



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004109940/02, 02.04.2004

(24) Дата начала действия патента: 02.04.2004

(45) Опубликовано: 27.07.2005 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4164417 A, 14.08.1979. SU 498345 A, 26.07.1976. RU 2022043 C1, 30.10.1994. GB 1294293 A, 25.10.1972. GB 612607 A, 16.11.1948. EP 0509447 A1, 21.10.1992.

Адрес для переписки:

620144, г.Екатеринбург, ул. 8 Марта, 142/29,
 пат.пов. С.Н.Костромину, рег.№ 154

(73) Патентообладатель(ли):

Закрытое акционерное общество "Уральский научно-технический инновационный центр им. Ф.П. Литке" (RU),
 Дубровский Аркадий Яковлевич (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, в частности к получению сплавов тугоплавких металлов внепечным алюмотермическим восстановлением. Техническим результатом является повышение степени перехода металлов в сплав, снижение содержания примесей, в частности углерода, и снижение взрывоопасности процесса. Способ включает приготовление шихты из соединения тугоплавкого металла, алюминия и

оксидов щелочноземельных металлов, размещение шихты в металлический тигель помещенный на ее поверхности запальной смеси из пероксида щелочноземельного металла и алюминия, восстановление и плавку. При этом в шихту дополнительно вводят отходы от предыдущей плавки и соль хлорноватой кислоты, а соотношение порошка алюминия к пероксиду щелочноземельного металла в запальной смеси составляет 4:1.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 257 421** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 22 C 27/00, C 22 B 5/04**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004109940/02, 02.04.2004**

(24) Effective date for property rights: **02.04.2004**

(45) Date of publication: **27.07.2005 Bull. 21**

Mail address:

**620144, g.Ekaterinburg, ul. 8 Marta, 142/29,
pat.pov. S.N.Kostrominu, reg.№ 154**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Ural'skij
nauchno-tehnicheskij innovatsionnyj tsentr
im. F.P. Litke" (RU),
Dubrovskij Arkadij Jakovlevich (RU)**

(54) **REFRACTORY METAL ALLOY PRODUCTION PROCESS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy, namely production of refractory metal alloys by out-of-furnace aluminothermic reduction.

SUBSTANCE: process comprises steps of preparing charge of compound of refractory metal, aluminum and oxides of alkali-earth metals; placing charge in metallic crucible on surface of ignition mixture of alkali-earth metal peroxide

and aluminum; reducing it and melting; adding to charge in addition waste material of previous melting and chlorate while providing relation of aluminum powder to peroxide of alkali-earth metal in ignition mixture 4 : 1.

EFFECT: enhanced degree of metal transition to alloy, lowered impurity content such as carbon, reduced explosion hazard of process.

5 ex

R U 2 2 5 7 4 2 1 C 1

R U 2 2 5 7 4 2 1 C 1

Изобретение относится к металлургии, а именно к способам получения сплавов тугоплавких металлов.

Известен способ (1) получения ниобийсодержащего материала путем алюмотермического восстановления в присутствии металла из группы железа, хрома, никеля или их оксидов при использовании в качестве исходного продукта оксифторида ниобия. В шихту так же добавляются оксид щелочноземельного металла или лития.

Недостатком процесса является низкий выход ниобия в сплав 86,3-90,7%, что недостаточно для дорогостоящего металла. Кроме того, сильно удорожает процесс применения соединений лития, т.к. он в виде фторида безвозвратно теряется с отвальным шлаком.

Известен (2, стр. 389-391) способ получения ниобийтанталсодержащих сплавов путем алюмотермического восстановления ниобийтанталсодержащих материалов (колумбита, танталита, пироклора или их смесей) в присутствии хлората калия.

Недостатком данного способа является то, что, несмотря на добавление в некоторых случаях магния в шихту, процесс нестабилен, что характеризуется разбросом степени извлечения ниобия и постоянно низким выходом тантала в сплав (60-70%). Сплавы загрязнены нежелательными примесями (оловом, кремнием) и, что наиболее важно, углеродом.

Известен (2, стр.458-460) способ получения вольфрамсодержащих сплавов путем алюмотермического восстановления вольфрамсодержащих материалов в присутствии извести.

Недостатком этого способа является низкий общий выход металла, т.к. часть его улетучивается в процессе плавки в виде трехоксида, а часть (до 10%) - из-за недостаточно полного взаимодействия слитка со шлаком - приходится удалять с поверхности слитка вследствие большой загрязненности его примесями.

Известен (2, стр.316-319) способ получения молибденсодержащих сплавов путем алюмотермического восстановления молибденсодержащих материалов в присутствии извести и плавикового шпата.

Недостатком данного способа является невысокое извлечение металла из сплава, т.к. часть материала летит в виде оксидов в процессе плавки, а часть (8-9%) отсортировывают при очистке слитка, в котором содержание углерода все равно превышает 0,1%. Кроме того, пытаясь максимально восстановить молибден, получают слиток с завышенным (более 1%) содержанием алюминия.

