

文章编号: 1004-0609(1999)03-0624-03

氧化钪在 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-ScF}_3$ 熔盐体系中的溶解^①

路贵民 刘学山

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要: 通过三因子三水平正交实验设计, 研究了 Sc_2O_3 在 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-ScF}_3$ 熔盐体系中的溶解度与熔盐成分及温度的关系。结果表明, 冰晶石的分子比与 ScF_3 的含量是影响溶解度的主要因素, ScF_3 含量的增加与分子比的降低有利于 Sc_2O_3 的溶解。随温度的升高, Sc_2O_3 的溶解度增大, 但温度影响显著性相对较小。在冰晶石分子比为 2.1、 ScF_3 含量 9% 时, Sc_2O_3 的溶解度可达 5% 以上。

关键词: 氧化钪; 氟化物熔盐; 溶解

中图分类号: O 645.4

文献标识码: A

铝钪合金是一种性能优异的新型结构材料, 在航天航空领域有着重要的应用, 在其他领域的应用也有着巨大的潜力。国际材料界对此予以高度重视, 尤其是前苏联学者作了大量的工作^[1~5]。目前, 国外铝钪合金的制备方法主要为对掺法^[6,7], 但该法金属钪烧损大, 成本高, 且成分不均匀或不稳定。熔盐电解法和铝热还原法^[8]是二种最具开发前景的制备 Al-Sc 合金的新工艺, 这两种方法均涉及到 Sc_2O_3 在熔盐体系中的溶解问题, 而目前尚未见有关的研究报道。本研究选择 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-ScF}_3$ 熔盐体系, 测定 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解度, 通过正交实验研究熔盐成分及温度对溶解度的影响, 推测 Sc_2O_3 在该体系中的溶解反应, 为进一步研究熔盐电解法和铝热还原法制备 Al-Sc 合金的工艺及熔盐结构奠定基础。

1 实验方法

将 8 g 左右压制成块的 Sc_2O_3 放在铂坩埚的底部中央, 将 80 g 配好的电解质覆盖在 Sc_2O_3 块上, 采用坩埚电炉加热, DWK-702 精

密控温仪控温。恒温一定时间后, 用金属棒沾取上清液, 分析熔盐中的 Sc_2O_3 含量。

2 实验结果

2.1 溶解平衡实验

首先测定了 1243 K 下氧化钪在 $2.4\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3\text{-6\% ScF}_3$ 熔盐中的溶解平衡曲线, 如图 1 所示。可见, 溶解在 2.5 h 后即可达平衡。因

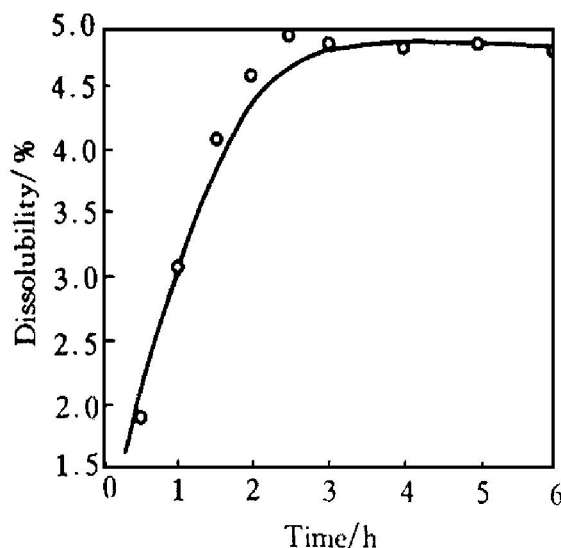


图 1 溶解平衡曲线

Fig. 1 Curve of dissolution balance

① 辽宁省科技基金资助项目 951018 收稿日期: 1998-04-13; 修回日期: 1998-06-29

路贵民(1966-), 男, 博士, 副教授

此本实验取恒温时间为 3 h。

2.2 正交实验结果

以冰晶石分子比 $\text{CR}(\text{NaF}/\text{AlF}_3)$ 、温度 T 和 ScF_3 的溶解度为指标, 采用 $\text{L}_9(3^4)$ 正交表, 进行三因子三水平正交设计, 实验结果见表 1。

