

冰晶石熔体中 Al 热还原法制备 Al-Sc 合金^①

路贵民 刘学山*

(东北大学材料冶金学院, * 黄金学院, 沈阳 110006)

摘要 在 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ -KCl-NaCl 熔盐体系中, 用液体 Al 还原 Sc_2O_3 成功制取了 Al-Sc 中间合金。最佳工艺条件为: Sc_2O_3 加入量约 2%, 温度 1093 K 左右, 反应时间 2 h。合金中 Sc 含量最高为 1%, 金属收得率接近 80%。此工艺操作简单, 反应温度低, 同时避免了金属的烧损, 可大大降低合金生产成本。实验结果及热力学分析表明, 在冰晶石熔体中, Al 还原 Sc_2O_3 的过程并非是简单的一步还原过程, 而是由复杂的多步反应(如络合等)构成的。

关键词 冰晶石熔体 Al 热还原 Al-Sc 合金

中图法分类号 TF803.131 TF845.1

铝钪合金是一种集高强、高韧、低密、耐热、耐蚀、可焊等优异性能于一体的新型结构材料, 越来越引起国际材料界的高度重视^[1]。

对铝钪合金的系统研究与开发始于本世纪 70 年代。前苏联学者对此做了大量工作^[2-5]。我国虽为钪的储藏与生产大国, 但铝钪合金的研究与开发起步很晚, 且进展缓慢。目前, 国外铝钪合金的制备方法主要有对掺法^[6, 7], 熔盐电解法^[8, 9]及真空热还原法^[6, 8]。这些方法有的已在生产中得到应用, 但它们都存在某些不足之处。对掺法虽然工艺简单, 但原料价格昂贵, 熔炼温度高, 金属烧损大, 同时, 由于铝钪熔点相差悬殊, 造成合金成分的不均匀或不稳定; 而真空热还原法的问题是合金中杂质含量高, 如氟^[6]; 熔盐电解法目前尚处于研究阶段。因此对铝钪合金制备工艺进行深入的研究是完全必要的。

1 实验

本研究是在熔盐体系中添加 Sc_2O_3 , 以液体 Al 作为还原剂, 在常压、非惰性气氛下制取

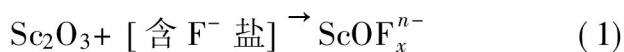
Al-Sc 合金。实验所采用的熔盐成分为

60% $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ + 20% KCl+ 20% NaCl

在此熔盐体系中, 冰晶石起到熔解 Sc_2O_3 的作用, 同时还熔解液 Al 表面的氧化膜及反应生成的 Al_2O_3 , 促进界面化学反应的进行; KCl 与 NaCl 既可以降低体系熔点(该体系的熔点在 700 °C 左右), 还可降低熔盐与 Al 液之间的界面张力, 改善熔盐对 Al 的润湿性, 有利于反应的进行和 Sc 的扩散。

首先将混合盐在高纯石墨坩埚中熔化, 加入 100 g 工业纯铝, 待 Al 熔化后, 加入所需量的 Sc_2O_3 , 用刚玉棒搅拌。当 Sc_2O_3 加入量较多时, 考虑到 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解速度及溶解度, 应分批加入。待反应一定时间后取出合金样进行分析。为了避免熔盐的大量挥发, 坩埚上部用石墨盖封闭。

Sc_2O_3 加入后可能发生如下反应^[10]:



此研究方法因合金在熔盐下部, 受到熔盐保护而避免了 Sc 的烧损及合金的氧化。为了

① 辽宁省科技基金资助项目 (No. 951018)

收稿日期: 1997- 11- 10; 修回日期: 1998- 01- 12

路贵民, 男, 32 岁, 博士, 讲师

节省原料,减少实验次数,我们首先进行正交实验,正交实验因素水平如表 1。

表 1 因素水平表

Table 1 Factor level table

No.	T/K	t/min	$w(\text{Sc}_2\text{O}_3)/\%$
1	1 053	30	1
2	1 093	60	1.5
3	1 133	90	2

根据正交实验结果,选取主要因素进行单因素展开实验。

2 结果与分析

正交实验结果如表 2 所示,括号内数据为 Sc 的百分含量。

表 2 正交实验表

Table 2 Orthogonal experiment table

No.	T/K	t/min	$w(\text{Sc}_2\text{O}_3)/\%$	$\eta/\%$	$w(\text{Sc})/\%$
1	1 053	30	1	46.0	0.30
2	1 053	60	1.5	59.3	0.58
3	1 053	90	2	64.4	0.84
4	1 093	30	1.5	46.0	0.45
5	1 093	60	2	62.9	0.82
6	1 093	90	1	79.8	0.52
7	1 133	30	2	39.9	0.52
8	1 133	60	1	64.4	0.42
9	1 133	90	1.5	73.6	0.72
k_1	56.6(0.57)	44(0.42)	63.4(0.41)		
k_2	62.9(0.59)	62.2(0.61)	59.6(0.58)		
k_3	59.3(0.55)	72.6(0.69)	55.7(0.73)		
k	6.3(0.04)	28.6(0.27)	7.7(0.32)		