Прототипом нашему изобретению является способ (3) получения лигатур тугоплавких металлов внепечным изотермическим восстановлением их оксидов (MO_3 , ZrO_2 , Nb_2O_5) в присутствии пероксидов щелочных металлов (CaO_2 , MgO_2).

Недостатком данного способа является потери металлов и повышенное содержание в них примесей, в частности, углерода, источником которого являются пероксиды щелочноземельных металлов (вследствие технологии своего получения они содержат углекислотные группы).

Задача, на решение которой направлено данное изобретение, является повышение степени перехода металлов в сплав, снижение содержания примесей, в частности углерода, в конечном сплаве и снижение взрывоопасности процесса.

Задача решается способом получения сплавов тугоплавких металлов внепечным алюмотермическим восстановлением, включающим перемешивание сырья, содержащего оксиды тугоплавких металлов с оксидами щелочноземельных металлов, порошком алюминия и солью хлорноватой кислоты, размещение шихты в металлическом тигле, помещение на ее поверхности запальной смеси и плавку с получением слитка сплава, при этом в шихту вводят отходы от предыдущей плавки, а на поверхности шихты помещают запальную смесь, состоящую из пероксидов щелочноземельного металла и порошка алюминия, взятых в соотношении 4:1.

Скоротечность протекающих окислительно-восстановительных реакций (время плавки 1,0-1,5 мин), обеспеченное соотношением компонентов, участвующих в них, делает

процесс взрывоопасным. Участие в качестве компонента отходов от предыдущей плавки, не изменяя необходимых соотношений и повышая степень извлечения металла в сплав, в то же время заставит часть выделяемого от экзотермических реакций тепла расходоваться на свое расплавление, что предотвращает перегрев шихты. Использование пероксидов только в запальной части предотвратит: во-первых, перегрев шихты, т.к. реакции с их участием наиболее экзотермичны, а во-вторых, снизит степень перехода примесей (главное, углерода) в сплав. После запалки шихты запальной смесью, содержащей пероксиды щелочноземельных металлов в соотношении с алюминием 4:1 (но в количествах, при которых содержащийся в них углерод удаляется в газовую фазу в начальный момент и не попадает в сплав) реакция идет с поверхности на дно тигля. Тем самым предотвращается угроза концентрации газов внутри шихтовой массы с дальнейшими взрывом или выбросом шихты. Энергетика достаточна для формирования слитка при максимальном выходе в него восстановленного металла достаточной степени чистоты.

15 Примеры осуществления.

Сырье, содержащее оксиды тугоплавких металлов, тщательно перемешивалось с оксидами щелочноземельных металлов, порошковым алюминием, хлоратом калия и отходами от предыдущей плавки. При необходимости разжижения шлака в процесс вводился плавиковый шпат. Шихта помещалась в металлический тигель. На ее 20 поверхность помещалась запальная смесь, из тщательно перемешанных пероксидов щелочноземельных металлов и порошка алюминия, взятых в соотношении 4:1. Шихта через эту смесь запаливалась с помощью раскаленной нихромовой спирали. По окончании активной фазы и охлаждения, сплав отделялся от шлака.

Пример 1. Оксиды молибдена (MoO_2), циркония (ZrO_2) и кремния (SiO_2) смешивались с 25 порошком алюминия, хлоратом калия (KClO_3) и оксидом кальция (CaO) в присутствии фторида кальция (CaF_2) и отходов от предыдущей плавки, взятых при соотношении:

Оксид молибдена (MoO_2) 0,253

Оксид циркония (ZrO_2) 0,166

Оксид кремния (SiO_2) 0,036

30 Порошок алюминия 0,33

Оксид кальция (CaO) 0,020

Фторид кальция (CaF_2) 0,004

Отходы от предыдущей плавки 0,125

Хлорат калия (KClO_3) 0,065

35 Запальная часть шихты состояла из пероксида кальция (CaO_2) и порошка Al марки ПА-4, взятых в соотношении 4:1. В результате плавки был получен сплав марки АЦМК, содержащий, вес. %: Mo - 39,0; Zr - 19,5; Si - 4,0; Al - 37,5, C - <0,01. Степень перехода молибдена в сплав составила 96,5%.

Пример 2. Оксиды молибдена (MoO_2), вольфрама (WO_3) и губчатый титан смешивались 40 с порошком алюминия, хлоратом калия (KClO_3) и оксидом кальция (CaO) в присутствии фторида кальция (CaF_2) и отходов от предыдущей плавки, взятых при соотношении:

Оксид молибдена (MoO_2) 0,26

Оксид вольфрама (WO_3) 0,09

Титановая губка 0,04

45 Порошок алюминия 0,35

Оксид кальция (CaO) 0,056

Фторид кальция (CaF_2) 0,007

Отходы от предыдущей плавки 0,15

Хлорат калия (KClO_3) 0,058

50 Запальная часть шихты состояла из пероксида магния (MgO_2) и порошка Al марки ПА-4, взятых в соотношении 4:1. В результате плавки был получен сплав марки МФТА, содержащий, вес. %: Mo - 36,0; W - 17,5; Ti - 8,0; Al - остальное, C - <0,01. Степени перехода молибдена и вольфрама в сплав составили соответственно 96,2 и 95,7%.

