

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0584 - 05

Al-Mg-Sc 中间合金的制备^①

姜 锋, 白 兰, 尹志民
(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在非真空条件下用氟化物熔盐体系镁(铝)热还原法制备了 Al-Mg-Sc 中间合金, 讨论了金属还原剂的选择及还原温度、时间等工艺条件对钪收率的影响, 并研究制定了氧化钪固相氟化制备氟化钪熔盐工艺。采用 Al-Mg 合金熔体为还原剂经二次还原后钪收率 > 80%, 制备的 Al-Mg-Sc 中间合金铸锭中钪含量 > 1.9%, 最佳的还原反应温度为 1 100 K, 还原时间 40 min。氟化钪还原产生的初生态钪与铝作用形成稳定的 Al_3Sc 化合物, 促进了还原的进行, 使钪收率得到了大幅度提高。

关键词: Al-Mg-Sc 中间合金; 镁(铝)热还原; 氟化钪; 氧化钪

中图分类号: TF 803.131; TF 845.1

文献标识码: A

用微量钪合金化的铝合金具有高的强度和韧性、良好的耐蚀性和可焊性^[1~4], 是航空航天、核能和舰船等国防军工尖端领域用新型铝合金结构材料。

目前钪中间合金的制备方法主要有金属热还原法及熔盐电解法等^[5~10], 其中氧化钪金属热还原法钪收率不高, 生产的中间合金钪含量低^[6]。氟化钪金属热还原法需在高温真空下进行, 设备要求高^[7~8]。氯化钪金属热还原法原料吸湿性严重^[9]。熔盐电解法还停留在实验室研究阶段^[10]。

本文作者在有关氧化钪制备研究工作的基础上, 研究氧化钪固相氟化, 非真空条件下氟化物熔盐体系镁(铝)热还原制取 Al-Mg-Sc 中间合金新工艺。讨论了金属还原剂的选择及还原温度、时间等工艺条件对钪收率的影响。

1 实验

Al-Mg-Sc 中间合金制备工艺见图 1。将纯度为 95% 的氧化钪原料、碱(土)金属氟化物(MF, AR)及固相氟化剂 NH_4HF_2 (CR) 按 $w(\text{Sc}_2\text{O}_3): w(\text{MF}): w(\text{NH}_4\text{HF}_2) = 1: x: (3 \sim 3.5)$ 的比例配料混匀后, 装在石墨坩埚中, 压实, 升温至 300~350 °C 焙烧氟化, 保温 2~3 h 进行固相氟化。氟化完全后升温至 500~800 °C, 保温、熔融脱铵, 制备成还原用熔盐。

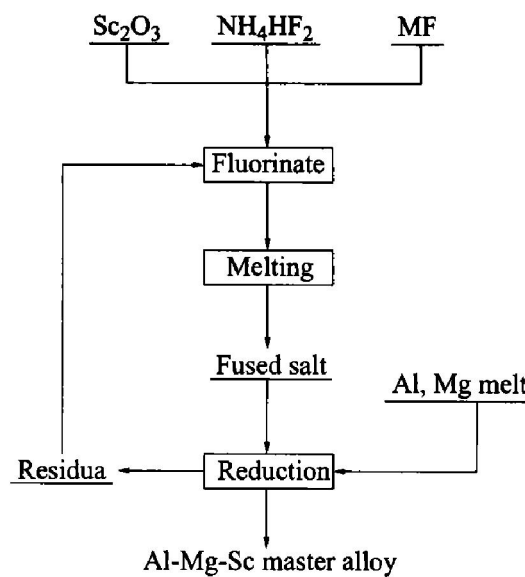


图 1 Al-Mg-Sc 中间合金制备工艺流程

Fig. 1 Preparation chart of Al-Mg-Sc master alloy

将 2 kg 金属还原剂(工业纯铝、镁或铝+镁)置于石墨坩埚中, 加入助熔剂和覆盖剂, 升温至 850 °C, 保温至铝全部熔化后, 升温至 850~1 100 °C, 在不断搅拌下加入制备好的氟化物熔盐进行还原。还原 40~60 min 后, 降温至 800~850 °C, 静置, 扒渣, 条模浇铸, 得到 Al-Mg-Sc 中间合金产品。还原后的熔盐经磨碎、氟化处理后进行二次还原。从中间合金铸锭上取样进行化学分析及扫描电镜观察。

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G19999064911); 国家留学基金委资助项目; 国家自然科学基金资助项目(59874032)

