 828–832.
7. Xu X., Chen X., Du W., Geng Y., Pan F. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg–Y–Zr–Nd alloy // *J. Materials Science & Technology*. 2017. **33**. № 9. P. 926–934.
8. Liu X., Zhang Zh., Le Q., Bao L. Effects of Nd/Gd value on the microstructures and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Nd–Zr alloys // *J. Magnesium and Alloys*. 2016. **4**. № 3. P. 214–219.
9. Рохлин Л. Л. Исследования магниевых и алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН // *Цветные металлы*. 2011. № 5. С. 74–77.
10. Jia G., Guo E., Wang, L. Feng Yi., Chen Y. Evolution of phase morphologies, compositions, structures of Mg–Y–Nd system with Sm addition // *Results in Physics*. 2018. **11**. P. 152–157.
11. Feng Y., Zhu Sh., Wang L., Chang L., Hou Y., Guan Sh. Fabrication and characterization of biodegradable Mg–Zn–Y–Nd–Ag alloy: Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and antibacterial activities // *Bioactive Materials*. 2018. **3**. № 3. P. 225–235.
12. Волкова Е. Ф., Антипов В. В. Магниевые деформируемые сплавы // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2012. № 5. С. 20–26.
13. Лашко Н. Ф., Морозова Г. И., Нефедова Л. П., Никольская Е. М. Фазовый состав неравновесных сплавов на основе магния, содержащих иттрий // *1975. Металлы*. № 6. С. 56–62.
14. Белкин Г. И. Производство магний-циркониевых лигатур и сплавов // М: ЗАО Металлургиздат. 2001. 146 с.
15. Косов Я. И., Бажин В. Ю. Синтез лигатуры алюминий-эрбий из хлоридно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 14–28.
16. Wei G., Peng X., Li J., Xie W., Wei Q. Structure Heredity Effect of Mg–10Y Master Alloy in AZ31 Magnesium Alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**. № 10. P. 2009–2013.
17. Sun M., Hu X., Peng L., Fu P., Ding W., Peng Y. On the production of Mg–Nd master alloy from NdFeB magnet scraps // *Journal of Materials Processing Technology*. 2015. **218**. P. 57–61.
18. Peng X., Li J., Xie S., Wei G., Yang Y. Effects of Different State Mg–5Sr–10Y Master Alloys on the Microstructure Refinement of AZ31 Magnesium Alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**. № 12. P. 2421–2426.
19. Li Y., Huang X., Fu Q., Liu G., Li H., Liu Y. Effects of the Grain Refiner Mg–Al–C Master Alloy on the Low Cycle Fatigue Life of AZ91D Magnesium Alloy // *Procedia Engineering*. 2012. **27**. P. 1808–1816.
20. Попова Э. А., Котенков П. В. Влияние состава лигатуры Al–Zr–Y на эффект модифицирования сплава Al–4% Cu // *Расплавы*. 2016. № 2. С. 185–192.
21. Попова Э. А., Котенков П. В., Шубин А. Б., Пастухов Э. А. Опытные лигатуры Al–Sc–Y, Al–Zr–Y для модифицирования и легирования алюминиевых сплавов // *Расплавы*. 2015. № 2. С. 53–59.
22. Осинкина Т. В., Красиков С. А., Жилина Е. М., Агафонов С. Н., Ведмидь Л. Б., Жидовинова С. В. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 553–560.
23. Жилина Е. М., Красиков С. А., Агафонов С. Н. Расчет активности титана и циркония в алюмокальциевом оксидном расплаве // *Расплавы*. 2016. № 4. С. 300–306.

24. Савченков С. А., Бажин В. Ю. Синтез магниевых лигатур во фторидно-хлоридных расплавах // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. **22**. № 5. С. 214–224.
25. Ye L., Liu Y., Zhao D.S., Zhuang Y.L., Gao S.B., Liu X.Q., Zhou J.P., Gui J.N., Wang J.B. Effects of Sn on the microstructure and mechanical properties of a hot-extruded Mg–Zn–Y–Sn alloy // Materials Science and Engineering. 2018. **724**. P. 121–130.
26. Zhang R., Wang J., Huang S., Liu Sh., Pan F. Substitution of Ni for Zn on microstructure and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Zn–Mn alloy // J. Magnesium and Alloys. 2017. **5**. № 3. P. 355–361.
27. Xia X., Chen Q., Huang Sh., Lin J., Hu Ch., Zhao Z. Hot deformation behavior of extruded Mg–Zn–Y–Zr alloy // J. Alloys and Compounds. 2015. **644**. P. 308–316.
28. Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Алхасов А. Б., Магомедбеков У. Г., Вердиева З. Н., Искендеров Э. Г. Система LiF–NaF–KCl // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2016. **59**. № 5. С. 37–40.
29. Косов Я. И., Бажин В. Ю., Поваров В. Г. Взаимодействие фторида эрбия с хлоридно-фторидными расплавами щелочных металлов при синтезе лигатуры Al–Er // Электротехнология. 2017. № 10. С. 20–27.
30. Zhu Arthur Zh., Pelton D. 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 // J. Alloys and Compounds. 2015. **652**. P. 426–443.

