



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 009 231** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁵ **C 22 B 5/04, C 22 C 1/06**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5005164/02, 16.07.1991

(46) Дата публикации: 15.03.1994

(71) Заявитель:

Сибирский металлургический институт

(72) Изобретатель: Горюшкин В.Ф.,

Пошевнева А.И., Шакиров К.М.

(73) Патентообладатель:

Сибирский металлургический институт

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ ТУГОПЛАВКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Использование: при получении лигатур, содержащих РЗМ и некоторые тугоплавкие редкие металлы. Сущность: смешивают измельченный оксид тугоплавкого редкого металла с измельченным редкоземельным металлом в присутствии измельченного галогенида щелочного и/или

щелочно-земельного металла при следующем объемном соотношении компонентов: редкоземельный металл: оксид тугоплавкого редкого металла : галогенид щелочного и/или щелочно-земельного металла 1 : (0,25 - 0,75) : (0,5 - 1,0), а нагрев ведут до расплавления галогенида, в атмосфере аргона. 2 табл.

RU 2 009 231 C1

RU 2 009 231 C1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 009 231** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁵ **C 22 B 5/04, C 22 C 1/06**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5005164/02, 16.07.1991

(46) Date of publication: 15.03.1994

(71) Applicant:
SIBIRSKIJ METALLURGICHESKIJ INSTITUT

(72) Inventor: GORJUSHKIN V.F.,
POSHEVNEVA A.I., SHAKIROV K.M.

(73) Proprietor:
SIBIRSKIJ METALLURGICHESKIJ INSTITUT

(54) **METHOD FOR PRODUCTION OF RARE REFRACTORY METALS MASTER ALLOY**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy, rare-earth metals master alloys production. SUBSTANCE: powder of a refractory rare metal oxide is mixed with powder of a rare-earth metal oxide in presence of powder of an alkaline and/or alkaline earth metal halide in the

proportion of (by volume): rare-earth metal oxide : refractory rare metal oxide : alkaline and/or alkaline earth metal halide 1 : (0.25-0.75) : (0.5-1.0). The mixture is heated up to the melting of the halide in the argon atmosphere. EFFECT: improved production process. 2 tbl, 6 dwg

RU 2 009 231 C1

RU 2 009 231 C1

Изобретение относится к металлургии, в частности к технологии производства лигатур, и может быть использовано при получении лигатур, содержащих РЗМ и некоторые тугоплавкие редкие металлы.

Сплавы и лигатуры с трудновосстановимыми тугоплавкими элементами (наприм. Ti, Cr, Nb) обычно получают металлотермическим способом в электропечах при 2000-2700 К, несмотря на то, что во многих случаях энергия Гиббса реакции

$M'eO + Me(B) = Me(B)O + M'e$ (1) является отрицательной величиной при очень низких температурах (даже при комнатной температуре). Связано это с тем, что самопроизвольное распространение металлотермической реакции по объему шихты, состоящей из оксида и металла, считается возможным лишь в том случае, если температура плавления оксида не превышает температуру расплава, образующегося в результате протекания процесса. Такое условие определяется малой скоростью диффузии в твердых телах и особенно на границе раздела металл-оксид.

Недостатком известных способов получения лигатур тугоплавких металлов с использованием высокотемпературного восстановления является необходимость получения и поддержания высокой температуры шихты, что связано с высокими энергетическими затратами, потребностью в огнеупорных материалах, жаростойких и жаропрочных сплавах.

Наиболее близким к предлагаемому способу по технической сущности является способ низкотемпературного восстановления оксидов хрома, кремния, ниобия и железа алюминием. Процесс восстановления осуществляется в интервале 1370-1800 К, но при этом нужно иметь в виду, что сам алюминий при 933,6 К становится жидким.

К недостаткам низкотемпературного восстановления можно отнести высокие энергетические затраты (восстановление идет при температурах 1370-1800 К). Кроме того, участие в реакции жидкого восстановителя сужает выбор эффективных восстановителей для низкотемпературной металлотермии.

Целью изобретения является снижение энергетических затрат.

