

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2654222

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ

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

Авторы: *Бажин Владимир Юрьевич (RU), Сизяков Виктор Михайлович (RU), Косов Ярослав Игоревич (RU)*

Заявка № 2017125914

Приоритет изобретения 18 июля 2017 г.

Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 мая 2018 г.

Срок действия исключительного права на изобретение истекает 18 июля 2037 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C22C 1/02 (2006.01); C22C 21/00 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017125914, 18.07.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
18.07.2017

Дата регистрации:  
17.05.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.07.2017

(45) Опубликовано: 17.05.2018 Бюл. № 14

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):

Бажин Владимир Юрьевич (RU),  
Сизяков Виктор Михайлович (RU),  
Косов Ярослав Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 1352316 A, 05.06.2002. RU  
2421537 C1, 20.06.2011. RU 2015155987 A,  
30.06.2017. RU 2303621 C2, 27.07.2007.

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению лигатур и сплавов алюминия с редкоземельными металлами, и может быть использовано для получения лигатуры алюминий-эrbий. В способе готовят исходную шихту в порошкообразном состоянии при следующем соотношении компонентов, мас. %: фторид эрбия 20-45; фторид натрия 10-22; хлорид калия 37-68, смешивают шихту с алюминием в виде гранул с обеспечением массового отношения шихты к алюминию от 0,2 до 0,75, помещают полученную реакционную смесь в графитовый тигель, проводят ее нагрев и расплавление с выдержкой расплава при температуре 750-850°C в течение 30-60 минут при

периодическом перемешивании для осуществления алюминотермического восстановления, и осуществляют разливку отдельно солевого расплава и жидкой лигатуры в изложницы. Изобретение обеспечивает получение лигатуры с различным содержанием компонента и равномерным распределением интерметаллидов алюминия по всему объему, упрощает технологический процесс, подобранный состав шихты - низкую температуру плавления шихты, полное расплавление шихты при температуре осуществления алюминотермического восстановления и хорошее смачивание алюминия. 1 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C22C 1/00* (2006.01)  
*C22C 21/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C22C 1/02* (2006.01); *C22C 21/00* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017125914, 18.07.2017**

(24) Effective date for property rights:  
**18.07.2017**

Registration date:  
**17.05.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **18.07.2017**

(45) Date of publication: **17.05.2018** Bull. № 14

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Bazhin Vladimir Yurevich (RU),  
Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),  
Kosov Yaroslav Gorevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD FOR OBTAINING ALUMINIUM-ERBIUM LIGATURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy of non-ferrous metals, in particular to the production of ligatures and alloys of aluminum with rare earth metals, and can be used to produce an aluminium-erbium ligature. Method comprises preparing an initial mixture in powdered state with the following component ratio, wt%: erbium fluoride 20–45; sodium fluoride 10–22; potassium chloride 37–68, mixing the mixture with aluminium in the form of granules, providing a weight ratio of the mixture to aluminium from 0.2 to 0.75, placing the resulting reaction mixture in a graphite crucible, heating and melting, and holding the melt at

a temperature of 750–850 °C for 30–60 minutes with intermittent stirring to effect aluminothermic reduction, and separately casting the molten salt and liquid ligature into moulds.

EFFECT: invention provides a ligature with a different component content and a uniform distribution of aluminium intermetallics throughout the volume, simplifies the technological process, the selected composition of the mixture – low melting point of the mixture, complete melting of the mixture at aluminothermic reduction temperature and good wetting of aluminium.

1 cl, 1 tbl, 7 ex

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению лигатур и сплавов алюминия с редкоземельными металлами, и может быть использовано для получения лигатуры алюминий-эрбий, которая может быть использована в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе алюминия с повышенными физико-механическими свойствами.