收稿日期: 2002-08-13; 修订日期: 2002-09-11 作者简介: 姜 锋(1966-), 男, 博士, 副教授。

通讯联系人: 姜 锋, 博士; 电话: 0731-8830262; E-mail: jfeng@mail.csu.edu.cn

2 结果

2.1 中间合金中钪的收率

分别采用铝、镁或铝+ 镁为还原剂, 1 173 K 下金属热还原制备 Al-Mg-Sc 中间合金时钪的平均收率(铸锭中钪的实验平均值与理论值之比)见表 1。

表 1 不同还原条件下中间合金中钪的收率

Table 1 Recovery of Sc at different reducing conditions

No.	Metal reducing agent	Reducing temperature/K	w(Sc) / %		Recovery of Sc/ %
			Theo.	Exp.	
1	Mg	1 173	3	0.37	15.4
2	Al	1 173	3	0.94	35.3
3	Al-Mg	1 173	3	1.45	50.0
4*	Al-Mg	1 373	—	1.00	81.7

* —Al—recovery of experimental number 3 following residua fluorination and reduction secondly

实验结果表明, 不采用熔盐体系直接用金属铝还原制备 Al-Mg-Sc 中间合金时钪收率极低, 平均收率仅为 0.15%。在碱(土)金属氟化物熔盐体系中单独用金属镁还原时钪平均收率也只有 15.4%, 但用金属铝还原时钪收率得到了很大的提高, 可达 35.3%, 而用 Mg(Al) 合金熔体还原时钪收率可提高至 50%, 经二次还原后钪总收率可达 81.7%。

2.2 不同还原条件下中间合金中钪的收率

Mg(Al) 热还原反应在不同还原时间时铝熔体中钪的含量、不同还原温度下制备的 Al-Mg-Sc 中间合金钪含量见图 2。由图 2 可见, 还原反应温度升高能提高钪收率, Al-Mg-Sc 中间合金铸锭的钪含量从 1 173 K 时的1.45%提高至 1 373 K 时的1.96%。

随着还原反应时间的延长, 合金熔体中钪含量增加。在 1 273 K 及 1 373 K 还原 20 min 后, Sc(Al) 合金中 Sc 含量基本稳定。还原温度较高时熔体中钪含量也较高。

2.3 中间合金扫描电镜观察与分析

扫描电镜及能谱分析结果见图 3。发现在 Al-Mg 基固溶体的基体中分布着许多尺寸约为 3~ 5 μm、形状规则的正方形、矩形、三角形及花瓣状第二相粒子, 能谱分析结果表明它们由铝、钪两种元素组成, 其组成比为 x(Al): x(Sc) = 1: 3。

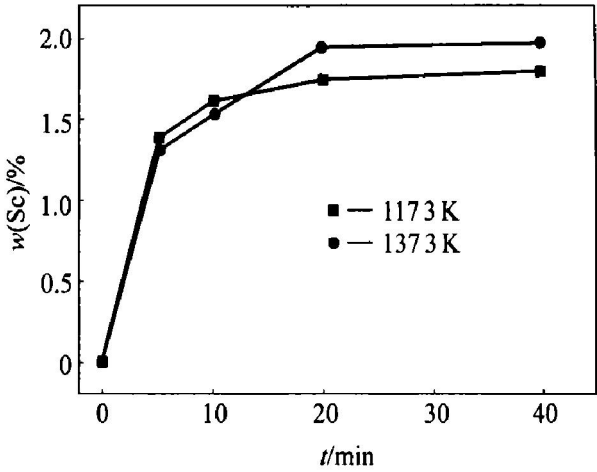


图 2 不同还原时间时合金熔体中钪含量
Fig.2 Content of Sc in Al-Mg alloy melt after reduction for different times

