



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102268693 A

(43) 申请公布日 2011.12.07

(21) 申请号 201110191455.2

(22) 申请日 2011.07.08

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 孟健 牛晓东 申家成 田政
孙伟 邱鑫 张德平 杜海
王鸿燕 唐定骧 鲁化一 赵连山

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
C25C 3/04 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

稀土镁合金的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种稀土镁合金的制备方法,包括:采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土的混合物为电解质熔盐,所述电解质熔盐中氯化稀土的含量为 2wt%~15wt%,在 650℃~720℃对所述电解质熔盐进行电解,同时向所述镁电解槽中补加重量比为 (1.5~11):1 的无水氯化镁和氯化稀土,在所述电解质熔盐上部形成稀土镁合金。本发明通过调整电解质熔盐中镁电解熔盐体系和氯化稀土的重量比和电解过程中加的无水氯化镁和氯化稀土的比例,实现在现有的电解镁厂直接制备稀土镁合金,同时制备出的稀土镁合金中稀土的含量不超过 10%。

1. 一种稀土镁合金的制备方法,包括:采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土的混合物为电解质熔盐,所述电解质熔盐中氯化稀土的含量为 2wt%~15wt%,在 650℃~720℃对所述电解质熔盐进行电解,同时向所述镁电解槽中补加重量比为 (1.5~11):1 的无水氯化镁和氯化稀土,所述电解质熔盐上部形成稀土镁合金。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述电解的阴极电流密度为 0.5A/cm²~10A/cm²。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述电解的阳极电流密度为 0.1A/cm²~2A/cm²。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述补加无水氯化镁和氯化稀土中所述无水氯化镁和氯化稀土的重量比为 (2~10):1。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述镁电解熔盐体系为三元镁电解熔盐体系或四元镁电解熔盐体系。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述三元镁电解熔盐体系为 KCl-NaCl-MgCl₂ 熔盐体系、NaCl-KCl-MgCl₂ 熔盐体系或 CaCl₂-KCl-MgCl₂ 熔盐体系。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述四元镁电解熔盐体系为 CaCl₂-KCl-NaCl-MgCl₂ 熔盐体系 CaCl₂-NaCl-KCl-MgCl₂ 熔盐体系或 NaCl-BaCl₂-KCl-MgCl₂ 熔盐体系。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述氯化稀土中的稀土为单一稀土或混合稀土。

稀土镁合金的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镁合金领域,特别涉及一种稀土镁合金的制备方法。

背景技术

[0002] 镁合金被公认为是 21 世纪绿色工程材料,镁合金具有重量轻,比强度高,资源丰富,加工性能好和回收方便等优点,被广泛应用在航空航天、汽车制造和电子产品领域。传统的镁合金主要有镁铝合金和镁锰合金等,此类合金的耐热性、抗腐蚀性较差,制约了其发展。

[0003] 相对于镁铝合金等传统镁合金,稀土镁合金的耐热性耐腐蚀性和抗氧化性明显提高,有效的拓展了镁合金的应用范围。现有技术主要采用兑掺法和熔盐电解法制备稀土镁合金。其中,兑掺法需要分别生产出镁金属和稀土金属,然后将二者在高温下混溶,此种方法生产工艺繁杂,耗能高,而且由于两种金属熔点、密度相差较大,容易造成混溶不均匀,合金成分偏析,影响产品质量。

[0004] 熔盐电解法制备是利用电能加热并转换为化学能,将镁金属的盐类和稀土的盐类熔融并作为电解质进行电解,使镁和稀土在阴极共沉积制备出稀土镁合金。熔盐电解法制备稀土镁合金具有操作简单和耗能较低的特点。例如申请号为 200510017209.X 的中国专利公开了一种镁-镧锆铈中间合金的共电沉积制备方法,该方法是在电解炉内,以石墨坩埚为阳极,以钼为阴极,在石墨坩埚中加入质量比为 5 : (30 ~ 40) : (55 ~ 65) 经脱水的氯化镁、脱水的镧锆铈氯化稀土、氯化钾电解质,在电解温度为 700℃ ~ 900℃,阴极电流密度为 10A/cm² 的条件下制备出镁-镧锆铈中间合金。

