

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
F27B 14/00 (2006.01)
C25C 3/36 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510119114.9

[43] 公开日 2006年7月26日

[11] 公开号 CN 1808035A

[22] 申请日 2005.12.28

[21] 申请号 200510119114.9

[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 张洪杰 吴耀明 牛小东

唐定骧 赵连山 王立民

[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

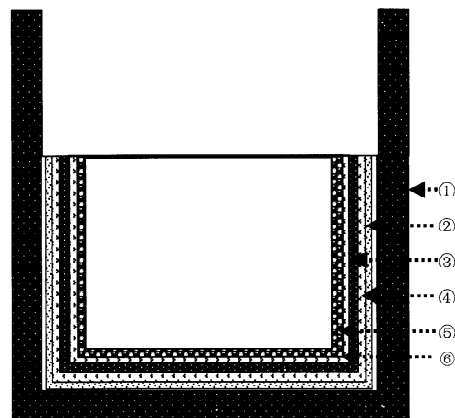
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

熔盐电解生产稀土 - 镁中间合金的复合坩埚及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种熔盐电解生产稀土 - 镁中间合金的复合坩埚及其制备方法。该复合坩埚是由最内层的坩埚⑤、中层的坩埚③和最外层坩埚②相互嵌套复合构成；坩埚⑤、坩埚③和坩埚②之间的间隙分别用不含稀土碳酸盐和不含稀土草酸盐的稀土氧化物粉末填充的粉末层④和⑥；最内层的坩埚⑤优选等冷静压的镁砂坩埚或其外热压普铝粉的镁砂坩埚；中层的坩埚③优选石墨或金属铌或金属钛坩埚；最外层的坩埚②优选普铝或高铝或碳化硅或碳化硅渗氮化硅坩埚。本发明解决了现有单一坩埚炸裂或渗盐，带入金属杂质或与 SiO_2 反应而破损，爬电漏电而无法使用等技术难题。



1、一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金所用的复合坩埚，其特征在于，其是由最内层的坩埚⑤、中层的坩埚③和最外层坩埚②相互嵌套复合构成；坩埚⑤、坩埚③和坩埚②之间的间隙是分别用不含稀土碳酸盐和不含稀土草酸盐的稀土氧化物粉末填充的粉末层④和⑥；最内层的坩埚⑤优选等冷静压的镁砂坩埚或其外热压普铝粉的镁砂坩埚；中层的坩埚③优选石墨或金属铌或金属钛坩埚；最外层的坩埚②优选普铝或高铝或碳化硅或碳化硅渗氮化硅坩埚。

2 如权利要求 1 所述的一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金所用的复合坩埚的制备方法，其特征在于：其最内层的坩埚⑤选择纯度 99.5%以上的镁砂，加入占镁砂重量百分比为 1%~5%的化学纯 CaO 或 B_2O_3 ，用等冷静压工艺压制而成 MgO 内层坩埚，其厚度为 6mm~15mm；在该 MgO 内层坩埚的外部，增加一层氧化钙或普铝粉胶泥，该胶泥厚度为 5mm~18mm，再经过阴干、烘干和 650℃烧结 24 小时即获得最内层的坩埚⑤；中层坩埚③若选石墨，用 $\Phi 500\text{mm}$ 的工业致密石墨柱，切削出侧壁厚为 12mm~30mm 一端封闭的园管，园管封闭端的厚度为侧壁的 1.2 倍；若选择金属钛或铌，则优选纯度 99%的钛或铌的板材，板材的厚为 2mm~6mm，经卷绕和焊接工序，也制成一端封闭的园管，其中钛的焊接选择氩弧焊，铌的焊接选择选择真空焊；最外层坩埚②直接选购市售合适口径的普铝瓷坩埚或高铝瓷坩埚或碳化硅或碳化硅渗氮化硅坩埚，其坩埚壁厚度控制在 3mm~8mm；坩埚⑤、坩埚③和坩埚②之间的间隙填充稀土氧化物粉末的选取方法为：若要生产 Y-Mg 中间合金，则间隙填充稀土氧化物粉末选取纯度为 99.5%的 Y_2O_3 ；若要生产 La-Mg 中间合金，则间隙填充稀土氧化物粉末选取纯度为 99.5%的 La_2O_3 ；要使生产稀土-镁中间合金与填充稀土氧化物粉末的稀土种类相互对应；复合坩埚组装方法为：最外层坩埚②和最内层坩埚⑤高度相同并且二者均高出中层坩埚 10mm~40mm；最外层坩埚②与电解槽侧壁之间的间隙控制在 2mm~4mm；最内层的坩埚⑤与中层的坩埚③之间的间隙为 2mm~4mm；中层的坩埚③与最外层坩埚②之间的间隙为 4mm~10mm；即可得到一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金所用的复合坩埚。

