

# СКАНДИЙ И ЕГО СПЛАВЫ С АЛЮМИНИЕМ

*А.П. Мухачев<sup>1</sup>, Е.А. Харитонова<sup>2</sup>, Д.Г. Скипочка<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Центр химических технологий Академии инженерных наук Украины,  
Днепродзержинск, Украина*

*E-mail: eah@ukr.net;*

*<sup>2</sup>Днепродзержинский государственный технический университет,  
Днепродзержинск, Украина*

Изучено поведение скандия в гидрометаллургических процессах при переработке концентратов урана и циркония. Получены опытные партии оксидов скандия чистотой 99,0 и 99,9% лигатуры алюминия с концентрацией скандия 2 и 10%, разработаны аналитические методики определения содержания примесей и технические условия (ТУ) на все продукты, содержащие скандий. Впервые в промышленной практике предложена азотнокислая технология переработки скандийсодержащего сырья, позволяющая обеспечить безотходность производства и высокое качество оксида скандия. Фторидная технология его переработки и современные конструкционные материалы обеспечили высокое качество фторида скандия и его лигатуры с алюминием. Оптимальные параметры процесса алюмотермического восстановления фторида скандия и разбавительной плавки позволили получить продукт заданной микроструктуры требуемой степени чистоты. Лигатура алюминий-скандий (2 мас.%) успешно прошла промышленные испытания в производстве получения экспериментального сплава 01570 и листового проката из него. Прокат сплава 01570 был использован в производстве топливных баков космического корабля «Буран» для хранения жидкого водорода. Предложенная технология извлечения скандия обеспечивает высокие технико-экономические показатели производства.

PACS: 81.05.-т

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к скандию и его сплавам возник в середине 80-х годов XX века в связи с решением новых космических задач по выводу на орбиту тяжелых кораблей типа «Шаттл», «Буран» и «Энергия» [1, 2]. Увеличение веса поднимаемых в космос грузов требовало перехода на более эффективное и экологически безвредное топливо (жидкий водород), для чего были необходимы стойкие при низких криогенных температурах новые конструкционные материалы на основе наиболее легкого металла – алюминия.

Скандий – это самый эффективный модификатор алюминия и его сплавов. Его добавка, даже в десятых долях процента, создает мелкозернистую однородную структуру сплава с величиной зерна интерметаллидов не более 40...50 мкм. Это обеспечивает повышенную прочность; термическую стабильность; устойчивости к межзеренному разрушению, коррозионному растрескиванию, охрупчиванию; улучшает пластичность сплава и его свариваемость. Сплавы алюминия со скандием имеют высокую стойкость к радиационному излучению и могут служить в качестве первой стенки термоядерного реактора, что предвещает его будущее. Представляют практический интерес и другие области применения скандия [3].

Препятствиями для применения скандия в технике являются его высокая цена, достигающая 5 тыс. \$/кг скандия в оксиде, и малые объемы его производства. Скандий извлекается только попутно, при переработке, например, фосфатных руд урана, концентратов железа, титана или циркония. В Украине скандий ранее извлекался из трех видов сырья (в производстве пигментной окиси титана, закиси-окиси урана, из железосодержащих руд

Желтореченского месторождения). Применение скандия возможно только при достижении высокой степени его чистоты в солях в пределах 99,0...99,99%.

## ПРОИЗВОДСТВО СКАНДИЯ ИЗ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

Действующие технологии извлечения скандия [4] были основаны на применении соляной кислоты, которая требует особых условий, оборудования из титана, дорогостоящей утилизации хлоридных стоков. В Украине начали применять гидрометаллургические технологии попутного извлечения скандия из отходов уранового производства по безотходной азотнокислой схеме, с утилизацией нитрат-иона в производстве азотных удобрений.

Источником скандия были отходы, образующиеся при переработке уран-фосфорного концентрата «Меловое» и содержащие: торий (10...15%), уран (0,6%), продукты их радиоактивного распада, лантаноиды (10%), фосфор (до 3%), железо (50%), скандий (2%). Основной задачей технологии была очистка скандия от радиоактивных элементов при одновременном достижении высокой чистоты его оксида (99,99%). В процессе промышленных испытаний было получено более тонны оксида скандия. С целью расширения сырьевой базы скандия были проведены исследования по попутному извлечению скандия и редкоземельных элементов (РЗЭ) при переработке циркона. Они решали задачу попутного выделения из циркона не только гафния, но и скандия вместе с иттрием и иттербием, достаточно дефицитных элементов среднетяжелой группы с той же высокой степенью чистоты. Эти элементы извлекались из азотнокислых рафинатов после

экстракционного выделения ядерно-чистого циркония, которые должны были направляться на производство натриевой селитры (табл. 1).

