



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B22F 3/23 (2019.02); C22B 34/24 (2019.02); C22C 27/02 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018132724, 15.02.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.02.2017

Дата регистрации:
12.08.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
15.02.2016 US 15/043,751

(45) Опубликовано: 12.08.2019 Бюл. № 23

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 17.09.2018

(86) Заявка РСТ:
US 2017/017852 (15.02.2017)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2017/142884 (24.08.2017)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

ФЭДЖАРДО, Арнел, М. (US),
ФОЛЦ, Джон, У. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭйТиАй ПРОПЕРТИЗ ЭлЭлСи (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2014/143553 A1, 18.09.2014. RU
2250270 C1, 20.04.2005. RU 2549791 C1,
27.04.2015. RU 2257421 C1, 27.07.2005. RU
2007486 C1, 15.02.1994. US 3184302 A, 18.05.1965.

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВОВ И НИОБИЕВЫХ СПЛАВОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к получению танталовых и ниобиевых сплавов и может быть использовано в производстве сверхпроводников. Способ получения танталового сплава включает проведение алюминотермических реакций с использованием смеси реагентов, содержащей порошковый пентаоксид тантала, порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II), порошковый пероксид бария и порошковый металлический алюминий. Способ получения ниобиевого сплава включает проведение алюминотермических реакций с использованием смеси реагентов, содержащей порошковый

пентаоксид ниобия, порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II), порошковый пероксид бария, порошковый металлический алюминий и по меньшей мере один из порошкового пентаоксида тантала, порошкового триоксида вольфрама, порошкового триоксида молибдена, порошкового оксида хрома (III), порошкового диоксида гафния, порошкового диоксида циркония, порошкового диоксида титана, порошкового пентаоксида ванадия и порошкового металлического вольфрама. Полученные сплавы имеют заданный состав и однородную микроструктуру. 2 н. и 17 з.п. ф-лы,

R U 2 6 9 7 1 2 2 C 1

R U 2 6 9 7 1 2 2 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B22F 3/23 (2019.02); **C22B 34/24** (2019.02); **C22C 27/02** (2019.02)(21)(22) Application: **2018132724**, **15.02.2017**(24) Effective date for property rights:
15.02.2017Registration date:
12.08.2019

Priority:

(30) Convention priority:
15.02.2016 US 15/043,751(45) Date of publication: **12.08.2019** Bull. № 23(85) Commencement of national phase: **17.09.2018**(86) PCT application:
US 2017/017852 (15.02.2017)(87) PCT publication:
WO 2017/142884 (24.08.2017)Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"**

(72) Inventor(s):

**FAJARDO, Arnel, M. (US),
FOLTZ, John, W. (US)**

(73) Proprietor(s):

ATI PROPERTIES LLC (US)(54) **METHODS FOR PRODUCTION OF TANTALUM ALLOYS AND NIOBIUM ALLOYS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to metallurgy, particularly, to production of tantalum and niobium alloys and can be used in production of superconductors. Method of producing tantalum alloy involves carrying out aluminothermic reactions using a mixture of reagents containing powdered tantalum pentaoxide, powdered iron (III) oxide and/or powdered copper (II) oxide, powder barium peroxide and powdered aluminium metal. Method of producing niobium alloy includes carrying out aluminothermic reactions using a mixture of reagents containing powdered niobium

pentaoxide, powdered iron (III) oxide and/or copper (II) powder oxide, powdered barium peroxide, powdered aluminum metal and at least one of powdered tantalum pentaoxide, powdered tungsten trioxide, powdered molybdenum trioxide, powdered chromium (III) oxide, powdered hafnium dioxide, powdered zirconium dioxide, powdered titanium dioxide, powdered vanadium pentoxide and powdered metal tungsten.

EFFECT: obtained alloys have a given composition and homogeneous microstructure.

19 cl, 7 dwg, 3 tbl, 2 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

[0001] Данное описание изобретения относится к способам получения танталовых и ниобиевых сплавов. Данное описание изобретения также относится к продуктам и полупродуктам (полуфабрикатам) из танталового сплава и ниобиевого сплава,

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0002] Тантал представляет собой твердый, пластичный, кислотостойкий металл с высокой проводимостью и плотностью $16,65 \text{ г/см}^3$. Тантал имеет высокую температуру плавления 3020°C . Тантал часто используется как легирующая присадка и зачастую его объединяют с ниобием для увеличения свойств коррозионной стойкости ниобия. При смешении с металлами, такими как ниобий, тантал имеет превосходную стойкость в самых различных коррозионных средах, включая минеральные кислоты, большинство органических кислот, жидкие металлы и большинство солей.

[0003] Ниобий имеет подобные танталу физические и химические свойства, включая подобную твердость, пластичность, кислотостойкость и проводимость, хотя ниобий менее плотный ($8,57 \text{ г/см}^3$), чем тантал ($16,65 \text{ г/см}^3$). Ниобий имеет температуру плавления 2477°C . Как отмечено выше, ниобий и тантал могут быть сплавлены вместе друг с другом или с другими элементами для получения сплавов на основе ниобия или тантала. Ниобиевые и танталовые сплавы обладают свойствами, пригодными для множества самых разных применений, например, в авиакосмической технике, химических процессах, на рынках медтехники, сверхпроводников и электроники, помимо прочего.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0004] В неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталовых сплавов включает проведение алюминотермической реакции для восстановления порошкового пентаоксида тантала до металлического тантала.

[0005] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения ниобиевых сплавов включает проведение алюминотермической реакции для восстановления порошкового пентаоксида ниобия до металлического ниобия.

[0006] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталового сплава включает проведение алюминотермических реакций с применением смеси реагентов, содержащей: порошковый пентаоксид тантала; по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) и порошкового оксида меди (II); порошковый пероксид бария; и порошковый металлический алюминий.

[0007] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталового сплава или ниобиевого сплава включает проведение алюминотермических реакций с применением смеси реагентов, содержащей: порошковый пентаоксид тантала и/или порошковый пентаоксид ниобия; порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II); порошковый пероксид бария; порошковый металлический алюминий; и по меньшей мере один из порошкового триоксида вольфрама, порошкового триоксида молибдена, порошкового оксида хрома (III); порошкового диоксида гафния, порошкового диоксида циркония, порошкового диоксида титана, порошкового пентаоксида ванадия и порошкового металлического вольфрама.

[0008] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения ниобиевого сплава включает проведение алюминотермических реакций с применением смеси реагентов, содержащей: порошковый пентаоксид ниобия; порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II); порошковый пероксид бария; порошковый металлический алюминий; и по меньшей мере один из порошкового

пентаоксида тантала, порошкового триоксида вольфрама, порошкового триоксида молибдена, порошкового оксида хрома (III); порошкового диоксида гафния, порошкового диоксида циркония, порошкового диоксида титана, порошкового пентаоксида ванадия и порошкового металлического вольфрама.

5 [0009] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталового сплава включает проведение алюминотермических реакций с применением смеси реагентов, содержащей: порошковый пентаоксид тантала; по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) и порошкового оксида меди (II); порошковый пероксид бария; порошковый металлический алюминий; и по меньшей
10 мере один из порошкового пентаоксида ниобия, порошкового металлического вольфрама и порошкового триоксида вольфрама.

[0010] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталового сплава включает размещение смеси реагентов в реакционной емкости. Смесь реагентов содержит: порошковый пентаоксид тантала; по меньшей
15 мере один из порошкового оксида железа (III) и порошкового оксида меди (II); порошковый пероксид бария; порошковый металлический алюминий; и по меньшей мере один из порошкового пентаоксида ниобия, порошкового металлического вольфрама и порошкового триоксида вольфрама. Между компонентами смеси реагентов инициируют алюминотермические реакции.

20 [0011] В другом неограничивающем варианте реализации изобретения способ получения танталового сплава включает формирование смеси реагентов, содержащей порошковый пентаоксид тантала, порошковый оксид железа (III), порошковый оксид меди (II), порошковый пероксид бария; порошковый металлический алюминий; и порошковый металлический вольфрам. По меньшей мере по поверхности дна
25 графитовой реакционной емкости размещают слой порошкового оксида магния. Смесь реагентов размещают в графитовой реакционной емкости сверху слоя порошкового оксида магния. Размещают запальный провод из тантала или танталового сплава в контакте со смесью реагентов. Реакционную емкость герметизируют внутри реакционной камеры. Внутри реакционной камеры создают вакуум. Запальный провод запитывают
30 для инициации алюминотермических реакций между компонентами смеси реагентов. Алюминотермические реакции дают продукты реакции, содержащие монолитный и полностью консолидированный королек сплава и отдельную фазу шлака. Королек сплава содержит тантал и вольфрам. Фаза шлака содержит оксид алюминия и оксид бария. Продукты реакции охлаждают до температуры окружающей среды. Продукты
35 реакции вынимают из реакционной емкости. Шлак и королек сплава разделяют.

[0012] Понятно, что изобретение, раскрытое и описанное в данном описании изобретения, не ограничено вариантами реализации изобретения, кратко изложенными в этом разделе «Сущность изобретения».

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

40 [0013] Разнообразные признаки и характеристики неограничивающих и неисчерпывающих вариантов реализации изобретения, раскрытых и описанных в данном описании изобретения, станут лучше понятны при обращении к прилагаемым фигурам, на которых:

[0014] На Фиг. 1А изображена блок-схема, иллюстрирующая последовательность
45 технологических операций процесса получения проката танталового сплава из сырья пентаоксида тантала; на Фиг. 1В изображена блок-схема, иллюстрирующая последовательность технологических операций процесса получения проката танталового сплава из металлического танталового сырья;

[0015] На Фиг. 2А изображена фотография продуктов алюминотермической реакции, содержащих четко выраженные и отделенные королек и фазу шлака; на Фиг. 2В изображена фотография показанного на Фиг. 2А королька после удаления фазы шлака;

[0016] На Фиг. 3 приведено схематическое изображение в поперечном разрезе (не в масштабе) емкости для алюминотермической реакции;

[0017] На Фиг. 4 приведено схематическое изображение в поперечном разрезе (не в масштабе) емкости для алюминотермической реакции;

[0018] На Фиг. 5 приведено схематическое изображение в перспективе (не в масштабе) емкости для алюминотермической реакции;

[0019] На Фиг. 6 приведено схематическое изображение в перспективе (не в масштабе) емкости для алюминотермической реакции, герметизированной внутри реакционной камеры; и

[0020] На Фиг. 7 изображена сделанная на сканирующем электронном микроскопе (SEM) фотография микроструктуры королька танталового сплава, полученного алюминотермическими реакциями, включающими в качестве реагента пентаоксид тантала.

[0021] Читатель поймет вышеизложенные, также как и другие подробности, после рассмотрения следующего детального описания различных неограничивающих и исчерпывающих вариантов реализации изобретения согласно данному описанию изобретения.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0022] Различные варианты реализации изобретения описаны и проиллюстрированы в данном описании изобретения для обеспечения общего понимания функции, эксплуатации и внедрения раскрытых способов получения танталовых сплавов. Понятно, что различные варианты реализации изобретения, описанные и проиллюстрированные в данном описании изобретения, являются неограничивающими и исчерпывающими. Таким образом, изобретения не обязательно ограничивается описанием различных неограничивающих и исчерпывающих вариантов реализации изобретения, раскрытых в данном описании изобретения. Признаки и характеристики, проиллюстрированные и/или описанные в связи с различными вариантами реализации изобретения, могут быть объединены с признаками и характеристиками других вариантов реализации изобретения. Такие видоизменения и варианты подразумеваются включенными в объем изобретения по данному описанию. В связи с этим, формула изобретения может быть уточнена с указанием признаков и характеристик, в явном или неявном виде описанных в данном тексте, или, иначе, в явном или неявном виде подкрепленных данным описанием изобретения. Дополнительно, Заявитель сохраняет за собой право уточнить формулу изобретения, чтобы явно исключить из объема охраны те признаки и характеристики, которые могут присутствовать в уровне техники. По этой причине, любые такие уточнения соответствуют требованиям §§ 112(a) и 132(a) раздела 35 U.S.C..

Различные варианты реализации изобретения, раскрытые и описанные в данном описании изобретения, могут включать, состоять из или состоять по существу из признаков и характеристик, различным образом описанных в данном тексте.