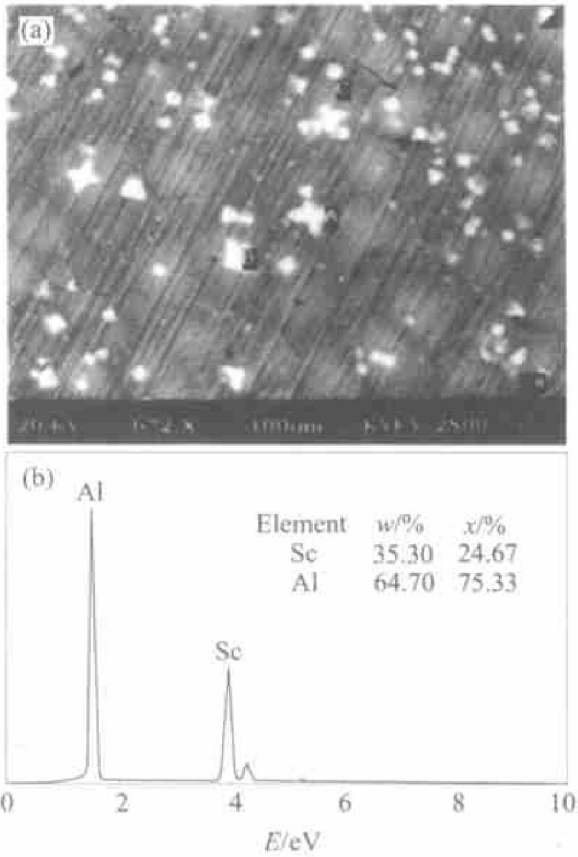


图 3 中间合金扫描电镜像(a)及第二相能谱分析结果(b)
Fig.3 SEM morphology(a) and EDAX result(b) of master alloy

3 讨论

3.1 氧化钪固相氟化反应原理

固体氟化剂氟化氢铵的 DTA 分析结果见图 4。129.5 ℃的吸热峰为氟化氢铵的熔化峰, 205 及 239 ℃吸热峰分别为 NH₄F 及 NH₄F·HF 的分解吸热峰。

相应的分解反应式为:



因此,采用氟化氢铵为氟化剂对氧化铪进行固相氟化时,首先是氟化氢铵在加热过程中熔化,与氧化铪粉末融合。继续加热时,氟化氢铵分解,产生的氟化氢气体与氧化铪反应形成氟化铪。氟化反应方程式为^[10]:



氟化过程中,原料应混匀、压实,使氧化铪与氟化剂充分接触,氟化温度应严格控制,氟化温度太低,氧化铪的氟化反应进行不完全,氟化温度过高,氟化铵分解挥发严重。氟化过程结束后,原料在500~800℃温度范围内保温,使过量的氟化剂及氟化反应产生的 NH_3 , H_2O 挥发完全。

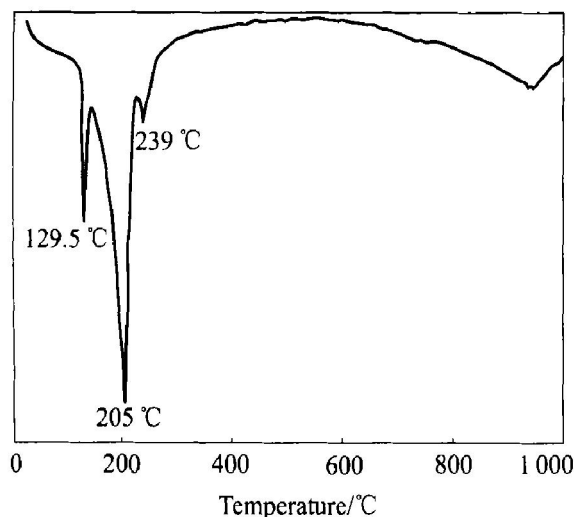


图4 NH_4HF_2 的 DTA 曲线
Fig. 4 DTA curve of NH_4HF_2

3.2 铪在中间合金中的存在形式

Al-Sc ^[11], Mg-Sc ^[12] 二元相图及 Al-Mg-Sc ^[13] 三元相图表明,铝能与 Sc 形成 Al_3Sc 、 Al_2Sc 、 AlSc 及 AlSc_2 4 种化合物。镁能与铪互溶,镁、铪之间不形成金属间化合物,铝、镁、铪之间不形成三元化合物。在实验制备的中间合金组成范围($\text{Mg} \sim 10\%$, $\text{Sc} \sim 2\%$)内,铪应以 Al_3Sc 形式存在。实验样品在扫描电镜下观察到了金属间化合物的存在,能谱分析结果表明这种金属间化合物组成的确是 Al_3Sc 。扫描电镜像上出现的正方形、长方形及三角形花样应该是样品制备过程中不同取向的 Al_3Sc 立方晶体经过砂纸磨削后露出的几何晶面。花瓣状的晶粒表明几个后析出的 Al_3Sc 金属间化合物能沿已析出的 Al_3Sc 晶粒的某个棱边或原子萌芽生长,这样有利

