

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C25C 3/36

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138655. X

[43]公开日 2002年10月23日

[11]公开号 CN 1375577A

[22]申请日 2001.12.29 [21]申请号 01138655. X

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 吴耀明 申家成 杨登五 唐定骧

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 富钇稀土铝中间合金制备方法

[57]摘要

本发明属于富钇稀土铝中间合金制备方法。该方法解决了富钇稀土难以向液态阴极内部扩散而形成炉瘤的技术难题,在安装有内加热探头和氩气鼓泡管圆柱形石墨电解槽中,阴极坩埚面积 707cm^2 ,炉最大电解电流2000安,起炉将电解质熔化,每次投入4kg液态铝,炉温控制在 $720^\circ\text{C} - 860^\circ\text{C}$ 温区范围内,阴极电流密度为 $0.7\text{A}/\text{cm}^2 - 2.6\text{A}/\text{cm}^2$,鼓泡氩气进气量 $2 - 8\text{ml}/\text{min}$,每个条件电解周期为7天。每个周期后将各炉合金混合重熔,计算平均阴极电流效率为67-83%,稀土直收率87-95%,重熔时没有炉瘤存在。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种富钇稀土铝中间合金制备方法，以市售的 99.5%的 Al 和 99%富钇混合稀土为原料，其中：Y 56.22、La2.15、Ce 0.52、Pr1.20、Nd4.16、Sm3.59、Eu<0.5、Gd6.03、Tb1.74、Dy9.68、Ho2.53、Er5.21、Tm1.05、Yb4.23、Lu 1.04；用氯化铵将稀土制成无水氯化稀土，其特征在于电解质按如下重量百分比： $x\%$ NaF、 $y\%$ Y_mCl_3 、 $(100-x-y)\%$ KCl-NaCl，KCl-NaCl 两者比为 1: 1， Y_m =钇混合稀土， $x=0.5-2.0$ ， $y=20-55$ ，在安装有内加热探头和氩气鼓泡管圆柱形石墨电解槽中，阴极坩埚面积 $707cm^2$ ，炉最大电解电流 2000 安，起炉将电解质熔化，每次投入 4Kg 液态铝，炉温控制在 $720^\circ C-860^\circ C$ 温区范围内，阴极电流密度为 $0.7A/cm^2-2.6A/cm^2$ ，鼓泡氩气进气量 $2-8ml/min$ ，每个条件电解周期为 7 天，每个周期后将各炉合金混合重熔，阴极电流效率为 67-83%，稀土直收率 87-95%， Y_m-Al 中间合金稀土总量为 6-14%，钇占稀土总量比例为 53-60%。

说明书

富钇稀土铝中间合金制备方法

技术领域：本发明属于富钇稀土铝中间合金的制备方法。

背景技术：富钇混合稀土-铝中间合金在工业生产 Al-Zr-Ym (Ym 代表富钇混合稀土) 耐热铝导线和 Fe-Cr-Al-Ym 高温抗氧化合金及铝钎钇三元共渗涂层等领域有着广泛的应用，日本特许公报 48-99016 和中国专利 87106845 分别公开了在 LiF-BaF-YmF₃ 和 YF₃-LiF-BaF₂ 的氟化物体系中不断添加 Ym₂O₃ 和 Y₂O₃，工业规模熔盐电解制备 Ym-Al 和 Y-Mg 中间合金的方法，但氟化物体系电解存在着周知的三大缺点，电解温度高、对设备腐蚀大和电解效率偏低；用氯化物体系能克服上述缺点，但氯化物消渣作用远低于氟化物，低温使钇在液态铝阴极中扩散更慢，没有及时扩散到液态阴极内部的钇在其表面形成大量枝晶——稀土-铝金属间化合物，大电流时枝晶被电解质卷到阳极转变为渣，小电流枝晶积累聚集成炉瘤——大块稀土-铝金属间化合物，并被包埋到液态阴极内部，这导致电解时电流难控制，出炉时每炉合金有效成分钇不均匀，特别是含有炉瘤的中间合金，由于金属间化合物熔点高，稳定性好，即使重新高温混融较长时间，其仍然难以扩散均匀，这为产品最终对掺应用时留下隐患，人为提高温度和增加氟化物添加剂浓度，可以消除该隐患，但是这与氯化物体系电解温度低和腐蚀小优点相悖；中国专利 97103269 公开了氯化物体系熔盐电解制取

电池级富镧混合稀土金属合金，中国专利 00267763.6 公开了熔盐电解槽的专利技术，灵活调节温度可一定程度解决氯化物体系存在的弊端，但是，电解温度，电流密度，电解质中各组分相对浓度等，都对电解产生重要影响，仅靠调节温度还不能彻底解决问题。

本发明的目的是提供一种富钇稀土铝中间合金制备方法，特别是提供一种消除电解过程中枝晶积累聚集成大块稀土-铝金属间化合物的方法。该方法生产出每炉合金有效成分钇均匀，大块高熔点的稀土-铝金属间化合物少，造渣也少，电流效率和收率较高。