[0023] Также, любые диапазоны числовых значений, перечисленные в данном описании изобретения, подразумеваются включающими все поддиапазоны одинаковой численной точности, находящиеся в перечисленных диапазонах. Например, диапазон «от 1,0 до 1,0» подразумевается включающим все поддиапазоны между (и включая) приведенным минимальным значением 1,0 и приведенным максимальным значением 10,0, иными словами, с минимальным значением, равным или большим, чем 1,0, и с

максимальным значением, равным или меньшим, чем 10,0, такие как, например, от 2,4 до 7,6. Любые максимальные количественные ограничения, перечисленные в данном описании изобретения, подразумеваются включающими все более низкие количественные ограничения, находящиеся там, и любые минимальные количественные ограничения, перечисленные в данном описании изобретения, подразумеваются включающими все более высокие количественные ограничения, находящиеся там. Соответственно, Заявитель сохраняет за собой право уточнять данное описание изобретения, включая формулу изобретения, путем указания в явном виде любых поддиапазонов, находящихся в пределах диапазонов, указанных в явном виде в данном тексте. Все такие диапазоны подразумеваются описанными в неявном виде в данном описании изобретения, так чтобы уточнения с явным указанием любых таких поддиапазонов соответствовали требованиям §§ 112(a) и 132(a) раздела 35 U.S.C..

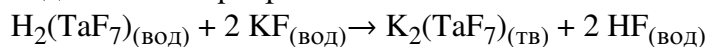
[0024] Любой патент, публикация или другой материал раскрытия, определенный в данном тексте, целиком включен в данное описание изобретения посредством ссылки, если не указано иное, но только до той степени, при которой включенный материал не противоречит существующим описаниям, определениям, утверждениям или другим материалам раскрытия, в явном виде изложенным в данном описании изобретения. В связи с этим, и до необходимой степени, при которой явное раскрытие, изложенное в данном описании изобретения, заменяет любой противоречащий материал, включенный в данный текст посредством ссылки. Любой материал или его часть, которые, как было сказано, включены в данное описание изобретения посредством ссылки, но, которые противоречат существующим определениям, утверждениям или другим материалам раскрытия, изложенным в данный текст, включен только до той степени, при которой не возникает противоречия между включенным материалом и существующим материалом раскрытия. Заявители сохраняют за собой право уточнять данное описание изобретения явным указанием любого объекта изобретения, или его части, включенных в данный текст посредством ссылки.

[0025] Существительное в единственном числе, используемое в данном описании изобретения, подразумевается включающим «по меньшей мере одно» или «одно или более», если не указано иное. Таким образом, существительное в единственном числе, используемое в данном описании изобретения, относится к одному или более чем одному (т.е. к «по меньшей мере одному») грамматическому объекту. В качестве примера, «компонент» означает один или более компонентов, и, таким образом, возможно, один или более компонентов подразумеваются и могут быть применены или использованы при внедрении описанных вариантов реализации изобретения. Дополнительно, использование существительного в единственном числе включает множественное число и использование существительного во множественном числе включает единственное число, если контекст его употребления не требует иного.

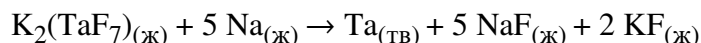
[0026] Металлы тантала и ниобия могут быть первоначально получены из танталсодержащих и ниобийсодержащих минеральных руд, таких как, например, танталит или ниобит (колумбит): $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$. Вообще говоря, когда эти минеральные руды содержат больше тантала, чем ниобия, их называют танталитом, а когда минеральные руды содержат больше ниобия, чем тантала, их называют ниобитом или колумбитом. Эти минеральные руды могут быть добыты и переработаны путем измельчения (дробления), гравитационного обогащения и обработки плавиковой кислотой (HF) для получения сложных фторидов металлов, таких как $\text{H}_2(\text{TaF}_7)$ и $\text{H}_2(\text{NbOF}_5)$. Фториды тантала и фториды ниобия отделяют друг от друга посредством

жидкостной экстракции с применением воды или органических растворителей, таких как циклогексанон. Разделенные фториды металлов могут далее перерабатываться для получения промышленного сырья.

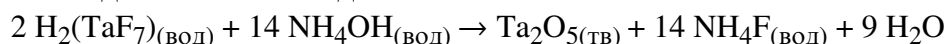
[0027] Фториды тантала, например, обрабатывают солью фторида калия с целью осаждения гептафторотанталата калия.



Осадок гептафторотанталата калия может быть собран и восстановлен расплавленным натрием для получения рафинированного и очищенного металлического тантала:

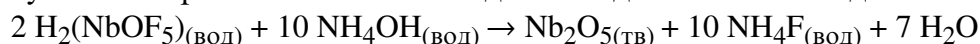


В альтернативном варианте, фториды тантала могут быть обработаны аммиаком для осаждения пентаоксида тантала:



Получение пентаоксида тантала с применением аммиака менее дорогое, чем процесс восстановления натрием и, поэтому, пентаоксид тантала менее дорогой химический реагент общего назначения, чем первичный восстановленный натрием металлический тантал.

[0028] Аналогично, фториды ниобия, например, могут обрабатываться солью фторида калия для осаждения оксипентафторониобата калия, который может быть собран и восстановлен натрием, водородом или углеродом для получения рафинированного и очищенного металлического ниобия. В альтернативном варианте, фториды ниобия могут быть обработаны аммиаком для осаждения пентаоксида ниобия:



[0029] Получение пентаоксида ниобия с применением аммиака, подобно получению пентаоксида тантала с применением аммиака, менее дорогое, чем процесс восстановления натрием, водородом или углеродом, и поэтому пентаоксид ниобия менее дорогой химический реагент общего назначения, чем первичный восстановленный металлический ниобий.

[0030] Рафинированные и очищенные металлические тантал и ниобий, полученные способом восстановления, главным образом используются для промышленного производства электронных деталей, таких как конденсаторы и высокоомные резисторы. Соответственно, стоимость первичных восстановленных металлических тантала и ниобия как промышленного сырья сравнительно высока, что обусловлено потребностями электронной промышленности и денежными затратами, связанными с процессами восстановления. Эта высокая стоимость может создать трудности для производителей танталовых и ниобиевых сплавов и продукции из них (проката). Производителям танталовых и ниобиевых сплавов и проката необязательно требуются исходные материалы с уровнем рафинирования и чистоты, достигаемым способами восстановления. Кроме того, сплавление тантала и ниобия с другими металлами требует дорогостоящей обработки порошка для получения прессовки, пригодной для электронно-лучевой плавки с целью гомогенизации и рафинирования химического состава сплава.

[0031] Тантал и ниобий имеют высокую температуру плавления по сравнению с большинством металлов. Поэтому, сплавление тантала и ниобия друг с другом и/или с другими элементами, такими как вольфрам, молибден, цирконий, титан, гафний или ванадий, например, которые также имеют сравнительно высокие температуры плавления, как правило требует использования электронно-лучевой печи для

расплавления прессовки, состоящей из горячепрессованной и спеченной смеси порошкового тантала и порошковых легирующих элементов. Тантал и ниобий также относительно пластичные. Поэтому, нелегированный танталовый или ниобиевый скрап, или первичный металл, полученный путем восстановительных процессов, например, обычно нужно охрупчивать с помощью обработки гидрированием до того, как тантал и ниобий могут измельчаться в порошок. Гидрированный порошковый тантал или ниобий, как правило, также должны быть дегидрированы перед горячим прессованием и спеканием с другими порошковыми легирующими элементами с целью получения исходной прессовки для электронно-лучевой печи. Этот процесс гидрирования-дегидрирования (ГДГ), который требует серьезной капитальной и технологической инфраструктуры, включающей печь для гидрирования, дробилку, уплотнитель, вакуумную печь и прессующее/спекающее оборудование, прибавляет значительные дополнительные затраты на легирование тантала и ниобия к уже имеющимся высоким стоимостям исходных материалов, представленных первичными восстановленными металлическими танталом или ниобием.

[0032] Электронно-лучевая плавка спрессованных и спеченных порошковых заготовок, содержащих тантал, ниобий и/или другие легирующие элементы, может приводить к дополнительным трудностям. На макроскопическом уровне порошковые тантал и ниобий и другие порошковые легирующие элементы являются однородно перемешанными перед прессованием и спеканием. Однако, полученные заготовки не содержат гомогенного твердого раствора, в котором легирующие элементы полностью растворены в матрице тантала или матрице ниобия. На самом деле, заготовки содержат отдельные или изолированные области, или включения легирующих элементов, таких как, например, вольфрам, молибден, цирконий, титан, гафний или ванадий, распределенные в относительно непрерывной области или фазе металлического тантала. Отдельные области легирующих элементов и области тантала или области ниобия в этой многофазовой микроструктуре соответствуют частичкам порошка, которые металлургически связаны вместе с образованием заготовки.

[0033] Электронно-лучевая плавка заготовки предназначена для гомогенизации и рафинирования состава сплава и получения слитка, имеющего однородную микроструктуру, пониженный уровень относительно летучих примесей и перечисленные легирующие элементы, полностью растворенные и равномерно распределенные в виде твердого раствора в матрице тантала или матрице ниобия. На практике, однако, трудно получить способом электронно-лучевой плавки жидкофазную смесь тугоплавких материалов, таких как, например, тантал, ниобий, вольфрам, молибден, цирконий, титан, гафний или ванадий. Например, относительно небольшая ванна расплава и недостаток перегрева в ванне расплава могут затруднять тщательное смешивание жидкой фазы. Более того, стекание расплавленного материала из заготовки в ванну расплава электронно-лучевой печи может ухудшить распределение легирующих элементов. У современных промышленных электронно-лучевых печей также нет возможности к принудительному дополнительному физическому перемешиванию ванны расплава, что улучшило бы однородность состава и гомогенизацию составляющих сплава.

[0034] Способы, описанные в данном описании изобретения, направлены на получение сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия и проката из сырья пентаоксида тантала или пентаоксида ниобия, в отличие от получения сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия и проката из исходных восстановленных металлических тантала или ниобия, или скрапа металлических тантала или ниобия. В различных

вариантах реализации изобретения способ получения танталовых сплавов или ниобиевых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции для восстановления порошкового пентаоксида тантала до металлического тантала, или восстановления порошкового пентаоксида ниобия до металлического ниобия. На Фиг. 1А и 1В

изображены блок-схемы, иллюстрирующие экономию на технологической инфраструктуре, обеспечиваемую процессами алюминотермической реакции, описанными в данном описании изобретения (Фиг. 1А), по сравнению с процессами, использующими исходный металлический тантал для получения продукции из танталового сплава (Фиг. 1В). Аналогичное сравнение можно сделать между алюминотермическим получением продукции из ниобиевого сплава и их получением методами порошковой металлургии.

[0035] Процессы алюминотермических реакций, описанные в данном описании изобретения, устраняют: (1) потребность в сравнительно дорогом первичном восстановленном металлическом тантале или ниобии; (2) дорогостоящий процесс ГДГ; и (3) операции прессования и спекания для получения порошковой заготовки для электронно-лучевой плавки. Способы, описанные в данном описании изобретения, непосредственно дают консолидированный королек танталового сплава или консолидированный королек ниобиевого сплава, который можно загрузить непосредственно в электронно-лучевую печь для рафинирования состава танталового сплава или ниобиевого сплава. Корольки танталового сплава или ниобиевого сплава, полученные согласно процессам алюминотермических реакций, описанным в данном описании изобретения, также содержат легирующие элементы, полностью растворенные в матрице тантала или матрице ниобия, что способствует непосредственной электронно-лучевой плавке и литью слитков из танталового сплава или ниобиевого сплава, имеющих однородную микроструктуру и легирующие элементы, полностью и однородно распределенные в матрице тантала или матрице ниобия.

[0036] Используемый в данном описании изобретения термин «алюминотермическая (ие) реакция(ии)» относится к высокотемпературным экзотермическим окислительно-восстановительным химическим реакциям между металлическим алюминием (действующим в качестве восстановителя) и пероксидом металла и/или оксидами металлов (действующими в качестве окислителей). Алюминотермические реакции дают шлак на основе оксида алюминия (Al_2O_3) и ценный восстановленный металл.

Используемый в данном описании изобретения термин «королек» (в его множественном числе – «корольки») относится к консолидированной (цельной) и затвердевшей части металла или сплава в продуктах алюминотермических реакций.

[0037] На Фиг. 2А изображена фотография, показывающая продукты алюминотермических реакций, содержащие четко выраженный королек и четко выраженную фазу шлака. Во время и/или после алюминотермической реакции оксидные продукты реакции могут сливаться в менее плотную фазу шлака, а металлические продукты реакции сливаются в более плотную фазу сплава. Эти фазы могут отделяться и затвердевать в четко выраженные королек сплава и отдельную фазу шлака, как изображено на Фиг. 2А, например. На Фиг. 2В изображена фотография показанного на Фиг. 2А королька после удаления фазы шлака. Металлические продукты алюминотермических реакций могут сливаться и затвердевать с образованием монолитного, полностью консолидированного и нехрупкого королька сплава, как изображено на Фиг. 2В, например.