Thermal Researches of the Process of Obtaining Magnesium Master Alloy with Itrrium and Zinc

S. A. Savchenkov¹, V. Yu. Bazhin¹, V. N. Brichkin¹, V. L. Ugolkov²

¹St. Petersburg Mining University, Vasilyevsky Island, 21st line, 2, St. Petersburg, 199106 Russia

²I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, nab. Makarova, 2, St. Petersburg, 199034 Russia

Using thermal analysis (DTA), processes occurring during the interaction of yttrium fluoride melts with sodium fluoride and potassium chloride, used as a flux in the metallothermic synthesis of the Mg–Y master alloy, were investigated. In addition, to identify patterns of magnesium–thermal reduction of yttrium from the salt mixture, thermal studies of the interaction of yttrium and sodium fluoride salt systems and potassium and sodium chlorides with magnesium and zinc were carried out.

Keywords: magnesium master alloy, master alloy magnesium–zinc–yttrium, thermal analysis, magnesium–thermal reduction, synthesis

REFERENCES

1. Karimova S.A., Duyunova V.A., Kozlov I.A. Conversion coating for heat-resistant foundry magnesium alloy ML10 [*Konversionnoye pokrytiye dlya zharoprochnogo liteynogo magniyevogo splava ML10*] // Liteyshchik Rossii. 2012. № 2. P. 26–29. [In Rus.].
2. Muhina I.Yu., Duyunova V.A., Uridiya Z.P. Promising casting magnesium alloys [*Perspektivnyye litejnye magniyevye splavy*] // Liteynoye proizvodstvo. 2013. № 5. P. 2–5. [In Rus.].
3. Kablov E.N., Volkova E.F., Filonova E.V. The effect of REE on the phase composition and properties of the new high-temperature magnesium alloy of the Mg–Zn–Zr–REE system [*Vliyanie REE na fazovyy sostav i svoystva novogo zharoprochnogo magniyevogo splava sistemy Mg–Zn–Zr–REE*] // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 2017. № 7. P. 19–26. [In Rus.].
4. Jiang S., Cai S., Zhang F., Xu P., Ling R., Li Y., Jiang Y., Xu G. Synthesis and characterization of magnesium phytic acid/apatite composite coating on AZ31 Mg alloy by microwave assisted treatment // Materials Science and Engineering. 2018. **91**. P. 218–227.
5. Seetharaman R., Lavanya B., Niharika N., Thyagarajan P. Development and performance validation of engine oil pump for passenger cars using magnesium alloy // Materialstoday: Proceedings. 2017. **4**. № 6. P. 6743–6749.

