

氟化物熔盐共电沉积制备 Gd-Mg 中间合金研究

彭光怀, 郭雪锋, 邱承洲, 韩宝军, 方玲, 张小联

(赣南师范学院 化学与生命科学学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 以混合 Gd_2O_3-MgO 为原料, 在 $GdF_3-LiF-BaF_2-CaF_2$ 氟化物熔盐体系中研究一步法共电沉积制备了 Gd-Mg 中间合金, 探讨了电解质成分、原料 Gd_2O_3-MgO 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 、电解温度等对电流效率的影响。研究表明, 共电沉积得 Gd-Mg 中间合金以 $GdMg$ 相存在, 成分均匀; 随电解质成分 GdF_3 含量、原料 Gd_2O_3-MgO 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 、电解温度、电流密度的提高, 电流效率均先升后降; 当电解质 GdF_3 含量为 85w%、原料 Gd_2O_3-MgO 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 为 86w%、电解温度为 1050℃、体电流密度 $0.10A/cm^3$ 时, 电流效率最高达到 80%。

关键词: 氟化物熔盐; 共电沉积; 电流效率; Gd-Mg 中间合金

中图分类号: O646.541 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2010)02-0016-04

Preparation of Gd-Mg Master Alloy by Co-electrodeposition Method in Fluoride Molten Salt

PENG Guang-huai, GUO Xue-feng, QIU Cheng-zhou, HAN Bao-jun,

FANG Ling, ZHANG Xiao-lan

(School of Chemistry and Life Science, Gannan Normal University, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

Abstract With mixed Gd_2O_3-MgO as raw materials, the preparation of Gd-Mg master alloy by direct co-electrodeposition in $GdF_3-LiF-BaF_2-CaF_2$ fluoride molten salt system is studied. The effects of electrolyte composition, $Gd/(Gd+Mg)$ of blended stock, electrolysis temperature and current density on current efficiency are then discussed. It is shown through the results that there is a Gd-Mg phase with homogeneous distribution in Gd-Mg master alloy prepared by co-electrodeposition. Current efficiency increases to a certain value at first and thereafter decreases with the increasing of GdF_3 content in electrolyte, $Gd/(Gd+Mg)$ of blended stock, electrolysis temperature and volume current density. The optimal operating conditions are 85w% content of GdF_3 in electrolyte, 86w% Gd content of alloy, $0.10A/cm^3$ of volume current density and the temperature of 1050℃.

Key words fluoride molten salt; co-electrodeposition; current efficiency; Gd-Mg master alloy

0 引言

稀土元素在镁合金中具有除氧去氢、晶粒细化、晶界强化、防氧化等作用, 稀土镁合金已经成为了重要的高强耐热镁合金系之一, 展现了非常优良的强度、抗蠕变、耐热与耐腐蚀性能组合, 已经接近了铝合金的水平^[1,2]。熔炼过程中, 稀土成分一般是以稀土镁中间合金形式加入, 而稀土镁中间合金的生产一般采用在镁液中添加稀土的方法熔配而成。由于稀土在镁中固溶度有限以及稀土特别是中重稀土比镁熔点高得多, 所以熔配过程容易烧损, 产生稀土元素的偏析, 并消耗了热能。有研究^[3,4]采用稀土氯化物体系电解法制备稀土镁中间合金, 此种体系电解电流效率较低, 阳极气体为腐蚀性很强的 Cl_2 , 而稀土氟化物体系电解法在电流效率、操作稳定性、环保型等方面展现了良好的发展趋势, 并成功制备了 Y-Mg 合金等^[5,6]。本实验

