

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. August 2006 (03.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2006/079353 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C25C 3/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/000692

(22) Internationales Anmeldedatum:  
25. Januar 2005 (25.01.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **ALCAN TECHNOLOGY & MANAGE-  
MENT LTD.** [—/CH]; Badische Bahnhofstrasse 16,  
CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWELLINGER,  
Pius** [DE/DE]; Vor Hägin 10, 78250 Tengen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **ALCAN TECHNOLOGY &  
MANAGEMENT LTD.**; Badische Bahnhofstrasse 16,  
CH-8212 Neuhausen am Rheinfall (CH).

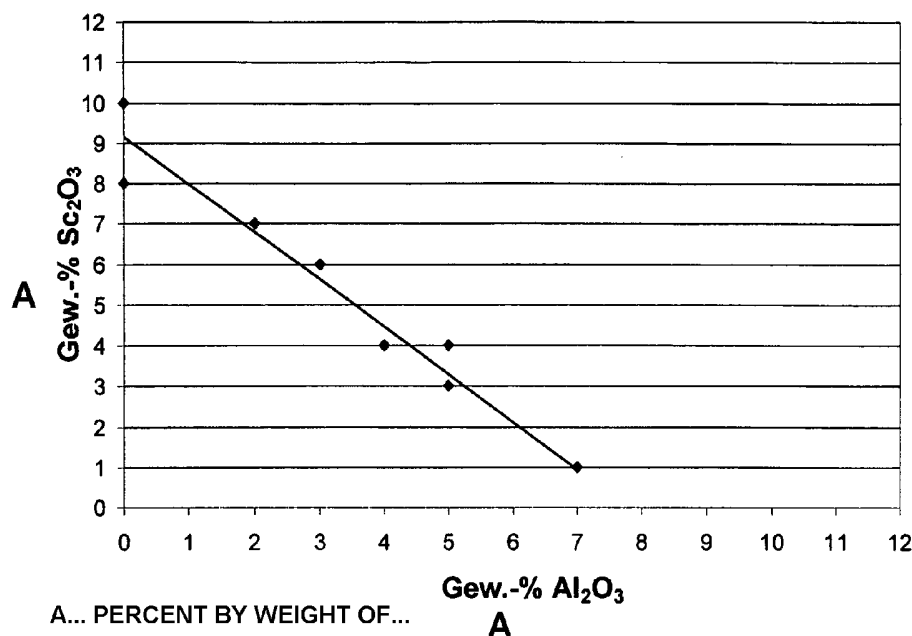
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF AN ALUMINUM-SCANDIUM MASTER ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER ALUMINIUM-SCANDIUM-VORLIEGERUNG



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an aluminum-scandium master alloy. According to said method, aluminum and scandium are jointly isolated in a cathodic manner using the process parameters valid for the production of aluminum by electrolyzing aluminum oxide and scandium oxide or scandium salt that are dissolved in a cryolite melt in an electrolytic cell which is suitable for producing aluminum by electrolyzing aluminum oxide in a cryolite melt. The inventive method makes it possible to produce AlSc master alloys at a low cost.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/079353 A1



EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

**(57) Zusammenfassung:** Bei einem Verfahren zur Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung werden Aluminium und Scandium durch Elektrolyse von in einer Kryolithschmelze gelöstem Aluminiumoxid und Scandiumoxid oder -salz in einer zur Erzeugung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in einer Kryolithschmelze geeigneten Elektrolysezelle mit den für die Aluminiumerzeugung geltenden Verfahrensparametern gemeinsam kathodisch abgeschieden. Mit diesem Verfahren lassen sich AISc-Vorlegierungen kostengünstig herstellen.

## Verfahren zur Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung durch Elektrolyse von in einer Salzschnelze gelöstem Aluminiumoxid und Scandiumoxid oder -salz und gemeinsame kathodische Abscheidung von Aluminium und Scandium.

