

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2675709

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-ЦИНК-ИТРИЙ

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

Авторы: *Сизяков Виктор Михайлович (RU), Савченков Сергей Анатольевич (RU), Бажин Владимир Юрьевич (RU), Бричкин Вячеслав Николаевич (RU), Поваров Владимир Глебович (RU)*

Заявка № 2018106234

Приоритет изобретения 19 февраля 2018 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 24 декабря 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 19 февраля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) СКОРРЕКТИРОВАННОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Примечание: библиография отражает состояние при переиздании

(52) СПК
C22C 23/00 (2018.08); C22C 35/00 (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2018106234, 19.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.02.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 19.02.2018

(45) Опубликовано: 24.12.2018

(15) Информация о коррекции:
Версия коррекции №1 (W1 C1)

(48) Коррекция опубликована:
23.04.2019 Бюл. № 12

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),
Савченков Сергей Анатольевич (RU),
Бажин Владимир Юрьевич (RU),
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU),
Поваров Владимир Глебович (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
2230816 C2, 20.06.2004. SU 400629 A1,
01.10.1973. RU 2601718 C1, 10.11.2016. EP
2000551 A1, 10.12.2008.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-ЦИНК-ИТТРИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению магниевых лигатур, которые могут быть использованы в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе магния и в производстве сталей и чугунов. Способ получения лигатуры магний-цинк-иттрий включает расплавление смеси солей и восстановление металла сплавом магния и цинка, при этом расплавление солей, в качестве которых используют смесь, содержащую, мас. %: фторид иттрия 20-30, фторид натрия 15-20, хлорид

калия 30-35, хлорид натрия 25-30, проводят в плавильной печи с перемешиванием расплава со скоростью от 50 до 150 об/мин, проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей и магния с цинком осуществляют при температуре от 670 до 800°C и времени выдержки от 15 до 40 мин, после проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы. Изобретение направлено на повышение степени извлечения восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру. 7 пр.

RU 2 675 709 C 9

RU 2 675 709 C 9



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

Note: Bibliography reflects the latest situation

(19) **RU** (11)**2 675 709**⁽¹³⁾ **C9**

(51) Int. Cl.

C22C 23/00 (2006.01)*C22C 35/00* (2006.01)

(52) CPC

C22C 23/00 (2018.08); *C22C 35/00* (2018.08)(21) (22) Application: **2018106234, 19.02.2018**(24) Effective date for property rights:
19.02.2018

Priority:

(22) Date of filing: **19.02.2018**(45) Date of publication: **24.12.2018**

(15) Correction information:

Corrected version no1 (W1 C1)

(48) Corrigendum issued on:

23.04.2019 Bull. № 12

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):

**Sizyakov Viktor Mikhajlovich (RU),
Savchenkov Sergej Anatolevich (RU),
Bazhin Vladimir Yurevich (RU),
Brichkin Vyacheslav Nikolaevich (RU),
Povarov Vladimir Glebovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF OBTAINING MAGNESIUM-ZINC-YTTRIUM LIGATURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the field of metallurgy of non-ferrous metals, in particular to the production of magnesium ligatures, which can be used as alloying and modifying additives in production of alloys based on magnesium and in production of steel and iron. Method of obtaining magnesium–zinc–yttrium ligature involves melting mixture of salts and reduction of metal with alloy of magnesium and zinc, while melting salts, which use mixture containing, by weight, %: yttrium fluoride 20–30, sodium fluoride 15–20, potassium chloride 30–35, sodium chloride 25–30, is

carried out in a melting furnace with stirring of the melt at a speed of from 50 to 150 rpm, complete reduction reaction of molten salts and magnesium with zinc is carried out at a temperature of from 670 to 800 °C and exposure time from 15 to 40 min, after carrying out a full reduction reaction, the resulting ligature is poured into molds.

EFFECT: invention is aimed at increasing degree of extraction of recoverable metal in magnesium ligature.

1 cl, 7 ex

RU 2 675 709 C9

RU 2 675 709 C9

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению магниевых лигатур с иттрием и цинком, которые могут быть использованы в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе магния и легирующей добавки при производстве сталей.

5 Известен электролитический способ получения тройной магниевой лигатуры (Белкин Г.И. Производство магниевых-циркониевых лигатур и сплавов. М.: ЗАО «Металлургиздат», 2001. С. 30), заключающийся в электролизе солей хлористого циркония и эквимольной смеси хлористого калия и хлористого натрия с выделением циркония на жидком катоде и сплава магния с 30% цинка.

10 Недостатками способа являются неполнота проведения процесса, сопровождающееся выделениями хлора, и сложное аппаратное оформление.

Известен способ получения магниевых сплавов (Патент СССР №59873322, опубл. 4.05.1958). Способ включает проведение процесса в герметизированном обогреваемом тигле, в который загружают технический плав хлоридов редкоземельных металлов и 15 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 реакционную смесь перемешивают и отстаивают до температуры 700°C, и затем через донный слив удаляют шлак и выливают готовый 20 сплав.