[0005] 现有的熔盐电解法合成稀土镁合金工艺有以下两方面缺点:首先,需要针对原料和工艺条件的改变重新设计电解炉或电解槽;其次是现有的方法制备出的稀土镁合金中稀土含量通常超过 20%,并且制备出的合金沉积在熔盐底部,而在生产过程中应用稀土镁合金的稀土添加量都较低,一般不超过 10%,所以按照此方法制备的稀土镁合金后续还需要重新进行熔炼,以满足器件对稀土含量的要求。

[0006] 由此,本发明人考虑直接采用现有的电解槽,对其工艺进行调整直接制备出稀土含量不超过 10% 的稀土镁合金,简化操作的同时降低能耗。

发明内容

[0007] 本发明解决的技术问题在于提供一种稀土镁合金及其制备方法,该方法可直接利用现有的电解槽一步直接制备出稀土含量不超过 10wt% 的稀土镁合金。

[0008] 有鉴于此,本发明提供一种稀土镁合金的制备方法,包括:

[0009] 采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土的混合物为电解质熔盐,所述电解质熔盐中氯化稀土的含量为 2wt% ~ 15wt%,在 650℃ ~ 720℃ 对所述电解质熔盐进行电解,同时向所述镁电解槽中补加重量比为 (1.5 ~ 11) : 1 的无水氯化镁和氯化稀土,所述电解质熔盐上部形成稀土镁合金。

- [0010] 优选的,所述电解的阴极电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2 \sim 10\text{A}/\text{cm}^2$ 。
- [0011] 优选的,所述电解的阳极电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2 \sim 2\text{A}/\text{cm}^2$ 。
- [0012] 优选的,所述补加无水氯化镁和氯化稀土中所述无水氯化镁和氯化稀土的重量比为 $(2 \sim 10) : 1$ 。
- [0013] 优选的,所述镁电解熔盐体系为三元镁电解熔盐体系或四元镁电解熔盐体系。
- [0014] 优选的,所述三元镁电解熔盐体系为 $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系或 $\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系。
- [0015] 优选的,所述四元镁电解熔盐体系为 $\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系 $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系或 $\text{NaCl}-\text{BaCl}_2-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系。
- [0016] 优选的,所述氯化稀土中的稀土为单一稀土或混合稀土。
- [0017] 本发明提供一种稀土镁合金的制备方法,其是采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土的混合物为电解质熔盐进行电解,同时向所述镁电解槽中补加一定重量比的无水氯化镁和氯化稀土,由此在电解质熔盐上部形成稀土镁合金。相对于现有的稀土镁合金合成方法,本发明直接采用现有的镁电解槽,通过调整电解质熔盐中镁电解熔盐体系和氯化稀土的重量比,实现镁离子和稀土离子能共电位析出的同时保证析出的稀土镁合金漂浮于电解槽内的熔盐体系之上,因此不需要重新设计电解槽结构,即可在现有的电解镁厂直接制备稀土镁合金。同时,发明还通过调整电解过程中加的无水氯化镁和氯化稀土的比例控制稀土镁合金中稀土的含量不超过 10%,无需后处理就可应用于生产。

附图说明

- [0018] 图 1 为实施例 1 制得的合金产品扫描电镜能谱图。

具体实施方式

- [0019] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。
- [0020] 本发明实施例公开了一种稀土镁合金的制备方法,包括:
- [0021] 采用镁电解槽,以镁电解熔盐体系和氯化稀土的混合物为电解质熔盐,所述电解质熔盐中氯化稀土的含量为 $2\text{wt}\% \sim 15\text{wt}\%$,在 $650^\circ\text{C} \sim 720^\circ\text{C}$ 对所述电解质熔盐进行电解,同时向所述镁电解槽中补加重量为 $(1.5 \sim 11) : 1$ 的无水氯化镁和氯化稀土,在所述电解质熔盐上部形成稀土镁合金。
- [0022] 本发明是直接采用现有的镁电解槽,对电解质熔盐组成及补加熔盐组成进行调节,进而一步制备稀土含量不超过 $10\text{wt}\%$ 的稀土镁合金。
- [0023] 电解法炼镁是生产金属镁的主要方法之一,其是向镁电解槽中加入镁电解熔盐体系,现有的熔盐电解镁主要为含有氯化镁的氯化物熔盐体系,如 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系、 $\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系等三元熔盐体系,或 $\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 熔盐体系等四元熔盐体系;电解同时再向电解槽中补加氯化镁,镁离子在阴极被还原形成镁,由于生成的镁密度小于镁电解熔盐体系的密度,因此生成的镁漂浮于镁电解熔盐体系,电解后收集漂浮于镁电解熔盐体系表面的金属镁即得。