Die Eigenschaften von Aluminium und Aluminiumlegierungen werden bei Anwesenheit von Scandium in einer Konzentration von mehr als etwa 0,2 Gew.-% Sc wesentlich verbessert. Scandium bewirkt eine Festigkeitssteigerung, verfeinert das Korn und vermindert Warmrisse in Schweissnähten.

Das Element Scandium in metallischer Form ist sehr teuer. Eine auf der Basis von metallischem Scandium hergestellte Al-2%Sc-Vorlegierung ist daher für normale Legierungsanwendungen viel zu kostspielig. Ein Sc-Zusatz zu Aluminiumlegierungen beschränkt sich heute auf wenige Spezialanwendungen, z.B. im Luftfahrtbereich. Gelingt es, den Preis für metallisches Scandium drastisch zu reduzieren, so ergeben sich beispielsweise im Automobilbereich für scandiumhaltige Legierungen sofort Anwendungen, die ein hohes Volumen annehmen können.

Reines metallisches Scandium wird heute durch Reduktion von Scandiumfluorid mit metallischem Kalzium hergestellt. Dieses Herstellungsverfahren ist allerdings sehr teuer und zudem für eine grössere Produktion wenig geeignet.

Aus der EP-A-0 492 002 ist zur direkten Herstellung einer AlSc-Legierung ein aluminothermisches Verfahren zur Reduktion von Scandiumoxid bekannt. Hierbei wird Aluminiumpulver und Scandiumoxidpulver unter hohem Druck und bei hoher Temperatur zu Pellets verdichtet und einer Aluminiumschmelze zugegeben. Nach dem Entfernen des bei der Reaktion mit Aluminium entstandenen Aluminiumoxids bleibt eine AlSc-Legierung zurück.

Die beiden Fachaufsätze „Die Westuralregion und ihre Ressourcen an Scandium und anderen Seltenen Erdmetallen“ und „Scandium – A Current Review of its Deposits, Reserves, Production, and Technical Use“ in ERZMETALL 50 (1997) Nr. 10, Seiten 625 bis 630 bzw. 631 bis 639 weisen auf die zunehmende  
5 Bedeutung von Scandium in verschiedenen Anwendungsgebieten hin. Im erstgenannten Artikel ist u.a. die Gewinnung von Scandiumoxid am Beispiel der Aufarbeitung von Titan-Produktionsabgängen als marktfähiges Produkt mit einer Reinheit von 99% beschrieben. Der zweitgenannte Artikel nennt neben Scandiumoxid als weitere Handelsprodukte die Salze Scandiumfluorid, -chlorid,  
10 -nitrat und -acetat.

Bei einem in der DE-A-23 50 406 offenbarten Verfahren der eingangs erwähnten Art wird zur Herstellung einer Legierung eines Seltenen Erdmetalls wie z.B. Scandium mit Aluminium durch eine gleichzeitige elektrolytische Reduktion von  
15 Aluminiumoxid und einem Seltenen Erdmetalloxid in einer Salzschnmelze aus dem Seltenen Erdmetallfluorid und Lithiumfluorid in einer mit Graphit als Anode ausgekleideten Elektrolysezelle Aluminium und das Seltene Erdmetall an einer stabförmigen Kathode aus Molybdän, Wolfram oder Tantal abgeschieden. Die auf diese Weise gebildete AlSc-Legierung wird in einem unterhalb der Kathode  
20 angeordneten Gefäß aufgefangen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art bereitzustellen, mit dem Aluminium-Scandium-Vorlegierungen im Vergleich zu Verfahren nach dem Stand der Technik einfacher und kostengünstiger  
25 hergestellt werden können.

Zur erfindungsgemässen Lösung der Aufgabe führt, dass die Elektrolyse in einer Kryolithschmelze in einer zur Erzeugung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in einer Kryolithschmelze geeigneten Elektrolysezelle mit  
30 den für die Aluminiumerzeugung geltenden Verfahrensparametern durchgeführt wird.