Недостатками способа являются невысокий переход редкоземельных металлов в магниевый сплав, а также необходимость длительного предварительного нагрева при расплавлении хлоридов редкоземельных металлов перед вводом магния, что приводит к большим потерям редкоземельных металлов.

25 Известен способ получения магниевых сплавов (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 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% 30 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 минут и затем разливают в чушки. Плавку ведут под слоем флюса одного из следующих составов мас. %: 1) от 47 до 51% CaCl₂, от 26 до 29% BaCl₂, от 19 до 21% NaCl и от 2 до 5% CaF₂. Усвоение 35 редкоземельных металлов, вводимых из расплава солей, составляет от 65 до 80%.

Недостатками способа являются невысокое извлечение редкоземельных металлов в магниевый сплав, а также предварительные энергоемкие операции.

Известен способ получения магниевой лигатуры (патент РФ №2234552, опубл. 20.08.2004 г.). Способ включает ввод фторцирконата калия в расплав хлоридов калия 40 и натрия при температуре расплава от 680 до 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 минут, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержание циркония от 1,5 до 35%, редкоземельных металлов от 3,5 45 до 35%, магния остальное.

Недостатками способа является его многостадийность и невысокое извлечение редкоземельных металлов в магниевую лигатуру.

Известен способ получения магниевой лигатуры (Белкин Г.И. Производство

магниево-циркониевых лигатур и сплавов. М.: ЗАО «Металлургиздат», 2001. С. 29), принятый за прототип. Способ заключается в расплавлении смеси солей и восстановление металла сплавом магния и цинка. Максимальное извлечение восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру достигает 80,2%.

5 Недостатком способа является невысокое извлечение восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру.

Предлагаемым изобретением решается техническая проблема низкого извлечения восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру.

10 Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру.

Технический результат достигается тем, что расплавление солей, в качестве которых используют смесь, содержащую мас. %: фторид иттрия 20-30, фторид натрия 15-20, хлорид калия 30-35, хлорид натрия 25-30, проводят в плавильной печи с перемешиванием расплава со скоростью от 50 до 150 об/мин, проведение полной восстановительной
15 реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре от 670 до 800°C, и времени выдержки от 15 до 40 мин, после проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы.

Способ осуществляется следующим образом. Предварительно в реакционный тигель загружают чушковой магний и цинк, и смесь солей состава мас. %: фторид иттрия 20-
20 30, фторид натрия 15-20, хлорид калия 30-35, хлорид натрия 25-30, после чего тигель устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, начинается процесс восстановления иттрия, который осуществляется при перемешивании расплава со скоростью от 50 до 150 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют
25 при температуре от 670 до 800°C, и времени выдержки от 15 до 40 мин. После проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов и фторидов отправляют на повторный переплав.

Выбранный состав солевой смеси для получения магниевой лигатуры отвечает предъявляемым требованиям к флюсу, применяемому при плавке магния и его сплавов,
30 а именно компоненты, входящие в состав солевой смеси, имеют низкую температуру плавления, низкие значения вязкости и летучести, а образующиеся в результате реакции магниетермического восстановления соединения легко удаляются из расплава. Фториды иттрия и натрия, входящие в состав выбранной солевой смеси, образуют легкоплавкую эвтектику. Хлорид калия и хлорид натрия служат средой для протекания процесса
35 металлотермического восстановления иттрия, при этом хлорид калия и хлорид натрия обладают низкой реакционной способностью к магнию, а также снижают вязкость и поверхностное натяжение фторидов иттрия и натрия. Также хлорид калия и хлорид натрия выполняют функцию защитной основы флюса, задачей которого является снижение потерь металла от окисления.

40 Содержание фторида иттрия от 20 до 30% мас. и фторида натрия от 15 до 20% мас. в солевой смеси объясняется эвтектическим отношением системы фторид иттрия-фторид натрия, и соответственно, при таком отношении солевая смесь обладает минимальной температурой плавления. Содержание фторида иттрия и фторида натрия ниже приведенного диапазона (доэвтектическое отношение) и выше приведенного диапазона
45 (заэвтектическое отношение) снижает выход иттрия в магниевую лигатуру при проведении магниетермического процесса восстановления. Содержание в смеси хлорида калия от 30 до 35% мас. и хлорида натрия от 25 до 30% мас. повышают выход иттрия в лигатуру, что связано с адгезионным действием этих добавок, которые предотвращают

окисление магния и цинка при проведении процесса металлотермического восстановления.

5 Перемешивание расплава со скоростью от 50 до 150 об/мин проводят с целью увеличения скорости и полноты протекания восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком. Также путем перемешивания достигается требуемая однородность химического состава получаемой магниевой лигатуры.

