

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2650656

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-ИТТРИЙ

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Авторы: *Сизяков Виктор Михайлович (RU), Бажин Владимир Юрьевич (RU), Савченков Сергей Анатольевич (RU)*

Заявка № 2017109335

Приоритет изобретения 20 марта 2017 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 16 апреля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 20 марта 2037 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C22C 23/06 (2006.01); C22C 35/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017109335, 20.03.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.03.2017

Дата регистрации:
16.04.2018

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 20.03.2017

(45) Опубликовано: 16.04.2018 Бюл. № 11

Адрес для переписки:
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Сизяков Виктор Михайлович (RU),
Бажин Владимир Юрьевич (RU),
Савченков Сергей Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2234552 C2, 20.08.2004. RU
2024642 C1, 15.12.1994. SU 1002393 A,
07.03.1983. US 6139653 A1, 31.10.2000.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-ИТТРИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, в частности к получению магниевых лигатур с иттрием, которые могут быть использованы в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе магния и алюминия. Способ включает подготовку солей состава, мас. %: фторид иттрия 50-60, хлорид калия 25-35, хлорид натрия 20-25, фторид кальция 1-5. Расплавление солей проводят в герметизированной реторте в атмосфере аргона, с перемешиванием расплава при непрерывной подаче первой порции магния, проведение полной обменной реакции

расплавленных солей и магния осуществляют при температуре от 700 до 720°C, давлении от 0,10 до 0,15 атм и времени выдержки от 30 до 45 мин, а ввод второй порции магния осуществляют в количестве, обеспечивающем содержание в полученной лигатуре иттрия от 20 до 30%. Изобретение позволяет создать условия для получения слитков лигатуры магний-иттрий с мелкозернистой структурой при уменьшении потерь магния и иттрия, при этом повышается качество лигатуры за счет снижения содержания в ней примесей кислорода и водорода. 1 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 23/06 (2006.01)
C22C 35/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C22C 23/06 (2006.01); *C22C 35/00* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017109335, 20.03.2017**

(24) Effective date for property rights:
20.03.2017

Registration date:
16.04.2018

Priority:

(22) Date of filing: **20.03.2017**

(45) Date of publication: **16.04.2018** Bull. № 11

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Bazhin Vladimir Yurevich (RU),
Savchenkov Sergej Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR OBTAINING THE MAGNESIUM-YTTRIUM LIGATURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention refers to the field of metallurgy, in particular to the production of magnesium ligatures with yttrium, which can be used as alloying and modifying additives during the production of alloys based on magnesium and aluminum. Method includes the preparation of salts of the composition, wt%: yttrium fluoride 50–60, potassium chloride 25–35, sodium chloride 20–25, calcium fluoride 1–5. Melting of the salts is carried out in the sealed retort in the argon atmosphere, accompanied by stirring of the melt at continuous feeding of the first portion of magnesium, the complete exchange reaction of the molten salts and magnesium is carried out at the temperature from 700

up to 720 °C, the pressure from 0.10 up to 0.15 atm and the holding time from 30 up to 45 minutes, and the introduction of the second portion of magnesium is carried out in the amount, which provides for the yttrium content from 20 up to 30 % in the resulting ligature.

EFFECT: invention allows to create the conditions for obtaining magnesium-yttrium master alloy ingots with the fine-grained structure in case of decreasing losses of magnesium and yttrium, at the same time, the quality of the ligature is increased due to the decreased content of oxygen and hydrogen impurities in it.

1 cl, 1 tbl, 8 ex

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению магниевых лигатур с иттрием, которые могут быть использованы в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе магния и алюминия, а также в черной металлургии.

5 Известен способ получения магниевых сплавов с редкоземельными металлами (Патент СССР №66689722, опубл. 7.05.1960). Способ включает ввод в расплавленный магний при температуре от 700 до 800°C редкоземельных металлов из сплава солей
10 одного из следующих составов, мас. %: 1) от 50 до 65 фторидов редкоземельных металлов, от 20 до 30% хлористого калия, от 15 до 20% хлористого натрия и от 1 до 2% фтористого кальция; 2) от 50 до 75% фторидов редкоземельных металлов, от 20 до 30 хлористого лития и от 8 до 15 фтористого калия. Фтористые соли вводят в расплав порциями при тщательном перемешивании, после чего расплав выдерживают от 10 до 30 мин и затем разливают в чушки. Плавку ведут под слоем флюса одного из следующих составов мас. %: 1) от 47 до 51% CaCl_2 , от 26 до 29% BaCl_2 , от 19 до 21% NaCl и от 2 до
15 5% CaF_2 . Усвоение редкоземельных металлов, вводимых из расплава солей, составляет от 65 до 75%.