- Der wesentliche Kern der Erfindung liegt in der direkten Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung durch eine gleichzeitige Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid und Scandiumoxid oder -salz in einer der Erzeugung von Aluminium dienenden Elektrolysezelle. Zur Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung wird im einfachsten Fall Scandiumoxid oder -salz der Kryolithschmelze einer unter Produktionsbedingungen laufenden Aluminium-Elektrolysezelle zugeführt. Nach einer gewissen Zeit stellt sich die Zelle auf ein neues Gleichgewicht ein und auf dem Kathodenboden aus Kohlenstoff sammelt sich an Stelle von Rohaluminium eine AlSc-Legierung. Will man die Produktion der AlSc-Legierung beenden, so wird lediglich die Zufuhr von Scandiumoxid zur Kryolithschmelze gestoppt. Nach einer gewissen Abklingzeit stellt sich in der Elektrolysezelle das ursprüngliche Gleichgewicht wieder ein und das kathodisch abgeschiedene Elektrolyseprodukt besteht wieder aus Rohaluminium.
- 15 Eine Aluminium-Scandium-Vorlegierung kann mit dem erfindungsgemässen Verfahren in jeder konventionellen, der technischen Erzeugung von Primäraluminium dienenden Schmelzflusselektrolysezelle hergestellt werden. Die Erzeugung von Primäraluminium in einer Schmelzflusselektrolysezelle ist im Aluminium-Taschenbuch, 15. Auflage (1996), Aluminium-Verlag, Band 1, Seiten 21 bis 28 beschrieben. Auf die dort erwähnten Vorrichtungen und Verfahrensparameter wird hier ausdrücklich Bezug genommen und die Ausführungen im genannten Dokument sind als integrierender Bestandteil der vorliegenden Erfindungsbeschreibung anzusehen.
- 25 Da Scandium und Aluminium ähnliche Bindungsenergien zu Sauerstoff, Fluor und weiteren salzbildenden Elementen aufweisen, ist sichergestellt, dass das  $\text{Sc}^{3+}$ -Ion in der Schmelzflusselektrolyse zu metallischem Scandium reduziert wird, ähnlich wie andere im Schmelzfluss enthaltene Begleitelemente wie Na, Li, Ti und Fe.
- 30 Die Konzentration von Scandium im Rohaluminium kann durch die der Kryolithschmelze entsprechend der für die kathodisch abgeschiedene Aluminium-

Scandium-Legierung vorgegebenen Konzentration zugegebene Menge von Scandiumoxid oder -salz gesteuert werden.

5 Bevorzugt wird das Scandiumoxid oder -salz der Kryolithschmelze in einer Menge entsprechend einer Konzentration von 1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-% metallischem Scandium in der kathodisch abgeschiedenen AlSc-Legierung zugegeben. Obschon grundsätzlich alle in der Kryolithschmelze löslichen Scandiumsalze eingesetzt werden können, werden Scandiumhalogenide und insbesondere Scandiumfluorid bevorzugt.

10

Das Scandiumoxid oder -salz kann der Kryolithschmelze unverdünnt in reiner Form oder mit Aluminiumoxid gemischt zudosiert werden.

15 Der Kryolithschmelze kann auch eine Mischung von Scandiumoxid mit wenigstens einem Scandiumsalz oder eine Mischung von wenigstens zwei Scandiumsalzen zudosiert werden.

20 Das für die Schmelzflusselektrolyse eingesetzte Scandiumoxid oder -salz weist üblicherweise eine Reinheit von 99% oder höher auf. Wenn die Begleitelemente sowohl die Elektrolyse als auch die Eigenschaften einer unter Verwendung der AlSc-Vorlegierung hergestellten Legierung nicht deutlich beeinträchtigen, kann ein verhältnismässig unreines Vormaterial verwendet werden.

25 Gewisse Elemente wie z.B. Ti stören bei vielen Legierungsanwendungen je nach Konzentration wenig bis gar nicht. Wenn also beispielsweise Titan die Hauptverunreinigung des für die Schmelzflusselektrolyse vorgesehenen Scandiumoxids oder -salzes ist, kann weniger reines und somit billigeres Scandiumoxid oder -salz verwendet werden, was letztlich auch zu einer weiteren Senkung der Gestehungskosten für die AlSc-Vorlegierung führt.