[0038] Использование алюминотермических реакций для получения сплавов тантала или сплавов ниобия включает выбор реагентов для получения: (1) перечисленных

составляющих сплава; (2) летучих (расходных) составляющих сплава, которые уменьшают температуру плавления полученного полупродукта из сплава на основе тантала или полупродукта из сплава на основе ниобия; и (3) достаточного количества тепла для достижения температур реакции, при которых металлические продукты реакции расплавляются и сливаются в сплав на основе тантала или сплав на основе ниобия, а также при которой расплавленные шлаковые продукты реакции образуют фазу, отдельную от расплавленных металлических продуктов реакции, вследствие этого расплавленные продукты реакции затвердевают с получением монолитного, полностью консолидированного и нехрупкого королька танталового сплава или ниобиевого сплава и отдельной фазы шлака.

[0039] Танталовые сплавы, получаемые с применением способов, описанных в данном описании изобретения, включают, например, двойные сплавы тантала-ниобия (например, Ta-40Nb (UNS R05240)) и двойные сплавы тантала-вольфрама (например, Ta-2,5W (UNS R05252) и Ta-10W (UNS R05255)). Ta-40Nb номинально содержит, по массе, 40% ниобия, остальное – тантал и случайные примеси; Ta-2,5W номинально содержит, по массе, 2,5% вольфрама, остальное – тантал и случайные примеси; и Ta-10W номинально содержит, по массе, 10% вольфрама, остальное – тантал и случайные примеси. Сплавы ниобия, получаемые с применением способов, описанных в данном описании изобретения, включают, например, двойные сплавы Nb-Ta, такие как, например, Nb-7,5Ta (номинально 7,5% тантала по массе, остальное – ниобий и случайные примеси), двойные сплавы Nb-Ti (содержащие, например, 40-55% титана по массе, или любой поддиапазон или значение, входящие в данный диапазон, такие как, например, 47-53% титана), двойные сплавы Nb-Zr, тройные сплавы Nb-Ti-Ta, тройные сплавы Nb-Zr-Ta и многокомпонентные сплавы, такие как сплавы, содержащие, в массовых процентах, 9,0-11,0% гафния, 0,7-1,3% титана, до 0,7% циркония, до 0,5% тантала, до 0,5% вольфрама, остальное – ниобий и случайные примеси.

[0040] Для получения перечисленных химических составов танталового сплава или ниобиевого сплава, например, в различных вариантах реализации изобретения реагенты могут содержать порошок металлического алюминия (в качестве восстановителя), порошок пентаоксида тантала (в качестве источника тантала и окислителя) и/или порошок пентаоксида ниобия (в качестве источника ниобия и окислителя). В других вариантах реализации изобретения для получения приведенного химического состава сплава тантал-вольфрам, например, реагенты могут содержать порошок металлического алюминия (в качестве восстановителя), порошок пентаоксида тантала (в качестве источника тантала и окислителя) и порошок триоксида вольфрама (в качестве источника вольфрама и окислителя). В других вариантах реализации изобретения для получения приведенного химического состава сплава тантал-вольфрам, например, реагенты могут содержать порошок металлического алюминия (в качестве восстановителя), порошок пентаоксида тантала (в качестве источника тантала и окислителя) и порошок металлического вольфрама (в качестве инертного источника вольфрама). В других вариантах реализации изобретения для получения приведенного химического состава сплава ниобий-титан, например, реагенты могут содержать порошок металлического алюминия (в качестве восстановителя), порошок пентаоксида ниобия (в качестве источника ниобия и окислителя) и порошок диоксида титана (в качестве источника титана и окислителя). Реакционноспособные или инертные источники других легирующих составляющих сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия, получаемых алюминотермическими реакциями, могут быть определены специалистами в данной области техники на основании заданного состава производимого сплава и с

учетом информации, раскрытой в данном описании изобретения.

[0041] Тантал и сплавы на основе тантала, такие как Ta-40Nb, Ta-2,5W и Ta-10W, имеют сравнительно высокие температуры плавления. Например, чистый тантал плавится при 3020°C, Ta-40Nb плавится при 2705°C, Ta-2,5W плавится при 3005°C, а Ta-10W плавится при 3030°C. Ниобий и сплавы на основе ниобия имеют подобные высокие температуры плавления. Из-за этих сравнительно высоких температур плавления для получения металлических продуктов могут быть выбраны алюминотермические реагенты, которые образуют летучие (расходные) составляющие сплава. Летучие (расходные) составляющие сплава способствуют расплавлению и слиянию металлических продуктов, получаемых посредством алюминотермических реакций, в сплав на основе тантала или сплав на основе ниобия, за счет уменьшения температуры плавления сплава. Используемый в данном тексте термин «летучая(ие) (расходная(ые)) составляющая(ие) сплава» относятся к элементам, таким как медь или железо, которые являются относительно более летучими, чем перечисленные составляющие танталовых сплавов или ниобиевых сплавов (например, Ta, Nb, W, Mo, Ti, Zr, Hf, V, Cr) и поэтому могут быть легко снижены до уровней случайных примесей в сплавах на основе тантала или сплавах на основе ниобия, рафинированных с помощью электронно-лучевой плавки. Реагент-прекурсор (реагенты-прекурсоры), использованный(ые) для получения «летучей(их) (расходной(ых)) составляющей(их) сплава», могут называться «расходным(и) оксидом(ами) металла».

[0042] Введение железа в качестве легирующего элемента в тантал или ниобий уменьшает температуру плавления. Например, тантал, содержащий 5% мас. железа плавится при 2500°C, по сравнению с 3020°C для чистого тантала. Аналогично, медь снижает температуру плавления тантала, ниобия, танталовых сплавов и ниобиевых сплавов. Железо и медь также легко образуются при алюминотермическом восстановлении оксида железа (III) и оксида меди (II) соответственно, и обе алюминотермические реакции выделяют большое количество тепла, что является причиной высокой температуры реакции. Железо и медь также являются относительно более летучими, чем тантал, ниобий, вольфрам, молибден, титан, цирконий и гафний, и поэтому легко удаляются из матрицы танталового сплава при помощи электронно-лучевой плавки.

[0043] В различных вариантах реализации изобретения расходные реагенты-оксиды металла могут содержать порошковый оксид железа (III), порошковый оксид меди (II) или их оба. Другие порошковые расходные реагенты-оксиды металла, пригодные для цели выделения теплоты реакции и получения летучих (расходных) элементов, которые уменьшают температуру плавления полученного танталового сплава, включают диоксид марганца, оксид никеля (II), оксид кобальта (II), оксиды хрома и оксиды молибдена. Хотя эти дополнительные расходные оксиды могут быть реакционноспособными в алюминотермических реакциях, эти оксиды могут быть менее пригодными для алюминотермического получения сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия, чем оксид железа (III) или оксид меди (II), потому что металлические компоненты этих дополнительных оксидов относительно менее летучие, чем железо или медь, и поэтому не так легко удаляются с помощью электронно-лучевой очистки или другим способом. Однако, эти дополнительные оксиды могут в альтернативном варианте действовать как нерасходные оксиды, которые поставляют металлические компоненты в качестве легирующих добавок в сплавы на основе тантала или сплавы на основе ниобия, полученные согласно данному описанию изобретения.

[0044] Подобно оксиду железа (III) и оксиду меди (II) порошковый диоксид марганца

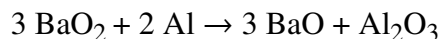
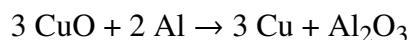
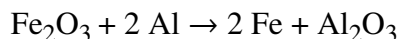
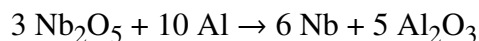
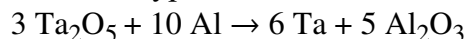
восстанавливается порошковым алюминием с существенным выделением теплоты реакции. Расходный марганец в получающемся сплаве на основе тантала также может быть легко удален с помощью электронно-лучевой плавки. Однако, температура кипения марганца (2060°C) существенно меньше, чем температура кипения меди и железа (2562°C и 2862°C соответственно); поэтому марганец может ограничить температуру алюминотермических реакций с участием пентаоксида тантала, что может привести к неполноценному разделению фаз сплава и шлака. Оксид никеля (II) и оксид кобальта (II) не реагируют с алюминием так активно, как оксид железа (III) и оксид меди (II). Металлические никель и кобальт также склонны к образованию интерметаллических соединений с танталом. Оксиды хрома, такие как Cr_2O_3 , также могут использоваться в различных вариантах реализации изобретения. Металлический молибден имеет значительно более низкое давление паров по сравнению с давлениями паров железа и меди, и поэтому молибден может не так легко удаляться из матрицы танталового сплава во время электронно-лучевой плавки, как железо и медь, но, как отмечено выше, может использоваться в качестве оксидного прекурсора, который обеспечивает легирование молибденом сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия.

[0045] Для получения тепла, достаточного для достижения температуры реакции, которая приводит к образованию сплава и отделению фазы шлака, в различных вариантах реализации изобретения реагенты могут также содержать алюминотермический ускоритель. Алюминотермический ускоритель представляет собой соединение-реагент, который окисляет алюминий и генерирует большое количество теплоты реакции, но не дает ценный восстановленный металл, который сливается с матрицей танталового сплава или матрицей ниобиевого сплава. Примеры реагентов-термических ускорителей включают, например, хлорат калия и пероксид бария.

[0046] В различных вариантах реализации изобретения реагенты могут содержать порошковый пероксид бария. Пероксид бария реагирует с алюминием при условиях алюминотермической реакции с получением оксида бария и оксида алюминия. Оксид бария имеет благоприятное фазовое соотношение с оксидом алюминия, а шлаки, содержащие смесь оксида бария и оксида алюминия, имеют значительно меньшую температуру плавления, чем шлаки, содержащие главным образом оксид алюминия. Например, состав с 32 мол.% оксида бария в оксиде алюминия имеет температуру плавления 1870°C по сравнению с 2072°C для чистого оксида алюминия. Поэтому шлаки, содержащие смесь продуктов реакции оксида бария и оксида алюминия, легче отделяются в отдельную фазу от расплавленного и коалесцирующегося танталового сплава или ниобиевого сплава при условиях алюминотермической реакции, что способствует получению монолитного, полностью консолидированного и нехрупкого королька танталового сплава или ниобиевого сплава и отдельной фазы шлака. В различных вариантах реализации изобретения реагенты могут быть практически свободны от хлората калия, что значит, что хлорат калия присутствует в смеси реагентов на уровне не большем, чем случайные примеси.

[0047] Способ получения танталовых сплавов или ниобиевых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид тантала (Ta_2O_5), порошковый пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2).

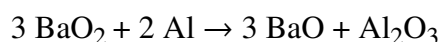
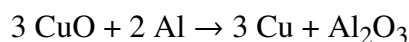
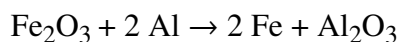
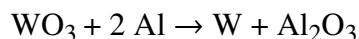
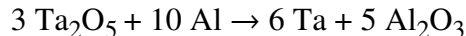
Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:



[0048] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монокристаллический, полностью консолидированный и нехрупкий королёк танталового сплава или ниобиевого сплава. Танталовый сплав может содержать ниобий, железо, медь, алюминий, а остальное – тантал и случайные примеси, а ниобиевый сплав может содержать тантал, железо, медь, алюминий, а остальное – ниобий и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королёка танталового сплава или ниобиевого сплава с получением рафинированного слитка танталового сплава или ниобиевого сплава.

[0049] Способ получения танталовых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид тантала (Ta_2O_5), порошковый триоксид вольфрама (WO_3), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2).

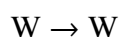
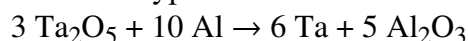
Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:

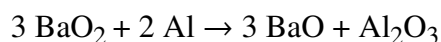
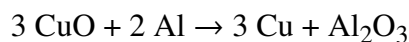
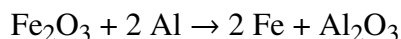


[0050] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монокристаллический, полностью консолидированный и нехрупкий королёк танталового сплава. Сплав на основе тантала может содержать вольфрам, железо, медь, алюминий, а остальное – тантал и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королёка танталового сплава с получением рафинированного слитка танталового сплава.

[0051] Способ получения танталовых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый металлический вольфрам (W), порошковый пентаоксид тантала (Ta_2O_5), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2).

