

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2587700

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ-ИТТРИЙ

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2014151585

Приоритет изобретения **18 декабря 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 мая 2016 г.**

Срок действия патента истекает **18 декабря 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





(51) МПК

C22C 1/03 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

C22B 9/10 (2006.01)

C22B 21/02 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014151585/02, 18.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2014

(45) Опубликовано: 20.06.2016 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2219436 C1, 10.12.2003. RU 2361941
C2, 20.07.2009. CN 102220502 A, 19.10.2011. JP
2003171724 A, 20.06.2003. RU 2426807 C2,
20.08.2011.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-
сырьевой университет "Горный", отдел
интеллектуальной собственности и трансфера
технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Сизяков Виктор Михайлович (RU),

Бажин Владимир Юрьевич (RU),

Косов Ярослав Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования

"Национальный минерально-сырьевой
университет "Горный" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ-ИТТРИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов и может быть использовано для производства лигатуры алюминий-скандий-иттрий, применяемой для модифицирования алюминиевых сплавов. Способ получения лигатуры алюминий-скандий-иттрий включает приготовление флюса, содержащего смесь солей фторида иттрия, фторида алюминия, фторида скандия, фторида калия, хлорида магния, плавление алюминиевого сплава и флюса и осуществление высокотемпературной обменной реакции фторида скандия с алюминием в среде расплавленных галогенидов металлов, при этом флюс содержит компоненты в следующем

соотношении, мас. %: фторид иттрия 3-10, фторид алюминия 11-15, фторид скандия 21-24, фторид калия 13-20, хлорид магния - остальное, причем в качестве восстановителя используют алюминиево-магниевый сплав, содержащий от 15 до 30% магния, который подают через приемник на пенокерамические фильтры через расплавленные фториды во встречном потоке аргона, выдерживают в тигле и затем разделяют расплав солей и алюминиево-скандиево-иттриевый сплав. Изобретение направлено на получение слитков лигатуры с равноосной мелкозернистой структурой, стабилизацию и упрощение процесса. 3 пр., 1 ил.

RU
2 587 700
C 1

RU
2 587 700
C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 1/03 (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01)
C22B 9/10 (2006.01)
C22B 21/02 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2014151585/02, 18.12.2014**(24) Effective date for property rights:
18.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **18.12.2014**(45) Date of publication: **20.06.2016** Bull. № 17

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VPO "Natsionalnyj mineralno-syrevoj universitet
"Gornyj", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Bazhin Vladimir YUrevich (RU),
Kosov YAroslav Igorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
professionalnogo obrazovaniya "Natsionalnyj
mineralno-syrevoj universitet "Gornyj" (RU)**

(54) METHOD OF PRODUCING ALUMINIUM-SCANDIUM-YTTRIUM LIGATURE

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention can be used for production of foundry alloy aluminium-scandium-yttrium used for modification of aluminium alloys. Method of aluminium-scandium-yttrium alloy production involves preparation of flux containing mixture of salts of yttrium fluoride, aluminium fluoride, scandium fluoride, potassium fluoride, magnesium chloride, melting of aluminium alloy and flux and high-temperature exchange reaction of scandium fluoride and aluminium in medium of molten metal halides, wherein flux contains following component ratio, wt%: yttrium fluoride 3-10, aluminium fluoride 11-15, scandium

fluoride 21-24, potassium fluoride 13-20, magnesium chloride is rest, wherein reducing agent used is aluminium-magnesium alloy, containing from 15 to 30 % of magnesium, which is supplied through receiver on ceramic foam filters through molten fluorides in opposite flow of argon, maintained in crucible and then separated into salt melt and aluminium-scandium-yttrium aluminium alloy.

EFFECT: invention is aimed at production of ingots of alloy with equiaxial fine-grain structure, stabilisation and simplified process.

1 cl, 3 ex, 1 dwg

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов и может быть использовано для производства лигатуры алюминий-скандий-иттрий, применяемой для модифицирования алюминиевых сплавов.

Известен способ получения лигатуры скандий-алюминий (его варианты) (патент RU №2124574, опубл. 10.01.1999 г.), включающий алюминотермическое восстановление в среде расплавленных галогенидов металлов.

Недостатком данного способа является то, что процесс проводят не в инертной атмосфере. Это приводит к увеличению времени контакта солевого расплава, содержащего скандий с расплавленным алюминием и кислородом воздуха. При этом скандий может переходить в шлак в форме оксифторида (ScOF), который плохо растворим в солевом расплаве - это объясняет невысокий выход по скандию, равный 77%.