Известен способ получения сплава алюминий-эрбий (Патент CN №1352316, опубл. 06.05.2002 г.) с введением редкоземельного элемента эрбия в количестве 0,01-1,0 мас. % (предпочтительнее 0,1-0,3 мас. %) путем добавления предварительно переплавленного в вакууме промежуточного сплава (лигатуры) Al-Er. Согласно изобретению добавление Er может значительно улучшить механические характеристики Al сплава, в том числе повысить на 20% прочность на разрыв и предел текучести, а также повысить температуру рекристаллизации алюминиевого сплава.

Известен способ получения лигатуры алюминий-эрбий путем сплавления металлического эрбия и алюминия (Karnesky R.A. Evolution of nanoscale precipitates in Al microalloyed with Sc and Er / R.A. Karnesky, D.C. Dunand, D.N. Seidman // Acta Materialia 57 (2009) pp. 4022-4031).

Недостатком указанных способов является: необходимость предварительного получения чистого металлического эрбия по сложной технологической схеме; трудности сплавления эрбия с алюминием, вызванные большой разницей в температурах плавления компонентов (более 800°C), возможностью загрязненияготавливаемых сплавов примесями металла восстановителя (например, кальцием), недостаточно полное усвоение эрбия в процессе сплавления.

Известен способ получения сплава алюминий-литий-эрбий-тулий, содержащего упрочняющие частицы  $Al_3Er$  и  $Al_3Tm$  посредством электролиза расплавленных солей.

Способ включает в себя использование электролизной ячейки с вольфрамовым катодом и графитового анода с использованием в качестве электролита расплавленных солей KCl - LiCl в равном массовом соотношении, с добавлением фторида алюминия ( $AlF_3$ ), хлорида эрбия ( $ErCl_3$ ) и хлорида тулия ( $TmCl_3$ ). Количество добавляемого  $AlF_3$  контролируется в пределах 8,0-11,5 вес. %, а количества добавляемых  $ErCl_3$  и  $TmCl_3$  соответственно контролируются 0,96-1,0 вес. %. Проводят совместное электролитическое восстановление при 650°C в течение 120 минут с плотностью катодного тока 3,18-7,96  $A \cdot cm^{-2}$  и получают четырехэлементный сплав Al-Li-Er-Tm, содержащий упрочняющие частицы  $Al_3Er$  и  $Al_3Tm$ .

Недостатком данного способа является использование хлоридов редкоземельных металлов ( $ErCl_3$  и  $TmCl_3$ ), которые характеризуются высокой степенью летучести при указанной температуре процесса (т.к. с увеличением порядкового номера редкоземельного металла летучесть его хлорида увеличивается), что совместно с большим временем выдержки приводит к увеличению безвозвратных потерь.

Известен способ получения алюмоскандийсодержащей лигатуры (патент RU №2421537, опубл. 20.06.2011 г.), принятый за прототип, включающий использование исходной шихты, содержащей фторид натрия, хлорид калия, оксид или фторид скандия, фторид алюминия, гидрофторид калия и оксифторид циркония и/или гафния, которую смешивают с металлическим алюминием для соблюдения массового отношения компонентов шихты к алюминию, равного 1:0,8-1,1, полученную смесь помещают в тигель и нагревают до температуры 800-900°C, проводят алюминотермическое восстановление при перемешивании расплава, выдерживают расплав в течение 15-30 мин и разливают отдельно солевой расплав и жидкую лигатуру в изложницы.

Недостатком данного способа является возможная неоднородность лигатуры, из-за большого количества компонентов шихты, необходимость проведения энергоемких предварительных операций по тщательному перемешиванию шести-семи компонентов шихты, а также большой расход солей на единицу металла (массового отношения компонентов шихты к алюминию - 1:0,8-1,1).

Техническим результатом является упрощение технологии получения лигатуры алюминий-эрбий за счет выбора рациональных технологических параметров процесса, обеспечивающих высокое извлечение редкоземельного металла - эрбия - в лигатуру.