表 1 正交实验结果

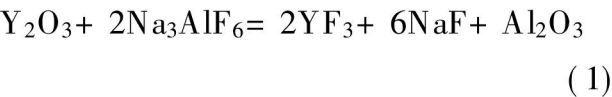
Table 1 Orthogonal experiment result				
No.	CR	T/K	$w(\text{ScF}_3)/\%$	Dissolubility/ $\%$
1	2.1	1 223	3	4.01
2	2.1	1 243	6	5.15
3	2.1	1 263	9	5.68
4	2.4	1 223	9	4.95
5	2.4	1 243	3	3.84
6	2.4	1 263	6	5.18
7	2.7	1 223	6	3.82
8	2.7	1 243	9	4.48
9	2.7	1 263	3	4.16
K_1	4.95	4.26	4.00	
K_2	4.66	4.49	4.72	
K_3	4.15	5.01	5.04	
K	0.80	0.75	1.04	

为进行显著性检验, 对影响溶解度的各因子做了方差分析。结果表明, 三个因子对 Sc_2O_3 溶解度的影响均在 75% 以上显著。其中以 $w(\text{ScF})$ 最为显著, 冰晶石分子比次之。各因素对 Sc_2O_3 溶解度的影响如图 2~ 4 所示。

3 讨论

3.1 分子比对 Sc_2O_3 溶解度的影响

由表 1 及图 2 可见, 随着冰晶石分子比 CR 的增加, Sc_2O_3 的溶解度呈下降趋势。而铝电解实践表明, CR 增加会导致 Al_2O_3 溶解度上升, 这说明 Sc_2O_3 与 Al_2O_3 在冰晶石中的溶解机理是不同的。从体系的酸碱性上看, CR 下降, 熔盐的酸性增大, 而 Sc_2O_3 为碱性氧化物, 体系酸性增加有利于它的溶解。李义根^[10]在研究 Y_2O_3 在冰晶石中的溶解时指出, 在冰晶石-氧化钇体系中, 存在着如下反应:



因为 Sc 与 Y 性质极为相近, Sc_2O_3 在冰晶

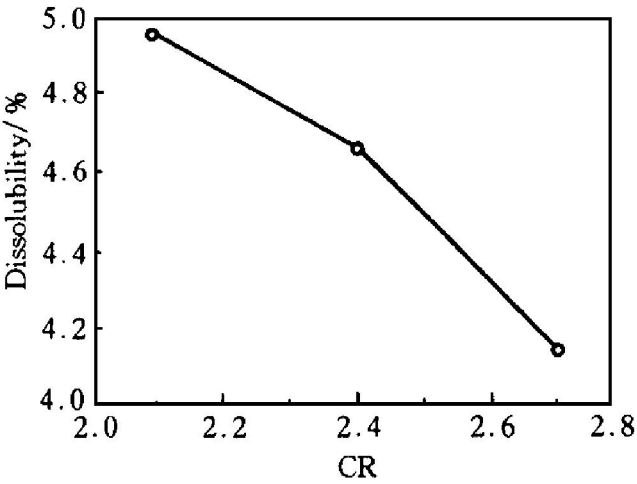


图 2 分子比对溶解度的影响

Fig. 2 Effect of molecular ratio of cryolite on solubility

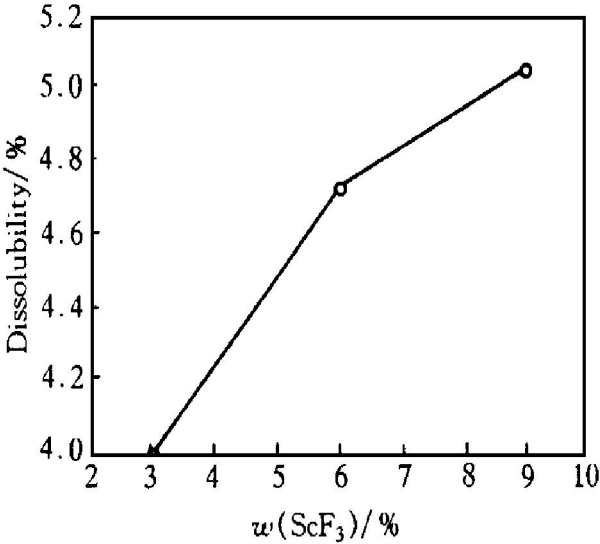


图 3 温度对溶解度的影响

Fig. 3 Effect of temperature on solubility

石中的溶解可能存在类似的反应, ScF_3 与 Sc_2O_3 又将发生络合反应^[9], 因此, 增加 NaF 的量不利于 Sc_2O_3 的溶解。

3.2 温度对 Sc_2O_3 溶解度的影响

实验结果表明, 温度升高, Sc_2O_3 的溶解度呈上升趋势。方差分析结果显示, 温度因子对 Sc_2O_3 的溶解度影响的显著性相对较小。此外, 温度过高将导致熔盐损失增加, 因而实践中不必采用过高温。