各因素与 Sc 的收得率 η 及合金中 Sc 的含量 $w(\text{Sc})$ 之间的关系如图 1~ 3。

2.1 温度的影响

从图 1 可以看出,当温度为 1 093 K 时, Sc 的收得率最高。在所研究的反应体系中,反应过程由 Sc_2O_3 的溶解、扩散、化学反应及合金化等诸多步骤组成。当温度低时, Sc_2O_3 的溶解度、溶解速度以及化学反应速度、扩散速度均比较小,因此,金属的收得率及合金中 Sc 含量很难达到要求。当温度在 1 053~ 1 093 K 之

间时,随着温度的升高, Sc 的收得率提高;当温度继续升高时,化学反应速度可能提高,但 Sc 在熔盐中的溶解速度加大,此时 Sc 向金属中的扩散及合金化过程可能成为控制步骤,造成了 Sc 的反向溶解,从而降低了 Sc 的收得率。由此可见,在此工艺中,反应温度在 1 093 K 左右是适宜的,反应温度不应过高。

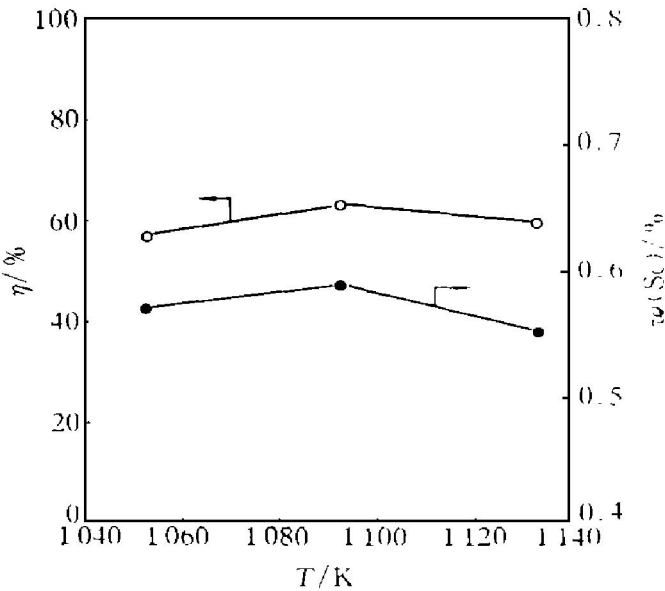


图 1 温度对 Sc 含量 $w(\text{Sc})$ 及收率 η 的影响
Fig. 1 Effect of temperature on Sc content and recover rate

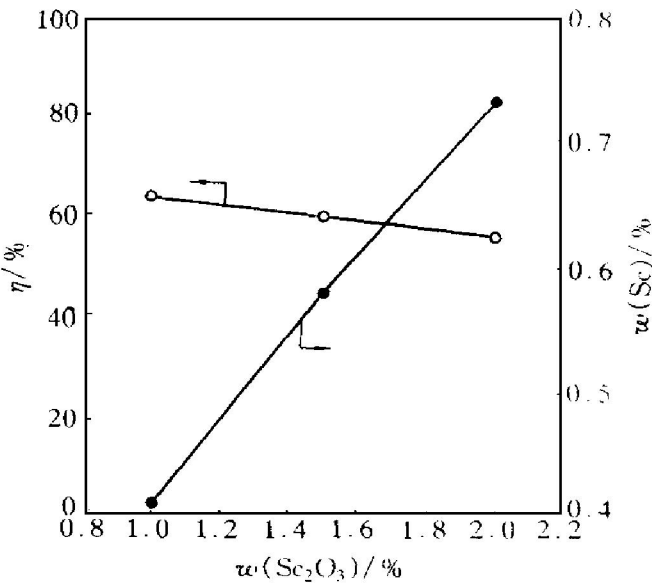


图 2 Sc_2O_3 浓度对 Sc 含量 $w(\text{Sc})$ 及收率 η 的影响
Fig. 2 Effect of Sc_2O_3 on Sc content and recover rate