[0024] 本发明首先考虑直接使用现有的镁电解槽制备稀土镁合金,省去重新设计电解槽的工序。但是使用现有的镁电解槽制备稀土镁合金需要满足以下两个条件:

[0025] 第一,要是使镁离子和稀土离子能共电位析出;

[0026] 第二,保证析出的稀土镁合金漂浮于电解槽内的熔盐体系之上。

[0027] 电解制备稀土镁合金的原理是在电极上发生如下反应:

[0028] 阴极: $RE^{3+} + 3e \rightarrow RE$ $Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$;

[0029] 阳极: $2Cl^{-} - 2e \rightarrow Cl_2$ 。

[0030] RE 的标准析出电位为 $-3.37V$, Mg 的标准析出电位为 $-2.34V$ 。为了平衡稀土和镁的析出电位,使两种离子能够共同析出,需要减小 Mg^{2+} 的离子活度,使其电位向负方向移动,相应的使稀土离子活度增大,使其电位向正方向移动,从而在阴极上使两种离子的析出电位接近,产生共析出反应,由此实现一步制备出稀土镁合金。为此,本发明对镁电解槽内电解质熔盐中镁电解熔盐体系和氯化稀土的重量比进行控制,控制电解质熔盐中氯化稀土的重量比为 $2wt\% \sim 15wt\%$,更优选控制为 $2wt\% \sim 10wt\%$,此种比例的电解质熔盐一方面可以保证镁离子和稀土共电位析出,另一方面还能保证电解质熔盐具有较高的电导率、较低的熔点、适当的粘度、密度和表面张力,同时还能保证电解质熔盐的密度高于稀土含量不超过 10% 的稀土镁合金的密度,有利于生成的稀土镁合金上浮,符合现有镁电解槽生产工艺的要求。

[0031] 因此,通过控制电解质熔盐中镁电解熔盐体系和氯化稀土的比例可在实现镁离子和稀土离子能共电位析出的同时保证析出的稀土镁合金漂浮于电解槽内的熔盐体系之上。不需要重新设计新的电解槽结构,即可在现有的电解镁厂直接制备稀土镁合金。

[0032] 电解出的稀土镁合金的稀土含量与电解过程补加的无水氯化镁和氯化稀土的比例有关,为了保证生成的稀土镁合金的稀土含量不超过 10% ,本发明控制电解过程中向镁电解槽中补加无水氯化镁和氯化稀土重量比,控制重量比为 $(1.5 \sim 11) : 1$,更优选为 $(2 \sim 10) : 1$ 。

[0033] 电解过程中,电解温度设为 $650^{\circ}C \sim 720^{\circ}C$ 。为了提高电解效率,阴极电流密度优选设为 $0.5A/cm^2 \sim 10A/cm^2$,阳极电流密度优选设为 $0.1A/cm^2 \sim 2A/cm^2$ 。

[0034] 本发明中采用的镁电解熔盐体系可以为现有的电解法炼镁生产工艺中采用的镁电解熔盐体系,具体如三元镁电解熔盐体系或四元镁电解熔盐体系,三元镁电解熔盐体系优选为 $KCl-NaCl-MgCl_2$ 熔盐体系、 $NaCl-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系、 $CaCl_2-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系;四元镁电解熔盐体系优选为 $CaCl_2-KCl-NaCl-MgCl_2$ 熔盐体系、 $CaCl_2-NaCl-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系或 $NaCl-BaCl_2-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系。更优选采用重量比为 $(4 \sim 4.5) : (2.5 \sim 3.5) : 1$ 的 $KCl-NaCl-MgCl_2$ 熔盐体系、重量比为 $(0.4 \sim 0.5) : (4 \sim 4.5) : (3 \sim 3.5) : 1$ 的 $CaCl_2-KCl-NaCl-MgCl_2$ 熔盐体系、重量比为 $(4.5 \sim 5.5) : (1.5 \sim 2.5) : 1$ 的 $NaCl-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系、重量比为 $(0.8 \sim 1.2) : (4 \sim 5) : (2.5 \sim 3.5) : 1$ 的 $CaCl_2-NaCl-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系、重量比为 $(3 \sim 4) : (1 \sim 1.5) : (0.5 \sim 0.8) : 1$ 的 $NaCl-BaCl_2-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系或重量比为 $(1.8 \sim 2.5) : (3.5 \sim 4.5) : 1$ 的 $CaCl_2-KCl-MgCl_2$ 熔盐体系。