10 Металлотермическая реакция расплавленных солей с магнием и цинком осуществляется при температуре от 670 до 800°C. Заданный диапазон температур, при котором протекает металлотермическая реакция восстановления, объясняется полным восстановлением иттрия из представленной выше солевой смеси. С понижением температуры ниже 670°C не достигается заявленный технический результат, а именно не удается достигнуть высокого извлечения восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру. При повышении температуры выше 800°C увеличиваются безвозвратные потери магния и цинка.

15 Время протекания процесса восстановления иттрия из солевой смеси задано из диапазона от 15 до 40 мин. Заданный диапазон времени выдержки, объясняется полным восстановлением иттрия из представленной выше солевой смеси. При времени выдержки менее 15 мин не достигается заявленный технический результат, а при времени выдержки более 40 мин увеличиваются безвозвратные потери магния и цинка. Способ поясняется 20 следующими примерами.

Пример 1. Предварительно в реакционный тигель загружают 24,24 гр. чушкового цинка, 12,43 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 7,23 гр., фторид натрия 4,42 гр., хлорид калия 9 гр., хлорид натрия 7,95 гр., после чего тигель 25 устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 50 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре 710°C, и времени выдержки 30 мин. После проведения 30 полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

30 Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру 99,9% от исходного содержания при загрузке.

Пример 2. Предварительно в реакционный тигель загружают 170 гр. чушкового цинка, 87 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 40 гр., фторид натрия 30 гр., хлорид калия 60 гр., хлорид натрия 50 гр., после чего тигель 35 устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 50 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре 670°C, и времени выдержки 15 мин. После проведения полной 40 восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру 97,2% от исходного содержания при загрузке.

Пример 3. Предварительно в реакционный тигель загружают 170 гр. чушкового цинка, 87 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 50 гр., фторид натрия 35 гр., хлорид калия 65 гр., хлорид натрия 55 гр., после чего тигель 45 устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 100 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком

осуществляют при температуре 745°C, и времени выдержки 27,5 мин. После проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

5 Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру 99,4% от исходного содержания при загрузке.

Пример 4. Предварительно в реакционный тигель загружают 170 гр. чушкового цинка, 87 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 60 гр., фторид натрия 40 гр., хлорид калия 70 гр., хлорид натрия 60 гр., после чего тигель 10 устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 150 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей и магния с цинком осуществляют при температуре 800°C, и времени выдержки 40 мин. После проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

15 Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру 99,8% от исходного содержания при загрузке.

Пример 5. Предварительно в реакционный тигель загружают 17,39 гр. чушкового цинка, 17,43 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 7,23 гр., фторид натрия 4,42 гр., хлорид калия 9 гр., хлорид натрия 7,95 гр., после чего 20 тигель устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 50 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре 750°C, и времени выдержки 30 мин. После проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а 25 оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру 99,7% от исходного содержания при загрузке.

Пример 6. Предварительно в реакционный тигель загружают 170 гр. чушкового цинка, 87 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 30 35 гр., фторид натрия 10 гр., хлорид калия 20 гр., хлорид натрия 10 гр., после чего тигель устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 30 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре 650°C, и времени выдержки 13 мин. После проведения полной 35 восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

Технологические условия не обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру.

Пример 7. Предварительно в реакционный тигель загружают 170 гр. чушкового цинка, 87 гр. чушкового магния и перемешанную смесь солей состава: фторид иттрия 40 70 гр., фторид натрия 50 гр., хлорид калия 80 гр., хлорид натрия 70 гр., после чего тигель устанавливают в плавильную печь. После расплавления смеси солей, а также магния и цинка, проводят перемешивание расплава со скоростью 200 об/мин. Проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей с магнием и цинком осуществляют при температуре 850°C, и времени выдержки 45 мин. После проведения 45 полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей хлоридов отправляют на повторный переплав.

Технологические условия обеспечивают качественный переход иттрия в лигатуру, однако плавка характеризуется высокими безвозвратными потерями магния и цинка

В предлагаемом техническом решении созданы технологические условия для полного восстановления редкоземельного металла из его фторида с получением слитков лигатуры магний-цинк-иттрий с мелкозернистой структурой.

(57) Формула изобретения

5

Способ получения лигатуры магний-цинк-иттрий, включающий расплавление смеси солей и восстановление металла сплавом магния и цинка, отличающийся тем, что расплавление солей, в качестве которых используют смесь, содержащую, мас. %: фторид иттрия 20-30, фторид натрия 15-20, хлорид калия 30-35, хлорид натрия 25-30, проводят в плавильной печи с перемешиванием расплава со скоростью от 50 до 150 об/мин, проведение полной восстановительной реакции расплавленных солей и магния с цинком осуществляют при температуре от 670 до 800°C и времени выдержки от 15 до 40 мин, после проведения полной восстановительной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы.

15

20

25

30

35

40

45