Это достигается тем, что в способе получения лигатуры тугоплавких редких металлов, включающем смешивание измельченного восстановителя с оксидами тугоплавких редких металлов и нагрев шихты в инертной атмосфере, в качестве восстановителя используют РЗМ, в шихту дополнительно вводят галогениды щелочных и/или щелочно-земельных металлов при следующем объемном соотношении компонентов: РЗМ: оксиды тугоплавких редких металлов; галогениды щелочных и/или щелочно-земельных металлов = 1: (0,25-0,75): (0,5-1), а нагрев шихты ведут до расплавления галогенидов металлов.

Использование РЗМ в качестве восстановителя связано с тем, что РЗМ отличается значительное сродство к кислороду. Расчеты термодинамических свойств реакций восстановления многих трудновосстановимых оксидов редкоземельными металлами (табл. 1) показывают, что с точки зрения термодинамики эти реакции уже осуществимы

при комнатной температуре.

Однако нагрев, например, смеси порошков SiO_2 и Nd не приводит к взаимодействию между ними в интервале от комнатной температуры до 1300 К, о чем свидетельствует термограмма, где отсутствуют экзотермические эффекты, которые сопровождаются взаимодействием оксидов с металлами.

Введение в состав шихты галогенидов щелочных или щелочно-земельных металлов позволяет активировать компоненты металлотермической реакции, которая осуществляется между твердыми реагентами по всему объему шихты при ее нагреве до температуры расплавления галогенидов щелочных или щелочноземельных металлов, и тем самым снизить температуру процесса и, соответственно, энергетические затраты.

Процессы, происходящие в смеси при нагревании, исследованы методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Из приведенной термограммы смеси при объемном соотношении компонентов

$$V(Nd) : V(TiO_2) : V(NaCl) = 1 : 0,5 : 0,5$$

следует, что при ≈ 850 К в смеси начинается экзотермическая реакция между металлом и оксидом, которая развивается еще до плавления соли, поскольку эндотермический эффект плавления NaCl отмечается на термограмме после экзотермического пика. Аналогичная картина наблюдается и на термограмме смеси при объемном соотношении компонентов $V(Nd) : V(TiO_2) : V(LiCl) = 1 : 0,5 : 0,5$. В этой смеси взаимодействие между оксидом и металлом начинается при ≈ 750 К, причем интересно то, что во время реакции происходит плавление LiCl, но выделение тепла превышает его поглощение при плавлении, поэтому эндотермический эффект плавления LiCl на термограмме не отмечается. В трехкомпонентной смеси происходит также восстановление и оксида хрома и оксида ванадия. Поскольку при использовании в опытах NaCl на термограммах отмечается два эффекта, то измерив площади пиков на термограммах можно рассчитать по методу Берга величину экзотермического эффекта и степень восстановления оксида.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что присутствие соли является эффективным средством активирования твердофазного взаимодействия между оксидами и РЗМ.

Активирующая способность соли объясняется тем, что она при размягчении перед плавлением создает электролитическую среду, плотно прилегающую как к оксидной, так и к металлической фазам и в этой среде происходит растворение оксидной пленки на металле, диффузия катионов металла и электронов осуществляется в солевой фазе со значительной скоростью и при этом реализуется большее сродство РЗМ к кислороду. Для активирования реакции между твердым оксидом и металлом пригодна любая соль, имеющая ионное кристаллическое строение и не разлагающаяся при нагревании с выделением окислителей. С учетом последнего требования, наиболее пригодным являются галогениды щелочных и щелочно-земельных металлов, которые

являются весьма устойчивыми. Из них наиболее удобными для использования служат NaCl и KCl, так как не содержат кристаллизационной воды и доступны для промышленного применения.

Экспериментально установлено, что оптимальным с точки зрения степени восстановления оксида и соответственно качества получаемой лигатуры является следующее объемное соотношение измельченных компонентов - РЗМ: оксиды тугоплавких режких металлов: галогениды щелочных или щелочно-земельных металлов = 1: (0,25-0,75) : (0,5 - 1). Соотношение количеств оксида и металла в шихте должно быть таким, чтобы по возможности каждая частица металла контактировала с частицей оксида. При недостатке металла $V(PЗМ) < 1$ металлотермическая реакция идет вяло и степень восстановления мала. Такой же результат наблюдаем и при избытке металла $V(PЗМ) > 1$. При малом содержании галогенида ($V < 0,5$) не создается сплошная прослойка между всеми частицами оксида и металла, что также снижает степень восстановления. При избытке галогенида ($V > 1$) частицы металла и оксида ударяются друг от друга и не могут взаимодействовать.