于降低析出界面能。

3.3 还原反应热力学分析

作者利用其它过渡金属铝化物的热力学数据估算出 Al_3Sc 的标准吉布斯生成自由能约为 -138 kJ/mol ^[14]。结合相关热力学数据,还计算了在1000~1400 K 温度范围内,考虑 Al_3Sc 标准吉布斯生成自由能前后 $\text{ScF}_3\text{-Mg}$ 、 $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 还原反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 随温度的变化(由于氟化铪熔盐体系各组分活度(系数)数据文献中很少报道,只对标准态进行了计算)计算结果见图5。

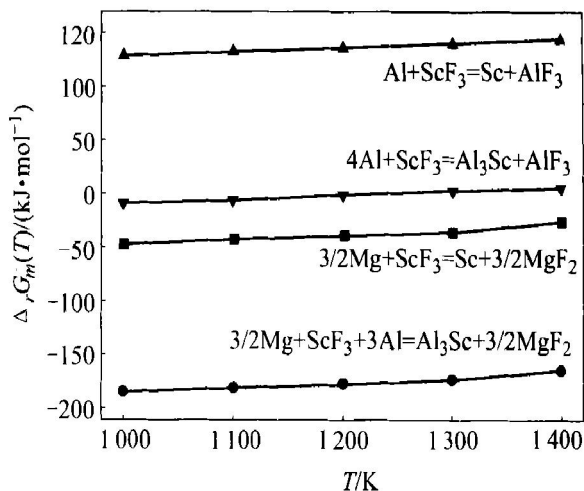


图5 不同温度下还原反应的标准吉布斯能变化

Fig. 5 Variation of standard Gibbs energy with reaction temperature

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 计算结果表明,温度改变时还原反应 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 变化不大。不考虑 Al_3Sc 的生成时,1200 K 时 $\text{ScF}_3\text{-Mg}$ 、 $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 分别为 -39.0 及 136.6 kJ/mol ,表明铝不能还原 ScF_3 ,而镁能还原 ScF_3 ,镁是比铝还原性更强的还原剂。考虑 Al_3Sc 生成后,1200 K 时 $\text{ScF}_3\text{-Mg}$ 、 $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 分别为 -177.0 , -1.4 kJ/mol ,这表明由于初生态的铪与铝作用形成稳定的 Al_3Sc 化合物,促进了还原反应的进行,使 $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 之间的还原反应也可能自发进行; Al_3Sc 的生成使 $\text{ScF}_3\text{-Mg}$ 还原平衡向生成物方向移动,从而提高了 ScF_3 的转化率,使制备反应铪收率得到了大幅度提高。

3.4 还原反应条件对铪收率的影响

制备 Al-Mg-Sc 中间合金的金属热还原反应应在适当的熔盐体系中进行,不采用熔盐体系时 $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 间的还原反应很难进行,1200 K 时铪收率仅 0.15%。这是因为 ScF_3 的熔点太高,从动力学的角度考虑, $\text{ScF}_3\text{-Al}$ 间的固液反应较难进行。温度升

高时, 熔盐离子间距加大, 相互间作用力减弱, 熔盐粘度及熔盐与还原剂熔体间的表面张力下降, 有利于熔盐熔体在还原剂熔体表面的润湿及有效混合, 促进还原反应的进行, 因此使钪收率提高。

4 结论

1) 通过氧化钪固相氟化-镁(铝)热还原法能制备钪含量 > 1.9% (质量分数) 的 Al-Mg-Sc 中间合金, 最佳的还原反应温度为 1 100 K, 还原时间 40 min。二次氟化-镁(铝)热还原后钪收率 > 80%。还原反应在非真空条件下进行, 工艺简单、设备要求不高、生产成本低, 有很好的开发应用前景。

2) 固相氟化过程中, Sc_2O_3 与 NH_4HF_2 分解产生的 HF 反应形成 ScF_3 。Mg(Al) 热还原反应进行时, ScF_3 被镁还原为金属钪, 初生态的钪与铝作用形成稳定的 Al_3Sc 化合物, 促进还原平衡向生成物方向移动, 大大提高了 ScF_3 转化率, 从而使 Al-Mg-Sc 中间合金制备反应的钪收率得到了大幅度提高。