30

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Untersuchungen zur Synthese von Alu-

minium-Scandium-Legierungen in Salzschnmelzen sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in Fig. 1 die Löslichkeit von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  in einem Kryolithbad in Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration im Bad.

## 5 Löslichkeit von $\text{Sc}_2\text{O}_3$

In Kryolithbädern wurden verschiedene Badzusammensetzungen mit 75 g Kryolith in 100 ml-Platintiegeln bereitgestellt. Die Bäder hatten die folgende Zusammensetzung:

10 Gewichtsverhältnis  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$  B.R.(Bath Ratio) = 1.15

4 Gew.-%  $\text{CaF}_2$

Die Konzentration von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ohne Korrektur des im Kryolith vorhandenen Aluminiumoxids) betrug 0, 2, 3, 4, 5 und 7 Gew.-%. Die Ergebnisse der Löslichkeitsmessung sind in Tabelle 1 und in Fig. 1 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Löslichkeit von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  in Bädern ohne Aluminiumoxid zwischen 8 und 10 Gew.-% liegt. In Anwesenheit von etwa 3 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entsprechend der Konzentration in industriellen Hall-Héroult-Bädern, liegt die Löslichkeit von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  bei 5,6 Gew.-% (Fig. 1).

20

Tabelle 1

| $[\text{Al}_2\text{O}_3]$<br>(Gew.-%) | $[\text{Sc}_2\text{O}_3]_{\text{Bad, Anfang}}$<br>(Gew.-%) | $T_{\text{Bad}}$<br>(°C) | $[\text{Sc}_2\text{O}_3]_{\text{Zugabe}}$<br>(Gew.-%) | $[\text{Sc}_2\text{O}_3]_{\text{Sättigung}}$<br>(Gew.-%) |
|---------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 0                                     | 0                                                          | 993                      | 1                                                     | 10                                                       |
| 0                                     | 0                                                          | 1001                     | 1                                                     | 8                                                        |
| 2                                     | 0                                                          | 987                      | 1                                                     | 7                                                        |
| 2                                     | 0                                                          | 986                      | 1                                                     | 7                                                        |
| 2                                     | 0                                                          | 987                      | 1                                                     | 7                                                        |
| 3                                     | 0                                                          | 968                      | 2                                                     | 6                                                        |
| 4                                     | 4                                                          | 973                      | 0                                                     | 4                                                        |
| 4                                     | 0                                                          | 971                      | 1                                                     | 4*                                                       |
| 5                                     | 0                                                          | 977                      | 1                                                     | 3                                                        |
| 5                                     | 0                                                          | 977                      | 1                                                     | 3                                                        |
| 5                                     | 0                                                          | 976                      | 1                                                     | 4                                                        |
| 7                                     | 5                                                          | 963                      | 0                                                     | Suspension                                               |
| 7                                     | 1                                                          | 950                      | 0                                                     | Suspension                                               |

### Scandium im Aluminium im Gleichgewicht mit Scandium im Kryolithbad

Die Konzentration von Sc in Aluminium und im Kryolithbad wurde mit und ohne Stromfluss bestimmt.

5

#### Versuche ohne Stromfluss

Die Konzentration von Scandium in Aluminium und im Kryolithbad wurde zu verschiedenen Zeiten nach der Zugabe von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zur Kryolithschmelze bestimmt. Die Versuche wurden in Graphittiegeln durchgeführt. Das Badgewicht betrug 40 g. 4 g Aluminium wurden mit einem Kryolithbad der folgenden Zusammensetzung bedeckt:

B.R. = 1.15  
15 4 Gew.-%  $\text{CaF}_2$   
0 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
10 Gew.-%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$

Das Bad wurde bei einer Temperatur von 1000 °C während 2 bzw. 4 Stunden in flüssigem Zustand gehalten. Die Tiegel wurden anschliessend in Wasser abgeschreckt. Die Analyse der Badproben erfolgte emissionsspektroskopisch als ICP (inductively coupled plasma) -Analyse. Zur Bestimmung der Scandiumkonzentration im Aluminium wurden Aluminiumproben mittels GD-MS (glow discharge mass spectrometry, Glimmentladungs-Massenspektrometrie) analysiert.