Принципиальная технологическая схема попутного извлечения скандия в производстве урана показана на рис. 1.

Таблица 1

Технические требования к оксиду скандия (ТУ 95.148-77)

Наименование показателя	Норма	
	Ос-99,9	Ос-99,0
Внешний вид	Порош. бел. цвета	Порош. бел. цвета
Содержание Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> не менее, %	99,9	99,0
Содержание примесей в пересчете на окислы не менее, %:		
железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,005	0,05
алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,003	0,01
кальция (CaO)	0,01	0,05
меди (CuO), циркония (ZrO <sub>2</sub> )	0,005	0,01
кремния (SiO <sub>2</sub> )	0,01	0,05
марганца (MnO <sub>2</sub> ), магния (MgO)	0,03	0,05
иттрия (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), иттербия (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), титана (TiO <sub>2</sub> )	0,005	0,05
фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	0,01	0,02
Содержание долгоживущих радиоактивных элементов не более, %	1·10 <sup>-10</sup>	1·10 <sup>-10</sup>

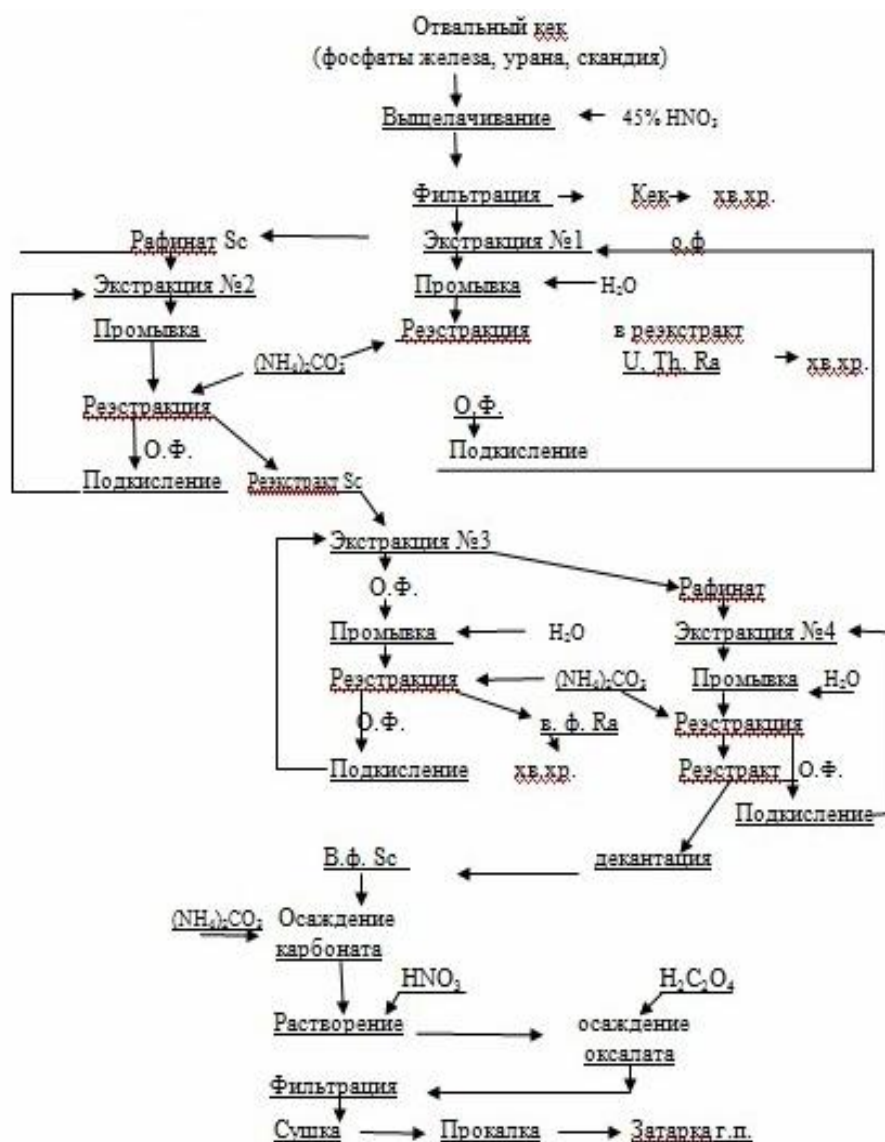


Рис. 1. Технологическая схема получения Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в производстве урана