[0035] 电解质熔盐中的氯化稀土中的稀土可以为单一稀土或混合稀土,单一稀土具体如:镧(La)、铈(Ce)、镨(Pr)、钕(Nd)、钷(m)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铽(Tb)、镝(Dy)、钇

(Ho)、铥 (Er)、铥 (Tm)、镱 (Yb)、镱 (Lu)、钪 (Sc) 或钇 (Y), 优选为镧、铈、钆或钇; 混合稀土优选为镧铈混合稀土、镧铈混合稀土或富钇混合重稀土。

[0036] 由上述方案可知, 本发明通过调整电解质熔盐中镁电解熔盐体系和氯化稀土的重量比, 实现镁离子和稀土离子能共电位析出, 同时保证析出的稀土镁合金漂浮于电解槽内的熔盐体系之上, 因此不需要重新设计电解槽结构, 即可在现有的电解镁厂直接制备稀土镁合金。同时, 发明还通过调整电解过程中加的无水氯化镁和氯化稀土的比例控制稀土镁合金中稀土的含量不超过 10%, 进而使其直接就可应用于生产。

[0037] 为了进一步理解本发明, 下面结合实施例对本发明提供的稀土镁合金的制备方法进行描述, 本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0038] 以下实施例中镁电解熔盐体系中各组分重量比如下:

[0039] $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-MgCl}_2$ 熔盐体系 : 5 : 45 : 35 : 11

[0040] KCl-NaCl-MgCl_2 熔盐体系 : 50 : 36 : 12

[0041] NaCl-KCl-MgCl_2 熔盐体系 : 60 : 23 : 12

[0042] $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-KCl-MgCl}_2$ 熔盐体系 : 10 : 44 : 30 : 10

[0043] $\text{NaCl-BaCl}_2\text{-KCl-MgCl}_2$ 熔盐体系 : 50 : 18 : 10 : 14

[0044] $\text{CaCl}_2\text{-KCl-MgCl}_2$ 熔盐体系 : 25 : 53 : 12

[0045] 实施例 1

[0046] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解, 电解质熔盐包括 96wt% 的 $\text{CaCl}_2\text{-KCl-NaCl-MgCl}_2$ 熔盐体系和 4wt% 的 LaCeCl_3 , 电解温度控制为 670°C , 阴极电流密度为 $1\text{A}/\text{cm}^2$, 阳极电流密度为 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$, 电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 87 : 13 的无水 MgCl_2 和 LaCeCl_3 , 在电解质熔盐表面形成稀土镁合金, 电解 2 小时后结束反应。

[0047] 反应后测得: 合金产量为 104g, 合金中镧铈含量为 4%。计算得电流效率为 82%, 镁直收率 91%, 镧铈直收率为 89%。

[0048] 如图 1 所示为本发明制得合金产品的扫描电镜图, 由图可知, 该合金产品为镧铈镁合金。

[0049] 实施例 2

[0050] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解, 电解质熔盐包括 98wt% 的 KCl-NaCl-MgCl_2 熔盐体系和 2wt% 的 LaCl_3 , 电解温度控制为 650°C , 阴极电流密度为 $0.5\text{A}/\text{cm}^2$, 阳极电流密度为 $0.1\text{A}/\text{cm}^2$, 电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 90 : 10 的无水 MgCl_2 和 LaCl_3 , 在电解质熔盐表面形成稀土镁合金, 电解 2 小时后结束反应。

[0051] 反应后测得: 合金产量为 97g, 合金中 La 含量为 2%。计算得电流效率为 85%, 镁直收率 93%, La 直收率为 86%。

[0052] 实施例 3

[0053] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解, 电解质熔盐包括 95wt% 的 NaCl-KCl-MgCl_2 熔盐体系和 5wt% 的 RYCl_3 , 电解温度控制为 690°C , 阴极电流密度为 $2\text{A}/\text{cm}^2$, 阳极电流密度为 $0.4\text{A}/\text{cm}^2$, 电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 85 : 15 的 MgCl_2 和 RYCl_3 。在电解质熔盐表面形成稀土镁合金, 电解 2 小时后结束反应。