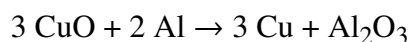
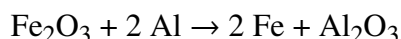
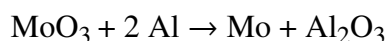
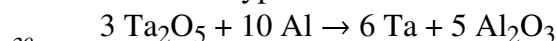
Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:





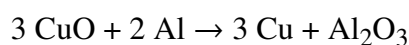
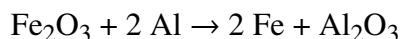
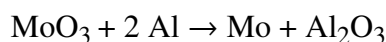
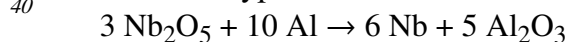
5 [0052] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек танталового сплава. Сплав на основе тантала может содержать вольфрам, железо, медь, алюминий, а
10 остальное – тантал и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька танталового сплава с получением рафинированного слитка танталового сплава.

[0053] Способ получения танталовых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый
15 металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид тантала (Ta_2O_5), порошковый триоксид молибдена (MoO_3), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2). Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:



[0054] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный
30 монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек танталового сплава. Сплав на основе тантала может содержать молибден, железо, медь, алюминий, а остальное – тантал и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька танталового
сплава с получением рафинированного слитка танталового сплава.

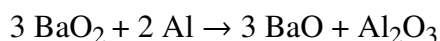
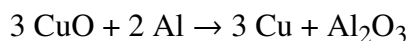
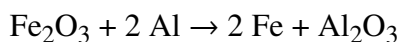
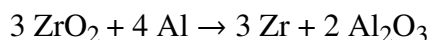
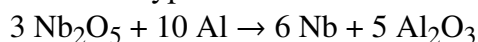
[0055] Способ получения ниобиевых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый
35 металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), порошковый триоксид молибдена (MoO_3), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2). Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:



[0056] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный

монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек ниобиевого сплава. Сплав на основе ниобия может содержать молибден, железо, медь, алюминий, а остальное – ниобий и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька ниобиевого сплава с получением рафинированного слитка ниобиевого сплава.

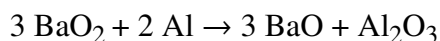
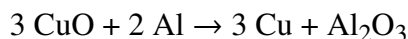
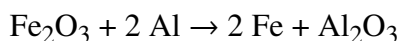
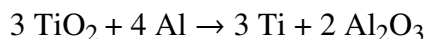
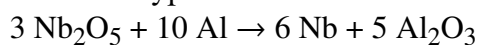
[0057] Способ получения ниобиевых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), порошковый диоксид циркония (ZrO_2), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2). Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:



[0058] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек ниобиевого сплава. Сплав на основе ниобия может содержать цирконий, железо, медь, алюминий, а остальное – ниобий и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька ниобиевого сплава с получением рафинированного слитка ниобиевого сплава.

[0059] Способ получения ниобиевых сплавов может включать проведение алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), порошковый диоксид титана (TiO_2), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO) и порошковый пероксид бария (BaO_2).

Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:

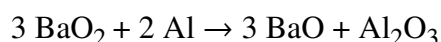
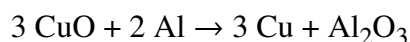
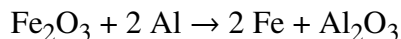
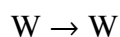
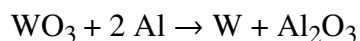
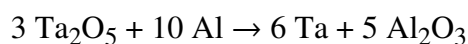
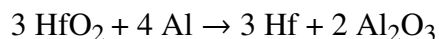
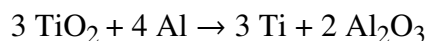
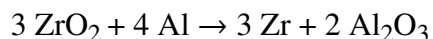
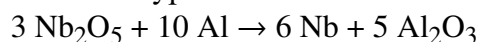


[0060] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек ниобиевого сплава. Сплав на основе ниобия может содержать титан, железо, медь, алюминий, а остальное – ниобий и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька ниобиевого сплава с получением рафинированного слитка ниобиевого сплава.

[0061] Способ получения ниобиевых сплавов может включать проведение

алюминотермической реакции между реагентами, содержащими порошковый металлический алюминий (Al), порошковый пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), по меньшей мере один из порошкового оксида железа (III) (Fe_2O_3) и порошкового оксида меди (II) (CuO), порошковый пероксид бария (BaO_2) и любую комбинацию или подкомбинацию порошкового диоксида циркония (ZrO_2), порошкового диоксида титана (TiO_2), порошкового диоксида гафния (HfO_2), порошкового пентаоксида тантала (Ta_2O_5), а также порошковый триоксид вольфрама (WO_3) и/или металлический вольфрам.

Алюминотермические реакции могут протекать, например, согласно следующим химическим уравнениям:



[0062] Продукты алюминотермических реакций могут включать фазу шлака, содержащую смесь оксида алюминия (Al_2O_3) и оксида бария (BaO), и отдельный монокристаллический, полностью консолидированный и нехрупкий королек ниобиевого сплава. Сплав на основе ниобия может содержать цирконий, титан, гафний, тантал, вольфрам, железо, медь, алюминий, а остальное – ниобий и случайные примеси. Железо, медь и алюминий могут быть снижены до уровня случайных примесей путем электронно-лучевой плавки королька ниобиевого сплава с получением рафинированного слитка ниобиевого сплава.

[0063] Алюминотермическая смесь реагентов, использованная в описанных в данном описании изобретения способах получения танталовых сплавов или ниобиевых сплавов, может содержать порошковый металлический алюминий, порошковый пентаоксид тантала и/или порошковый пентаоксид ниобия, и любую комбинацию или подкомбинацию порошковых прекурсоров легирующих элементов, порошковых расходных оксидов металлов, и/или порошковых алюминотермических ускорителей. Например, алюминотермическая смесь реагентов может содержать любую комбинацию или подкомбинацию порошковых реагентов, включая алюминий, пентаоксид тантала (Ta_2O_5), пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), триоксид молибдена (MoO_3), диоксид титана (TiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), диоксид гафния (HfO_2), пентаоксид ванадия (V_2O_5), триоксид вольфрама (WO_3), оксид хрома (III) (Cr_2O_3), оксид железа (III) (Fe_2O_3), оксид меди (II) (CuO), диоксид марганца (MnO_2), оксид никеля (II) (NiO), оксид кобальта (II) (CoO) и/или пероксид бария (BaO_2). Порошковые металлооксидные прекурсоры легирующих элементов химически восстанавливаются алюминием до соответствующего металла. В дополнение к или в качестве альтернативы порошковым металлооксидным прекурсорам легирующих элементов, алюминотермическая смесь реагентов может содержать любую комбинацию или подкомбинацию алюминотермически инертных

металлических порошков, которые поставляют легирующие элементы в дополнение к любым допустимым элементам, поставляемым алюминотермически восстановленными продуктами реакции. Например, алюминотермическая смесь реагентов может содержать любую комбинацию или подкомбинацию порошка вольфрама, порошка молибдена, порошка титана, порошка циркония, порошка гафния, порошка ванадия и/или порошка хрома.

[0064] Состав и относительные количества порошков реагентов (и инертных порошков, если они используются) могут быть основаны на металлургическом составе перечисленных целевых танталового сплава или ниобиевого сплава и на стехиометрии алюминотермических реакций. Например, для получения целевого сплава Ta-40Nb, в шихте реагентов, содержащей пентаоксид тантала и пентаоксид ниобия, может быть задано массовое соотношение 60:40 Ta:Nb, в расчете на массу металлов. Например, для получения целевого сплава Ta-2,5W, в шихте реагентов, содержащей пентаоксид тантала и металлический вольфрам или триоксид вольфрама, может быть задано массовое соотношение 97,5:2,5 Ta:W, в расчете на массу металлов. Относительные массовые доли металла в прекурсор металлического тантала (Ta_2O_5) и перечисленных прекурсорах легирующих элементов, таких как, например, прекурсор металлического ниобия (Nb_2O_5) или прекурсор металлического вольфрама (W или WO_3), могут быть подобраны так, чтобы учесть потери продукции в фазу шлака, которые могут снижать относительное количество металла (например, Ta, Nb или W), содержащегося в продукте-корольке.

[0065] В тех вариантах реализации изобретения, где состав целевого сплава представляет собой вольфрамсодержащий сплав на основе тантала, такой как Ta-2,5W, порошковый металлический вольфрам может использоваться в качестве инертного прекурсора вольфрама для обеспечения вольфрамового металла для легирования металлического тантала, полученного из алюминотермически восстановленного прекурсора – пентаоксида тантала. Порошковый металлический вольфрам может называться «реагентом» или «прекурсором» для обеспечения сплавления вольфрама с танталом, несмотря на то, что порошковый металлический вольфрам может быть химически инертным при условиях алюминотермических реакций и оставаться в нулевой степени окисления (элементарным) (W^0) во время реакций. Прекурсор металлического вольфрама в таких вариантах реализации изобретения не вносит вклад в образование какой-либо теплоты во время алюминотермических реакций. Напротив, прекурсор металлического вольфрама действует как поглотитель тепла в реакционной смеси, который снижает доступную тепловую энергию других экзотермических реакций и температуру реакции. Соответственно, излишнее количество вольфрама в исходной смеси реагентов может создавать препятствие превращению реагентов смеси в конечный продукт и разделению фаз сплава и шлака. В различных вариантах реализации изобретения, включающих прекурсор металлического вольфрама в смеси реагентов, количество вольфрама должно быть ограничено количеством до 7% смеси реагентов в расчете на общую массу металлов.

[0066] Относительное количество расходного порошкового оксида металла (такого как, например, порошок оксида железа (III), порошок оксида меди (II) или они оба) в исходной смеси реагентов не определяется металлургическим составом перечисленных целевых танталового сплава или ниобиевого сплава, потому что получившиеся в результате алюминотермических реакций металлические продукты реакции (например, Fe и/или Cu) могут быть удалены или снижены до уровня случайных примесей в матрице танталового сплава или ниобиевого сплава последующей электронно-лучевой плавкой.

Напротив, относительные количества расходных порошковых металлооксидных реагентов определяются балансом между снижением температуры плавления сплава и образованием нежелательных фаз сплава из-за присутствия расходных составляющих сплава в матрице танталового сплава или ниобиевого сплава.

5 [0067] Как описано ранее, введение относительно небольших количеств железа в тантал или ниобий в качестве составляющей сплава существенно снижает температуру плавления сплава. Аллюминотермическое восстановление оксида железа (III) до железа также генерирует относительно большое количество теплоты реакции по сравнению с аллюминотермическим восстановлением других оксидов металлов до элементарных
10 металлов. Однако, при концентрации 21% мас. или более железо не полностью растворяется в тантале и образует хрупкое интерметаллическое соединение TaFe, которое выделяется из танталовой матрицы и образует фазы, которые чрезвычайно охрупчивают объемный материал сплава. Кроме того, как расходный элемент, любое железо, присутствующее в корольке танталового сплава или ниобиевого сплава,
15 полученном в процессе аллюминотермической реакции, может в конечном счете нуждаться в удалении или снижении до уровня случайных примесей последующей электронно-лучевой плавкой. Поэтому относительное количество порошкового реагента оксида железа (III) может быть ограничено с таким расчетом, чтобы получившийся королек танталового сплава или ниобиевого сплава содержал его меньше, чем 21%
20 мас. королька сплава.

[0068] Подобно железу, введение относительно небольших количеств меди в тантал или ниобий в качестве составляющей сплава существенно снижает температуру плавления сплава. Теплота реакции аллюминотермического восстановления оксида меди (II) до металлической меди не настолько большая, как теплота реакции
25 аллюминотермического восстановления оксида железа (III) до железа. Однако, в отличие от железа, медь не образует каких-либо вредных интерметаллических соединений с танталом во всем диапазоне состава. Напротив, при температурах окружающей среды медь и тантал являются в сущности несмешивающимися и образуют отдельные, относительно пластичные металлические фазы. В различных вариантах реализации
30 изобретения порошковый оксид меди (II) может использоваться как расходный металлооксидный реагент вместо или дополнительно к оксиду железа (III). Учитывая указанный состав сплава на основе тантала или сплава на основе ниобия, подлежащий получению в процессе аллюминотермической реакции, могут быть легко определены подходящие комбинации порошковых реагентов оксида железа (III) и оксида меди (II),
35 которые: (1) способствуют расплавлению металла и коалесценции сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия при условиях аллюминотермической реакции; (2) не приводят к образованию хрупких интерметаллических фаз в твердом продукте – корольке танталового сплава или ниобиевого сплава; (3) способствуют разделению фаз сплава и шлака; и (4) дают концентрации железа и/или меди в сплаве, которые легко
40 удаляются или снижаются до уровня случайных примесей последующей электронно-лучевой плавкой королька.