Известен способ получения алюминий-скандиевой лигатуры (патент RU №2218436, опубл. 10.12.2003 г.), включающий восстановление фторсодержащих соединений скандия с алюминием в присутствии хлоридов и фторидов калия и натрия при нагревании под слоем покровного флюса из хлоридов натрия и калия, отличающееся тем, что перед восстановлением смешивают гранулы металлического алюминия с размером частиц 2-7 мм с гексафторскандиатом натрия и фторидом натрия, взятых в соотношении (вес): гранулы алюминия:гексафторскандиат натрия:фторид натрия, равном (8,7-9,1):1:(1,2-1,8).

Недостатком данного способа является невысокое извлечение за счет окисления скандия кислородом оксидной пленки алюминия при длительной выдержке расплава (60-90 мин). Для реализации способа требуются энергоемкие предварительные операции по тщательному перемешиванию шихты.

Известен способ получения лигатуры алюминий-скандий (варианты) (патент RU №2213795, опубл. 10.10.2003 г.), включающий высокотемпературную обменную реакцию фторида или оксида скандия с алюминием в среде расплавленных галогенидов металлов, а именно в присутствии фторида скандия, хлорида калия, фторида натрия или оксида скандия, фторида алюминия, фторида натрия и хлорида калия или фторскандиата щелочного или щелочноземельного элемента и хлорида калия или натрия с использованием покровного флюса, содержащего хлорид калия и хлорид натрия, в температурном интервале 850-1050°C с выдержкой 15-30 минут.

Недостатком способа является использование солей натрия, которые в процессе высокотемпературных обменных реакций попадают в получаемый сплав алюминия.

Известен способ производства алюминиево-скандиевой лигатуры (патент WO №2006079353, опубл. 25.01.2005 г.), включающий катодное осаждение алюминия и скандия с использованием параметров процесса электролиза для производства электролитическим способом алюминия и оксида скандия или скандиевых солей, растворенных в криолит-глиноземном расплаве.

Недостатком способа является низкая растворимость оксида скандия в криолит-глиноземном расплаве, что приводит к большим потерям скандия. Лигатура в электролизере получается в результате алюмотермического восстановления скандия из электролита на границе с металлом, а не при электрохимическом осаждении скандия с алюминием, т.к. промышленная плотность тока на катоде недостаточна для реализации процесса восстановления.

Известен способ получения лигатуры алюминий-скандий, флюс для получения лигатуры и устройство для осуществления способа (патент RU №2361941, опубл. 20.07.2009 г.), принятый за прототип, включающий высокотемпературную обменную

реакцию фторида или оксида скандия с алюминием в среде расплавленных галогенидов металлов.

Недостатком способа является неоднородность получаемой продукции, относительно невысокое извлечение скандия в лигатуру (83,7% среднее), наряду с перегревом расплава алюминия за счет того, что тигель с расплавами галогенидов требует более высокой температуры для расплавления его содержимого, это приводит к угару металла.

Техническим результатом изобретения является получение слитков лигатуры алюминий-скандий-иттрий с равноосной мелкозернистой структурой, стабилизация и упрощение процесса.

Технический результат достигается тем, что используют флюс, содержащий фторид иттрия, фторид алюминия, фторид скандия, фторид калия и хлорид магния при следующем соотношении компонентов, мас. %: фторид иттрия от 3 до 10, фторид алюминия от 11 до 15, фторид скандия от 21 до 24, фторид калия от 13 до 20, хлорид магния остальное, при этом в качестве восстановителя используют алюминиево-магниевый сплав, содержащий от 15 до 30% магния, который подают через приемник на пенокерамические фильтры через расплавленные фториды во встречном потоке аргона, выдерживают в тигле и затем разделяют расплав солей и алюминиево-скандиево-иттриевый сплав.

Способ поясняется чертежом:

фиг. 1 - таблица с исходными данными и результатами процесса получения лигатуры алюминий-скандий-иттрий высокотемпературной обменной реакцией.

Способ обеспечивает получение тонкодисперсной гомогенной лигатуры с равномерным распределением интерметаллидов алюминия (Al_3Sc , Al_3Y) по всему объему. В случае наличия в шихте соединений иттрия синтезируются игольчатые кристаллы, состоящие из Al_3Y и Mg_5Y_{24} . Синтезируемые многочисленные тонкие образования интерметаллидов иттрия характеризуются постепенным увеличением содержания иттрия от границы матрицы к центру кристалла. На основе синтезированной лигатуры Al-Mg-Sc-Y получены алюминиевые сплавы с тонкой микроструктурой и повышенными прочностными характеристиками (на 100 МПа выше стандартных).

Использование выбранного флюса обусловлено следующим.

Фторид алюминия, входящий в состав выбранного флюса, обладает высокой рафинирующей способностью по отношению к алюминию и его сплавам.