Известно использование лантана в качестве восстановителя для получения самария, европия, тулия и иттербия. Восстановление в этом случае идет через жидкую фазу. В предлагаемом способе восстановление с применением РЗМ протекает в твердой фазе, что является неизвестным ранее. Другие признаки, отличающие предлагаемое техническое решение от прототипа, не выявлены в известных технических решениях при изучении данной и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают соответствие критерию "существенные отличия".

На фиг. 1 представлена термограмма взаимодействия оксидов тугоплавких металлов (SiO_2) с РЗМ (Nd) в отсутствие соли щелочного или щелочно-земельного металла; на фиг. 2 - термограмма смеси с объемным соотношением компонентов $V(Nd) : V(TiO_2) : V(NaCl) = 1 : 0,5 : 0,5$; на фиг. 3 - термограмма смеси при объемном соотношении компонентов $V(Nd) : V(TiO_2) : V(LiCl) = 1 : 0,5 : 0,5$; на фиг. 4 и 5 - термограммы восстановления оксида хрома и оксида ванадия соответственно в трехкомпонентной смеси; на фиг. 6 - термограмма восстановления оксида титана с избытком восстановителя (РЗМ).

Пример. (Получение лигатуры, содержащей титан и неодим). Для получения лигатуры (опыт 1), содержащей титан и неодим по предлагаемому способу, взяли 70 г Nd в виде опилок, 40 г TiO_2 в виде порошка и 26 г NaCl в виде порошка (в объемном отношении компонентов 1 : 0,5 : 0,5 соответственно). Шихту тщательно перемешали и поместили в алундовый тигель, а затем в печь с инертной атмосферой (Ar). В течение 2 ч шихту нагрели до 1100 К, а затем охладили вместе с печью. Лигатуру извлекли из тигля с помощью молибденового инструмента. Она представляет собой спек черного цвета, легко поддающийся дроблению. Провели ДТА отдельно взятой пробы шихты. По термограмме рассчитали

степень восстановления оксида титана, а затем и состав полученной лигатуры. Степень восстановления 55,5%. Лигатура содержит Ti 10,9% ; TiO_2 14,6% ; Nd_2O_3 51,3% ; NaCl 21,5% ; Nd 1,7% .

Пример. (Получение лигатуры, содержащей хром и неодим).

Для получения лигатуры, содержащей хром и неодим по предлагаемому способу (опыт 2), взяли 62,5 г Nd в виде опилок, 14,7 г Cr_2O_3 в виде порошка и 55 г NaCl в виде порошка в объемном отношении компонентов 1 : 0,25 : 0,75 соответственно. Шихту тщательно перемешали и поместили в алундовый тигель, а затем в печь с инертной атмосферой (Ar). В течение 2 ч шихту нагрели до 1100 К а затем охладили вместе с печью. Лигатуру извлекли из тигля с помощью молибденового инструмента. Провели ДТА отдельно взятой пробы шихты. По термограмме рассчитали степень восстановления оксида хрома, а затем и состав полученной лигатуры. Степень восстановления составила 85% . Лигатура содержит: Cr 6,5% ; Cr_2O_3 1,7% ; Nd_2O_3 20,9% , NaCl 41,6% ; Nd 29,4% .

Пример. (Получение лигатуры, содержащей титан и диспрозий).

Для получения лигатуры, содержащей титан и диспрозий по предлагаемому способу (опыт 3), взяли 75 г Dy в виде опилок, 39 г TiO_2 в виде порошка и 51 г KCl (в объемном отношении компонентов 1 : 0,5 : 1 соответственно).

Шихту тщательно перемешали и поместили в алундовый тигель, а затем печь с инертной атмосферой (Ar). В течение 2 ч шихту нагрели до 1150 К, а затем охладили вместе с печью. Лигатуру извлекли из тигля с помощью молибденового инструмента. Она представляет собой спек черного цвета, легко поддающийся дроблению. Провели ДТА отдельно взятой пробы шихты. По термограмме рассчитали степень восстановления оксида титана и состав полученной лигатуры. Степень восстановления 60% . Лигатура содержит Ti 8,6% ; Dy 7,0% ; TiO_2 9,4% KCl 30,8% ; Dy_2O_3 44,1% .