收稿日期: 2010-03-03 基金项目: 2005 年江西省科技厅工业攻关重点项目《高强耐热重稀土镁合金研制》

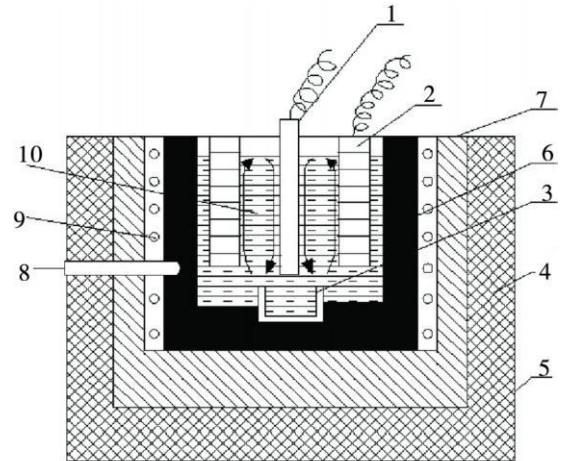
第一作者简介: 彭光怀 (1974-), 男, 硕士, 讲师。主要研究方向: 稀土熔盐电解与生产。E-mail: pghnick@yahoo.com.cn

以高强度耐热镁合金使用较多的因熔点高而需要高温钙热还原制备的钷与镁的中间合金制备为例, 采用 $GdF_3 - LiF - BaF_2 - CaF_2$ 熔盐体系, 以混合 $Gd_2O_3 - MgO$ 为原料, 一步法共电沉积制备 Gd-Mg 中间合金, 主要研究各参数对共电沉积电流效率的影响, 为低成本、环保型的稀土镁中间合金生产打下一定的基础。

1 试验

试剂: LiF (工业纯, $\geq 99\%$), 新余市赣锋锂业有限公司; BaF_2 (工业纯, $\geq 99\%$), 河北雄威化工股份有限公司; CaF_2 (工业纯, $\geq 99\%$), 江苏省通州市化学试剂厂; MgO (工业纯, $\geq 99.8\%$), 青岛裕祥氧化镁厂; GdF_3 , Gd_2O_3 (工业纯, $\geq 99.9\%$), 江西省定南县南方稀土有限责任公司。熔盐中, $GdF_3 - LiF$ 的 GdF_3 质量百分数在 $70\% \sim 93\%$ 之间, BaF_2 与 CaF_2 的质量为 $GdF_3 - LiF$ 质量的 4% (其中 $BaF_2 : CaF_2$ 为 $3 : 1$), 混合 $Gd_2O_3 - MgO$ 原料的加入量为熔盐质量的 3% 。

电解装置: 电解直流电源: $500 A / 0 - 24 V$ 可控硅整流器, 额定电压 $24 V$, 额定电流 $600 A$, 赣州虔龙整流器厂; 电解槽: $\Phi 150 / 130 \times 280 mm - \Phi 200 / 180 \times 280 mm$ 石墨坩埚, 外加铁套; 阳极: 石墨筒, 尺寸随电解槽与试验参数要求变化; 电解槽体采用具有自动控温系统的电阻炉加热并控温, 试验装置见图 1。



1-钨阴极 2-石墨阳极 3-钼坩埚 4-保温材料
5-炉壳 6-石墨电解槽 7-耐火材料 8-温度计
9-硅碳棒加热元件 10-熔体

图1 试验装置示意图
Fig.1 Schematic drawing of Gd-Mg master alloy electrolysis installment

合金共沉积电流效率 = 电解实际得到的金属质量 / 据电化学原理应得到的金属质量; 合金成分分析采用 EDTA 滴定法测定; 合金密度采用常州诺基仪器有限公司 FA 1104J 固体密度测试电子天平测试。

2 试验原理

氟化物熔盐共电沉积稀土镁中间合金以氟化稀土 - 氟化锂等氟化物为熔盐电解质, 使氧化稀土与氧化镁混合物在高温熔盐电解质中逐渐溶解并产生稀土离子与镁离子, 控制适当的电解参数, 造成一定的浓差极化使阴极区域两种金属离子达到相近的析出电位, 在阴极上同时析出并合金化, 合金液滴因密度比熔盐电解质大及熔体循环 (见图 1) 而降沉至槽底承接坩埚中, 得稀土镁中间合金。图 2 图 3 分别为 $GdF_3 - LiF$ ^[7], $Gd - Mg$ ^[8] 的相图。选用的电解质的成分要求具有较低的初晶温度和密度 (低于 Gd-Mg 合金的密

