

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2697127

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-НЕОДИМ

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

Авторы: *Савченков Сергей Анатольевич (RU), Бажин Владимир Юрьевич (RU), Бричкин Вячеслав Николаевич (RU)*

Заявка № 2019107240

Приоритет изобретения 13 марта 2019 г.

Дата государственной регистрации в
Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 12 августа 2019 г.

Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 13 марта 2039 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22C 35/00 (2019.02); C22C 1/02 (2019.02); C22C 23/06 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2019107240, 13.03.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.03.2019Дата регистрации:
12.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.03.2019

(45) Опубликовано: 12.08.2019 Бюл. № 23

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Савченков Сергей Анатольевич (RU),
Бажин Владимир Юрьевич (RU),
Бричкин Вячеслав Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 1678075 A1, 27.11.1995. RO 121282
B1, 28.02.2007. CN 102776392 A, 14.11.2012. CN
103667751 A, 26.03.2014. CN 104152774 A,
19.11.2014.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ МАГНИЙ-НЕОДИМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии цветных металлов, в частности к получению магниевых лигатур с неодимом, которые могут быть использованы в качестве легирующих и модифицирующих добавок в производстве сплавов на основе магния и алюминия, а также в качестве легирующих добавок при производстве чугунов и сталей. Способ включает введение в жидкий магний смеси фторида неодима с флюсом. В качестве флюса используют смесь хлорида калия, хлорида натрия, хлорида кальция, хлорида магния и фторида кальция. Расплавляют

полученную смесь и осуществляют перемешивание со скоростью от 150 до 350 об/мин при температуре от 710 до 770°C и времени выдержки от 20 до 40 мин с обеспечением полной обменной реакции расплавленных солей и магния с получением лигатуры. Осуществляют отстаивание, после чего полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав. Техническим результатом является повышение степени извлечения неодима в магниевую лигатуру. 5 пр.

RU 2 697 127 C1

RU 2 697 127 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 35/00 (2006.01)
C22C 1/02 (2006.01)
C22C 23/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22C 35/00 (2019.02); C22C 1/02 (2019.02); C22C 23/06 (2019.02)(21)(22) Application: **2019107240, 13.03.2019**(24) Effective date for property rights:
13.03.2019Registration date:
12.08.2019

Priority:

(22) Date of filing: **13.03.2019**(45) Date of publication: **12.08.2019 Bull. № 23**

Mail address:

**199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
intellektualnoj sobstvennosti i transfera
tehnologij (otdel IS i TT)**

(72) Inventor(s):

**Savchenkov Sergej Anatolevich (RU),
Bazhin Vladimir Yurevich (RU),
Brichkin Vyacheslav Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF MAGNESIUM-NEODYMIUM ALLOY LIGATURE OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy of non-ferrous metals, particularly to production of magnesium ligatures with neodymium, which can be used as alloying and modifying additives in production of alloys based on magnesium and aluminum, as well as alloying additives in production of iron and steel. Method involves adding a mixture of neodymium fluoride and flux to liquid magnesium. Flux used is a mixture of potassium chloride, sodium chloride, calcium chloride, magnesium chloride and calcium fluoride.

Produced mixture is melted and mixed at rate from 150 to 350 rpm at temperature from 710 to 770 °C and holding time of 20 to 40 minutes with complete exchange reaction of molten salts and magnesium to obtain ligature. One performs settling, after which the obtained ligature is poured into molds, and the remaining salt mixture is sent for repeated remelting.

EFFECT: increased degree of neodymium extraction into magnesium ligature.

1 cl, 5 ex

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

Известен электролитический способ получения лигатур магний-неодим (Ахмедов М.Ч. Электролитическое приготовление лигатур алюминия и магния с неодимом / М.Ч. Ахмедов, В.А. Лебедев // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы IV Международной интерактивной научно-практической конференции. Екатеринбург: Изд-во Урал, ун-та, 2015. С. 127-130.), включающий электролиз расплавленных солей, содержащих NdCl_3 в расплаве KCl-NaCl , при катодной плотности тока равной $0,10 \text{ A/cm}^2$ для обоих электродов. Электролиз проводили с нерастворимым анодом из графита при температуре 738°C . Количество пропущенного электричества соответствовало получению лигатур, содержащих 30 вес. % неодима.

Недостатки данного технического решения также связаны с низким процентом перевода неодима в катодный продукт, непостоянством его состава, сложностью промышленного синтеза безводного гигроскопичного NdCl_3 , выделением на аноде газообразного хлора.

Известен способ получения магниевых сплавов с редкоземельными металлами (патент СССР №66689722, опубликован 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% 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% CaCl_2 , от 26 до 29% BaCl_2 , от 19 до 21% NaCl и от 2 до 5% CaF_2 . Усвоение редкоземельных металлов, вводимых из расплава солей, составляет от 65 до 80%.

Недостатком способа является невысокое извлечение редкоземельных металлов в магниевый сплав, причем существует большая вероятность загрязнения сплава за счет попадания солевых включений в отливку в процессе разлива сплава.