熔盐电解生产稀土-镁中间合金的复合坩埚及其制备方法

技术领域:

本发明涉及熔盐电解生产稀土-镁中间合金所用复合坩埚及其制备方法。

背景技术:

镁和稀土两种元素在高温下化学活性非常强,以至于自然界中大多数元素和化合物在高温下容易同其反应;这为高温熔炼或高温生产其产品的坩埚材料的选择带来困难。中国专利 03104875.7 号和 200410013710.4 号分别公开了题为“一种用于镁合金熔炼的坩埚及其制备工艺”和“专用于镁合金熔炼的坩埚”的专利,该专利将坩埚内层用低碳钢,外层 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,二者复合出的金属坩埚对于熔炼一般的镁应用合金比较实用,但对于熔炼含有高浓度稀土的稀土-镁中间合金很难实用。原因在于稀土-镁中间合金中的稀土浓度比一般的应用合金高约 10 倍多,在高温熔盐的电解环境中,稀土借助熔盐的腐蚀与低碳钢中的 Fe 形成金属间化合物,将 Fe 带入到产品中,增加杂质 Fe 数量超过产品允许限度。另一中国专利 98104537.5 号公开了题为“熔化镁铝锌或非金属的包皮金属坩埚盐浴槽热镀槽渗碳箱”的专利,该专利为防止熔盐腐蚀在铸铁或低碳钢坩埚表面复合上一层耐火泥壳,但该耐火泥壳中加入诸如水泥等复杂化合物显然会与稀土以及镁发生化学反应,向产品中带入更多的杂质,也难用于熔盐电解法生产稀土-镁中间合金。最近公开的中国专利 200510041925.1 号揭示了在上述 03104875.7 号中国专利基础上的改进,该题为“一种用于镁及镁合金熔炼的复合型坩埚”的专利改进核心在于在坩埚内层材料低碳钢上又涂覆一层陶瓷材料,这对于减少 Fe 对镁合金熔炼的二次污染有积极作用,但是,这种用激光涂覆和爆炸焊接工艺制备出的金属-陶瓷复合坩埚,其高成本是通常民用生产上很难接受;同时,该复合上的陶瓷也很难经受住高浓度稀土和高温熔盐的双重腐蚀。避开用低碳钢材料作为金属骨架的复合坩埚在下述两项中国专利中也有揭示。其中一项中国专利 00110150.1 号,公开了题为“一种带有氧化钙涂层的氧化镁坩埚及制备方法”的发明专利,该发明在镁砂坩埚内表面压实一层 0.5cm~2cm 的 CaO 层,该坩埚制造工艺简单,成本低廉,也从根本上避免了 Fe 对镁合金熔炼的二次污染。但是,该复合坩埚很难从用于钢铁熔炼推广到用于电解生产稀土-

镁中间合金，因为该 CaO 层在炼钢温度会被约 1500℃ 的高温再次烧结而变的有强度，而在电解生产稀土-镁中间合金通常低于 1000℃ 的温度下 CaO 层无再次烧结效果，CaO 层很容易在使用过程中脱落而变的无效。另一中国专利 03108420.6 号，公开了题目为“表面改性的石英玻璃坩埚及其改性方法”的发明专利，该发明在石英玻璃坩埚表面涂覆 CaO、BaO、SrO 等同样存在脱落问题，而且脱落后暴露出的石英很快与金属镁作用，发生鳞片式的碎毁。目前在实验室内电解制备稀土-镁中间合金所使用的刚玉坩埚，尽管其在避免杂质、绝缘性、防渗性等方面都比较理想，但扩大到工业生产上，价格过高和由于体积过大引起的更容易炸裂问题都难以解决。

发明内容

为了克服已有技术缺陷，本发明的目的在于提供一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金的复合坩埚。

本发明的另一目的是提供一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金的复合坩埚的制备方法。

本发明的熔盐电解生产稀土-镁中间合金的复合坩埚，如图所示，是由最内层的坩埚⑤、中层的坩埚③和最外层坩埚②相互嵌套复合构成；坩埚⑤、坩埚③和坩埚②之间的间隙是分别用不含稀土碳酸盐和不含稀土草酸盐的稀土氧化物粉末填充的粉末层④和⑥；最内层的坩埚⑤优选等冷静压的镁砂坩埚或其外热压普铝粉的镁砂坩埚；中层的坩埚③优选石墨或金属铌或金属钛坩埚；最外层的坩埚②优选普铝或高铝或碳化硅或碳化硅渗氮化硅坩埚。