6. Kavalla R., Bazhin V.Yu. Isotropy of properties of magnesium alloy blanks [*Izotropnost' svoystv listovykh zagotovok iz magnievykh splavov*] // *Zapiski Gornogo instituta*. 2016. **222**. P. 828–832 [In Rus.].
7. Xu X., Chen X., Du W., Geng Y., Pan F. Effect of Nd on microstructure and mechanical properties of as-extruded Mg–Y–Zr–Nd alloy // *J. Materials Science & Technology*. 2017. **33**. № 9. P. 926–934.
8. Liu X., Zhang Zh., Le Q., Bao L. Effects of Nd/Gd value on the microstructures and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Nd–Zr alloys // *J. Magnesium and Alloys*. 2016. **4**. № 3. P. 214–219.
9. Rohlin L.L. Studies of magnesium and aluminum alloys containing rare earth metals at the Institute of Metallurgy and Materials Science [*Issledovaniya magnievykh i alyuminievykh splavov, soderzhashchih redkozemel'nye metally, v Institute metallurgii i materialovedeniya*] // *Tsvetnyye metally*. 2011. № 5. P. 74–77 [In Rus.].
10. Jia G., Guo E., Wang L., Feng Yi., Chen Y. Evolution of phase morphologies, compositions, structures of Mg–Y–Nd system with Sm addition // *Results in Physics*. 2018. **11**. P. 152–157.
11. Feng Y., Zhu Sh., Wang L., Chang L., Hou Y., Guan Sh. Fabrication and characterization of biodegradable Mg–Zn–Y–Nd–Ag alloy: Microstructure, mechanical properties, corrosion behavior and antibacterial activities // *Bioactive Materials*. 2018. **3**. № 3. P. 225–235.
12. Volkova E.F., Antipov V.V. Magnesium wrought alloys [*Magnievye deformiruemye splavy*] // *Vse materialy*. Encyclopedic reference. 2012. № 5. P. 20–26 [In Rus.].
13. Lashko N.F., Morozova G.I., Nefedova L.P., Nikol'skaya E.M. Phase composition of non-equilibrium magnesium-based alloys containing yttrium [*Fazovyy sostav neravnovesnykh splavov na osnove magniya, soderzhashchih ittrij*] // *Metally*. 1975. № 6. P. 56–62.
14. Belkin G.I. Production of magnesium-zirconium alloys and alloys [*Proizvodstvo magnij-cirkonievyykh ligatur i splavov*] // *M: ZAO Metallurgizdat*. 2001. 146 p. [In Rus.].
15. Kosov Ya.I., Bazhin V.Yu. Synthesis of aluminum-erbium master alloy from chloride-fluoride melts [*Sintez ligatury alyuminij-ehrbij iz hloridno-floridnykh rasplavov*] // *Rasplavy*. 2018. № 1. P. 14–28. [In Rus.].
16. Wei G., Peng X., Li J., Xie W., Wei Q.. Structure Heredity Effect of Mg-10Y Master Alloy in AZ31 Magnesium Alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**. № 10. P. 2009–2013.
17. Sun M., Hu X., Peng L., Fu P., Ding W., Peng Y. On the production of Mg–Nd master alloy from NdFeB magnet scraps // *J. Materials Processing Technology*. 2015. **218**. P. 57–61.
18. Peng X., Li J., Xie S., Wei G., Yang Y. Effects of Different State Mg–5Sr–10Y Master Alloys on the Microstructure Refinement of AZ31 Magnesium Alloy // *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013. **42**. № 12. P. 2421–2426.
19. Li Y., Huang X., Fu Q., Liu G., Li H., Liu Y. Effects of the Grain Refiner Mg–Al–C Master Alloy on the Low Cycle Fatigue Life of AZ91D Magnesium Alloy // *Procedia Engineering*. 2012. **27**. P. 1808–1816.
20. Popova Eh.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastuhov Eh.A. Experimental master alloys Al–Sc–Y, Al–Zr–Y for modifying and doping aluminum alloys [*Opytnye ligatury Al–Sc–Y, Al–Zr–Y dlya modifitsirovaniya i legirovaniya alyuminievykh splavov*] // *Rasplavy*. 2015. № 2. P. 53–59 [In Rus.].
21. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Effect of niobium and tantalum on the features of phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide [*Vliyanie niobiya i tantala na osobennosti fazoobrazovaniya pri metallotericheskom vzaimodejstvii alyuminiya s dioksidom titana*] // *Rasplavy*. 2018. № 5. P. 553–560 [In Rus.].
22. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. The calculation of the activity of titanium and zirconium in aluminocalcium oxide melt [*Raschet aktivnosti titana i cirkoniya v alyumokal'cievom oksidnom rasplave*] // *Rasplavy*. 2016. № 4. P. 300–306 [In Rus.].
23. Savchenkov S.A., Bazhin V.Yu. Synthesis of magnesium master alloys in fluoride-chloride melts [*Sintez magnievykh ligatur vo fluoridno-hloridnykh rasplavah*] // *Bulletin of the Irkutsk State Technical University*. № 5. **22**. 2018. P. 214–224 [In Rus.].
24. Ye L., Liu Y., Zhao D.S., Zhuang Y.L., Gao S.B., Liu X.Q., Zhou J.P., Gui J.N., Wang J.B. Effects of Sn on the microstructure and mechanical properties of a hot-extruded Mg–Zn–Y–Sn alloy // *Materials Science and Engineering*. 2018. **724**. P. 121–130.
25. Zhang R., Wang J., Huang S., Liu Sh., Pan F. Substitution of Ni for Zn on microstructure and mechanical properties of Mg–Gd–Y–Zn–Mn alloy // *J. Magnesium and Alloys*. 2017. **5**. № 3. P. 355–361.

27. Xia X., Chen Q., Huang Sh., Lin J., Hu Ch., Zhao Z. Hot deformation behavior of extruded Mg–Zn–Y–Zr alloy // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **644**. P. 308–316.
28. Verdiev N.N., Arbuhanova P.A., Alhasov A.B., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Isken-derov Eh.G. System LiF–NaF–K // *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2016. **59**. № 5. P. 37–40 [In Rus.].
29. Kosov Ya.I., Bazhin V.Yu., Povarov V.G. The interaction of erbium fluoride with chloride-fluo-ride melts of alkali metals in the synthesis of Al–Er master alloy [*Vzaimodejstvie florida ehrbiya s hlorid-no-floridnymi rasplavami shchelochnyh metallov pri sinteze ligatury Al–Er*] // *Electrometallurgy*. 2017. № 10. P. 20–27 [In Rus.].
30. Zhu Arthur Zh., Pelton D. 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 // *J. Alloys and Compounds*. 2015. **652**. P. 426–443.