Известен способ получения чушкового сплава магний-неодим-цирконий (авторское свидетельство СССР №1737917, опубликован 27.10.1995), включающий введение в расплав магния оксида неодима в смеси с флюсом, выдержку, отстаивание, отделение донного осадка, введение магниевое-циркониевой лигатуры, при этом введение оксида неодима осуществляют в присутствии фторида неодима. Среднее извлечение неодима в готовый сплав составляет 83,7%.

Недостатком способа является невысокое извлечение неодима в магниевый сплав.

Известен способ получения лигатуры магний-цирконий-редкоземельные металлы (патент РФ №2234552, опубликован 20.08.2004), включающий ввод фторцирконата калия в расплав хлоридов калия и натрия при температуре расплава от 680 до 700°C , затем ввод хлорида редкоземельного металла для проведения полной обменной реакции между фторцирконатом калия и хлоридом редкоземельного металла, после чего подают порцию магния, затем сливают соли через 30 мин, а в полученную лигатуру вводят вторую порцию магния в количестве, обеспечивающем содержание циркония 1,5-35%,

редкоземельных металлов 3,5-35%, магния остальное.

Недостатком способа является невысокое извлечение восстанавливаемого металла в магниевую лигатуру. А также использование в солевой смеси хлоридов редкоземельных металлов. Известно, что хлориды многих редкоземельных металлов характеризуются

5

нестабильностью на воздухе, и при хранении на воздухе способны набирать влагу. Известен способ получения чушкового сплава магний-неодим-цирконий (авторское свидетельство СССР №1678075, опубликован 27.11.1995), принятый за прототип, включающий ввод в жидкий магний смеси фторида неодима с флюсом из хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов в соотношении 2:1 и магнийциркониевой

10

лигатуры, перемешивание и отстаивание, при этом в смеси поддерживают соотношение между фторидом неодима и хлоридом магния 100:1-4, причем флюс используют в виде гранул размером от 0,4 до 2,5 мм. В качестве флюса используют отработанный электролит магниевых электролизеров состава, % мас.: хлорид магния от 4 до 6, хлорид натрия от 8 до 18, хлорид калия от 72 до 87.

15

Недостатком способа является невысокий переход неодима в лигатуру. Техническим результатом изобретения является повышение степени извлечения неодима в магниевую лигатуру.

Технический результат достигается тем, что в качестве флюса используют смесь хлорида калия, хлорида натрия, хлорида кальция, хлорид магния и фторид кальция, перемешивание проводят со скоростью от 150 до 350 об/мин, при температуре от 710 до 770°C, и времени выдержки от 20 до 40 мин, с обеспечением полной обменной реакции расплавленных солей и магния с получением лигатуры, после чего полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

20

Способ осуществляется следующим образом. Предварительно в реакционный тигель загружают магний и расплавляют его в плавильной печи, а затем вводят смесь фторида неодима с флюсом, в качестве которого используют хлорид калия, хлорид натрия, хлорид кальция, хлорид магния и фторид кальция. После ввода солевой смеси проводят перемешивание расплава со скоростью от 150 до 350 об/мин. Проведение полной обменной реакции осуществляют при температуре от 710 до 770°C, и времени выдержки от 20 до 40 мин. После проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

25

Выбранный состав солевой смеси для получения лигатуры магний-неодим отвечает предъявляемым требованиям к флюсу, применяемому при плавке магния и его сплавов. 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. Хлориды калия, натрия, кальция и магния служат средой для протекания процесса металлотермического восстановления неодима. Также хлориды калия, натрия, кальция и магния выполняют функцию защитной основы флюса, задачей которого является

35

снижение потерь металла от окисления. Кроме того, в приведенной смеси хлоридов, хорошо растворяется продукт, металлотермической реакции, а именно тугоплавкий фторид магния, который может покрывать частицы фторида неодима в ходе протекания реакции и, в результате чего, тормозит реакцию восстановления неодима. Фторид кальция в солевую смесь добавляют для исключения грануляции полученной лигатуры магний-неодим.

40

45

Металлотермическая реакция расплавленных солей и магния осуществляется при температуре от 710 до 770°C. Заданный диапазон температур, при котором проводится металлотермическая реакция восстановления, объясняется высоким выходом неодима.

С понижением температуры ниже 710°C не достигается заявленный технический результат, а именно не удается достигнуть высокого извлечения неодима в магниевую лигатуру. При повышении температуры выше 770°C увеличиваются безвозвратные потери магния и неодима.

5 Время протекания процесса восстановления неодима из солевой смеси задано из диапазона от 20 до 40 мин. Заданный диапазон времени выдержки, объясняется высоким выходом неодима. При времени выдержки менее 20 минут не достигается заявленный технический результат, а при времени выдержки более 40 минут увеличиваются безвозвратные потери магния и неодима.