本发明的制备方法为：最内层的坩埚⑤选择纯度 99.5% 以上的镁砂，加入占镁砂重量百分比为 1%~5% 的化学纯 CaO 或 B₂O₃，用等冷静压工艺压制而成 MgO 内层坩埚，其厚度为 6mm~15mm；在该 MgO 内层坩埚的外部，增加一层氧化钙或普铝粉胶泥，该胶泥厚度为 5mm~18mm，再经过阴干、烘干和 650℃ 烧结 24 小时即获得最内层的坩埚⑤；中层坩埚③若选石墨，用 Φ500mm 的工业致密石墨柱，切削出侧壁厚为 12mm~30mm 一端封闭的园管，园管封闭端的厚度为侧壁的 1.2 倍；若选择金属钛或铌，则优选纯度 99% 的钛或铌的板材，板材的厚为 2mm~6mm，经卷绕和焊接工序，制成一端封闭的园管，其中钛的焊接选择氩弧焊，铌的焊接选择选择真空焊；最外层坩埚②直接选购市售合适口径的普铝瓷坩埚或高铝瓷坩埚或碳化硅或碳化硅渗氮化硅坩埚，其坩埚壁厚度控制在 3mm~8mm。坩埚⑤、坩埚③和坩埚②之间的间隙填充稀土

氧化物粉末的选取方法为：若要生产 Y-Mg 中间合金，则间隙填充稀土氧化物粉末选取纯度为 99.5% 的 Y_2O_3 ；若要生产 La-Mg 中间合金，则间隙填充稀土氧化物粉末选取纯度为 99.5% 的 La_2O_3 ；要使生产稀土-镁中间合金与填充稀土氧化物粉末的稀土种类相互对应。复合坩埚组装方法为：最外层坩埚②和最内层坩埚⑤高度相同并且二者均高出中层坩埚③10mm~40mm；最内层的坩埚⑤与中层的坩埚③之间的间隙为 2mm~4mm；中层的坩埚③与最外层坩埚②之间的间隙为 4mm~10mm。即可得到一种熔盐电解生产稀土-镁中间合金的复合坩埚。

复合坩埚安装方法有二：其一是三层坩埚经过嵌套、填充等工序组装完毕后吊装到电解槽内。其二是在电解槽内组装；顺序为先安装最外层②，然后安装中层③，最后安装内层⑤；安装过程中随时填充稀土氧化物④和⑥。该复合坩埚在电解使用前，在电解槽内仍需要再次烘干。并且，最外层坩埚②与电解槽侧壁之间的间隙控制在 2mm~4mm。

本发明充分考虑了熔盐电解生产稀土-镁中间合金所用坩埚的工作特点，按照本发明的结构和方式组装出的复合坩埚，其有益的效果主要表现在：最内层的镁砂坩埚，直接接触产品，能有效坩埚避免杂质的带入，也能有效坩埚避起弧过程中导电棒接触到中层坩埚而发生的短路。中层的石墨或金属铌或金属钛坩埚，将生产过程中从内层镁砂坩埚裂纹渗透出的金属液体或从镁砂颗粒之间渗透出来的熔盐进行有效的阻断，防止正负极短路或间歇式短路形成的槽电压跳动的形成，也弥补镁砂坩埚的不足。最外层坩埚承担的三个主要功能为：进一步防止正负极短路、防止中层坩埚外表面发生电化学沉积和漏电爬电。坩埚之间的稀土氧化物填充物在尺寸方面方便三层坩埚的嵌套，也有一定的绝缘和缓冲坩埚热膨胀应力对于复合效果影响的作用。从而解决了现有技术的不足。

附图说明

图 1 是本发明的复合坩埚的结构示意图。此图也是说明书摘要附图。

- 图中，
- ⑤是最内层的坩埚；
 - ③是中层的坩埚；
 - ②是最外层坩埚；
 - ①是熔盐电解槽；
 - ④和⑥是稀土氧化物粉末层；

具体实施方式

实施例 1:

最内层的坩埚⑤选择纯度 99.5%以上的镁砂,加入占镁砂重量百分比为 15%的化学纯 B_2O_3 、用等冷静压工艺压制而成 MgO 内层坩埚,其厚度为 10mm;在该 MgO 内层坩埚的外部,增加一层普铝粉胶泥,该胶泥厚度为 8mm,再经过阴干、烘干和 $650^\circ C$ 烧结 24 小时即获得高度和内径分别为 $H=320\text{ mm}$ 、 $\Phi_{内}=300\text{ mm}$ 的最内层的坩埚⑤。中层的坩埚③选择 4mm 厚金属钛板、经卷绕和氩弧焊接,获得高度和内径分别为 $H=310\text{ mm}$ 、 $\Phi_{内}=370\text{ mm}$ 的一端封闭的园管式金属钛坩埚。最外层的坩埚②选择市售普铝瓷坩埚。其高度和内径分别为 $H=320\text{ mm}$ 、 $\Phi_{内}=460\text{ mm}$ 。在电解槽内进行组装和复合,具体方法为:在熔盐电解槽①内放入最外层普铝坩埚②,在该普铝坩埚内的底部撒入纯度为 99.5%的 Y_2O_3 的稀土氧化物粉末④,并接着放入中层的 Ti 坩埚③,在两层坩埚缝隙之间继续撒入纯度为 99.5%的 Y_2O_3 的稀土氧化物粉末④并杵实;在该 Ti 坩埚内的底部再次撒入纯度为 99.5%的 Y_2O_3 稀土氧化物粉末⑥,而后将内层镁砂坩埚⑤放入其中,其两层坩埚缝隙之间同样用稀土氧化物粉末⑥杵实。复合坩埚上口用稀土氧化物粉末⑥找平并且杵实,其上压上陶瓷盖板,本发明的复合坩埚即组装完毕,使用前烘烤 12 小时以上即可使用。该复合坩埚连续电解生产铈-镁中间合金 15 天后,清炉观察坩埚的寿命情况,仅在坩埚内壁中部出现几条细小的正常热胀裂纹,继续使用后,炉况一切正常。

实施例 2:

其余同实施例 1。将施例 1 中的 Ti 坩埚用石墨坩埚代替,其内径为 $\Phi_{内}=350\text{ mm}$,该石墨坩埚是用 $\Phi 500\text{ mm}$ 的工业致密石墨柱,切削出侧壁厚为 25mm 一端封闭的园管,园管封闭端的厚度为侧壁的 1.2 倍。该复合坩埚连续电解生产稀土-镁中间合金 7 天后,清炉观察坩埚的寿命情况,坩埚完好如初,继续使用后,炉况一切正常。

实施例 3:

其余同实施例 1。将施例 1 中的 Ti 坩埚用 Nb 坩埚代替,其内径 $\Phi_{内}=355\text{ mm}$,该 Nb 坩埚是选纯度 99%的铌的板材,板材的厚为 4mm,经卷绕和真空焊接工序,制成一端封闭的园管式坩埚。最外层市售的普铝瓷坩埚用市售的高铝瓷坩埚代替,该复合坩埚连续电解生产稀土-镁中间合金 20 天后,清炉观察坩埚的寿命情况,除坩埚内壁出现两处微小的龟裂块外,其它完好如初,继续使用后,炉况一切正常。

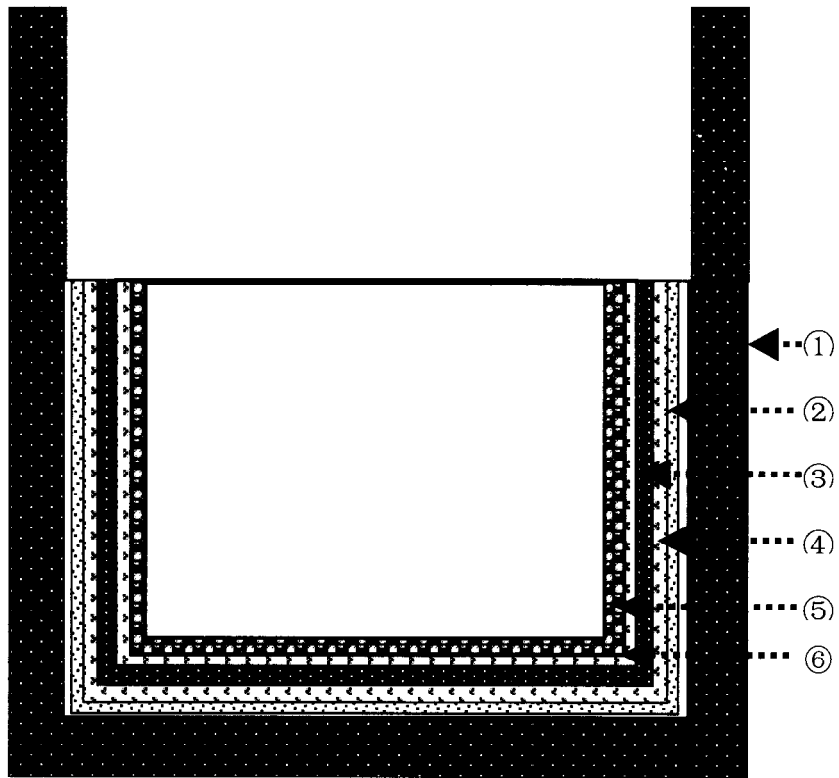


图 1