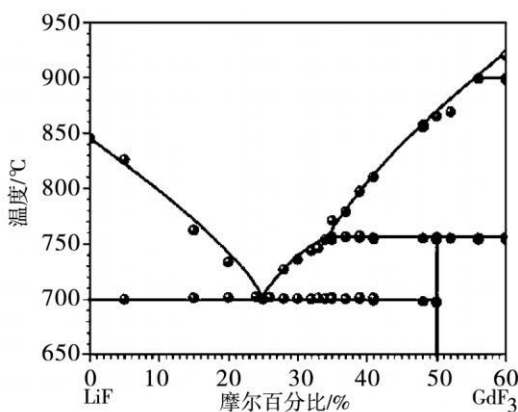


图2 $GdF_3 - LiF$ 相图
Fig.2 $GdF_3 - LiF$ phase diagram

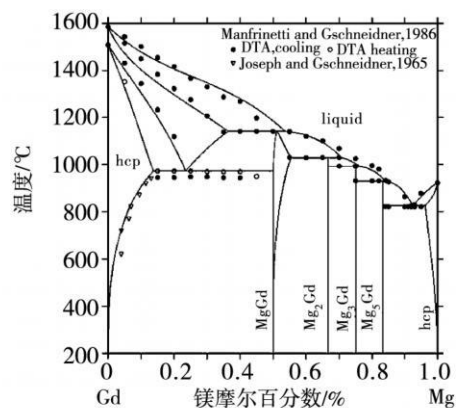


图3 Gd-Mg 合金相图
Fig.3 Gd-Mg phase diagram

度),合适的电导率、粘度、蒸汽压以及对混合氧化物较大的溶解能力,本实验选用 GdF_3 含量在 70% ~ 93% 之间,同时添加适量的 BaF_2 、 CaF_2 ,降低熔盐表面张力与蒸汽压,利于合金聚集沉降及减少熔体挥发; $Gd-Mg$ 合金产品的密度要大于电解质,初晶温度低于 $1000^{\circ}C$; Gd 含量 80% ~ 95%;为节能、减少挥发、提高电流效率选择尽可能低的电解温度,但高于电解质及合金初晶温度 $50^{\circ}C$ 以上,以维持电解过程稳定性,电解温度控制在 $950 \sim 1150^{\circ}C$ 。

3 结果与讨论

3.1 多种氟化物熔盐电解质成分下电解温度对电解电流效率的影响

图 4 为原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值为 85%,多种氟化物熔盐电解质成分体系下电解温度对电流效率的影响。可以看出,电解质含 GdF_3 在 70% ~ 93% 之间,除 93% GdF_3 的电解质体系电流效率很低且规律不明显外,电流效率均随电解温度先上升后下降, GdF_3 含量为 70%、75%、80% 时,电流效率最高点的电解温度在 $1100^{\circ}C$,而 GdF_3 含量为 85% 时,电流效率最高点的电解温度在 $1000 \sim 1050^{\circ}C$,可能是由于高温熔融状态下氟化物熔盐对稀土氧化物的溶解能力较低(2% ~ 3%)^[9],在 GdF_3 含量较低时,小幅温度提高有利于溶解更多氧化物,提高了易于放电的多元稀土络合离子溶度^[10,11],提高了电流效率;而 GdF_3 含量提高到 85% 后,电解质溶解氧化物能力大幅增加,电解温度的提高增加了电解质对金属的溶解能力,因而 GdF_3 含量为 85% 时的电流效率最佳温度反而有所降低。