Из диаграммы состояния алюминий-скандий [5] видно, что оба элемента образуют 4 алюминида:

ScAl<sub>3</sub>, ScAl<sub>2</sub>, ScAl, Sc<sub>2</sub>Al. Учитывая особую память поведения скандия в алюминиевых сплавах,

особенно его способность образовывать интерметаллиды различной крупности с широким диапазоном размера зерна, технологически предпочтительнее получать сплав 10 мас.% скандия с алюминием в первой плавке, который имеет температуру плавления в пределах 1100...1200 °С.

Процесс получения лигатуры, содержащей 20 мас.% скандия, был разработан в Институте химической технологии (Москва, Россия). Он основан на применении индукционной печи с графитовыми нагревателями, так как другого технологического оборудования для этих целей не существовало. Недостатками этого процесса были

малая производительность индукционной печи, потери скандия с возгонами, высокое содержание фтора (до 4 мас.%) в слитке, большая крупность зерна интерметаллида. Все это ухудшало экономичность процесса. Принципиальная технологическая схема получения оксидов скандия, иттрия и иттербия из экстракционных рафинатов производства циркония показана на рис. 2.

Необходимо было создать более производительную установку получения лигатуры алюминия с 2 мас.% скандия мощностью до 12 т в год, чтобы получить сложнoleгированные сплавы с содержанием скандия 0,2 мас.%.