实现上述发明目的本发明采取最大限度促进富钇稀土向液态阴极内部及时扩散，使液体阴极表面形成枝晶几率降低到最小措施，在内加热探头靠近液体阴极表面，降低液体铝阴极黏度，特别是阴极表层黏度，加入少量氟化钠添加剂使阴极电解中始终保持新鲜表面；向阴极内部鼓入惰性气体，从阴极内部冲出的气泡将生成的枝晶晶种及时包埋到阴极内部以便及时扩散；加入氯化稀土、氯化钾、氯化钠电解质组分相对组成调节到黏度最低，保持电解质流动性好。

本发明以市售的 99.5%的 Al 和 99%富钇混合稀土为原料，其中：
Y 56.22、La 2.15、Ce 0.52、Pr 1.20、Nd 4.16、Sm 3.59、Eu < 0.5、Gd 6.03、Tb 1.74、Dy 9.68、Ho 2.53、Er 5.21、Tm 1.05、Yb 4.23、Lu 1.04；用氯化铵将稀土制成无水氯化稀土，电解质按如下重量百分比： $x\% \text{ NaF}$ 、 $y\% \text{ YmCl}_3$ 、 $(100-x-y)\% \text{ KCl-NaCl}$ ，KCl-NaCl 两者比为 1:1， Ym =钇混合稀土， $x=0.5-2.0$ ， $y=20-55$ ，在安装有内加热探头和氩气鼓泡管圆柱形石墨电解槽中，阴极坩埚面积 707cm^2 ，

炉最大电解电流 2000 安，起炉将电解质熔化，每次投入 4Kg 液态铝，炉温控制在 720℃—860℃温区范围内，阴极电流密度为 0.7A/cm²—2.6A/cm²，鼓泡氩气进气量 2—8ml/min，每个条件电解周期为 7 天。每个周期后将各炉合金混合重熔，计算平均阴极电流效率为 67—83%，稀土直收率 87—95%，分析 Ym-Al 中间合金稀土总量为 6—14%，钇占稀土总量比例为 53—60%，偏离原料组成 3—4%，重熔时没有炉瘤存在。

本发明充分采用利于富钇稀土向液态阴极内部扩散的各种条件，解决了氯化物体系电解中长期存在的炉瘤难题，将炉瘤消灭在萌芽和生长阶段，为产品最终对掺应用时消除隐患，重融成本低；中间合金中稀土各元素相对组成偏离原料组成程度小，产品稳定性好，电解稳定，稀土直收率和电效较高。

具体实施方式如下：

实施例 1：

稀土氧化物相对组成 (wt%) Y 56.22 、 La2.15、 Ce 0.52、 Pr1.20、 Nd4.16、 Sm3.59、 Eu<0.5、 Gd6.03、 Tb1.74、 Dy9.68、 Ho2.53、 Er5.21、 Tm1.05、 Yb4.23 、 Lu 1.04 ；用氯化铵将富钇混合稀土氧化物氯化成无水氯化稀土，在安装有内加热探头和氩气鼓泡管圆柱形石墨电解槽中，起炉后将组成为 0.5% NaF --20% YmCl₃ - 79.5% KCl-NaCl，KCl-NaCl 两者比为 1: 1，加热至融化，用内加热探头恒温 720℃，投入 99.5%的液态铝 4Kg，阴极面积 707cm²，用 495 安培电流电解，保持阴极电流密度 0.7A/cm²，鼓泡氩气进气量

2ml/min, 连续电解 7 天后将出炉每一块合金重熔, 未发现炉瘤, 分析重新混熔后合金为 9%Ym-91%A1, 其中有效钇含量(Y/Ym)为 60%, 偏离原料组成 4%, 平均阴极电流效率为 83%, 稀土直收率 95%,

实施例 2:

其余同实施例 1, 电解质组成为 2.0% NaF--55% YmCl₃ - 43% KCl-NaCl, 恒温 860°C, 用 1200 安培电流电解, 保持阴极电流密度 1.7A/cm², 鼓泡氩气进气量 8ml/min, 混熔后合金为 14%Ym-86%A1, 有效钇含量(Y/Ym)为 53%, 偏离原料组成 3%, 平均阴极电流效率为 67%, 稀土直收率 87%。

实施例 3:

其余同实施例 1, 电解质组成为 1.5% NaF--35% YmCl₃ - 63.5% KCl-NaCl, 恒温 780°C, 用 1838 安培电流电解, 保持阴极电流密度 2.6A/cm², 鼓泡氩气进气量 6ml/min, 混熔后合金为 11%Ym-89%A1, 有效钇含量(Y/Ym)为 57%, 偏离原料组成 1%, 平均阴极电流效率为 75%, 稀土直收率 89%。

实施例 4:

其余同实施例 1, 电解质组成为 1% NaF--30% YmCl₃ - 69% KCl-NaCl, 恒温 800°C, 用 990 安培电流电解, 保持阴极电流密度 1.4A/cm², 鼓泡氩气进气量 4ml/min, 混熔后合金为 6%Ym-94%A1, 有效钇含量(Y/Ym)为 56%, 接近原料组成, 平均阴极电流效率为 78%, 稀土直收率 92%。