25

Die nach 2 h und 4 h nach Zugabe von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zum Bad gemessene Konzentration von Sc im Aluminium ist in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Versuche zeigen, dass das Aluminium nach zwei Stunden etwa 0,9 Gew.-% Scandium aufweist. Nach weiteren zwei Stunden verändert sich diese Konzentration nicht signifikant. Es scheint, dass das Gleichgewicht nach zwei Stunden bereits erreicht ist. Eine zusätzlich durchgeführte ICP-Analyse zur Bestimmung der genauen Konzentration führte zu einem Wert von 1.19 Gew.-% Sc im Aluminium.

30



Tabelle 2

| [Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]<br>(Gew.-%) | [Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ] <sub>Bad, Anfang</sub><br>(Gew.-%) | T <sub>Tiegel</sub><br>(°C) | t<br>(h) | [Sc] <sub>Analyse</sub><br>(Gew.-%) |      |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------|-------------------------------------|------|
|                                               |                                                                      |                             |          | Al                                  | Bad  |
| 0                                             | 10                                                                   | 1004                        | 2        | 0.91                                | 4.44 |
| 0                                             | 10                                                                   | 1002                        | 4        | 0.80                                | 4.98 |

Die Anfangskonzentration von 10 Gew.-% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bad entspricht 6.5 Gew.-% Sc

5

### Versuche mit Stromfluss

- 10 In einem Graphittiegel wurde im Labormassstab ein Aluminiumoxid-Elektrolyseversuch mit einem Kryolithbad folgender Zusammensetzung durchgeführt:

B.R. = 1.15

4 Gew.-% CaF<sub>2</sub>

- 15 4 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ohne Korrektur des im Kryolith vorhandenen Aluminiumoxids)

Die Elektrolyse wurde bei 965 °C in Anwesenheit von 490 g Aluminium durchgeführt, das Badgewicht betrug 4500 g.

- 20 Da Aluminiumoxid bei diesem Elektrolyseversuch im Bad vorhanden ist, betrug die ursprünglich zur Kryolithschmelze zugegebene Menge von Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 Gew.-% anstelle von 10 Gew.-% im Versuch ohne Strom.

- 25 Die Elektrolyse dauerte 24 h. Die Entnahme von Metallproben erfolgte zu verschiedenen Zeiten während des Elektrolyseversuchs. Die Elektrolyse wurde mit einer Graphitanode bei 0,4 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Nach 5 h Elektrolyse wurde die Anode ausgewechselt und zur Vermeidung eines Anodeneffekts wurden 150 g

Aluminiumoxid zum Bad zugegeben. Die Badproben wurden mittels ICP-Analyse untersucht. Die Analyse der Aluminiumproben zur Bestimmung der Scandiumkonzentration erfolgte mittels GD-MS.

- 5 Die 4 h und 24 h nach Zugabe von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  zum Bad gemessene Konzentration von Sc im Aluminium während der Aluminiumoxid-Elektrolyse ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Nach 4 h wird eine Konzentration von 0.45 Gew.-% Sc im Aluminium beobachtet. Dieser Wert verändert sich nach 24 h nicht. Es scheint, dass das Gleichgewicht nach 4 h bereits erreicht ist. Die durch eine ICP-Analyse bestimmte Konzentration von Sc im Aluminium beträgt 0.69 Gew.-%.
- 10