В наших опытах нагрев шихты производился со скоростью ≈ 8 К/мин. При этом металлотермическая реакция заканчивалась через 15-20 мин после ее начала при продолжающемся нагреве соли до расплавления. Если производить нагрев шихты с большей скоростью, то потребуются выдержка расплава в печи в течение 10-15 мин перед охлаждением. Образующийся в результате предлагаемого процесса металл, входящий в состав лигатуры, является мелкодисперсным, поэтому его усвояемость основным металлом при легировании должна быть высокой.

Кроме указанных примеров, проведено восстановление различными РЗМ оксидов кремния (SiO_2), железа (Fe_2O_3), ванадия (V_2O_5). Восстановленными могут быть не только чистые индивидуальные оксиды, но и их смеси. В качестве восстановителей можно использовать также не только чистые индивидуальные РЗМ, но и их смеси (мишметалл).

Результаты проведенных экспериментов, а также опытов с объемным соотношением

компонентов, выходящим за заявленные пределы, представлены в табл. 2.

Получаемая по предлагаемому способу лигатура содержит не только металлическую фазу, но и галогенид и образующийся в результате реакции оксид РЗМ. Это создает ряд преимуществ при ее использовании для обработки металла как внутри, так и вне печи. Имеющийся в смеси галогенид будет способствовать разжижению шлака и увеличению его электропроводности при обработке в печи и будет уменьшать потери легирующих элементов вследствие окисления газовой фазой при внепечной обработке. Галогениды щелочных металлов значительно повышают коэффициент распределения серы между шлаком и металлом и ускоряют массообменные процессы.

Оксиды, присутствующие в лигатуре, также не мешают применению лигатуры, однако остающийся после обработки металла лигатурой шлак необходимо использовать как компонент шихты для традиционной высокотемпературной металлотермии.

Кроме того, получаемая лигатура содержит 1-30% РЗМ, что повышает ее ценность.

Внедрение предлагаемого способа для малотоннажного производства лигатур, состоящих из РЗМ и тугоплавких редких металлов, не представляет значительных

трудностей, поскольку не требуются оборудование для получения высоких температур и жаростойкие и жаропрочные материалы. Вместе с тем значительно снижаются энергетические затраты на проведение процесса. (56) Дубровин А. С. , Русаков Л. Н. , Плинер Ю. Л. Миграция алюминия и смачивания в процессе алюмотермического восстановления, Изв. АН СССР, Металлургия и горное дело, 1964, N 2, с. 51-57.

Формула изобретения:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИГАТУРЫ ТУГОПЛАВКИХ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ, включающий смешивание измельченного восстановителя с измельченным оксидом тугоплавкого редкого металла и нагрев в инертной атмосфере, отличающийся тем, что, с целью снижения энергетических затрат, в качестве восстановителя используют редкоземельные металлы, смешивание осуществляют в присутствии измельченного галогенида щелочного и/или щелочно-земельного металла при следующем объемном соотношении компонентов: редкоземельный металл: оксид тугоплавкого редкого металла: галогенид щелочного и/или щелочно-земельного металла 1 : (0,25 - 0,75) : (0,5 - 1,0), а нагрев ведут до расплавления галогенида.

Таблица 1

Стандартная энергия Гиббса некоторых металлотермических реакций с участием РЗМ

Реакция	$\Delta_r G^\circ (298,15), \text{кДж}$
$\text{SiO}_2 + 4/3 \text{Nd} = 2/3 \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Si}$	-290,74
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Nd} = \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$	-662,15
$\text{TiO}_2 + 4/3 \text{Nd} = 2/3 \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	-258,80
$\text{TiO}_2 + 4/3 \text{Dy} = 2/3 \text{Dy}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	-291,82
$\text{TiO}_2 + 4/3 \text{Sm} = 2/3 \text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$	-267,65