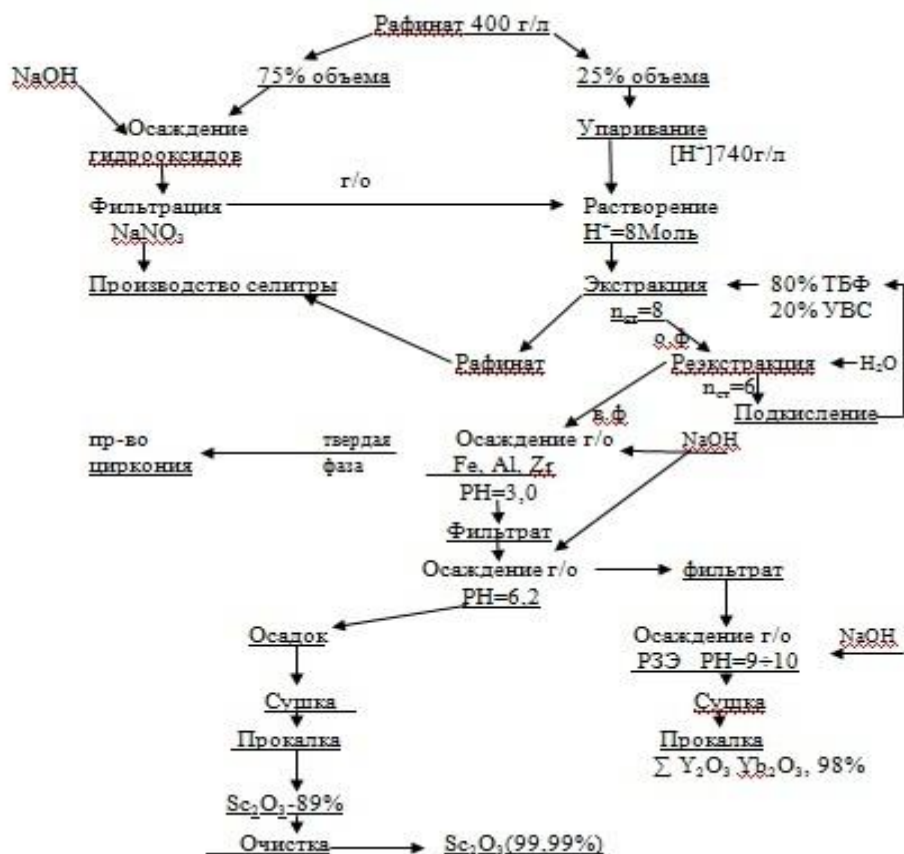


Рис. 2. Технологическая схема получения концентратов Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и P3Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксид скандия (99 мас.%) в количестве 9,0 кг загружали в вертикальный фторатор на дисковые тарелки слоем до 10 мм высотой; 15 дисковых тарелок собирали в пакет, который устанавливали в герметичный реактор. Нагрев фторатора проводили до 550 °С, после чего подавали нагретый до 500 °С фтористый водород. Избыточное давление во фтораторе не должно превышать 10 мм вод. ст. Время фторирования составляет 10 ч. Парогазовая смесь удаляется вакуумным насосом через ловушку-гидрозатвор для превращения фтористого водорода в плавиковую кислоту, а газы направляли в скруббер, орошающийся 10% раствором поташа. Фторид скандия после охлаждения направляли на восстановительную плавку. Коэффициент перехода в системе оксид скандия-фторид скандия равен 1,4 по весу, что достаточно точно характеризует полноту процесса фторирования. Расход фтористого водорода при этом составляет 300% от

стехиометрии, поэтому необходимо его улавливание и возвращение в технологический цикл. В качестве исходных компонентов для восстановительной плавки использовали порошок алюминия и порошок фторида скандия крупностью до 100 мкм. Рассчитанную порцию шихты смешивали равномерно и загружали в металлоприемник, изготовленный из графита, диаметром 500 мм и высотой 500 мм.

На металлоприемник устанавливали две трубы высотой 1,0 м каждая, изготовленные из графита, и конденсатор (сталь X18H10T).

Колба была помещена в шахтную печь с нихромовой спиралью.

Колбу вакуумируют при 20 °С и промывают аргоном в течение 20 мин. После этого вакуумируют до остаточного давления менее чем 2·10<sup>-2</sup> мм рт. ст. Температуру повышают со скоростью 150 °С в час (до 600 °С). При температуре 600 °С в реторте поддерживается

постоянный вакуум. Дальнейший нагрев шихты вели до 880 °С со скоростью 100 °С в час, и выдерживали систему при этой температуре 3 ч. Реакция восстановления протекает в интервале температур 750...950 °С. Дальнейший нагрев шихты вели со скоростью, при которой вакуум в реакторе не опускается ниже значения  $2 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст., процесс вели при этой температуре, пока разряжение в реторте не восстановится, после чего нагрев отключали, а реактор охлаждали аргоном до 60 °С. Слиток лигатуры Al-Sc10%, весом до 50 кг, разрезали на радиальные слитки заданного веса. Стружку сплава собирали и отправляли на переработку. Сплав с 10% скандия разбавляли алюминием в индукционной печи ИСТ-016, для чего использовали чушковой алюминий.

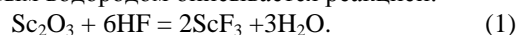
Алюминий плавил при температуре 900 °С. В расплавленный алюминий добавляли сплав скандия (10 мас.%). После этого повышали температуру до 1150 °С и выдерживали 30 мин. Расплав лигатуры с 2 мас.% скандия разливали в кристаллизатор 500x150x30 мм. Слитки весом 5 кг направляли на производство сплавов для получения листового проката. Порошки фторида скандия, алюминия,  $AlF_3$  растворяли в 10% растворе щелочи NaOH или KOH при 80 °С.

Гидроокись алюминия после фильтрации и сушки поступала в производство квасцов. Гидроокись скандия являлась сырьем для получения

оксида скандия. Фтористые соединения направляли на переработку.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс фторирования оксидов скандия фтористым водородом описывается реакцией:



Степень фторирования оксида скандия при температуре 550 °С составляет более 99,0%. Образование сплава скандия протекает по следующим реакциям:

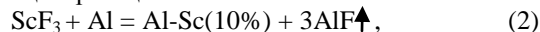


Таблица 2  
Технические требования к сплаву Al-2% Sc.  
ТУ 95.911-81

Наименование показателя	Норма
Массовая доля скандия, %	2,0±0,3
Массовая доля суммы примесей не более, %	0,15
В том числе не более, %:	
железа	0,05
кремния	0,05
меди	0,01
марганца	0,01
магния	0,01
суммы РЗЭ	0,01
фтора	0,01