REFERENCES

- [1] Filatov Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. New Al-Mg-Sc Alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280, 97 - 101.
- [2] YIN Zhi-min, PAN Qing-lin, ZHANG Yong-hong, et al. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg based alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280, 151 - 155.
- [3] YIN Zhi-min, YANG Lei, PAN Qing-lin, et al. Effect of minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Zr-Mg based alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 151 - 155.
- [4] 李汉广, 尹志民, 姜 锋. 将我国钪资源优势转变为钪产品深加工技术优势[J]. 稀土科技进展, 2000, 11, 241 - 244.
LI Han-guang, YIN Zhi-min, JIANG Feng. A change from the predominance in Sc resources into one in the technology of the further process of Sc product in China[J]. Development about Rare Earth Science and Technology, 2000, 11, 241 - 244.
- [5] 姜 锋, 尹志民, 李汉广. 铝钪中间合金的制备研究进展[J]. 稀土, 2001, 22(1): 41 - 44.
JIANG Feng, YIN Zhi-min, LI Han-guang. Preparation methods of scandium bearing master alloys[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(1): 41 - 44.
- [6] 路贵民, 刘学山. 冰晶石熔体中 Al 热还原法制备 Al-Sc 合金[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 171 - 174.
LU Gui-min, LIU Xue-shan. Preparation of Al-Sc master alloy by aluminothermy in $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ molten salt[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 171 - 174.
- [7] 杨庆山, 柳木平, 刘时中. 铝钪合金制备技术及研究开发方向[J]. 湖南稀土, 2002, 58(2): 17 - 18.
YANG Qing-shan, LIU Shu-pin, LIU Shi-zhong. Tendency of preparation method and R&D of Al-Sc alloy[J]. Hunan Rare Earth, 2002, 58(2): 17 - 18.
- [8] 吴建设, 左建新, 任德才. 氟化钪铝热还原法制取铝钪中间合金[J]. 湖南稀土, 2001, 55(3): 12 - 14.
WU Jiang-she, ZUO Jian-xin, RENG De-cai. Preparation Al-Sc master alloy by scandium fluoride aluminothermy[J]. Hunan Rare Earth, 2001, 55(3): 12 - 14.
- [9] 姜 锋, 尹志民, 李汉广, 等. 氧化钪-氟化-铝镁热还原法制备钪中间合金新工艺研究[J]. 稀土, 2001, 22(3): 34 - 36.
JIANG Feng, YIN Zhi-min, LI Han-guang, et al. Study on the new preparation method of Sc-bearing master alloys by magnesium thermoreduction[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(3): 34 - 36.
- [10] 孙本良, 翟玉春, 田彦文. 稀有金属, 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.
SUN Ben-liang, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen. Preparation of Al-Sc alloys in fluoride melt salts with molten salt electrolysis[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1998, 22(3): 191 - 193.
- [11] Murray J L. The Al-Sc (aluminum-scandium) system[J]. J Phase Equilibria, 1998, 19(4): 380 - 384.
- [12] Alexander Pisch, Rainer Schmid-Fetzer, Gabriele Cacciarmani, et al. Mg-rich phase equilibria and thermodynamic assessment of the Mg-Sc system[J]. Z Metallkd, 1998, 89(7): 474 - 477.
- [13] Alexander Pisch, Joachim Grobner, Rainer Schmid-Fetzer. Application of computational thermochemistry to Al and Mg alloy processing with Sc addition[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A289(12): 3 - 129.
- [14] Ratner A H, Geilikman M B, Aleksandrovski S V, et al. Thermodynamic calculation on metallic thermoreduction during preparation of aluminum-rare earth master alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 18 - 21.

Preparation of Al-Mg-Sc master alloys

JIANG Feng, BAI Lan, YIN Zhimin

(School of Materials Science and Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Al-Mg-Sc master alloy was prepared. The scandium fluoride melt salt was produced by fluorination reaction using Sc_2O_3 and NH_4HF_2 . Scandium fluoride was reduced with magnesium(aluminum) melt in fused salt containing alkali and alkaline fluoride. The effect of the kind of metallic reducing agent and reducing condition such as reducing temperature and time, on the recovery of Sc in master alloys were studied. When the aluminum-magnesium melt was used as the reductive agent, the recovery would exceed 80% and the content of Sc in master alloy prepared would exceed 1.9% (mass fraction). The best reducing reaction temperature and time is 1 100 K and 40 min, respectively. The primary Sc producing from reduction reacts with Al combines the stable compound Al_3Sc , which sustains the reduction progress and promotes the recovery of Sc effectively.

Key words: Al-Mg-Sc master alloys; Mg(Al) thermoreduction; scandium fluoride; scandium oxide

(编辑 黄劲松)