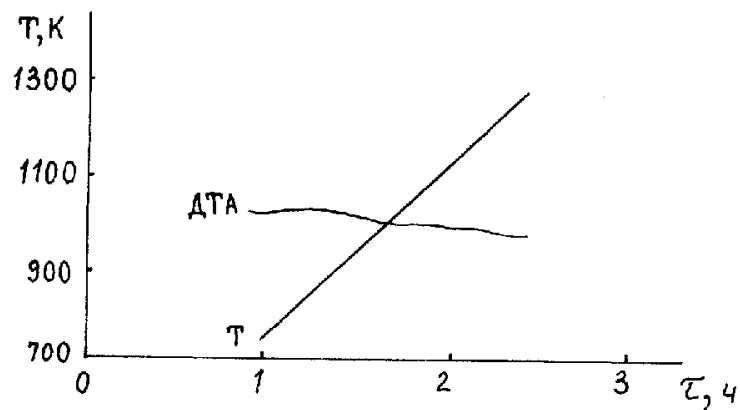
Таблица 2

Значения режимных параметров и степень восстановления оксидов при получении лигатур

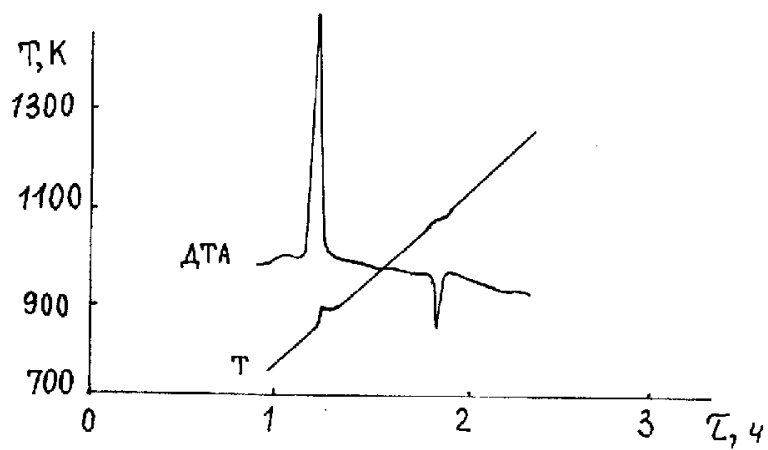
Опыт	Оксид металла (MeO)	Восстановитель	Галогенид щелочного и/или щелочно-земельного металла	Объемное соотношение измельченных компонентов в шихты $V(\text{РЗМ}):V(\text{MeO}):V(\text{галогенид})$	Температура восстановления, К	Степень восстановления оксида металла*	Примечание
Заявляемый способ							
1	TiO_2	РЗМ (Nd)	NaCl	1:0,5:0,5	1100	55,5	
2	Cr_2O_3	РЗМ (Nd)	NaCl	1:0,25:0,75	1100	85	
3	TiO_2	РЗМ (Dy)	KCl	1:0,5:1	1150	60	
4	V_2O_5	РЗМ (Nd)	NaCl	1:0,75:1	1120	70	

Опыт	Оксид метал-ла (MeO)	Воста-нови-тель	Галоген-ид щелоч-ного и/или щелоч-но-зе-мель-ного метал-ла	Объемное со-отношение из-мельченных компонентов в шихты V(PЗМ):V(MeO): V(галогенид)	Темпера-тура вос-станов-ления, К	Сте-пень восста-новле-ния оксида метал-ла *	Примечание
Опытные							
5	TiO ₂	PЗМ (Dy)	NaCl	0.5:0.25:0.5	1100	15	Недостаток PЗМ
6	SiO ₂	PЗМ (Nd)	LiCl	1.5:0.25:0.5	1100	20	Избыток PЗМ
7	TiO ₂	PЗМ (Yb)	NaCl	1:0.25:0.25	1150	15	Недостаток галогенида
8	Cr ₂ O ₃	PЗМ (Nd)	NaCl	1:0.75:1.5	1120	20	Избыток гало-генида
9					1370	70	
Прототип	Cr ₂ O ₃	Al					