Недостатками способа являются невысокое извлечение редкоземельных металлов и высокий угар магния, также для реализации способа требуются энергоемкие
20 предварительные операции по тщательному перемешиванию шихты.

Известен способ получения магниевых сплавов с церием и другими редкоземельными металлами (пат. СССР №59873322, опубл. 4.05.1958). Способ включает проведение
25 процесса в герметизированном обогреваемом тигле, в который загружают технический плав хлоридов редкоземельных металлов и технический хлористый калий (или натрий). После их расплавления при температуре от 750 до 850°C в тигель загружают рафинированный магний или магний-сырец, а для предохранения реакционной смеси от окисления подают инертный газ (аргон или азот). После расплавления магния
30 реакционную смесь перемешивают и отстаивают до температуры 700°C, и затем через донный слив удаляют шлак и выливают готовый сплав.

Недостатками способа являются длительный предварительный нагрев и расплавление хлоридов редкоземельных металлов перед введением магния, что приводит к высоким
35 потерям редкоземельных металлов.

Известен способ изготовления магнийсодержащей лигатуры (пат. РФ №2024642, опубл. 15.12.1994 г.). Сущность изобретения состоит в том, что на дно тигля загружают
40 и расплавляют металлический магний, вводят в расплав 0,1-1,0% церия, а остальные компоненты шихты растворяют в расплаве магния в условиях его интенсивного перемешивания при температуре от 700 до 1000°C.

Недостатками способа являются большие энергетические затраты, поскольку способ предусматривает высокие температуры перегрева, вследствие чего происходят
45 безвозвратные потери металла: магния до 10%, церия до 25%.

Известен способ получения лигатуры магний-цирконий-редкоземельные металлы (пат. РФ №2234552, опубл. 20.08.2004 г.), принятый за прототип. Способ включает ввод
50 фторцирконата калия в расплав хлоридов калия и натрия при температуре расплава 680-700°C, ввод хлорида редкоземельных металлов для проведения полной обменной реакции между фторцирконатом калия и хлоридом редкоземельного металла. После чего подают порцию магния, сливают соли через 15-30 мин, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержание циркония
55 1,5-35%, редкоземельных металлов 3,5-35%, магния - остальное.

Недостатком способа является высокий выход шлака из-за окисления магния,

циркония и редкоземельных металлов при проведении процесса плавки и их восстановления без инертных газов. Это приводит к увеличению времени контакта солевого расплава, содержащего цирконий и редкоземельные металлы с расплавленным магнием и кислородом воздуха, при котором цирконий и редкоземельные металлы

5 могут переходить в шлак.

Технической задачей изобретения является разработка способа, позволяющего получить лигатуры магний-иттрий с мелкозернистой структурой.

Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения иттрия при обеспечении уменьшения безвозвратных потерь магния и иттрия во время

10 плавки, а также снижение содержания в лигатуре примесей кислорода и водорода.

Технический результат достигается тем, что расплавление солей проводят в герметизированной реторте в атмосфере аргона, после чего в реторту вводят первую порцию магния для проведения полной обменной реакции при температуре от 700 до 720°C, давлении от 0,10 до 0,15 атм и времени выдержки от 30 до 45 мин, затем сливают

15 соли, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержание иттрия от 20 до 30%

Способ осуществляется следующим образом. Предварительно в реакционный стакан загружают смесь солей состава мас. %: от 50 до 60 фторидов иттрия, от 25 до 35 хлористого калия, от 20 до 25 хлористого натрия и от 1 до 5 фтористого кальция.

20 Чистота солей составляет 90-92%. Затем стакан устанавливается в герметизированную реторту и далее производится удаление воздуха. При достижении температуры 250°C в реторту подается аргон и осуществляется перемешивание расплав солей в течение 15 мин с непрерывной подачей первой порции магния. Процесс восстановления проводят при температуре от 700 до 720°C и давлении от 0,10 до 0,15 атм, время выдержки

25 составляет от 30 до 45 мин. Нагрев осуществляется в шахтной печи с силитовыми нагревателями. После окончания перемешивания и проведения полной обменной реакции сливают соли, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержания иттрия 20-30%.