[0069] Относительное количество реагента-ускорителя аллюминотермической реакции, такого как, например, пероксид бария, может определяться количеством тепловой энергии, необходимой для обеспечения расплавления и коалесценции
45 аллюминотермически восстановленных металлов, таких как, например, тантал, ниобий, железо, медь, вольфрам, молибден, титан, цирконий, гафний, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, или комбинации любых из них, а также расплавления и коалесценции порошкового металлического вольфрама, если он присутствует, с матрицей танталового

сплава или ниобиевого сплава. Относительное количество реагента-ускорителя алюминотермической реакции, содержащего пероксид бария, может быть также частично основано на снижении температуры плавления получающейся фазы шлака, содержащей продукты реакции оксид алюминия и оксид бария, которое приведет к
 5 более легкому отделению этой фазы от расплавленного и коалесцированного танталового сплава или ниобиевого сплава при условиях алюминотермической реакции.

[0070] Как описано выше, алюминиевый порошок-реагент действует как восстановитель, который окисляется по меньшей мере пентаоксидом тантала и/или пентаоксидом ниобия, расходным(и) металлооксидным(и) реагентом(ами) и реагентом-
 10 ускорителем алюминотермической реакции. Аналогично железу, алюминий при концентрациях приблизительно 4-6% мас. или более не полностью растворяется в тантале и образует хрупкое интерметаллическое соединение Ta_2Al , которое выделяется из танталовой матрицы, даже в расплавленном состоянии, и образует фазы, которые чрезвычайно охрупчивают затвердевший объемный материал сплава. Соответственно,
 15 может оказаться важным контролировать количество порошкового алюминия в исходной смеси реагентов, чтобы обеспечить присутствие стехиометрически достаточного количества для алюминотермических реакций, но в то же время предотвращения образования интерметаллических соединений Ta_2Al из избытка алюминия в полученном продукте – корольке сплава. В различных вариантах реализации изобретения количество порошкового алюминия в исходной смеси реагентов может
 20 составлять до 5,0% сверх стехиометрически необходимого количества в пересчете на моли. Количество порошкового алюминия в исходной смеси реагентов может составлять до 4% сверх стехиометрически необходимого количества в пересчете на моли. Количество порошкового алюминия в исходной смеси реагентов может составлять от
 25 0,0% до 5,0% сверх стехиометрически необходимого количества в пересчете на моли, или в любом входящем в этот диапазон поддиапазоне, таком как, например, от 1,0% до 5,0%, от 2,0% до 5,0%, от 3,0% до 5,0%, от 1,0% до 4,0%, от 2,0% до 4,0% или от 3,0% до 4,0%.

[0071] В различных вариантах реализации изобретения способ получения танталового
 30 сплава или ниобиевого сплава может включать смешивание смеси реагентов, содержащей порошковый металлический алюминий, порошковый пентаоксид тантала и/или порошковый пентаоксид ниобия, порошковый прекурсор легирующего элемента (например, металлический вольфрам, триоксид вольфрама, триоксид молибдена, диоксид
 35 титана, диоксид циркония, диоксид гафния и/или пентаоксид ванадия), по меньшей мере один расходный порошковый оксид металла (например, оксид железа (III) и/или оксид меди (II)), и по меньшей мере один порошковый алюминотермический ускоритель (например, пероксид бария). Порошковые реагенты должны быть тщательно высушены для предотвращения возможного образования водяного пара во время
 40 алюминотермических реакций. Например, в различных вариантах реализации изобретения содержание влаги, определенное как потери при прокаливании (ППП), для каждого порошкового реагента может составлять менее чем 0,5%, 0,4%, 0,3% или 0,2%. Порошковые реагенты также должны быть тонко измельченными. Например, в различных вариантах реализации изобретения порошковые реагенты могут иметь такое
 45 распределение частиц по размеру, при котором более 85% мас. проходят сквозь сито 200 меш по американской шкале (-200 меш, <74 микрон, <0,0029 дюйм).

[0072] Порошковые реагенты могут быть взвешены по отдельности и смешаны вместе с использованием стандартного смешивающего оборудования, такого как, например, барабанный смеситель двухконусной конфигурации, V-образный миксер

или вертикальный шнековый смеситель. В различных вариантах реализации изобретения порошковые реагенты могут смешиваться в течение по меньшей мере 10 минут, а в некоторых вариантах реализации изобретения – в течение по меньшей мере 20 минут, для обеспечения макроскопически гомогенной смеси. После смешивания смесь реагентов

5 может быть загружена в реакционную емкость.

[0073] Ссылаясь на Фиг. 3, реакционная емкость 10 включает боковые стенки 12 и дно 14 емкости. Боковые стенки 12 и дно 14 емкости могут содержать материал, который сохраняет структурную целостность при воздействии высокого уровня тепла и высоких температур, достигаемых во время алюминотермических реакций. Например, боковые

10 стенки 12 и дно 14 емкости могут быть изготовлены из экструзионного, прессованного или изостатического графита. Боковые стенки 12 и дно 14 емкости могут содержать крупнозернистый, среднезернистый или мелкозернистый графит.

[0074] Например, в различных вариантах реализации изобретения, боковые стенки емкости могут содержать крупнозернистый или среднезернистый экструзионный графит, а дно емкости может содержать мелкозернистый изостатический (т.е. изостатически

15 прессованный) графит. Не привязываясь к теории, считается, что более мелкий размер зерен мелкозернистого изостатического графита обеспечивает большую физическую стойкость и структурную целостность дна реакционной емкости против эрозии расплавленными продуктами алюминотермической реакции. Также считается, что мелкозернистый изостатический графит обеспечивает контактную поверхность, характеризующуюся уменьшенной пористостью, что эффективно исключает больше

20 расплавленного материала, чем более крупнозернистый материал. Мелкозернистый изостатический графит является более дорогим, чем крупнозернистый или среднезернистый, и поэтому стоимостные соображения могут потребовать того, чтобы

25 дно реакционной емкости содержало мелкозернистый изостатический графит потому, что вес реагентов и продуктов приходится на дно реакционной емкости, а ее боковые стенки содержали менее дорогой более крупнозернистый графитовый материал. Тем не менее, в различных вариантах реализации изобретения боковые стенки реакционной

30 емкости могут содержать мелкозернистый изостатический графит. Аналогично, дно реакционной емкости может содержать более крупнозернистый графитовый материал.

[0075] Толщина боковых стенок и дна емкости должна быть достаточной для сохранения структурной целостности, когда емкость подвергается воздействию большого количества тепла и высоких температур, получаемых во время реакций алюминотермического восстановления. В различных вариантах реализации изобретения

35 боковые стенки и дно емкости могут быть толщиной по меньшей мере 1 дюйм.

Конкретная геометрия (форма и размеры) реакционной емкости не обязательно ограничена. Однако, в различных вариантах реализации изобретения конкретная геометрия реакционной емкости может определяться конфигурацией входа последующей электронно-лучевой плавильной печи. В таких вариантах реализации изобретения

40 конкретная геометрия реакционной емкости может быть выбрана так, чтобы получить королек танталового сплава или ниобиевого сплава, имеющий геометрию (форму и размеры), которая позволяет корольку быть непосредственно расплавленным электронно-лучевым методом в электронно-лучевой печи для получения рафинированного слитка танталового сплава или ниобиевого сплава.

[0076] Ссылаясь повторно на Фиг. 3, боковые стенки 12 и дно 14 емкости могут быть механически скреплены вместе с образованием реакционной емкости 10. В альтернативном варианте, реакционная емкость 10, включая ее боковые стенки 12 и ее

дно 14, может быть образована как монолитный и сплошной тигель, изготовленный

из такого материала, как графит, с применением методов прессования в пресс-формах или изостатического прессования, например.

[0077] Реакционную емкость 10 помещают сверху слоя огнеупорного материала 18. Слой огнеупорного материала 18 может содержать огнеупорный материал, такой как, например, шамотные кирпичи или другие керамические материалы, используемые для высокотемпературного промышленного применения. Слой огнеупорного материала 18 может быть помещен сверху на приподнятую бетонную плиту 22. В альтернативном варианте, слой огнеупорного материала 18 может быть помещен непосредственно на подходящую поверхность пола (например, бетонную) на заводе или фабрике (не показано).

[0078] Реакционная емкость 10 может содержать слой оксида магния 16, помещенного по меньшей мере на дно 14 емкости. Слой оксида магния 16 обеспечивает барьер между дном 14 емкости и смесью 20 реагентов, которая размещена сверху на слое оксида магния 16, как изображено на Фиг. 3.

[0079] Не привязываясь к теории, во время разработки способов, описанных в данном описании изобретения, наблюдалось растрескивание королек танталового сплава, полученных посредством алюминотермических реакций, когда корольки вынимали из графитовых реакционных емкостей. Наблюдаемое растрескивание королек танталового сплава происходило несмотря на тот факт, что материал сплава сам по себе впоследствии был определен как относительно пластичный. Такое поведение было приписано, по меньшей мере частично, возможному механизму образования горячих трещин, при котором полученный при алюминотермических реакциях материал сплава прилипал к внутренним поверхностям графитовой реакционной емкости во время расплавления, слияния, затвердевания и охлаждения. Опять таки, не привязываясь к теории, считается, что такое возможное образование горячих трещин могло быть результатом образования и роста карбидов на поверхности раздела новообразованного материала сплава и графитовой реакционной емкости. Обнаружено, что нанесение слоя оксида магния на внутреннюю поверхность дна реакционной емкости устраняет наблюдаемое растрескивание.

[0080] В различных вариантах реализации изобретения реакционная емкость для алюминотермического получения танталовых сплавов или ниобиевых сплавов может содержать слой оксида магния, размещенный по меньшей мере на внутренней поверхности дна реакционной емкости. Слой оксида магния действует как барьер между смесью порошковых реагентов и дном реакционной емкости. Слой оксида магния может содержать слой порошка оксида магния, размещенного на дне реакционной емкости. В различных вариантах реализации изобретения может быть использован огнеупорный порошок оксида магния в сильно обожженном/пережженном состоянии (т.е. прокаленный при температуре выше, чем 1500°C, чтобы устранить реакционную способность). Слой порошка оксида магния может быть помещен в реакционную емкость непосредственно перед тем, как реакционную емкость загружают смесью реагентов.

[0081] Слой оксида магния может быть размещен по меньшей мере на внутренней поверхности дна реакционной емкости, но также может необязательно наноситься на боковые стенки реакционной емкости. Ссылаясь на Фиг. 4, реакционная емкость 10' изображена содержащей слой оксида магния 16, размещенный на ее дне 14 и ее боковых стенках 12.

[0082] В различных вариантах реализации изобретения слой оксида магния может быть размещен в реакционной емкости в виде слоя термически напыленного покрытия,

нанесенного на боковые стенки реакционной емкости и/или дно реакционной емкости. Слой термически напыленного покрытия из оксида магния может иметь преимущества, такие как, например, большая структурная целостность, меньшая пористость и однородность толщины. В различных вариантах реализации изобретения слой оксида магния может быть размещен в реакционной емкости нанесением красящего состава, содержащего частицы оксида магния, на боковые стенки реакционной емкости и/или дно реакционной емкости. В различных вариантах реализации изобретения слой оксида магния может быть размещен в реакционной емкости установкой плит или листов из оксида магния, непосредственно прилегающих к боковым стенкам реакционной емкости и/или дну реакционной емкости.

[0083] Хотя вместо оксида магния могут использоваться и другие керамические материалы для обеспечения барьерного слоя в реакционной емкости, такие другие керамические материалы могут быть не настолько эффективными, как оксид магния, и могут оказаться реакционноспособными при условиях аллюминотермических реакций. Например, тугоплавкие материалы, такие как диоксид кремния и диоксид циркония, могут аллюминотермически восстанавливаться порошковым металлическим аллюминием в реакционной смеси до кремния и цирконий соответственно. Подобно оксиду магния, оксид кальция является инертным при аллюминотермической реакции и поэтому может быть пригодным, но оксид кальция чувствителен к воздействию воздуха.

[0084] В различных вариантах реализации изобретения порошковая смесь реагентов может быть загружена в реакционную емкость после размещения слоя оксида магния на боковых стенках реакционной емкости и/или дне реакционной емкости. Загрузка порошковой смеси реагентов может включать размещение смеси в реакционной емкости сверху на любом слое оксида магния, находящемся на внутренней поверхности дна реакционной емкости (см. Фиг. 2 и 3, например). После того, как порошковая смесь реагентов загружена в реакционную емкость, в контакте с порошковой смесью реагентов в реакционной емкости размещают запальный провод.

[0085] Ссылаясь на Фиг. 5, запальный провод 28 изображен погруженным в порошковую смесь 20 реагентов в реакционной емкости 10. Запальный провод 28 соединен с источником электрического тока (блоком питания) 24 питающим и возвратным проводами 26.