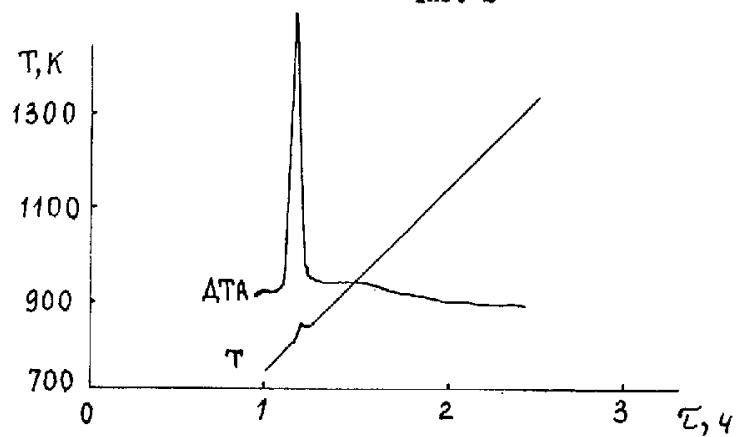
* - рассчитано по данным ДТА.



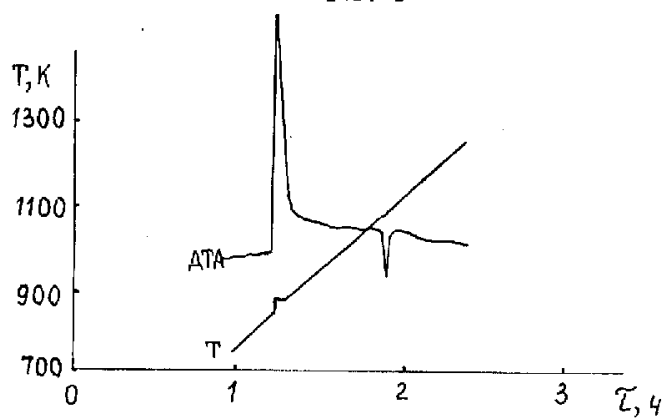
Фиг. I



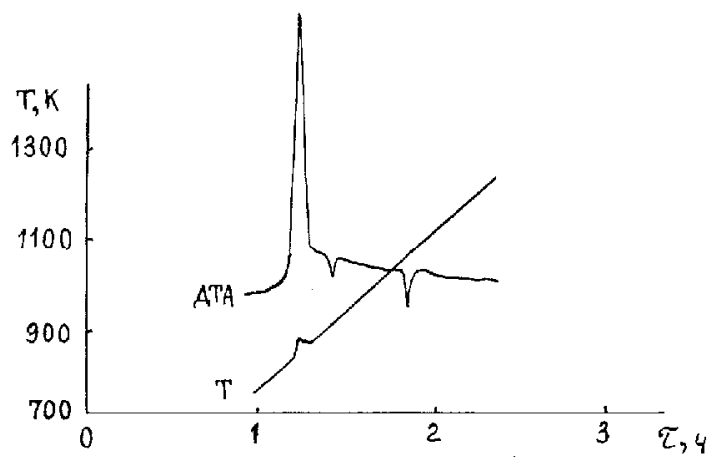
Фиг. 2



Фиг. 3

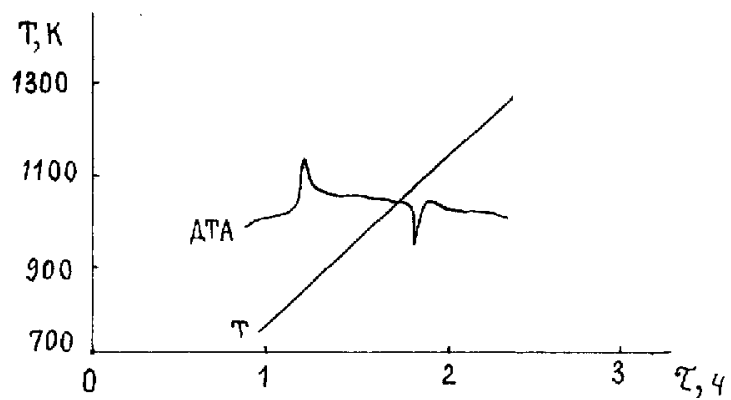


Фиг. 4



Фиг. 5

RU 2009231 C1



Фиг. 6

RU 2009231 C1