

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25C 3/36 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017229.7

[43] 公开日 2006年5月17日

[11] 公开号 CN 1772964A

[22] 申请日 2005.10.28

[21] 申请号 200510017229.7

[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 5625 号

[72] 发明人 孟 健 张德平 房大庆 王 军

唐定骧 鲁化一 赵连山

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 3 页

### [54] 发明名称

低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法

### [57] 摘要

本发明属于一种镁 - 稀土中间合金的制备工艺, 属于熔盐电解冶金技术领域。用提铈后剩余的提铈后剩余的待利用的廉价镧铈铈氯化稀土经过脱水后的含量 8 ~ 30wt% (LPC)  $\text{Cl}_3$  为原料, 电解液体系是  $\text{KCl}$  (50 - 40)% :  $\text{NaCl}$  (42 - 30)% : (8 ~ 30)% 的 (LPC)  $\text{Cl}_3$ , 溶剂是  $\text{KCl}$  和  $\text{NaCl}$ , (LPC)  $\text{Cl}_3$  是溶质。采用稀土含量为 5 ~ 8wt% 的镁 - 镧铈铈中间合金作为初始下沉液态阴极, 与总电解质的质量比为 1 : 4 ~ 5, 在 700 - 900°C 下电解制取较高稀土含量的镁 - (8 ~ 30) wt% 镧铈铈中间合金。该工艺简单, 操作方便、镁 - 稀土中间合金中镧铈铈稀土含量成分在 8 - 30wt% 可调, 成分均匀。

1、一种低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法，其特征在于：以 KCl、NaCl、(LPC)Cl<sub>3</sub> 为电解质，质量比 KCl:NaCl:(LPC)Cl<sub>3</sub> 为 50-40%:42-30%:30~8%，所述的 (LPC)Cl<sub>3</sub> 为电解质的含 (LPC)Cl<sub>3</sub> 量为 8~30wt% 且经过脱水，水和水不溶物含量小于 15wt%；上述电解质经过 100—200℃ 预热，将电解质按上述比例充分混匀放入电解坩锅中；在电解高温炉内，温度为 700—900℃ 条件下，以含量为 5-8wt% 的镁—镧镨铈中间合金作下沉阴极，该镁—镧镨铈中间合金与总电解质的总质量比为 1:4~5，阴极电流密度为 1~1.5A/cm<sup>2</sup>，电解过程中适当搅拌；产物的出炉温度控制在 750—850℃ 之间，即可获得镁—镧镨铈中间合金。

2、如权利要求 1 所述的一种低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法，其特征在于所述的 (LPC)Cl<sub>3</sub> 原料为提钎后剩余的待利用的廉价镧镨铈氯化稀土。

3、如权利要求 1 或 2 所述的低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法，所述的原料为提钎后剩余的待利用的廉价镧镨铈氯化稀土，其特征在于该提钎后剩余的待利用的廉价镧镨铈氯化稀土经脱水处理，其水和水不溶物含量小于 15wt%。

## 低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法

### 技术领域

本发明涉及低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法。属于熔盐电解冶金技术领域。

### 背景技术

本发明属于镁—稀土中间合金的制备方法。镁—稀土中间合金是制备耐热，耐高温蠕变、耐蚀先进镁合金的基本原料。制备镁—稀土中间合金以往主要有以下三种方法：一是真空熔炼或熔盐覆盖下的对掺法、二是钙热还原法、三是上浮液态阴极电解法。真空熔炼或熔盐覆盖下的对掺法要求的设备价高和原料昂贵，精炼温度高、单炉产量较少、熔盐覆盖混熔法合金产品中难免有熔盐夹杂。由于多数稀土金属和金属镁的比重和熔点相差悬殊，不管哪种对掺法都难以获得成分均匀的中间合金；钙热还原法还原温度高，反应用的坩锅材料要求较高，而且这两种方法均属于不连续生产；上浮液态阴极电解法存在产品分散，不好收集，且电解过程由于电解液翻腾使得合金分散、易于与阳极产物氯气作用，致使电流效率下降。

### 发明内容

本发明是提供一种低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法。

本发明所要解决的问题是针对制备传统镁—稀土中间合金方法存在的问题，以提钕后剩余的廉价的、有待利用的镧镨铈氯化物经过脱水制备出含(LPC)Cl<sub>3</sub>量为8~30wt%的(LPC)Cl<sub>3</sub>为一种原料，以含量为5-8wt%镁—镧镨铈中间合金为另一种原材料，采用较低温度下沉液态阴极电解制备较浓度高达8~30wt%的镁—镧镨铈中间合金的制备方法。

本发明所采用的制备方法的技术方案为：以KCl、NaCl、(LPC)Cl<sub>3</sub>为电解质，质量比KCl：NaCl：(LPC)Cl<sub>3</sub>为50-40%：42-30%：30~8%，所述的(LPC)Cl<sub>3</sub>为电解质的含(LPC)Cl<sub>3</sub>量为8~30wt%且经过脱水，水和水不溶物含量小于15wt%；上述电解质经过100—200℃预热，将电解质按上述比例充分混匀放入电解坩锅中；在电解高温炉内，温度为700—900℃条件下，以含量