3.3 熔盐中 ScF_3 含量对 Sc_2O_3 溶解度的影响

由图 4 可见, ScF_3 含量增加有利于 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解。方差分析也显示出该因子对

Sc_2O_3 溶解度的影响是三个因子中相对最显著的。这可以从 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解机理得到部分解释。 Sc_2O_3 溶解于冰晶石熔盐中是以氟氧络离子状态存在的^[9]:

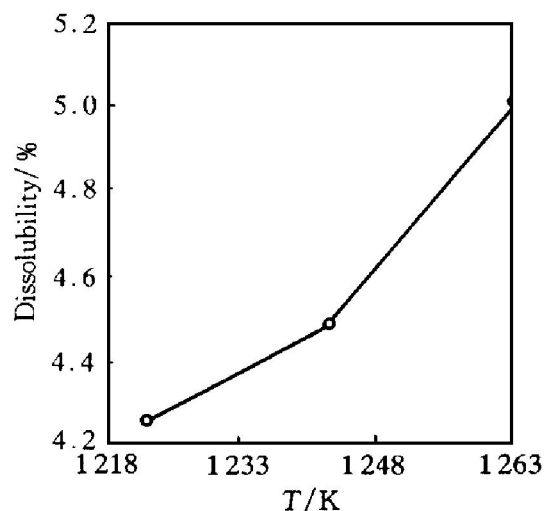


图4 ScF_3 含量对 Sc_2O_3 溶解度的影响

Fig. 4 Effect of ScF_3 content on solubility

ScF_3 与 NaF 及 AlF_3 相比更容易与 Sc^{3+} 络合, 因而在冰晶石中添加一定量的 ScF_3 有利于 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解。

4 结论

测定了 Sc_2O_3 在 $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{ScF}_3$ 熔盐体

系中的溶解。研究表明, ScF_3 含量的增加、冰晶石分子比的下降以及温度升高均有利于 Sc_2O_3 在熔盐中的溶解。在适宜的工艺条件下, Sc_2O_3 在该熔盐体系的溶解度可达 5% 以上。这为在冰晶石熔盐中直接生产 Al-Sc 中间合金提供了条件。

REFERENCES

- 1 Leevell A W. US Patent, No. 3619181, 1971.
- 2 Наумкина О П и др. Изв АН СССР Мета ллы, 1965, (4): 176.
- 3 Елгин В И и др. Физ Мета лли и Мета лловед, 1985, (1): 88.
- 4 Дрец М Е и др. Мета ллы, 1980, (10): 35.
- 5 Дрец М Е и др. Докл АН СССР, 1981, (2): 353.
- 6 Дрец М Е и др. Изв АН СССР Мета ллы, 1982, (1): 173.
- 7 Fujikawa S I, Sugary M S, Takel H *et al.* J Less-Common Metals, 1979, 63: 87.
- 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 Li Yigen (李义根) *et al.* In: 1st Symposium of Youth on Nonferrous Metals in China (首届中国有色金属青年学术研讨会), 1993.

Dissolution of Sc_2O_3 in fluoride molten salt

Lu Guimin, Liu Xueshan

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

Abstract: Through 3 factor-3 level orthogonal design, the relationship between the solubility of Sc_2O_3 in $n\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 - \text{ScF}_3$ molten salt and the composition of the molten salt and temperature was studied. The results showed that the molecular ratio of cryolite and the content of ScF_3 were the major factors which effect the solubility of Sc_2O_3 . As temperature increased, the dissolution of Sc_2O_3 increased, but the extent of temperature effect became relatively small. When the molecular ratio of cryolite was 2.1, the content of ScF_3 9%, the solubility of Sc_2O_3 was more than 5%.

Key words: Sc_2O_3 ; fluoride molten salt; dissolution

(编辑 袁赛前)