Пример 3. Оксиды молибдена (MoO_2), циркония (ZrO_2) смешивались с порошком алюминия, хлоратом калия (KClO_3) и оксидом кальция (CaO) в присутствии фторида кальция (CaF_2) и отходов от предыдущей плавки, взятых при соотношении:

- Оксид молибдена (MoO_2) 0,279
- 5 Оксид циркония (ZrO_2) 0,208
- Порошок алюминия 0,299
- Оксид кальция (CaO) 0,03
- Фторид кальция (CaF_2) 0,004
- Отходы от предыдущей плавки 0,125
- 10 Хлорат калия (KClO_3) 0,05

Запальная часть шихты состояла из пероксида бария (BaO_2) и порошка Al марки ПА-4, взятых в соотношении 3,7:1. В результате плавки был получен сплав марки АЦМК, содержащий, вес. %: Mo - 43,0; Zr - 24,5; Al - 32,5, C - <0,01. Степень перехода молибдена в сплав составила 96,5%.

- 15 Пример 4. Оксиды молибдена (MoO_2), хрома (Cr_2O_3) и кремния (SiO_2) смешивались с порошком алюминия, хлоратом калия (KClO_3), железом и оксидом кальция (CaO) в присутствии фторида кальция (CaF_2) и отходов от предыдущей плавки, взятых при соотношении:

- Оксид молибдена (MoO_2) 0,224
- 20 Оксид хрома (Cr_2O_3) 0,146
- Оксид кремния (SiO_2) 0,034
- Оксид железа (Fe_2O_3) 0,027
- Порошок алюминия 0,335
- Оксид кальция (CaO) 0,027
- 25 Фторид кальция (CaF_2) 0,015
- Отходы от предыдущей плавки 0,170
- Хлорат калия (KClO_3) 0,021

- Запальная часть шихты состояла из пероксида кальция (CaO_2) и порошка Al марки ПА-4, взятых в соотношении 4:1. В результате плавки был получен сплав марки АХМК,
- 30 содержащий, вес. %: Mo - 33,5; Cr - 24,3; Si - 4,2; Al - 33,5; Fe - 5,2; C - <0,01. Степени перехода молибдена и хрома в сплав составили соответственно 95,5 и 95,0%.

Пример 5. Оксиды ниобия (Nb_2O_5) и кремния (SiO_2) и отходы от предыдущей плавки смешивались с порошком алюминия, хлоратом калия (KClO_3) и оксидом кальция (CaO) в присутствии фторида кальция (CaF_2), взятых в соотношении:

- 35 Оксид ниобия (Nb_2O_5) 0,410
- Оксид кремния (SiO_2) 0,001
- Отходы от предыдущей плавки 0,144
- Порошок алюминия 0,364
- Оксид кальция (CaO) 0,042
- 40 Фторид кальция (CaF_2) 0,005
- Хлорат калия (KClO_3) 0,032

Запальная часть шихты состояла из пероксида кальция (CaO_2) и порошка Al марки ПА-4, взятых в соотношении 4:1. В результате плавки был получен сплав, содержащий, вес. %: Nb - 69,6; Si - 0,08; Al - 29,4, C - <0,01. Степень перехода ниобия в сплав составила 95,8%.

- 45 Таким образом, примеры осуществления изобретения демонстрируют положительный эффект от проведения процесса в присутствии солей хлорноватой кислоты: степени перехода ниобия, вольфрама, молибдена, хрома в сплав составили 95,0-96,8%, а тантала увеличился с 60-70 до 90,5%, содержания углерода в сплаве не превышали 0,01%. Процесс технологичен, быстротечен, экономически эффективен.

- 50 Список литературы

1. Патент США №10410378, С 22 В 34/24, "Способ получения ниобиевых сплавов", заявитель Роберт А.Густисон, Кавеки Берилко Индастриз, опубл.27.04.79, заявка №272764201, з. 28.04.78, бюлл. №33 от 07.09.83.

2. Р.Дуррер, Г.Фолькерт, "Металлургия ферросплавов", М., Metallurgiya, 1976 г.

3. Авторское свидетельство №498345 "Способ получения лигатур тугоплавких металлов внепечным алюмотермическим восстановлением", класс С 22 D 7/06, авторы, Н.Дубровский и др., з-ль Пышминский опытный завод "Гиредмет", заявлено 12.01.73 г., заявка

5 №1871175/22-1, опубл.21.03.75 г.

Формула изобретения

Способ получения сплавов тугоплавких металлов внепечным алюмотермическим восстановлением, включающий перемешивание сырья, содержащего оксиды тугоплавких металлов, с оксидами щелочноземельных металлов, порошком алюминия и солью хлорноватой кислоты, размещение шихты в металлическом тигле, помещение на ее поверхности запальной смеси и плавку с получением слитка сплава, отличающийся тем, что в шихту вводят отходы от предыдущей плавки, а на поверхности шихты помещают запальную смесь, состоящую из пероксидов щелочноземельного металла и порошка алюминия, взятых в соотношении 4:1.

20

25

30

35

40

45

50