Хлорид магния, входящий в состав выбранного флюса, обладает относительно высокой реакционной способностью к алюминию. В порядке возрастающей реакционной способности по отношению к алюминию эти соли располагаются в ряд: $BaCl_2$, KCl , CaF_2 , $CaCl_2$, BaF_2 , $NaCl$, MgF_2 , NaF , KF , $MgCl_2$, AlF_3 [Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Металлургия вторичного алюминия, 1998].

Фторид калия, входящий в состав выбранного флюса, имеет относительно невысокую летучесть при температуре проведения процесса.

Аргон пропускают встречным потоком через расплав галогенидов металлов в качестве защитной атмосферы расплава, а также для дегазации последнего.

Способ получения лигатуры алюминий-скандий-иттрий осуществляется следующим образом. Проводится металлотермическое восстановление фторидно-хлоридного расплава металлов, содержащего, мас. %: фторид иттрия от 3 до 10, фторид алюминия от 11 до 15, фторид скандия от 21 до 24, фторид калия от 13 до 20, хлорид магния - остальное, сплавом алюминий-магний, содержащим от 15 до 30% Mg. Восстановление фторидов скандия и иттрия сплавом Al-Mg в предлагаемом процессе осуществляется

в основном магнием, более активным элементом, чем алюминий, благодаря чему усвоение скандия и иттрия возрастает. Поэтому в качестве восстановителя используют сплав алюминий-магний, в котором алюминий играет роль коллектора, а магний - восстановителя.

5 Готовят смесь прогретых солей, содержащую фторид алюминия, фторид скандия, фторид иттрия, хлорид натрия и хлорид магния при следующем соотношении компонентов, мас. %: фторид иттрия от 3 до 10, фторид алюминия от 11 до 15, фторид скандия от 21 до 24, фторид калия от 13 до 20, хлорид магния - остальное. Предварительно расплавляем сплав Al-Mg. Затем приготовленную шихту, состоящую
10 из галогенидов металлов, помещают в пространство между пенокерамическими фильтрами и включают нагревательное устройство и при достижении температуры 760-790°C на поверхность пенокерамического фильтра подают алюминиевый сплав, через который встречным потоком пропускают аргон через расплавленные фториды скандия и иттрия. С выдержкой при температуре 760-790°C 10-15 мин затем разделяют
15 расплав солей и образовавшийся алюминиево-скандиево-иттриевый сплав. Таким образом синтезируется четверная лигатура Al-Mg-Sc-Y, которая обладает более низкой температурой плавления, чем тройная - Al-Sc-Y и двойная - Al-Sc.

Предлагаемый способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Готовят смесь прогретых солей (фиг. 1): 41,6 г $MgCl_2$ (52 мас. %), 16,8 г
20 ScF_3 (21 мас. %), 10,4 г KF (13 мас. %), 8,8 г AlF_3 (11 мас. %), 2,4 г YF_3 (3 мас. %). Смесь перемешивают и растирают в ступе. Затем приготовленную шихту, состоящую из галогенидов металлов, помещают в пространство между пенокерамическими фильтрами и включают нагревательное устройство и при достижении температуры 760-790°C на
25 поверхность пенокерамического фильтра, через который встречным потоком пропускают аргон через расплавленные фториды скандия и иттрия, подают расплавленный алюминиевый сплав (255 г.). С выдержкой при температуре 760-790°C
30 10-15 мин расплав солей сливают в тигель и отдельно сливают алюминиево-скандиево-иттриевый сплав в изложницу из чугуна.

Охлажденный слиток алюминиевого сплава (лигатуры) отмывают от остатков солей
35 в вибрационной ванне со слабой соляной кислотой (1-5%) и анализируют.

Получены следующие результаты:

Исходное содержание Sc в смеси солей (по расчету) - 7,41 г.

Исходное содержание Y в смеси солей (по расчету) - 1,46 г.

35 Содержание в лигатуре 2,51% Sc.

Содержание в лигатуре 0,48% Y.

Получено лигатуры - 252,4 г.

Всего перешло в лигатуру Sc $0,025 \cdot 252,4 = 6,3$ г или 85% от исходного.

Всего перешло в лигатуру Y $0,0048 \cdot 252,4 = 1,21$ г или 83% от исходного.

40 Пример 2. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав исходного флюса (фиг. 1): 44,0 г $MgCl_2$ (44 мас. %), 22,0 г ScF_3 (22 мас. %), 15,0 г KF (15 мас. %), 12,0 г AlF_3 (12 мас. %), 7,0 г YF_3 (7 мас. %) и алюминиевого сплава берут 300 г. Выдержка после пропускания через пенокерамические фильтры составляет 10 мин.