[0086] В различных вариантах реализации изобретения запальный провод может быть непосредственно погружен в порошковую смесь реагентов в реакционной емкости, как изображено на Фиг. 5. Например, запальный провод длиной несколько дюймов может быть загнут в петлю, как изображено на Фиг. 5, и погружен на по меньшей мере два дюйма в порошковую смесь реагентов в реакционной емкости. В альтернативном варианте, запальный провод может быть размещен внутри пластикового запального пакета (не показан), который содержит порошковый металлический аллюминий и любой один из или любую комбинацию восстанавливающихся оксидов или пероксидов металла, таких как, например, пентаоксид тантала, пентаоксид ниобия, оксид железа (III), оксид меди (II) и/или пероксид бария. Запальный пакет может быть размещен непосредственно сверху порошковой смеси реагентов в реакционной емкости и не обязательно должен быть, но может быть, частично или полностью погружен в порошковую смесь реагентов. Не привязываясь к теории, считается, что меньший объем реагентов внутри запального пакета может обеспечивать более воспроизводимую среду для зажигания реакции, чем непосредственный контакт запального провода, погруженного во всю порошковую смесь реагентов в реакционной емкости. Тем не менее, запальные провода могут быть размещены в контакте с порошковой смесью реагентов путем непосредственного

погружения этих проводов в основную смесь реагентов или опосредованно, через запальные пакеты.

[0087] Запальные провода могут содержать тантал, ниобий, танталовый сплав или ниобиевый сплав, например. В альтернативном варианте, запальные провода могут 5 содержать любой тугоплавкий металл или сплав, который должен находиться в составе целевого сплава, такой как, например, вольфрам, вольфрамовые сплавы, ниобий или ниобиевые сплавы. В некоторых вариантах реализации изобретения запальные провода могут быть длиной по меньшей мере 12 дюймов и иметь относительно небольшой калибр 20, например, для создания резистивного нагревательного элемента, чтобы 10 зажечь смесь реагентов и инициировать алюминотермические реакции. Запальные провода можно соединять с блоком питания, используя алюминиевые провода или медные провода, например, достаточной длины и калибра для подачи тока возбуждения в запальный провод. Соединение между запальным проводом и подсоединяющими к блоку питания проводами может включать витую пару или металлический стыковой 15 соединитель, например.

[0088] После приведения запального провода в контакт с реакционной смесью, реакционная емкость может быть герметизирована внутри реакционной камеры. Конкретная геометрия и конструкция реакционной камеры не обязательно является 20 особо важной, но реакционная камера должна физически вмещать реакционную емкость и сохранять структурную целостность при воздействии тепла и температур, получаемых во время алюминотермических реакций. Реакционная камера также должна быть способной вмещать любой реакционный материал, выделенный из реакционной емкости во время реакций. Реакционная камера также должна быть способной герметично изолировать реакционную емкость от окружающей среды.

[0089] Ссылаясь на Фиг. 6, реакционная камера 30, включающая крышку, изображена 25 изолирующей реакционную емкость 10, содержащую порошковую смесь 20 реагентов. Реакционная камера 30 включает отверстие 32 для вакуумирования, чтобы подсоединиться к источнику вакуума (не показан), такому как вакуумный насос, для установления вакуума внутри реакционной камеры. Питающий и возвратный провода 30 26 (соединяющие запальный провод 28 и блок питания 24) проведены через электрические вход/выход (не показаны) в реакционной камере 30. После того, как порошковую смесь 20 реагентов и запальный провод 28 разместили в реакционной емкости 10, реакционную емкость 10 изолируют внутри реакционной камеры 30 путем 35 накрывания реакционной камерой реакционной емкости, как показано стрелкой 34. Реакционная емкость 30 включает подходящую поверхность, такую как плоская опорная плита с механически обработанной плоской кромкой, например, или бетонная плита для обеспечения герметичной изоляции и возможности установить вакуум внутри реакционной емкости через отверстие 32 для вакуумирования. После завершения 40 алюминотермических реакций и достаточного охлаждения полученных продуктов реакции, вакуум можно снять и поднять реакционную камеру, как показано стрелкой 34. Опускание и поднятие реакционной емкости 30 может быть осуществлено с помощью подходящего заводского оборудования, такого как, например, кран или подъемник (не показаны). Реакционная емкость 30 может содержать любой подходящий конструкционный материал, такой как, например, сталь.

[0090] Установление вакуума не обязательно требуется для алюминотермических 45 реакций. Однако, проведение реакций под вакуумом обеспечивает преимущества, такие как нейтрализация скачков давления в реакционной смеси, которые могут выбрасывать материал из реакционной емкости. Проведение реакций под вакуумом также повышает

качество королька танталового сплава или ниобиевого сплава, полученного алюминотермическими реакциями, путем уменьшения загрязнения примесями азота и кислорода. Установление вакуума внутри реакционной камеры также обеспечивает термоизоляцию и удлинение времени охлаждения продуктов реакции, что может
 5 дополнительно уменьшать растрескивание королька танталового сплава или ниобиевого сплава во время затвердевания или охлаждения. Умеренное вакуумметрическое давление является подходящим внутри реакционной камеры. Например, может использоваться вакуумметрическое давление меньше, чем 100 миллитор.

[0091] Инициация алюминотермических реакций может включать запитывание
 10 запального провода. Инициация алюминотермических реакций может происходить после того, как реакционную емкость изолировали внутри реакционной камеры и установили вакуум внутри реакционной камеры. Запитывание запального провода может содержать активацию (включение) блока питания и подачу электрического тока по меньшей мере в 60 ампер через запальный провод. В различных вариантах реализации
 15 изобретения запальный провод можно запитывать по меньшей мере 70 амперами, по меньшей мере 80 амперами, по меньшей мере 90 амперами или по меньшей мере 100 амперами. В различных вариантах реализации изобретения запальный провод можно запитывать на протяжении по меньшей мере 1 секунды или, в некоторых вариантах реализации изобретения, по меньшей мере 2 секунд, по меньшей мере 3 секунд, по
 20 меньшей мере 4 секунд или по меньшей мере 5 секунд.

[0092] После инициации алюминотермические реакции протекают очень быстро и могут завершаться в течении 10 минут после инициации или, в некоторых вариантах реализации изобретения, в течении 5 минут после инициации. Однако, полученные продукты реакции, содержащие фазу шлака и королек танталового сплава, могут
 25 потребовать от 24 до 48 часов охлаждения до достижения температуры окружающей среды. Как только продукты реакции достигли приемлемой температуры, такой как, например, температура окружающей среды, реакционную камеру можно снова заполнять воздухом для удаления вакуума, реакционную камеру можно открывать и вынимать продукты реакции из реакционной емкости. В различных вариантах
 30 реализации изобретения горячие продукты реакции могут закаливаться в потоке газа при заполнении реакционной камеры газом, таким как воздух или аргон, например, для ускорения охлаждения до температуры окружающей среды. Заполнение газом может быть повторено множество раз для дополнительного ускорения охлаждения. Однако, закалка газом должна проводиться, если это вообще происходит, только после
 35 того, как продукты реакции затвердели. Следовательно, чтобы гарантировать затвердевание, закалка газом должна проводиться не раньше, чем через по меньшей мере 12 часов после инициации алюминотермических реакций.

[0093] Как описано выше, продукты алюминотермических реакций содержат затвердевшую фазу шлака и королек танталового сплава или ниобиевого сплава. Фаза
 40 шлака может содержать оксиды, такие как оксид бария и/или оксид алюминия, например. Королек танталового сплава или ниобиевого сплава может содержать легирующие элементы, растворенные в танталовой матрице или ниобиевой матрице, причем эти легирующие элементы получены из реагентов-прекурсоров (например, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , V_2O_5 , W или WO_3), расходных металлооксидных реагентов
 45 (например, Fe_2O_3 и/или CuO) и избыточного алюминия.

[0094] Например, в нижеприведенной Таблице 1 показана смесь реагентов, которая может дать на выходе 22,7-килограммовый (50,0-фунтовый) королек танталового

сплава, содержащий 2,2 массовых процента вольфрама, расходные железо и медь и избыток алюминия.

Таблица 1

Реагент	Формула	Количество (фунты)	Массовый процент
пентаоксид тантала	Ta ₂ O ₅	65,6	56,10%
оксид железа (III)	Fe ₂ O ₃	2,9	2,50%
оксид меди (II)	CuO	2,6	2,20%
алюминий	Al	18,4	15,70%
пероксид бария	BaO ₂	26,3	22,50%
вольфрам	W	1,1	1,00%

В различных вариантах реализации изобретения массовые проценты, приведенные в Таблице 1, могут изменяться на $\pm 10\%$, $\pm 5\%$, $\pm 2\%$, $\pm 1\%$, $\pm 0,5\%$, $\pm 0,1\%$, $\pm 0,05\%$ или $\pm 0,01\%$.

[0095] Дополнительную массу целевого продукта можно получить пересчетом относительных количеств реагентов при сохранении относительных массовых процентов. Полученный королек танталового сплава, содержащий 2,2 массовых процента вольфрама, переплавляется электронно-лучевым методом для уменьшения содержания меди, алюминия и железа в материале королька и получения рафинированного слитка сплава Ta-2,5W, содержащего 2,5 массовых процента вольфрама, а остальное – тантал и случайные примеси.

[0096] Альтернативные количества смеси реагентов для алюминотермического получения корольков ниобийсодержащего сплава на основе тантала, корольков танталсодержащего сплава на основе ниобия, корольков вольфрамсодержащего сплава на основе тантала с разным содержанием вольфрама, корольков цирконийсодержащего сплава на основе ниобия, корольков титансодержащего сплава на основе ниобия, корольков молибденсодержащего сплава на основе тантала, или других составов сплавов на основе тантала или сплавов на основе ниобия, включая более высоколегированные составы, могут быть определены в соответствии с информацией, раскрытой в данном описании изобретения.

[0097] В различных вариантах реализации изобретения смесь реагентов может содержать, в расчете на общую массу смеси реагентов: от 55,1% до 57,1% порошкового пентаоксида тантала; от 0% до 3,5% порошкового оксида железа (III); от 0% до 3,2% порошкового оксида меди (II); от 21,5% до 23,5% порошкового пероксида бария; от 14,7% до 16,7% порошкового металлического алюминия; и от 0% до 15% порошкового металлического вольфрама. В других вариантах реализации изобретения смесь реагентов может содержать, в расчете на общую массу смеси реагентов: от 55,6% до 56,6% порошкового пентаоксида тантала; от 2,0% до 3,0% порошкового оксида железа (III); от 1,7% до 2,7% порошкового оксида меди (II); от 22,0% до 23,0% порошкового пероксида бария; от 15,2% до 16,2% порошкового металлического алюминия; и от 0,5% до 1,5% порошкового металлического вольфрама. В некоторых вариантах реализации изобретения смесь реагентов может содержать, в расчете на общую массу смеси реагентов: от 56,0% до 56,2% порошкового пентаоксида тантала; от 2,4% до 2,6% порошкового оксида железа (III); от 2,1% до 2,3% порошкового оксида меди (II); от 22,4% до 22,6% порошкового пероксида бария; от 15,6% до 15,8% порошкового металлического алюминия; и от 0,9% до 1,1% порошкового металлического вольфрама.

[0098] В различных вариантах реализации изобретения способы, описанные в данном описании изобретения, могут давать корольки танталового сплава с выходом тантала по меньшей мере 80%, в расчете на массу металла, от исходного тантала, поставляемого

реагентом пентаоксидом тантала, а в некоторых вариантах реализации изобретения, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 90%, по меньшей мере 93% или по меньшей мере 95%, в расчете на массу металла, от исходного тантала, поставляемого реагентом пентаоксидом тантала. В различных вариантах реализации изобретения способы, описанные в данном описании изобретения, могут давать королек танталового сплава, содержащий по меньшей мере 80 массовых процентов тантала, а в некоторых вариантах реализации изобретения, по меньшей мере 81%, по меньшей мере 83%, по меньшей мере 85%, по меньшей мере 87% или по меньшей мере 89% тантала, в расчете на общую массу королька. В различных вариантах реализации изобретения способы, описанные в данном описании изобретения, могут давать королек танталового сплава, содержащий по меньшей мере 1,0 массовый процент вольфрама, а в некоторых вариантах реализации изобретения, по меньшей мере 1,3%, по меньшей мере 1,5%, по меньшей мере 1,7%, по меньшей мере 2,0%, по меньшей мере 2,1% или по меньшей мере 2,2% вольфрама, в расчете на общую массу королька.