2.2 Sc₂O₃ 添加量的影响

从图 2 可以看出, 随着 Sc₂O₃ 加入量的增加, 合金中 Sc 的百分含量是增加的, 但 Sc 的收得率却有所下降。随着 Sc₂O₃ 浓度的增加, 应有利于反应向着生成 AlSc 合金的方向进行, 导致 Sc 收得率的下降的原因是由于添加总量(分母)的增大。

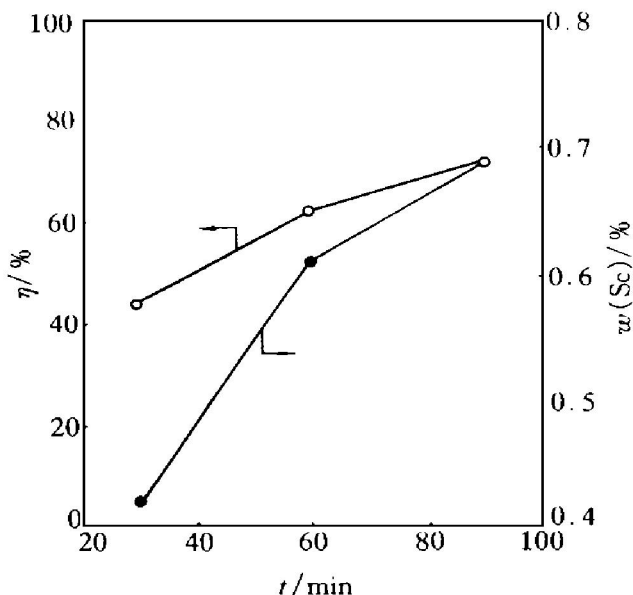


图 3 时间对 Sc 含量 $w(\text{Sc})$ 及收率 η 的影响

Fig. 3 Effect of time on Sc content and recover rate

2.3 反应时间的影响

由图 3 可以看出, 随着时间的延长, Sc 收得率与合金中 Sc 的含量均呈升高的趋势。因此, 延长时间将有利于收得率的提高。从极差分析可以看出, 时间是最主要的因素, 其极差远远大于其它二因素的极差。因此, 我们选取时间因素进行单因素展开实验, 研究 1093 K 下 Sc₂O₃ 加入量为 2% 时, 金属收得率随时间的变化规律, 实验结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 反应初期, 合金中的 Sc 含量上升较快; 随着时间延长, 其上升速度逐渐下降; 当时间超过 120 min 以后, 其上升速度极为缓慢, 几乎达到了恒值。因为随着合金中 Sc 含量的上升, Sc 向 Al 中扩散及合金化阻力加大, 最后当合金中 Sc 的含量及熔盐中钪离子浓度达到一定值时, 过程逐渐趋于平衡。此时, 再提高 Sc 的收得率是困难的, 但仍可以补加 Sc₂O₃

而提高合金中 Sc 的含量。

由此可见, 采用此工艺制备 AlSc 中间合金时, 金属的收得率并不很高, 但并不是烧损所造成的。所加入的 Sc₂O₃ 并没有损失, 而是存留在熔盐中, 对于工业生产来说, 熔盐是循环使用的, 这样可以大大提高金属的收得率。

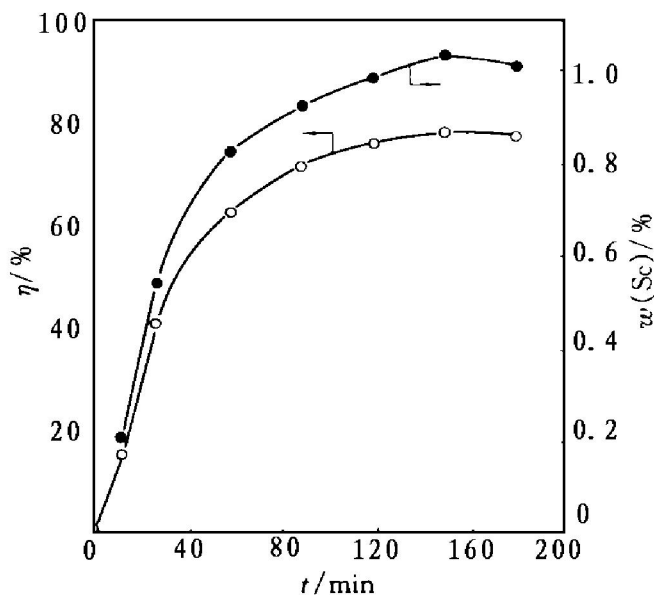


图 4 Sc 含量 $w(\text{Sc})$ 及收率 η 随时间的变化

Fig. 4 Variations of Sc content and recover rate with time at 1093 K

2.4 还原过程的热力学分析

一般, 铝热还原氧化钪的反应为



由文献[11]查得

$$\Delta G_2^0 = 219100 + 32.37T \quad \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K} \quad (5)$$