Получены следующие результаты:

45 Исходное содержание Sc в смеси солей (по расчету) - 9,71 г.

Исходное содержание Y в смеси солей (по расчету) - 4,27 г.

Содержание в лигатуре 2,86% Sc.

Содержание в лигатуре 1,20% Y.

Получено лигатуры - 298,3 г.

Всего перешло в лигатуру Sc 0,0286-298,3=8,53 г или 87% от исходного.

Всего перешло в лигатуру Y 0,012-298,3=3,58 г или 83% от исходного.

Пример 3. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав исходного флюса (фиг. 1): 15,5 г MgCl₂ (31 мас. %), 12,0 г ScF₃ (24 мас. %), 10,0 г KF (20 мас. %), 7,5 г AlF₃ (15 мас. %), 5,0 г YF₃ (10 мас. %) и алюминиевого сплава берут 215 г. Выдержка после пропускания через пенокерамические фильтры составляет 10 мин.

Получены следующие результаты:

Исходное содержание Sc в смеси солей (по расчету) - 5,29 г.

Исходное содержание Y в смеси солей (по расчету) - 3,05 г.

Содержание в лигатуре 2,08% Sc.

Содержание в лигатуре 1,17% Y.

Получено лигатуры - 214,4 г.

Всего перешло в лигатуру Sc 0,0208-214,4=4,46 г или 83% от исходного.

Всего перешло в лигатуру Y 0,0117-214,4=2,51 г или 82% от исходного.

Легирование алюминия иттрием повышает на 7,5% электропроводность изготовленных из него проводов. Иттрий имеет высокие предел прочности и температуру плавления, поэтому способен создать значительную конкуренцию в любых областях применения ввиду того, что большинство сплавов с иттрием обладает большей прочностью, чем сплавы без иттрия. У сплавов с иттрием отсутствует «ползучесть» под нагрузкой, которая ограничивает области применения сплавов без иттрия.

При наличии в шихте соединений иттрия синтезируются игольчатые кристаллы, состоящие из Al₃Y. Путем изменения состава исходных реагентов, добавок легирующих редких элементов, выбора различных технологических режимов процесса (температуры, перемешивания и др.) можно заранее прогнозировать технологические характеристики синтезируемых лигатур на основе алюминия. Вследствие того, что поверхности эндогенно образованных интерметаллидов свободны от примесей и обладают повышенной активностью, образуются материалы с более высокими технологическими свойствами.

Формула изобретения

Способ получения лигатуры алюминий-скандий-иттрий, включающий приготовление флюса, содержащего смесь солей, плавление флюса и сплава на основе алюминия и осуществление высокотемпературной обменной реакции фторида скандия с алюминием в среде расплавленных галогенидов металлов, отличающийся тем, что готовят флюс, содержащий фторид алюминия, фторид скандия, фторид калия, фторид иттрия и хлорид магния при следующем соотношении компонентов, мас. %:

фторид иттрия	3-10
фторид алюминия	11-15
фторид скандия	21-24
фторид калия	13-20
хлорид магния	остальное,

плавление флюса осуществляют со сплавом на основе алюминия, содержащим от 15 до 30% магния, который подают через приемник на пенокерамические фильтры через расплавленные фториды во встречном потоке аргона, выдерживают в тигле и затем разделяют расплав солей и алюминиево-скандиево-иттриевую лигатуру.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-СКАНДИЙ-ИТТРИЙ

№ п/п	Общее количество флюса, г	Количество сплава Al - Mg, г	Содержание скандия в лигатуре, %	Содержание иттрия в лигатуре, %	Выход скандия в лигатуру, %	Выход иттрия в лигатуру, %
1	80	255	2,51	0,48	85	83
2	100	300	2,86	1,20	87	83
3	50	215	2,08	1,17	83	82
<p>Опыт №1 – состав флюса: 41,6 г $MgCl_2$ (52 мас.%), 16,8 г ScF_3 (21 мас.%), 10,4 г KF (13 мас.%), 8,8 г AlF_3 (11 мас.%), 2,4 г YF_3 (3 мас.%).</p> <p>Опыт №2 – состав флюса: 44,0 г $MgCl_2$ (44 мас.%), 22,0 г ScF_3 (22 мас.%), 15,0 г KF (15 мас.%), 12,0 г AlF_3 (12 мас.%), 7,0 г YF_3 (7 мас.%)</p> <p>Опыт №3 – состав флюса: 15,5 г $MgCl_2$ (31 мас.%), 12,0 г ScF_3 (24 мас.%), 10,0 г KF (20 мас.%), 7,5 г AlF_3 (15 мас.%), 5,0 г YF_3 (10 мас.%)</p>						

Фиг. 1