[0099] Алюминотермические способы, описанные в данном описании изобретения, дают оксидную фазу шлака, которая может быть полностью отдельной от королька металлического сплава, что способствует отделению или извлечению королька танталового или ниобиевого сплава от/из шлака. Корольки танталового сплава или ниобиевого сплава могут быть промыты для удаления остаточного шлака и затем непосредственно введены в электронно-лучевую плавильную печь для рафинирования состава сплава и получения слитка танталового сплава или ниобиевого сплава. Таким образом, корольки танталового сплава или ниобиевого сплава, полученные согласно способам, описанным в данном описании изобретения, могут служить предварительно легированными полупродуктами в производстве слитков танталового сплава или ниобиевого сплава и продукции из них (проката). Корольки танталового сплава или ниобиевого сплава являются монолитными, полностью консолидированными и нехрупкими. Корольки танталового сплава или ниобиевого сплава также содержат легирующие элементы, полностью растворенные в танталовой матрице или ниобиевой матрице, что способствует непосредственной электронно-лучевой плавке и литью слитков из танталового сплава или ниобиевого сплава, имеющих однородную микроструктуру, заданный состав сплава и легирующие элементы, полностью и равномерно распределенные в танталовой матрице или ниобиевой матрице.

[00100] Ссылаясь обратно на Фиг. 1А, после электронно-лучевой плавки корольков танталового сплава или ниобиевого сплава, полученных согласно способам, описанным в данном описании изобретения, полученные слитки танталового сплава или ниобиевого сплава могут быть подвергнуты ковке, прокатке, резке, отжигу или очистке с получением продукции (проката), такой как биллеты, пруты, бруски, листы, проволока из танталового сплава или ниобиевого сплава, и тому подобное.

[00101] Следующие неограничивающие и неисчерпывающие примеры предназначены для дополнительного описания различных неограничивающих и неисчерпывающих вариантов реализации изобретения, без ограничения сущности вариантов реализации изобретения, описанных в данном описании изобретения.

ПРИМЕРЫ

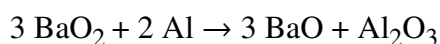
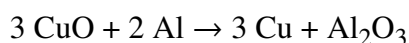
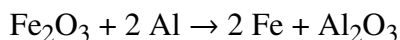
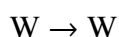
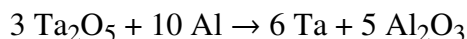
Пример 1:

[00102] Королек танталового сплава получили проведением алюминотермической реакции с применением порошковых реагентов и количеств, перечисленных в Таблице 2:

Таблица 2

Реагент	Формула	Количество (граммы)	Массовый процент
пентаоксид тантала	Ta ₂ O ₅	1800	56,16
оксид железа (III)	Fe ₂ O ₃	80	2,50
оксид меди (II)	CuO	70	2,18
алюминий	Al	505	15,76
пероксид бария	BaO ₂	720	22,46
вольфрам	W	30	0,94
всего	--	3205	100

[00103] Количество порошкового металлического алюминия превышало на 4% стехиометрическое количество, необходимое для восстановления пентаоксида тантала, оксида железа (III), оксида меди (II) и пероксида бария согласно следующим химическим уравнениям:



[00104] Порошковые реагенты были тщательно высушены (<0,2% ППП) и мелко измельчены (85% мас. -200 меш). Порошковые реагенты отдельно взвешивали и загружали в барабанный смеситель двухконусной конфигурации. Порошковые реагенты перемешивали в смесителе по меньшей мере 20 минут для обеспечения макроскопически однородной смеси реагентов. Смесь реагентов загружали в реакционную емкость.

[00105] Реакционная емкость имела цилиндрическую форму с внутренней высотой 12 дюймов и внутренним диаметром 4,25 дюймов. Реакционная емкость была изготовлена из листа изостатического мелкозернистого графита, образующего дно реакционной емкости, и листа экструзионного средне-крупнозернистого графита, образующего цилиндрические боковые стенки. Дно и боковые стенки были толщиной приблизительно 1 дюйм. Реакционную емкость помещали сверху на слой огнеупорных кирпичей, а слой огнеупорных кирпичей помещали сверху на бетонную плиту. Слой сильно обожженного/пережженного порошка оксида магния распределяли по внутренней поверхности дна реакционной емкости, а сверху на слой порошка оксида магния загружали смесь реагентов. Слой порошка оксида магния образовывал барьер между смесью реагентов и графитовой поверхностью дна реакционной емкости.

[00106] Танталовый запальный провод погружали в порошковую смесь реагентов в реакционной емкости. Запальный провод соединяли с блоком питания алюминиевыми проводами. Аллюминотермические реакции инициировали подачей электрического тока в 100 ампер от блока питания через запальный провод на протяжении пяти (5) секунд. Реакции протекали очень быстро, и продуктам реакции давали охладиться до температуры окружающей среды в течении 48 часов. Продукты реакции содержали четко выраженные и отделенные королек и фазу шлака. Продукты реакции вынули из реакционной емкости и взвесили для определения общего выхода материала. Общий выход материала был определен равным 3145,6 грамм (98% из 3205 грамм исходных порошковых реагентов).

[00107] Королек и фазу шлака разделили и проанализировали на химический состав. Основываясь на стехиометрии химических реакций и предполагая 100%-ый выход, теоретический состав королька сплава должен был бы быть следующим, в массовых процентах: 1,2% алюминия, 3,4% железа, 3,4% меди, 1,8% вольфрама, остальное – тантал (90,2%). Принимая во внимание, что медь практически не смешивается с вольфрамом

при температурах окружающей среды, теоретический состав сплава в целом согласуется с измерениями реального состава королька сплава, сделанными с использованием сканирующей электронной микроскопии/энергодисперсионной спектроскопии (SEM/EDS) согласно стандарту ASTM E1508-98(2008): *Standard Guide for Quantitative Analysis by Energy-Dispersive Spectroscopy*, который включен в данное описание изобретения посредством ссылки. SEM/EDS-анализ показал следующий реальный состав сплава, в массовых процентах: 3,4% алюминия, 8,4% железа, 2,0% вольфрама, остальное – тантал и случайные примеси. Выход тантала в королёк составил 90% от исходного тантала, поставляемого реагентом пентаоксидом тантала (от массы металла). Фаза шлака содержала приблизительно 32% оксида бария и 68% оксида алюминия, в мольном отношении, и небольшие количества танталсодержащих, железосодержащих и медьсодержащих побочных продуктов.

[00108] На Фиг. 7 изображена SEM-фотография микроструктуры королька танталового сплава. На Фиг. 7 микроструктура включала две (2) наблюдаемые фазы: более темную фазу, обозначенную «А», и более светлую фазу, обозначенную «В». Основываясь на SEM/EDS-анализе, фаза А представляет собой богатую алюминием и железом фазу, а фаза В – бедную алюминием и железом фазу. Обе фазы (А и В) содержат тантал в качестве преобладающего компонента, а также содержат растворенный вольфрам. SEM/EDS-анализ показал отсутствие фаз, содержащих вольфрам в качестве преобладающего компонента. Действительно, SEM/EDS-анализ показал, что концентрация вольфрама изменялась только от 0,4% до 3,7%, по массе, в каждой отдельной фазе, и что средняя концентрация вольфрама составила 2,0% во всем поле SEM/EDS. Это указывает на полное растворение алюминотермически инертного порошкового металлического вольфрама в металлическом тантале, полученном алюминотермическим восстановлением пентаоксида тантала.

[00109] Королёк танталового сплава был монолитным, полностью консолидированным, нехрупким и лишенным каких-либо трещин. Королёк танталового сплава можно было непосредственно вводить в электронно-лучевую плавильную печь для рафинирования состава танталового сплава, включая снижение алюминия, меди и железа до уровня случайных примесей, гомогенное растворение вольфрама в танталовой матрице и установление концентрации вольфрама в пределах технических условий на Ta-2,5W.

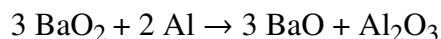
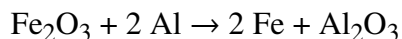
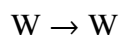
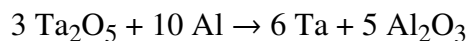
Пример 2:

[00110] Королёк танталового сплава получили проведением алюминотермической реакции с применением порошковых реагентов и количеств, перечисленных в Таблице 3:

Таблица 3

Реагент	Формула	Количество (граммы)	Массовый процент
пентаоксид тантала	Ta ₂ O ₅	1800	55,42
оксид железа (III)	Fe ₂ O ₃	160	4,93
алюминий	Al	518	15,95
пероксид бария	BaO ₂	740	22,78
вольфрам	W	30	0,92
всего	--	3248	100

[00111] Количество порошкового металлического алюминия превышало на 4% стехиометрическое количество, необходимое для восстановления пентаоксида тантала, оксида железа (III) и пероксида бария согласно следующим химическим уравнениям:



[00112] Порошковые реагенты были тщательно высушены (<0,2% ППП) и мелко измельчены (85% мас. -200 меш). Порошковые реагенты отдельно взвешивали и загружали в барабанный смеситель двухконусной конфигурации. Порошковые реагенты перемешивали в смесителе по меньшей мере 20 минут для обеспечения макроскопически

[00113] Реакционная емкость имела цилиндрическую форму с внутренней высотой 12 дюймов и внутренним диаметром 4,25 дюймов. Реакционная емкость была изготовлена из листа изостатического мелкозернистого графита, образующего дно реакционной емкости, и листа экструзионного средне-крупнозернистого графита, образующего цилиндрические боковые стенки. Дно и боковые стенки были толщиной приблизительно 1 дюйм. Реакционную емкость помещали сверху на слой огнеупорных кирпичей, а слой огнеупорных кирпичей помещали сверху на бетонную плиту. Слой сильно обожженного/пережженного порошка оксида магния распределяли по внутренней поверхности дна реакционной емкости, а сверху на слой порошка оксида магния загружали смесь реагентов. Слой порошка оксида магния образовывал барьер между смесью реагентов и графитовой поверхностью дна реакционной емкости.

[00114] Танталовый запальный провод погружали в порошковую смесь реагентов в реакционной емкости. Запальный провод соединяли с блоком питания алюминиевыми проводами. Аллюминотермические реакции инициировали подачей электрического тока в 100 ампер от блока питания через запальный провод на протяжении пяти (5) секунд. Реакции протекали очень быстро, и продуктам реакции давали охладиться до температуры окружающей среды в течении 48 часов. Продукты реакции содержали четко выраженные и отделенные королек и фазу шлака. Продукты реакции вынули из реакционной емкости и взвесили для определения общего выхода материала. Общий выход материала был определен равным 3216,6 грамм (99% из 3248 грамм исходных порошковых реагентов).

[00115] Королек и фазу шлака разделили и проанализировали на химический состав. Основываясь на стехиометрии химических реакций и предполагая 100%-ый выход, теоретический состав королька сплава должен был бы быть следующим, в массовых процентах: 1,2% алюминия, 6,8% железа, 1,8% вольфрама, остальное – тантал (90,2%). Фаза шлака содержала приблизительно 32% оксида бария и 68% оксида алюминия, в мольном отношении, и небольшие количества танталсодержащих и железосодержащих побочных продуктов. Выход тантала в королек составил 88% от исходного тантала, поставляемого реагентом пентаоксидом тантала (от массы металла).

[00116] Королек танталового сплава был монолитным, полностью консолидированным и нехрупким. Королек танталового сплава можно было непосредственно вводить в электронно-лучевую плавильную печь для рафинирования состава танталового сплава, включая снижение алюминия и железа до уровня случайных примесей, гомогенное растворение вольфрама в танталовой матрице и установление концентрации вольфрама в пределах технических условий на Ta-2,5W.

[00117] Способы и оборудование для получения танталовых сплавов, описанных в данном описании изобретения, обеспечивают эксплуатационные и экономические преимущества перед способами, в которых используют танталовое металлическое

сырье. Способы, описанные в данном описании изобретения, устраняют: (1) потребность в сравнительно дорогом первичном восстановленном натрием металлическом тантале; (2) дорогостоящий процесс ГДГ; и (3) операции прессования и спекания, необходимые для получения порошковой заготовки для электронно-лучевой плавки. Ссылаясь на

5 Фиг. 1А и 1В, использование менее дорого сырья из пентаоксида тантала и устранение ряда отдельных операций приводит к более короткой и менее дорогой технологической последовательности процесса получения слитков и проката танталового сплава. Способы, описанные в данном описании изобретения, непосредственно дают монолитный, полностью консолидированный и нехрупкий королек танталового сплава,

10 который можно легко выделить из отдельной фазы шлака и непосредственно вводить в электронно-лучевую плавильную печь для рафинирования состава танталового сплава. Корольки танталового сплава, полученные согласно способам, описанным в данном описании изобретения, также содержат легирующие элементы, полностью растворенные в танталовой матрице, что способствует прямой электронно-лучевой

15 плавке и отливке слитков танталового сплава, имеющих однородную микроструктуру, заданный состав сплава и легирующие элементы, полностью и равномерно распределенные в танталовой матрице.