为 5-8wt%的镁—镧铈中间合金作下沉阴极,该镁—镧铈中间合金与总电解质的总质量比为 1: 4~5, 阴极电流密度为 1~1.5A/cm<sup>2</sup>, 电解过程中适当搅拌; 产物的出炉温度控制在 750—850℃之间; 要求阴极合金密度大于电解质密度, 始终处于下沉状态, 电解过程中在液态阴极表面上析出的稀土金属向合金内部扩散, 使稀土的析出速度与其向液态阴极的扩散速度相匹配, 在较低温度下获得镁—镧铈中间合金。

所述的原料为提铈后剩余的待利用的廉价镧铈氯化稀土, 其脱水的方法为:

将待脱水的廉价镧铈氯化稀土与 5—20%的氯化氨研磨充分混匀; 放入托盘中, 在真空脱水炉中加热(真空度  $9 \times 10^{-3}$ MP); 在 100-200℃, 经 4-10 小时, 制得脱水的镧铈氯化稀土原料, 其中水和水不溶物含量小于 15wt%。

本发明的方法制备的浓度高达 8~30wt%的镁—镧铈中间合金的镧铈成分分析(见表二), 所制出的镁—镧铈中间合金的有害杂质成分很低(见表一)。

表一 Mg-LPC 中间合金杂质成分分析

种类	Y(wt.%)	Sm(wt.%)	Fe(wt.%)	Cu(wt.%)	Si(wt.%)	Ni(wt.%)
Mg-LPC	<0.003	<0.003	0.013	0.005	0.019	0.001

表二 氯化镧铈成分分析

氯化镧铈成分含量	水和水不溶物(wt%)	其他氯化稀土(wt%)
8~30wt%的(LPC)Cl <sub>3</sub>	3-15%	<1%

本发明的低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法, 可以用于连续大规模生产。采用混合轻稀土提铈后剩余的廉价的、有待利用的镧铈氯化稀土经过脱水后作为原料, 充分利用资源; 能源利用率高, 电流效率大于 70%; 镁稀土中间合金以往有镁—镧、镁—铈、镁—钕、镁—钇和镁—富钇等几种, 本发明可以制备廉价的镁—镧铈中间合金, 其镧铈稀土含量成分在 8—30wt%可调, 成分均匀; 利用我国镁矿和稀土矿的丰富资源优势, 采用我们先进工艺生产优质、廉价、好用的镁—镧铈新型稀土中间合金, 有利于稀土—镁合金的迅速开发, 为我国资源再利用作出贡献。本发明的方法制备的镁—镧铈稀土中间合金是制备制备耐热, 耐高温蠕变、耐蚀先进

镁合金的基本原料。

具体实施方式

实施例一：

以市售化学纯的氯化钾、氯化钠，经过脱水后的 8~30wt%(LPC)CL<sub>3</sub> 作为原材料，按重量%比称量 10%的 LPCCl<sub>3</sub>；50%的 KCl；40%的 NaCl 作为电解质，经过 100℃预热 3 小时，充分混匀再和另一种原料镁—5wt%镧锆铈中间合金，其质量与总电解质比为 1：4，放入直径为 10cm，高度为 16cm 的圆柱型开口的电解坩锅中，升温至 700—900℃，待已加入的电解质熔化后，开始电解。电解过程中适当搅拌，电解終了静置一段时间使出炉温度控制在 750℃产物出炉，制备出镁—镧锆铈中间合金。合金中镧锆铈稀土含量为 18wt%，电流效率达 71%。

实施例二：

以市售化学纯的氯化钾、氯化钠，经过脱水后的 8~30wt%(LPC)CL<sub>3</sub> 作为原材料，按重量%比称量 15%的 LPCCl<sub>3</sub>；48%的 KCl；37%的 NaCl 作为电解质，经过 100℃预热 3 小时，充分混匀再和另一种原料镁—6wt%镧锆铈中间合金，其质量与总电解质为 1：4.5，放入直径为 10cm，高度为 16cm 的圆柱型开口的电解坩锅中，升温至 700—900℃，待已加入的电解质熔化后，开始电解。电解过程中适当搅拌，电解終了静置一段时间使出炉温度控制在 780℃产物出炉，制备出镁—镧锆铈中间合金。合金中镧锆铈稀土含量为 25wt%，电流效率达 72%。

实施例三：

以市售化学纯的氯化钾、氯化钠，经过脱水后的 8~30wt%(LPC)CL<sub>3</sub> 作为原材料，按重量%比称量 25%的 LPCCl<sub>3</sub>；45%的 KCl；30%的 NaCl 作为电解质，经过 200℃预热 3 小时，充分混匀再和另一种原料镁—8wt%镧锆铈中间合金，其质量与总电解质为 1：5，放入直径为 10cm，高度为 16cm 的圆柱型开口的电解坩锅中，升温至 700—900℃，待已加入的电解质熔化后，开始电解。电解过程中适当搅拌，电解終了静置一段时间使出炉温度控制在 820℃产物出炉，制备出镁—镧锆铈中间合金。合金中镧锆铈稀土含量为 30wt%，电流效率达 73%。