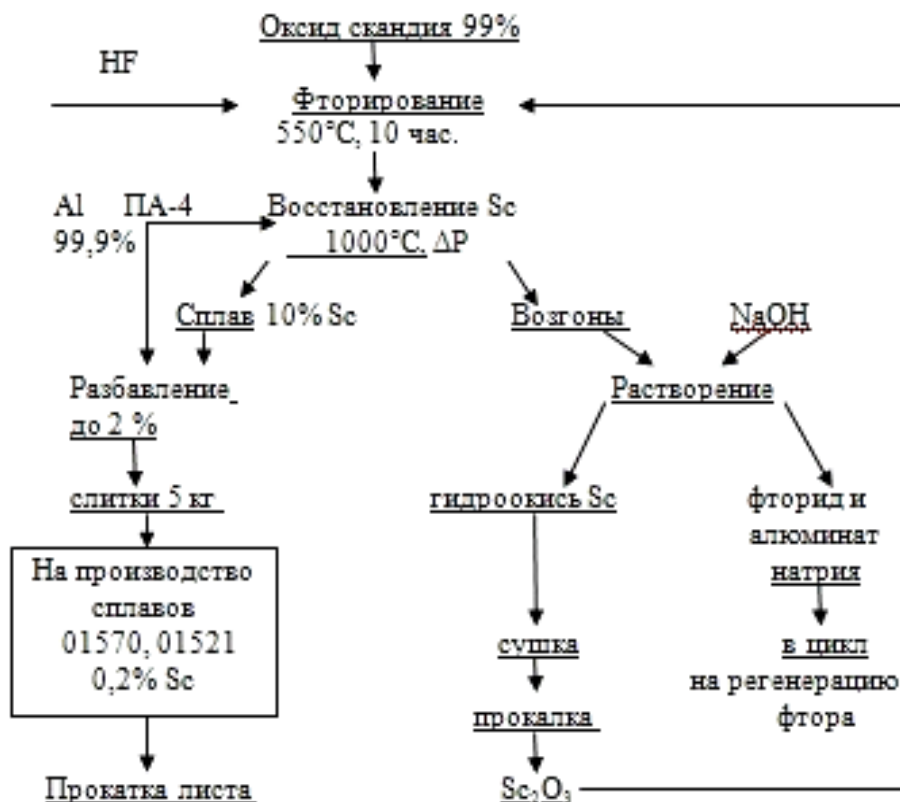


Рис. 3. Блок-схема процесса производства алюминиевого сплава с оксидом скандия

Диспропорционирование монофторида алюминия протекает на конденсаторе при его охлаждении. При 1000 °С и вакууме более  $5,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. происходит нежелательный процесс уноса фторида

скандия, имеющего температуру испарения 1607 °С. Извлечение скандия в слиток составляет 90 мас.%. Рециклинг порошка фторида скандия повышает выход скандия на 5 мас.%. Процесс восстановления

ведут таким образом, чтобы не допустить унос фторида скандия, регулируя температурой и давлением в пределах  $1 \cdot 10^{-1} \dots 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. После окончания процесса восстановления повышают вакуум в системе до  $1 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Основными параметрами процесса восстановления являются абсолютное давление и скорость нагрева шихты в пределах 550...910 °С. Скорость испарения фторида скандия в массе большого объема снижается во времени. Поверхность загруженной смеси уменьшается в процессе получения сплава скандия. Это благоприятно сказывается и на степени возгонки фторида скандия в процессе плавки. Снижение содержания фторида скандия в конденсате достигается путем увеличения избытка алюминия в смеси и проведения процесса восстановления при температуре не выше 1040 °С.

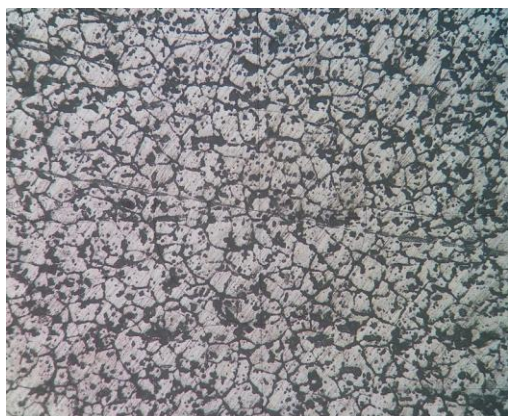


Рис. 4. Микроструктура сплава Al+2%Sc, x160 (условный диаметр зерна 48 мкм)

Процесс получения сплава начинается при 810 °С. Реакция заканчивается при 930 °С. Реакция восстановления при давлении 1 МПа термодинамически невозможна в диапазоне температур до 1200 °С. Скорость процесса восстановления подтверждает кинетические характеристики этого процесса, которые изложены в работе [6]. Полученный сплав полностью соответствовал техническим требованиям по

ТУ 95.911-81 (табл. 2). Принципиальная технологическая схема производства лигатуры с алюминием из оксида скандия приведена на рис. 3.