[00118] Описание изобретения написано со ссылками на различные неограничивающие и неисчерпывающие варианты реализации изобретения. Однако специалист в данной

20 области техники примет во внимание, что в пределах сущности данного описания изобретения можно выполнить различные замены, видоизменения и комбинации любого из раскрытых вариантов реализации изобретения (или его частей). Таким образом, предполагается и подразумевается, что данное описание изобретения поддерживает дополнительные варианты реализации изобретения, в явном виде не приведенные здесь.

25 Такие варианты реализации изобретения могут быть получены, например, комбинированием, видоизменением или реорганизацией любых из раскрытых этапов, компонентов, элементов, признаков, аспектов, характеристик, ограничений и т.п., различных неограничивающих и неисчерпывающих вариантов реализации изобретения, описанных в данном описании изобретения. Таким образом, Заявитель сохраняет за

30 собой право уточнить формулу изобретения во время делопроизводства с добавлением признаков, разнообразно описанных в данном описании изобретения, и такие уточнения удовлетворяют требованиям §§ 112(a) и 132(a) раздела 35 U.S.C..

(57) Формула изобретения

35 1. Способ получения танталового сплава, включающий:
проведение аллюминотермических реакций с использованием смеси реагентов, содержащей:

порошковый пентаоксид тантала;
порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

40 порошковый пероксид бария; и
порошковый металлический алюминий.

2. Способ по п. 1, в котором смесь реагентов дополнительно содержит по меньшей мере один из порошкового пентаоксида ниобия, порошкового триоксида вольфрама, порошкового триоксида молибдена, порошкового оксида хрома (III), порошкового

45 диоксида гафния, порошкового диоксида циркония, порошкового диоксида титана, порошкового пентаоксида ванадия и порошкового металлического вольфрама.

3. Способ по п. 1, в котором смесь реагентов дополнительно содержит по меньшей мере один из порошкового пентаоксида ниобия, порошкового триоксида вольфрама,

порошкового триоксида молибдена и порошкового металлического вольфрама.

4. Способ по п. 1, в котором смесь реагентов дополнительно содержит порошковый пентаоксид ниобия.

5. Способ по п. 1, в котором смесь реагентов дополнительно содержит порошковый триоксид вольфрама и/или порошковый металлический вольфрам.

6. Способ по п. 1, в котором смесь реагентов дополнительно содержит порошковый триоксид молибдена.

7. Способ по п. 1 или 2, в котором при проведении алюминотермических реакций получают королек танталового сплава и отдельную фазу шлака.

8. Способ по п. 7, в котором дополнительно осуществляют электронно-лучевую плавку королька танталового сплава для его рафинирования с получением слитка танталового сплава.

9. Способ по п. 8, в котором слиток танталового сплава содержит:

по меньшей мере один из ниобия, вольфрама и молибдена; и

остальное – тантал и случайные примеси.

10. Способ по п. 1, в котором проведение алюминотермических реакций включает: размещение смеси реагентов в реакционной емкости, содержащей слой оксида магния, расположенный на поверхности дна реакционной емкости; и инициацию алюминотермических реакций.

11. Способ получения ниобиевого сплава, включающий:

проведение алюминотермических реакций с использованием смеси реагентов, содержащей:

порошковый пентаоксид ниобия;

порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

порошковый пероксид бария;

порошковый металлический алюминий; и

по меньшей мере один из порошкового пентаоксида тантала, порошкового триоксида вольфрама, порошкового триоксида молибдена, порошкового оксида хрома (III), порошкового диоксида гафния, порошкового диоксида циркония, порошкового диоксида титана, порошкового пентаоксида ванадия и порошкового металлического вольфрама.

12. Способ по п. 11, в котором смесь реагентов содержит:

порошковый пентаоксид ниобия;

порошковый триоксид молибдена;

порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

порошковый пероксид бария; и

порошковый металлический алюминий.

13. Способ по п. 11, в котором смесь реагентов содержит:

порошковый пентаоксид ниобия;

порошковый диоксид титана;

порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

порошковый пероксид бария; и

порошковый металлический алюминий.

14. Способ по п. 11, в котором смесь реагентов содержит:

порошковый пентаоксид ниобия;

порошковый диоксид циркония;

порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

порошковый пероксид бария; и

порошковый металлический алюминий.

15. Способ по п. 11, в котором при проведении алюминотермических реакций получают королек ниобиевого сплава и отдельную фазу шлака.

16. Способ по п. 15, в котором дополнительно осуществляют электронно-лучевую плавку королька ниобиевого сплава для его рафинирования с получением слитка ниобиевого сплава.

17. Способ по п. 16, в котором слиток ниобиевого сплава содержит:

по меньшей мере один из вольфрама, молибдена, гафния, циркония, титана и ванадия;

и

остальное – ниобий и случайные примеси.

18. Способ по п. 16, в котором слиток ниобиевого сплава содержит:

по меньшей мере один из молибдена, циркония и титана; и

остальное – ниобий и случайные примеси.

19. Способ по п. 11, в котором смесь реагентов содержит:

порошковый пентаоксид ниобия;

порошковый пентаоксид тантала;

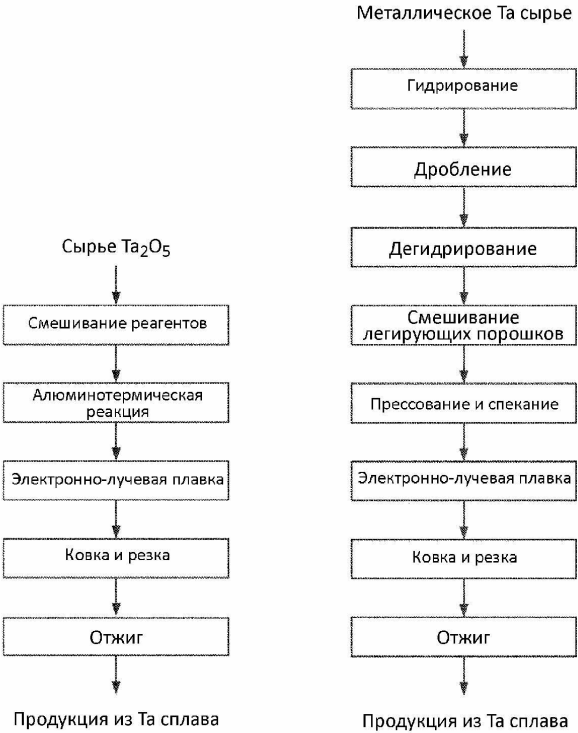
порошковый оксид железа (III) и/или порошковый оксид меди (II);

порошковый пероксид бария; и

порошковый металлический алюминий.

1

1/7

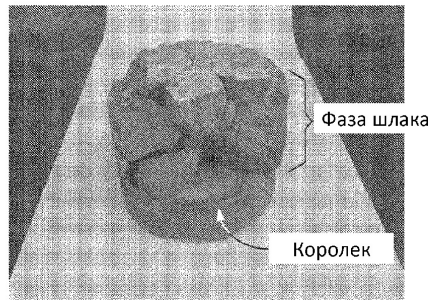


Фиг. 1А

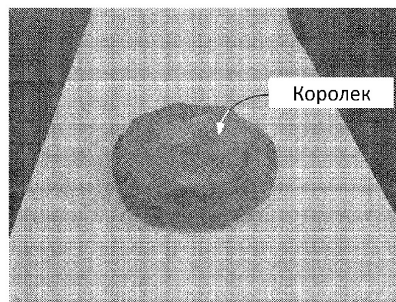
Фиг. 1В

2

2/7

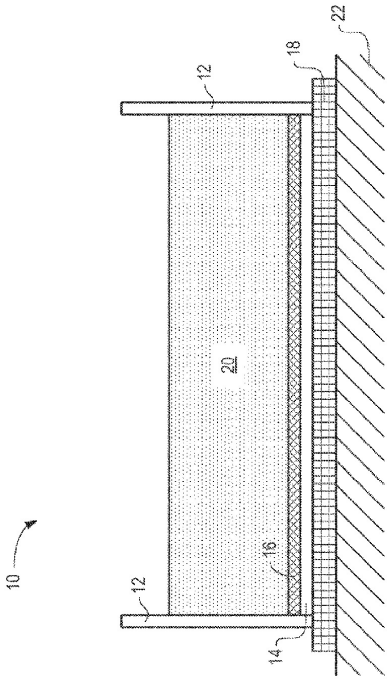


Фиг. 2А



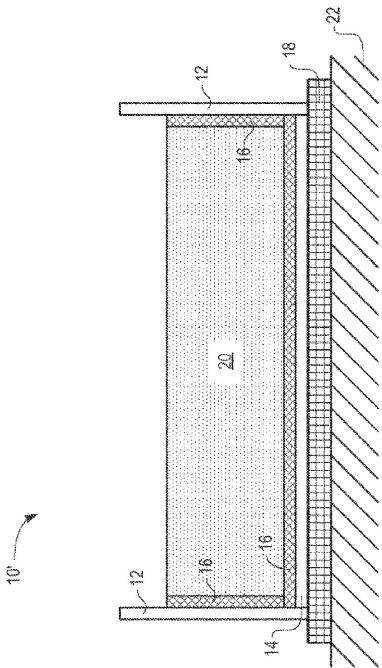
Фиг. 2В

3/7



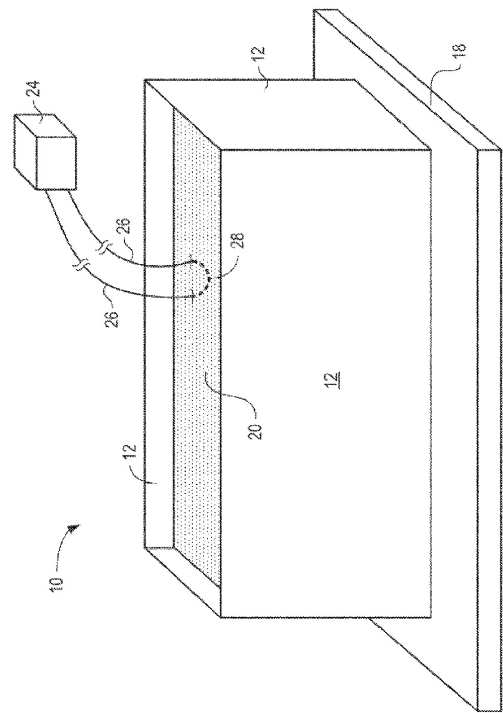
Фиг. 3

4/7



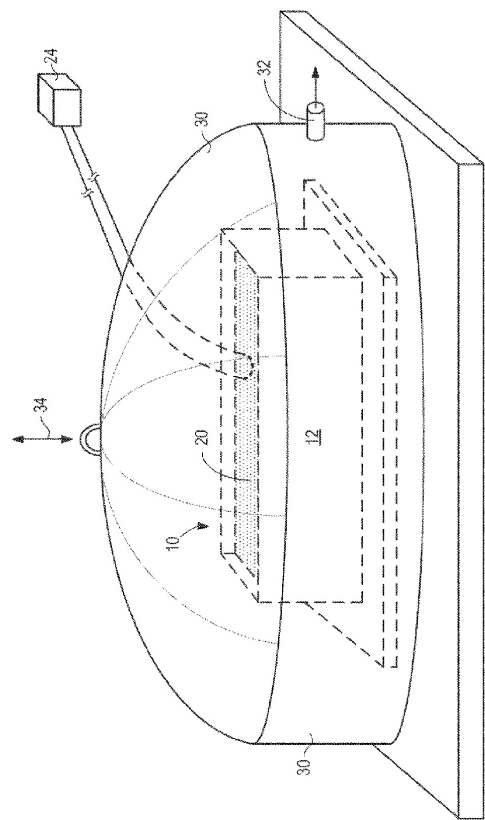
Фиг. 4

5/7



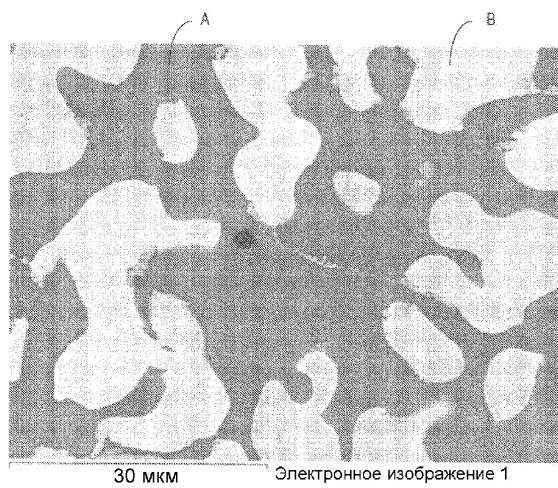
Фиг. 5

6/7



Фиг. 6

7/7



Фиг. 7