Технический результат достигается тем, что используют исходную шихту, дополнительно содержащую фторид эрбия, при следующем соотношении компонентов, мас. %: фторид эрбия 20-45; фторид натрия 10-22; хлорид калия 37-68, затем исходную шихту смешивают с алюминием для обеспечения массового отношения шихты к алюминию от 0,2 до 0,75 и помещают в графитовый тигель, далее проводится нагрев до температуры от 750 до 850°C с выдержкой от 30 до 60 минут при периодическом перемешивании для осуществления алюминотермического восстановления.

Способ осуществляется следующим образом. Готовят шихту следующего состава с соотношением компонентов, мас. %: фторид эрбия 20-45; фторид натрия 10-22; хлорид калия 37-68. Все компоненты шихты в порошкообразном состоянии, после предварительного просушивания тщательно перемешивают. Шихту смешивают с гранулами алюминия для обеспечения массового отношения шихты к алюминию от 0,2 до 0,75. Шихту загружают в графитовый тигель. После чего проводят предварительный нагрев и плавление исходной шихты в печи сопротивления. После загрузки реакционную смесь выдерживают при заданной температуре от 750 до 850°C в течение от 30 до 60 минут при периодическом перемешивании, что обеспечивает протекание реакции алюминотермического восстановления с образованием интерметаллидов вида  $Al_3Er$ . В конце проводят разливку отдельно солевого расплава и жидкой лигатуры в изложницы.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Готовят шихту - смесь прогретых солей следующего состава: 7,5 г  $ErF_3$  (44,1%), 3,2 г NaF (18,8%), 6,3 г KCl (37,1%). Масса смеси: 17,0 г. Шихту перемешивают и растирают в ступе. Затем к приготовленной шихте добавляют гранулы алюминия размером 2-5 мм в количестве 60 г и помещают в графитовый тигель. После чего проводят нагрев шихты в печи сопротивления и выдержку при температуре 800°C в течение 60 минут при периодическом перемешивании графитовым скребком или стержнем. В конце проводят разливку отдельно солевого расплава и жидкой лигатуры в изложницы. Выход эрбия в лигатуру составил 83,0% (таблица 1).

Пример 2. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав шихты: 6,6 г  $ErF_3$  (24,3%), 3,0 г NaF (11,1%), 17,5 г KCl (64,6%). Масса шихты: 27,1 г. Масса добавляемого алюминия в виде гранул размером 2-5 мм - 98 г. Температура и время выдержки 850°C и 30 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 91,4% (таблица 1).

Пример 3. Готовят шихту следующего состава: 6,7 г  $ErF_3$  (37,9%), 2,0 г NaF (11,3%), 9,0 г KCl (50,8%). Масса шихты: 17,7 г. Шихту загружают в графитовый тигель. После чего проводят предварительный нагрев и плавление шихты, после чего добавляют предварительно нагретый алюминий в виде гранул размером 2-5 мм 80 г. Температура и время выдержки 800°C и 40 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 88,0% (таблица 1).

Пример 4. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав шихты: 11,7 г

ErF<sub>3</sub> (21,3%), 6,0 г NaF (10,9%), 37,2 г KCl (67,8%). Масса шихты: 54,9 г. Масса добавляемого алюминия в виде гранул размером 2-5 мм: 100 г. Температура и время выдержки 900°C и 50 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 77,0%.  
 5 Высокая температура процесса (900°C) стала причиной увеличения потерь солей, что привело к снижению выхода (таблица 1).

Пример 5. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав шихты: 1,5 г ErF<sub>3</sub> (32,6%), 1,0 г NaF (21,7%), 2,1 г KCl (45,7%). Масса шихты: 4,6 г. Масса добавляемого алюминия в виде гранул размером 2-5 мм: 51 г. Температура и время выдержки 750°C и 20 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 62,7%. Малое время  
 10 выдержки и низкое отношение шихты к алюминию стало причиной снижения выхода (таблица 1).

