

Al - Sc 中间合金的制备工艺

朱昌洛, 廖祥文, 沈明伟

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 列举了生产 Al - Sc 中间合金的各种典型方法, 给出了各工艺的技术参数, 并比较了各工艺的优缺点。结果表明, 采用铝镁热还原法制备 Al - Sc 中间合金, 具有较好的生产应用前景。

关键词: Al - Sc 中间合金; 制备工艺; 钪

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1000-653X(2007)01-0039-03

1 前言

金属钪与稀土同族, 是稀土元素之一, 具备稀土元素的“工业味精”的效用, 它能全面提高和改善铝合金组织的性能。研究发现, 向铝合金中添加微量钪(0.1% ~ 0.25%)时, 可制取超高强度($\sigma_b \geq 650\text{MPa}$, $\delta \geq 10\%$)、高强可焊($\sigma_b \geq 550\text{MPa}$, 焊接强度系数 ≥ 0.95)、新型耐高温($\sigma_b \geq 100\text{MPa}$ 、工作温度 $t \geq 350^\circ\text{C}$)铝合金。

钪是稀散元素, 但在自然界中广泛分布, 其在地壳中的丰度为 $6 \times 10^{-4}\%$, 比许多常见金属如铈、铋、金、银以及许多稀土元素都要丰富, 世界每年随其他矿物被开采出来的钪量在千吨以上。随着冶金技术的进步以及矿物综合回收和利用水平的不断提高, 钪的氧化物的生产技术日趋成熟完善。上世纪80年代末90年代初, 金属钪的价格一度比黄金高。到目前为止, 我国已陆续建立三十余条氧化钪的生产线, 氧化钪产量超过1t, 跃居世界第一。但全球一年钪的消耗量不足1t, 为此, 拓展钪的用途, 深加工氧化钪为 Al - Sc 中间合金, 具有重要的现实意义。

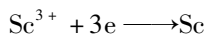
2 Al - Sc 中间合金的制备工艺

2.1 熔盐电解法

熔盐电解法可细分为4种体系(1)KCl - NaCl - ScCl₃ 体系熔盐电解法(以 ScCl₃ 为原料)(2)

Sc₂O₃ - ScF₃ - 3NaF · AlF₃ 体系熔盐电解法(以 Sc₂O₃ 为原料)(3)Sc₂O₃ - ScF₃ - LiF 体系熔盐电解法(Sc₂O₃ 为原料)(4)Sc₂O₃ - ScF₃ - NaF 体系熔盐电解法(Sc₂O₃ 为原料)。

熔盐电解法制备钪中间合金是在电解槽中进行的, 以石墨电极为阳极, 氩气保护, 电解温度通常为 800 ~ 1000℃, 钪(III)在阳极上还原为金属钪。其反应与电解铝极为相似:



张明杰^[1]等进行了 nNaF/AlF₃ - ScF₃ - Sc₂O₃ 体系的熔盐电解研究。结果表明, 随着电流密度的增加, 合金中钪的质量分数逐渐增加, 最高可达 1.5%, 但随着分子比的升高, Sc 的质量分数却有所下降。电解过程非常平稳, 当电流为 2A 时, 经 60min 电解, 槽电压由 3.2V 升高到 3.35V, 反电动势由 1.61V 升高到 1.65V。

孙本良^[2]等以 2.7Na₃AlF₆ - LiF - Sc₂O₃ 熔盐体系进行了制取铝钪中间合金的研究。采用内径 40mm、外径 50mm、高 80mm 的高纯石墨坩埚作阴极, 内衬一个内径 38mm、外径 40mm、高 50mm 的刚玉坩埚, 以将两极绝缘, 刚玉坩埚底部正中心钻一直径为 1cm 盛装铝液的小阴极室。电解采用三电极体系: 石墨坩埚兼作阴极, 阳极采用 $\Phi 6\text{mm}$ 光谱纯石墨棒。用 $\Phi 0.5\text{mm}$ 的铂丝作为参比电极, 电极引线采用镍铬丝。用 M173 恒电位/恒电流仪作为直流电源。结果指出, 采用 2.7Na₃AlF₆ - LiF - Sc₂O₃ 熔盐体系作为熔盐电解质, 在 980℃、阴极电流密度