Tabelle 3

| [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]<br>(Gew.-%) | [ $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ] <sub>Bad, Anfang</sub><br>(Gew.-%) | $T_{\text{Tiegel}}$<br>(°C) | t<br>(h) | [Sc] <sub>Analyse</sub><br>(Gew.-%) |       |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------|-------------------------------------|-------|
|                                         |                                                                |                             |          | Al                                  | Bad   |
| 4                                       | 4                                                              | 965                         | 0        |                                     | 0.022 |
|                                         |                                                                |                             | 4        | 0.45                                | 2.35  |
|                                         |                                                                |                             | 24       | 0.45                                | 2.44  |

15

Die Anfangskonzentration von 4 Gew.-%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im Bad entspricht 2.6 Gew.-% Sc

Die Konzentration von Sc in Aluminium ändert sich entsprechend der Konzentration von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  im Bad. Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist die Konzentration von Sc gemäss der ICP-Analyse 3.4 bis 4.2 mal tiefer als im Bad.

20

## Patentansprüche

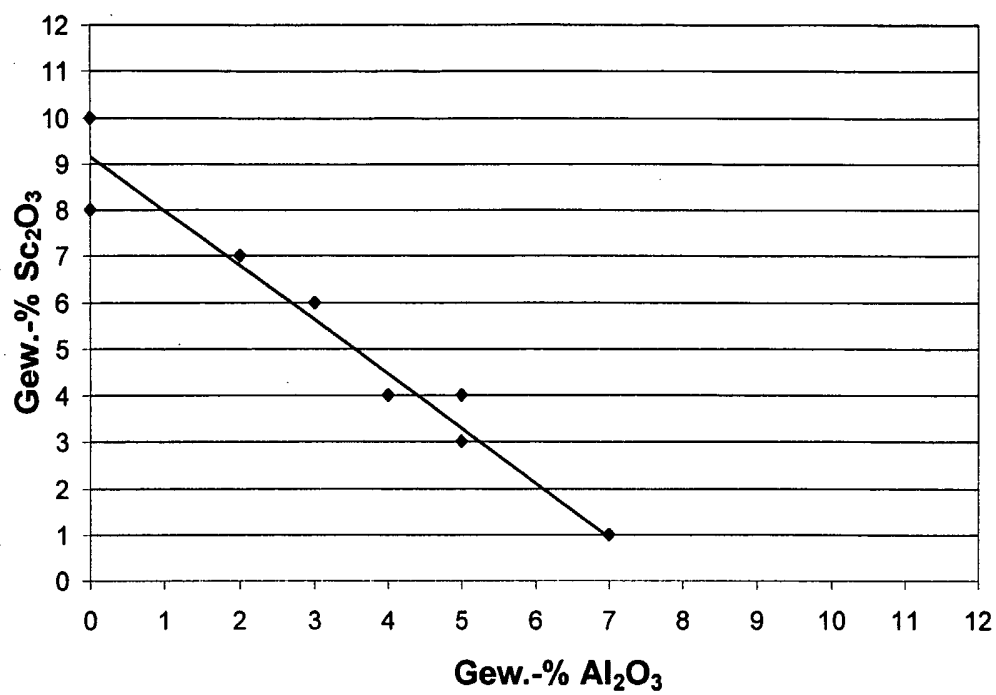
1. Verfahren zur Herstellung einer Aluminium-Scandium-Vorlegierung durch Elektrolyse von in einer Salzschnelze gelöstem Aluminiumoxid und Scandiumoxid oder -salz und gemeinsame kathodische Abscheidung von Aluminium und Scandium,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Elektrolyse in einer Kryolithschmelze in einer zur Erzeugung von Aluminium durch Elektrolyse von Aluminiumoxid in einer Kryolithschmelze geeigneten Elektrolysezelle mit den für die Aluminiumerzeugung geltenden Verfahrensparametern durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Scandiumoxid oder -salz der Kryolithschmelze in einer Menge entsprechend einer für die kathodisch abgeschiedene Aluminium-Scandium-Legierung vorgegebenen Konzentration von 1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Gew.-% Sc zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kryolithschmelze Scandiumsalz in der Form eines Scandiumhalogenids, insbesondere in der Form von Scandiumfluorid zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Scandiumoxid oder -salz der Kryolithschmelze in reiner Form zudosiert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Scandiumoxid oder -salz der Kryolithschmelze mit Aluminiumoxid gemischt zugegeben wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kryolithschmelze eine Mischung von Scandiumoxid mit wenigstens einem Scandiumsalz oder eine Mischung von wenigstens zwei Scandiumsalzen zudosiert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Scandiumoxid oder -salz in einer Reinheit von 99 % oder höher eingesetzt wird.