[0054] 反应后测得: 合金产量为 96g, 合金中富钇含量为 5.9%。计算得电流效率为 80%, 镁直收率 94%, La 直收率为 88%。

[0055] 实施例 4

[0056] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解,电解质熔盐包括 94wt % 的 CaCl_2 - NaCl - KCl - MgCl_2 熔盐体系和 6wt % 的 CeCl_3 ,电解温度控制为 700°C ,阴极电流密度为 $4\text{A}/\text{cm}^2$,阳极电流密度为 $0.8\text{A}/\text{cm}^2$,电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 80 : 20 的无水 MgCl_2 和 CeCl_3 。在电解质熔盐表面形成稀土镁合金,电解 2 小时后结束反应。

[0057] 反应后测得:合金产量为 92g,合金中 Ce 含量为 7%。计算得电流效率为 78%,镁直收率 92%,Ce 直收率为 88%。

[0058] 实施例 5

[0059] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解,电解质熔盐包括 92wt % 的 NaCl - BaCl_2 - KCl - MgCl_2 熔盐体系和 8wt % 的 YCl_3 ,电解温度控制为 705°C ,阴极电流密度为 $8\text{A}/\text{cm}^2$,阳极电流密度为 $1.6\text{A}/\text{cm}^2$,电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 75 : 25 的无水 MgCl_2 和 YCl_3 。在电解质熔盐表面形成稀土镁合金,电解 2 小时后结束反应。

[0060] 反应后测得:合金产量为 108g,合金中 Y 含量为 8.5%。计算得电流效率为 73%,镁直收率 93%,Y 直收率为 88%。

[0061] 实施例 6

[0062] 向镁电解槽中加入电解质熔盐后进行电解,电解质熔盐包括 90wt % 的 CaCl_2 - KCl - MgCl_2 熔盐体系和 10wt % 的 GdCl_3 ,电解温度控制为 720°C ,阴极电流密度为 $10\text{A}/\text{cm}^2$,阳极电流密度为 $2\text{A}/\text{cm}^2$,电解过程中向镁电解槽中补加重量配比为 70 : 30 的无水 MgCl_2 和 GdCl_3 。在电解质熔盐表面形成稀土镁合金,电解 2 小时后结束反应。

[0063] 反应后测得:合金产量为 116g,合金中 Gd 含量为 10%。计算得电流效率为 70%,镁直收率 95%,Gd 直收率为 88%。

[0064] 由上述结果可知采用本发明提供的方法可直接在现有的镁电解槽中一步制备出稀土含量不超过 10wt % 稀土镁合金,无需再设计新的电解槽,制备工艺简单,大大降低生产成本。

[0065] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0066] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

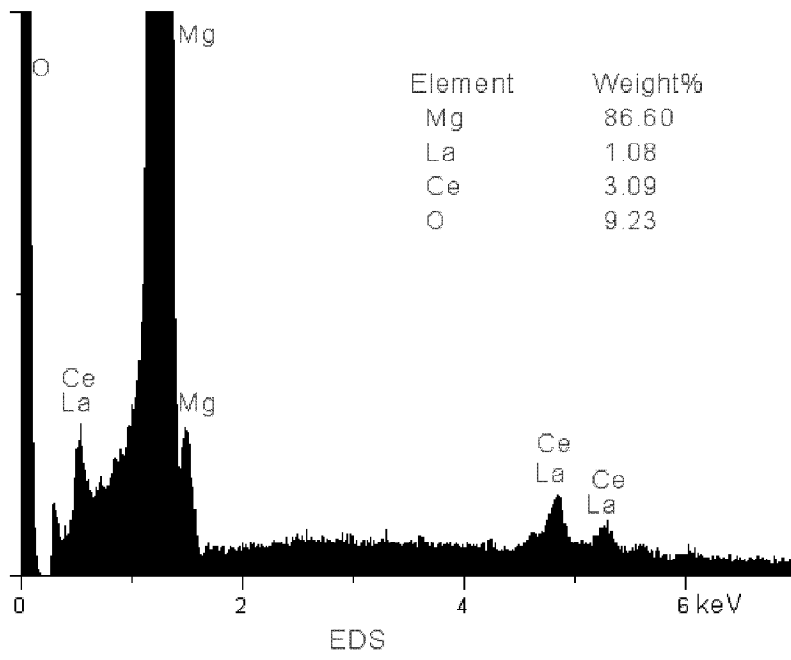


图 1