为 0.8 A/cm^3 的条件下电解,可以制取合金钪含量 $>7\%$ 的铝钪中间合金,其电流效率最高可达 68% 。

从热力学数据来看, ScCl_3 更容易被还原,但 ScCl_3 制备流程长,一般采用气相氯化方法,设备复杂,污染严重,致使许多研究者倾向采用 Sc_2O_3 为原料在氟盐体系中电解。 800°C 时 Sc_2O_3 在 Na_3AlF_6 熔盐体系中的溶解度约为 2% ,随着电解的进行, Sc_2O_3 浓度不断降低,需周期性向电解质中加入 Sc_2O_3 以维持电解过程的进行。

熔盐电解法具诱人前景,但是在高温熔盐电解条件下,氟盐及氢氟酸的腐蚀性严重,电解槽及电极材料容易腐蚀失效,电流效率低(一般为 $70\% \sim 85\%$),电耗高,单产能力低,难以实现工业化。目前,上述问题仍需进一步研究解决。

2.2 对掺法

熔炼钪中间合金的传统方法是对掺法,也称直接熔合法。对掺法是将一定比例的高纯金属钪用铝箔包好后,在氩气保护下掺入熔化的铝液中,保温足够时间,充分搅拌后铸入铁模或水冷铜模中,即制得钪中间合金。熔炼可用高纯石墨或氧化铝坩埚。加热方法可用电阻炉或中频感应炉。该法可熔制含钪 $3.0\% \sim 11.0\%$ 的中间合金^[3]。

对掺法原理简单,对设备要求低。但鉴于钪与铝的熔点相差很大(Al 960°C , Sc 1541°C),铝熔体需过热到较高温度,很难配制出成分稳定、分布均匀的中间合金产品,且金属钪的烧损严重。

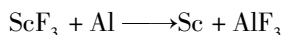
针对对掺法存在的不足,研究者提出了一些改进方法。例如,在制备合金过程中,把高熔点金属钪与分散剂、铝粉、熔剂事先混匀,压成团块,再加入熔融的金属中,分散剂在高温下分解,团块自动粉碎,这样可制得均匀的合金,同时力求降低高熔点金属的烧损。无论如何,用高纯金属钪为原料,配制对掺的中间合金将成本偏高,工业用户难以企及,也不符合金属钪应用领域军民转民的总体思路。

2.3 热还原法

热还原法包括真空热还原法和常压热还原法。真空热还原法主要以 ScF_3 为原料,以铝为还原剂。常压热还原法又细分为以下三种情况(1)混合法(以 Sc_2O_3 为原料,以液体铝为还原剂)(2)压团法(以 Sc_2O_3 为原料,以铝粉为还原剂)(3)合金法(以 Sc_2O_3 为原料,以 $\text{Al}-\text{Mg}$ 合金中的 Mg 为还原剂)。

万方数据

目前,俄罗斯工业生产铝钪合金采用的是氟化钪金属热还原法。该法以 ScF_3 为原料,以活性铝粉为还原剂,在真空下进行还原,还原反应为:



具体作法是将 $99.8\% \text{ ScF}_3$ 与铝粉在机械混料器中混合 30min ,在 $400 \sim 500\text{MPa}$ 下压实之后放入刚玉或石墨坩埚中,然后置于石英质制作的反应器中,抽真空到 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, $900 \sim 920^\circ\text{C}$ 下热还原 $30 \sim 60\text{min}$, ScF_3 的转化率为 $87\% \sim 92\%$ 。后来又提出了分三段升温的工艺,提高了钪的回收率。这一工艺加热速度慢,保温时间长,虽有利于钪的扩散及炉料中 AlF_3 的挥发,降低产品中间合金的含氟量,但不利于批量工业化生产。

黄美松^[4]选取 $\text{KCl}-\text{NaF}$ 熔盐体系,以图 1 的工艺流程,采用最佳还原条件为温度 950K ,时间为 90min , Sc_2O_3 的质量分数为 3.7% ,制取了 1t 含铝钪(2%)合金,合金中钪含量稳定在 $2.1\% \sim 2.2\%$,钪的回收率达 92% 。