Пример 6. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав шихты: 6,0 г ErF<sub>3</sub> (20,0%), 4,0 г NaF (13,3%), 20,0 г KCl (66,7%). Масса шихты: 30,0 г. Масса добавляемого алюминия в виде гранул размером 2-5 мм: 40 г. Температура и время выдержки 700°C и 65 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 49,4%. Низкая температура  
 15 процесса (700°C) стала причиной снижения активности компонентов шихты и, как следствие, низкого выхода (таблица 1).

Пример 7. Способ осуществляют, как описано в примере 1. Состав шихты: 5,0 г ErF<sub>3</sub> (50,0%), 1,0 г NaF (10,0%), 4,0 г KCl (40,0%). Масса шихты: 10,0 г. Масса добавляемого алюминия в виде гранул размером 2-5 мм: 60 г. Температура и время выдержки 800°C и 30 мин соответственно. Выход эрбия в лигатуру составил 60,7%. Высокое содержание  
 20 фторида эрбия (50,0%) - самого тугоплавкого компонента солевой смеси создало кинетические трудности восстановления, а именно неполное проплавление шихты, что понизило выход (таблица 1).

Таблица 1. - Исходные данные и результаты процесса получения лигатуры алюминий-эрбий.

№ п/п	Содержание компонентов в шихте, г, мас. %						Масса Al, г	Отношение ф/а	Параметры процесса		Эрбий в лигатуре, мас. %	Выход, %
	ErF <sub>3</sub>		NaF		KCl				T, °C	t, мин		
1	7,5	44,1	3,2	18,8	6,3	37,1	60	0,28	800	60	6,38	83,0
2	6,6	24,3	3	11,1	17,5	64,6	98	0,28	850	30	4,14	91,4
3	6,7	37,9	2,0	11,3	9,0	50,8	80	0,22	800	40	4,73	88,0
4	11,7	21,3	6,0	10,9	37,2	67,8	100	0,55	900	50	6,47	77,0
5	1,5	32,6	1,0	21,7	2,1	45,7	51	0,09	750	20	1,47	62,7
6	6,0	20,0	4,0	13,3	20	66,7	40	0,75	700	65	5,49	49,4
7	5,0	50,0	1,0	10,0	4,0	40,0	60	0,17	800	30	3,95	60,7

Способ обеспечивает получение лигатуры с различным содержанием компонента и равномерным распределением интерметаллидов алюминия по всему объему, упрощает  
 45 технологический процесс. Подобранный состав шихты обеспечивает низкую температуру плавления шихты, полное расплавление шихты при температуре осуществления алюминотермического восстановления и хорошее смачивание алюминия.

Перспективность легирования алюминия эрбием обусловлена измельчением

структуры зерна, повышением прочности, вязкости и сопротивления коррозии.

Предпочтительнее в алюминиевые сплавы лигатуру вводить с содержанием легирующего элемента 2, 5 и реже 10 мас. %, что обусловлено меньшими безвозвратными потерями при технологических перегревах расплава для растворения легирующего  
5 элемента.

#### (57) Формула изобретения

Способ получения лигатуры алюминий-эрбий, заключающийся в том, что готовят  
10 исходную шихту в порошкообразном состоянии при следующем соотношении  
компонентов, мас. %: фторид эрбия 20-45; фторид натрия 10-22; хлорид калия 37-68,  
смешивают шихту с алюминием в виде гранул с обеспечением массового отношения  
шихты к алюминию от 0,2 до 0,75, помещают полученную реакционную смесь в  
графитовый тигель, проводят ее нагрев и расплавление с выдержкой расплава при  
15 температуре 750-850°C в течение 30-60 минут при периодическом перемешивании для  
осуществления алюминотермического восстановления и осуществляют разливку  
отдельно солевого расплава и жидкой лигатуры в изложницы.

20

25

30

35

40

45