10 Перемешивание расплава со скоростью от 150 до 350 об/мин проводят с целью увеличения скорости протекания полной обменной реакции между расплавленными солями и магнием. При скорости перемешивания менее 150 об/мин не достигается эффективное перемешивание расплава, в этом случае процесс восстановления характеризуется малой скорости диффузии, что приводит к низкому извлечению неодима.

15 При скорости перемешивания более 350 об/мин могут повышаться безвозвратные потери магния. Также путем перемешивания достигается требуемая однородность химического состава получаемой лигатуры магний-неодим.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. Предварительно в реакционный тигель загружают 27,05 гр. чушкового магния и расплавляют его в плавильной печи, после чего вводят перемешанную смесь солей состава: фторид неодима 15 гр., хлорид калия 31,5 гр., хлорид натрия 31,5 гр., хлорид кальция 27 гр., хлорид магния 0,75 гр., фторид кальция 5 гр. После ввода смеси фторидов и хлоридов проводят перемешивание расплава. Проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре 710°C, времени выдержки 20 мин и перемешивании со скоростью 150 об/мин. После проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

Технологические условия обеспечивают качественный переход неодима в лигатуру 96,4% от исходного содержания при загрузке.

30 Пример 2. Предварительно в реакционный тигель загружают 27,05 гр. чушкового магния и расплавляют его в плавильной печи, после чего вводят перемешанную смесь солей состава: фторид неодима 15 гр., хлорид калия 31,5 гр., хлорид натрия 31,5 гр., хлорид кальция 27 гр., хлорид магния 0,75 гр., фторид кальция 5 гр. После ввода смеси фторидов и хлоридов проводят перемешивание расплава. Проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре 750°C, времени выдержки 30 мин и перемешивании со скоростью 200 об/мин. После проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

40 Технологические условия обеспечивают качественный переход неодима в лигатуру 99,6% от исходного содержания при загрузке.

Пример 3. Предварительно в реакционный тигель загружают 27,05 гр. чушкового магния и расплавляют его в плавильной печи, после чего вводят перемешанную смесь солей состава: фторид неодима 15 гр., хлорид калия 31,5 гр., хлорид натрия 31,5 гр., хлорид кальция 27 гр., хлорид магния 0,75 гр., фторид кальция 5 гр. После ввода смеси фторидов и хлоридов проводят перемешивание расплава. Проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре 770°C, времени выдержки 40 мин и перемешивании со скоростью 150 об/мин. После проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь

солей отправляют на повторный переплав.

Технологические условия обеспечивают качественный переход неодима в лигатуру 96,8% от исходного содержания при загрузке.

Кроме того, приведены примеры реализации предлагаемого способа, при технологических параметрах, взятых за пределами предлагаемых диапазонов.

Пример 4. Предварительно в реакционный тигель загружают 27,05 гр. чушкового магния и расплавляют его в плавильной печи, после чего вводят перемешанную смесь солей состава: фторид неодима 15 гр., хлорид калия 31,5 гр., хлорид натрия 31,5 гр., хлорид кальция 27 гр., хлорид магния 0,75 гр., фторид кальция 5 гр. После расплавления смеси солей проводят перемешивание расплава. Проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре 700°C, времени выдержки 15 мин и перемешивании со скоростью 50 об/мин. После проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

Технологические условия не обеспечивают качественный переход неодима в лигатуру.

Пример 5. Предварительно в реакционный тигель загружают 27,05 гр. чушкового магния и расплавляют его в плавильной печи, после чего вводят перемешанную смесь солей состава: фторид неодима 15 гр., хлорид калия 31,5 гр., хлорид натрия 31,5 гр., хлорид кальция 27 гр., хлорид магния 0,75 гр., фторид кальция 5 гр. После ввода смеси фторидов и хлоридов проводят перемешивание расплава. После расплавления смеси солей проводят перемешивание расплава. Проведение полной обменной реакции расплавленных солей и магния осуществляют при температуре 800°C, времени выдержки 45 мин и перемешивании со скоростью 400 об/мин после проведения полной обменной реакции полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.

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

Таким образом, как показано в описании, в предлагаемом техническом решении созданы технологические условия для восстановления неодима из его фторида с получением слитков лигатуры магний-неодим с мелкозернистой структурой.

(57) Формула изобретения

Способ получения лигатуры магний-неодим, включающий введение в жидкий магний смеси солей, состоящей из фторида неодима и флюса, расплавление указанной смеси, перемешивание жидкого магния с расплавом солей, отстаивание и разливку, отличающийся тем, что в качестве флюса используют смесь хлорида калия, хлорида натрия, хлорида кальция, хлорида магния и фторида кальция, перемешивание проводят со скоростью от 150 до 350 об/мин при температуре от 710 до 770°C и времени выдержки от 20 до 40 мин с обеспечением полной обменной реакции расплавленных солей и магния с получением лигатуры, после чего полученную лигатуру разливают в изложницы, а оставшуюся смесь солей отправляют на повторный переплав.