从热力学角度来讲, 反应(4)是根本不能进行的。但本研究体系中, 反应(4)应写为



式中 $[\text{Sc}_2\text{O}_3]$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 分别表示溶解在冰晶石熔体中的 Sc₂O₃ 与 Al₂O₃, $[\text{Sc}]_{\text{inAl}}$ 表示 AlSc 合金中溶解的 Sc, 对于反应(6)有

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + RT \ln \frac{a_{[\text{Sc}]}^2 \cdot a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]}}{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{[\text{Sc}_2\text{O}_3]}} \quad (7)$$

在实验条件下, 可以近似认为 $a_{\text{Al}} = 1$, 同时假设冰晶石熔体中的 Sc₂O₃ 达到饱和, 则(7)式可以写成

$$\Delta G_3 = \Delta G_3^0 + RT \ln a_{[\text{Sc}]}^2 \cdot a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} \quad (8)$$

由于热力学数据的缺乏,我们近似用反应(4)的 ΔG_2^0 代替反应(6)的 ΔG_3^0 , 则

$$\Delta G_3 = \Delta G_2^0 + RT \ln a_{[\text{Sc}]}^2 \cdot a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} \quad (9)$$

令 $\Delta G_3 = 0$, 则可得反应进行的条件是

$$a_{[\text{Sc}]}^2 \cdot a_{[\text{Al}_2\text{O}_3]} \leq 2 \times 10^{-9} \quad (10)$$

反应仍然是很难进行的。由此说明,在此熔盐体系中,铝还原 Sc_2O_3 的反应并不是完全按照反应(4)或(6)进行的。此过程存在着类似反应(1)或者更加复杂的反应步骤。详细反应机理有待于进一步深入研究。但无疑,降低熔盐中 Al_2O_3 浓度及合金中 Sc 的活度是有利于反应进行的。因此,熔盐对氧化物的熔解能力及氧化物在其中的扩散是至关重要的。此外,钪离子一经还原,在大量液态铝存在下形成铝钪合金。这种合金化作用可以大大降低体系中钪的活度,促进还原反应的进行。

3 结论

采用 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-KCl-NaCl}$ 熔盐体系添加 Sc_2O_3 , 用液体铝作还原剂在大气气氛下成功地制取了 Al-Sc 中间合金,最佳反应温度为 1093 K。合金中 Sc 的最高含量可达 1%, Sc 的收得率最高可达 80%。

该工艺操作简单,反应温度低,同时避免了金属烧损,可大大降低合金生产成本。

REFERENCES

- 1 Leevell A W. US 3619181. 1971.
- 2 Наумкин О П и др. Изв АН СССР, Мета ллы, 1965, (4): 176.
- 3 Елгин В И и др. Физ Мета лли Мета лловед, 1985, (1): 88.
- 4 Дрец М Е и др. Мета ллы, 1980, (10): 35.
- 5 Дрец М Е и др. Док лд АН СССР, 1981, (2): 353.
- 6 Дрец М Е и др. Изв АН СССР, Мета ллы, 1982, (1): 173.
- 8 Sun Zhichen(孙志臣). Hunan Metallurgy(湖南冶金), 1991, (1): 31.
- 9 Lu Qingtao(陆庆桃) *et al.* Shanghai Nonferrous Metals(上海有色金属), 1995, 16(3): 160.
- 10 Zhang Milin(张密林) *et al.* Journal of the Chinese Rare Earth Society(中国稀土学报), 1990, 8(2): 183
- 11 Liang Yingjiao(梁英教) and Che Yinchang(车荫昌). Inorganic Thermodynamic Data Manual(无机物热力学手册). Shenyang: Northeastern University Press, 1993.

PREPARATION OF Al-Sc MASTER ALLOY BY ALUMINOTHERMY IN $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ MOLTEN SALT

Lu Guimin and Liu Xueshan

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

ABSTRACT Sc_2O_3 was melted in $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-KCl-NaCl}$ molten salt and liquid Al was used as the reductant to prepare Al-Sc master alloy. The optimum conditions were: the addition of Sc_2O_3 was 1% ~ 2% of the molten salt, the temperature about 1093 K and the reaction time 2 hours. The Sc content in the alloy reached 1% and the recovery rate of the metal approached 80%. This process has characteristics of simple operation, low reaction temperature, no burnt-loss and low production cost. The experimental results and thermodynamic analysis showed the process of Sc_2O_3 reduction by Al is not a simply one-step reduction, but a complex multiple step reaction.

Key words fluoride molten salt aluminothermic reduction Al-Sc alloy

(编辑 袁赛前)