Важным преимуществом фторидов многих редкоземельных металлов является их

30 стабильность на воздухе, относительная простота получения, высокое содержание металла и полнота восстановления. Также известно, что применение фторидов иттрия вместо его хлоридов дает сплавы с более высоким содержанием иттрия.

При использовании в качестве исходного материала фторидов иттрия температура плавления фторидных соединений понижается за счет уменьшения температуры

35 ликвидуса при одновременном вводе добавок хлорида калия и натрия.

Способ поясняется следующими примерами.

Таблица 1 - исходные данные и результаты процесса получения лигатур магний-иттрий.

40

45

Пример	Температура, °С	Давление, атм	Время выдержки, мин	Выход иттрия в лигатуру, %
1	700	0,10	30	80,2
2	720	0,10	30	82,6
3	700	0,15	30	80,9
4	720	0,15	30	81,9
5	700	0,10	45	81,9
6	720	0,10	45	81,4
7	700	0,15	45	82,1
8	720	0,15	45	82,8

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Готовят смесь солей: 50 г YF_3 (50 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 20 г $NaCl$ (20 мас.%) и 5 г CaF_2 (5 мас.%). Смесь перемешивают в стальном стакане. Затем

приготовленную шихту загружают в реакционный тигель, который устанавливается в герметичный реактор, нагрев осуществляется в шахтной печи с силитовыми нагревателями. Из реактора проводится удаление воздуха до остаточного давления -0,05 атм, при достижении 250°С в реактор подается аргон и осуществляется перемешивание расплав солей в течение 15 мин с непрерывной подачей первой порции магния. Процесс восстановления ведется при температуре 700°С и давлении 0,10 атм, время выдержки 30 мин. Далее сливают соли, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержание иттрия в лигатуре 30%.

Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 80,2% от исходного содержания при загрузке.

Пример 2. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре 720°С и давлении 0,10 атм, время выдержки 30 мин.

Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 82,6% от исходного содержания при загрузке.

Пример 3. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре 700°С и давлении 0,15 атм, время выдержки 30 мин.

Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 80,9% от исходного содержания при загрузке.

Пример 4. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре 720°С и давлении 0,15 атм, время выдержки 30 мин.

Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 81,9% от исходного содержания при загрузке.

Пример 5. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре $700^\circ C$ и давлении 0,10 атм, время выдержки 45 мин.

5 Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 81,9% от исходного содержания при загрузке.

Пример 6. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре $720^\circ C$ и давлении 0,10 атм, время выдержки 45 мин.

10 Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 81,4% от исходного содержания при загрузке.

Пример 7. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре $700^\circ C$ и давлении 0,15 атм, время выдержки 45 мин.

15 Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 82,1% от исходного содержания при загрузке.

Пример 8. Способ осуществляют подобно тому, как описано в примере 1. Готовят смесь солей: 55 г YF_3 (55 мас.%), 25 г KCl (25 мас.%), 29 г $NaCl$ (29 мас.%) и 1 г CaF_2 (1 мас.%). Процесс восстановления проводят при температуре $720^\circ C$ и давлении 0,15 атм, время выдержки 45 мин.

20 Технологические условия обеспечивают переход иттрия в лигатуру 82,8% от исходного содержания при загрузке.

В предлагаемом техническом решении создаются условия для получения слитков лигатуры магний-иттрий с мелкозернистой структурой при уменьшении потерь магния и иттрия, при этом изобретение позволяет повысить качество лигатуры за счет снижения содержания в ней примесей кислорода и водорода.

30

(57) Формула изобретения

Способ получения лигатуры магний-иттрий, включающий расплавление солей и ввод в расплав первой порции магния с проведением полной обменной реакции, слив солей и ввод в полученную лигатуру второй порции магния, отличающийся тем, что расплавление солей, в качестве которых используют смесь, содержащую, мас. %: фторид иттрия 50-60, хлорид калия 25-35, хлорид натрия 20-25, фторид кальция 1-5, проводят в герметизированной реторте в атмосфере аргона, с перемешиванием расплава при непрерывной подаче первой порции магния, проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре от 700 до $720^\circ C$, давлении от 0,10 до 0,15 атм и времени выдержки от 30 до 45 мин, а ввод второй порции магния осуществляют в количестве, обеспечивающем содержание в полученной лигатуре иттрия от 20 до 30%.

45