Структура сплава алюминий-скандий показана на рис. 4, где отчетливо видны зерна интерметаллида в твердом растворе.

Фторид скандия чистотой 99,99% необходим для производства металлического скандия, потребность в котором вырастет в недалеком будущем при реализации новых космических программ, в том числе для полета на Марс.

## ВЫВОДЫ

Испытана технология процесса получения фторида скандия и сплавов алюминий-скандий. Создано опытное производство сплавов скандия с алюминием. Процесс производства сплава Al+2%Sc в индукционной печи позволяет получить равномерное распределение зерен сплава. Крупность зерна сплава не превышает 50 мкм.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Mineral Commodity Summaries*. 1990, p. 148-149.
2. *Mineral Yearbook*. 1988, p. 10-12.
3. В.А. Елагин, В.В. Захаров, Т.Д. Рогова. Перспективы легирования алюминиевых сплавов скандием // *Цветные металлы*. 1982, №12, с. 234-236.
4. Л.В. Фаворская. *Химическая технология скандия*. Алма-Ата: Издательство ОНТИ, КазИМСа, 1969, 143 с.
5. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник / Под ред. Н. Лякишева. Т. 1. М.: «Машиностроение», 1996, 992 с.
6. Г.Н. Звиадзе и др. Изучение кинетики взаимодействия компонентов в системе алюминий-скандий // *Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов*. М.: «Наука», 1978.

Статья поступила в редакцию 09.12.2015 г.

## СКАНДИЙ І ЙОГО СПЛАВИ З АЛЮМІНІЄМ

А.П. Мухачев, О.А. Харитонова, Д.Г. Скипочка

Вивчено поведінку скандію в гідрометалургійних процесах при переробці концентратів урану і цирконію. Отримано дослідні партії оксидів скандію чистотою 99,0 і 99,9% лігатури алюмінію з концентрацією скандію 2 і 10%, розроблені аналітичні методики визначення вмісту домішок і технічні умови (ТУ) на всі продукти, що містять скандій. Вперше в промисловій практиці запропонована азотнокисла технологія переробки сировини, яка містить скандій, і що дозволяє забезпечити безвідходність виробництва і високу якість оксиду скандію. Фторидна технологія його переробки і сучасні конструкційні матеріали забезпечили високу якість фториду скандію і його лігатури з алюмінієм. Оптимальні параметри процесу алюмотермічного відновлення фториду скандію і розбавлювальної плавки дозволили отримати продукт заданої мікроструктури необхідного ступеня чистоти. Лігатура алюміній-скандій (2 мас.%) успішно пройшла промислові випробування у виробництві отримання експериментального сплаву 01570 і листового прокату з нього. Прокат сплаву 01570 був використаний у виробництві паливних баків космічного корабля «Буран» для зберігання рідкого водню. Запропонована технологія добування скандію забезпечує високі техніко-економічні показники виробництва.

## SCANDIUM AND ITS ALLOYS WITH ALUMINUM

*A.P. Mukhachov, E.A. Kharitonova, D.G. Skipochka*

In this paper, the behavior of scandium in hydrometallurgical processes in the processing of concentrates of uranium and zirconium is studied. Experimental batches of scandium oxides with purity of 99.0 and 99.9% aluminum master alloy with scandium concentration of 2 and 10% is obtained, analytical methods for determining impurities and technical specifications (TU) was developed for all products containing scandium. For the first time in industrial practice was offered a processing technology of scandium nitrate-containing raw materials, allowing to provide free production and high quality scandium oxide. Fluoride processing technology and modern construction materials provide a high quality scandium fluoride and aluminum master alloy. Optimum process parameters of aluminothermic recovery of scandium fluoride and its melting allow to obtain a product with desired microstructure and its given purity. Aluminum-scandium ligature (2 wt.%) was successfully tested in industrial production of experimental alloy 01570 and rolled out of it. Roll out of alloy 01570 has been used in the manufacture of fuel tanks of spacecraft "Buran" for the storage of liquid hydrogen.