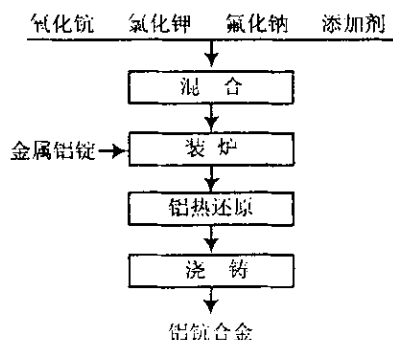


图1 $\text{KCl}-\text{NaF}$ 热还原工艺流程

该工艺可稳定生产 2% 左右铝钪中间合金,合金偏析少,流程基本成型。钪的回收率尚有进一步提高的空间,但 NaF 用量大,势必腐蚀设备等问题有待进一步解决。

姜锋等^[5]提出氯化钪—铝镁热还原法制备铝钪中间合金。其原则工艺流程见图 2。该法的要点是以非高纯 Sc_2O_3 作原料,经盐酸溶解转变为含 ScCl_3 的溶液,再经蒸发,真空脱水及中温加热制备 ScCl_3 的熔盐,然后在 900°C 温度下,将熔盐置于熔融的铝镁合金液中。此时, ScCl_3 被金属镁还原为金属钪,金属钪被铝液捕集,以 Al_3Sc 形式生成化合物,制备 $\text{Al}-\text{Mg}-\text{Sc}$ 中间合金。

试验结果证明,这种方法制备的铝钪中间合金

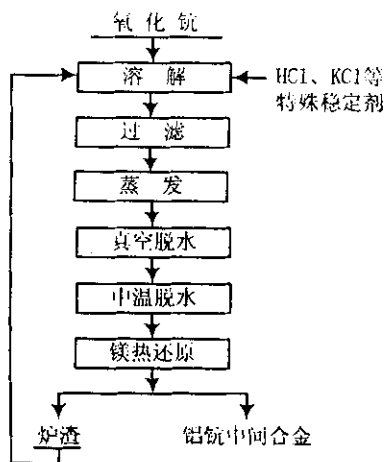


图 2 氯化钪—铝镁热还原法工艺流程

纯度高、成分准确、组成均匀,还原工序钪回收率接近 100%,整个流程钪的回收率大于 96%(氧化钪 $\geq 98\%$)。

采用普通 Sc_2O_3 为原料($\text{Sc}_2\text{O}_3 98\% \pm$),将大大降低铝钪中间合金的生产成本,钪的总回收率高,生产过程稳定,钪不偏析是本流程最大优势。氯化钪—铝镁热还原法为制备含钪中间合金开辟了新途径。但 $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水机理及 ScCl_3 还原机理等基础理论还需进一步研究,真空脱水、中温脱水制熔盐的控制参数应进一步优化。

Preparing Technology of Al-Sc Intermediate Alloy

ZHU Chang-luo, LIAO Xiang-wen, SHEN Ming-wei

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract Several methods for production of Al-Sc Intermediate alloy were introduced, the technical parameters of each technology were given, and the merits and demerits of each technology were compared, results indicated that aluminium-magnesium thermo-reduction process has better prospects in preparing Al-Sc intermediate alloy.

Key words Al-Sc intermediate alloy; Preparing technology; Scandium

3 结 论

1. 钪和铝相互作用的产物 Al_3Sc 与 Al 的晶格尺寸和结构非常相似,这种晶格相似性使钪对铝合金的结构和性能会产生强烈的影响。尽管人们已经研究了 4 类 9 种铝钪中间合金的生产方法,但在未来几年内,这一领域的研究还会持续升温,直到铝钪合金为一般消费者可接受之时。

2. 氯化钪—铝镁热还原法由于采用低档氧化钪作原料,降低了生产成本,而且工艺过程稳定,产品不偏析等,不使用氟化物,因此具有较好的推广应用前景。

参考文献:

- [1] 张明杰,李金丽,梁家骅. 熔盐电解法生产 Al - Sc 合金 [J]. 东北大学学报 2003(4).
- [2] 孙本良,翟玉春,母彦文. 氟盐体系中电解制取铝钪合金的研究 [J]. 稀有金属,1998,22(3):191~193.
- [3] 张明杰,梁家骅. 铝钪合金的性质及生产 [J]. 材料与冶金学报 2002(2).
- [4] 黄美松. 铝—钪(2%)合金的制备 [J]. 江西有色金属,2005(2).
- [5] 姜锋,等. 铝钪合金制备方法 [J]. 稀土 2001,22(1):41.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告