**Fig. 1**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000692

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C25C3/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | <p>DATABASE WPI<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB; AN<br/>2003-524266<br/>XP002333773<br/>&amp; CN 1 410 599 A (CHINESE ALUMINIUM IND CO<br/>LTD) 16 April 2003 (2003-04-16)<br/>abstract</p>                                                                                                                                                                                                    | 1-7                   |
| X          | <p>-----<br/>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US; 27 June 2005 (2005-06-27),<br/>YANG, SHENG ET AL: "Study on mathematics<br/>model for crystallized temperature of<br/>electrolyte from nNaF.A1F3-A1203-Sc203<br/>system"<br/>XP002333771<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 2005:551742<br/>abstract</p> <p style="text-align: right;">-/--</p> | 1-7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2005

Date of mailing of the international search report

30/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Patton, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000692

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category *                                           | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
| X                                                    | <p>&amp; YOUSE JINSHU, YELIAN BUFEN , (5), 27-29<br/>CODEN: YJYBFF; ISSN: 1007-7545, 2003,<br/>-----</p> <p>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US; 10 December 1998 (1998-12-10),<br/>MOSKVITIN, V. I. ET AL: "Potentials for<br/>production of aluminum- scandium<br/>alloying composition in aluminum<br/>electrolyzer"<br/>XP002333772<br/>retrieved from STN<br/>Database accession no. 1998:772512<br/>abstract</p> <p>&amp; TSVETNYE METALLY (MOSCOW) , (7), 43-46<br/>CODEN: TVMTAX; ISSN: 0372-2929, 1998,<br/>-----</p> | 1-7                   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/000692

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| CN 1410599                                | A                   | 16-04-2003                 | NONE                |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000692

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C25C3/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C25C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | <p>DATABASE WPI<br/>Derwent Publications Ltd., London, GB; AN<br/>2003-524266<br/>XP002333773<br/>&amp; CN 1 410 599 A (CHINESE ALUMINIUM IND CO LTD) 16. April 2003 (2003-04-16)<br/>Zusammenfassung</p>                                                                                                                                                                                           | 1-7                |
| X          | <p>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US; 27. Juni 2005 (2005-06-27),<br/>YANG, SHENG ET AL: "Study on mathematics<br/>model for crystallized temperature of<br/>electrolyte from nNaF.A1F3-A1203-Sc203<br/>system"<br/>XP002333771<br/>gefunden im STN<br/>Database accession no. 2005:551742<br/>Zusammenfassung</p> <p style="text-align: right;">-/--</p> | 1-7                |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Patton, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000692

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | <p>&amp; YOUSE JINSHU, YELIAN BUFEN , (5), 27-29<br/>CODEN: YJYBFF; ISSN: 1007-7545, 2003,<br/>-----</p> <p>DATABASE CA 'Online!<br/>CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,<br/>OHIO, US; 10. Dezember 1998 (1998-12-10),<br/>MOSKVITIN, V. I. ET AL: "Potentials for<br/>production of aluminum- scandium<br/>alloying composition in aluminum<br/>electrolyzer"<br/>XP002333772<br/>gefunden im STN<br/>Database accession no. 1998:772512<br/>Zusammenfassung<br/>&amp; TSVETNYE METALLY (MOSCOW) , (7), 43-46<br/>CODEN: TVMTAX; ISSN: 0372-2929, 1998,<br/>-----</p> | 1-7                |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2005/000692

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| CN 1410599                                         | A                             | 16-04-2003                        | KEINE                         |

---