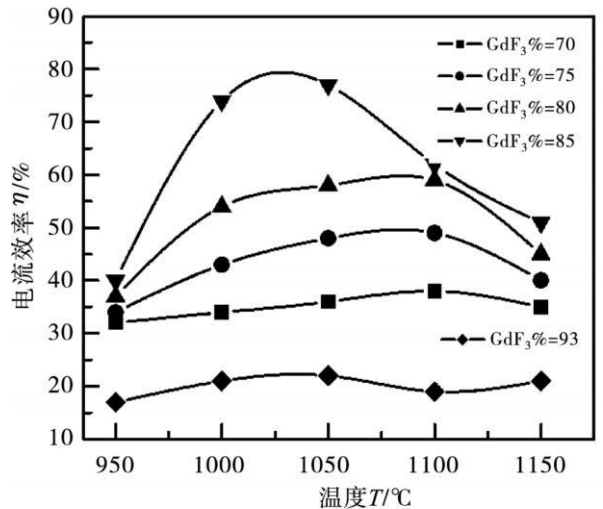


图4 电解温度对电流效率的影响

Fig.4 Effect of temperature on current efficiency

3.2 原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 比例对电流效率的影响

混合原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 比例决定了电解得到的 $Gd-Mg$ 中间合金成分(温度 $1000 \sim 1050^{\circ}C$ 时, GdF_3 的理论分解电压大于 5V,而 Gd_2O_3 的小于 $3V$ ^[9],电解的阴阳极电压控制在 3V 左右,因此中间合金中来源于 GdF_3 的 Gd 可以忽略不计)、密度、熔点。阴极共析 $GdMg$ 同时合金化,通过密度差及熔体循环沉积在坩锅中,因此合金与熔体应有一个合适的密度差。表 1 为 $Gd-Mg$ 合金密度随 Gd 含量的变化,图 5 为某电解质体系下原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值对电解电流效率的影响。

表 1 $Gd-Mg$ 合金密度随 Gd 含量的变化

Tab 1 The density of $Gd-Mg$ master alloy with different Gd component

Gd 质量 %	80	82	84	86	88	90	92	94
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	4.58	4.97	5.21	5.42	5.73	5.83	6.15	6.49

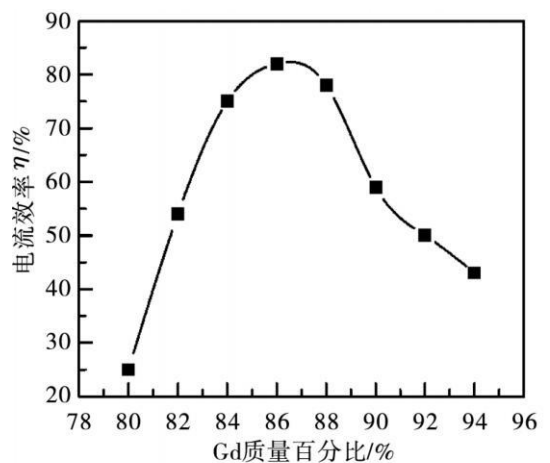


图5 Gd_2O_3-MgO 中 $Gd\%$ 对电流效率的影响
Fig.5 Effect of $Gd\%$ of Gd_2O_3-MgO on electric current efficiency

由表 1、图 5 可知, $Gd-Mg$ 合金密度随 Gd 含量增加而增加,而电流效率则是随原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值增加先升高后降低,在 Gd 含量为 86% 时最大,电流效率为 82%。 Gd 含量越高, $Gd-Mg$ 合金密度越大,越适合合金沉降,但 Gd 含量超过 87% 后,电解得 $Gd-Mg$ 熔点迅速增加(见图 2),电解过程中阴极表面易粘结高熔点固态富 Gd 合金,使合金难以沉积于承接坩锅,恶化阴极过程,降低电流效率。但原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值过低,则电解得合金密度过低,与熔体密度差小,不利于合金液的沉降,因而电流效率较低,严重时(比

如 $Gd/(Gd+Mg)$ 值为 80% 时), 产生富 Mg 的 Gd-Mg 合金 (Mg 含量 30% ~ 40%) 漂浮于熔体表面, 形成液态阴极, 使炉内的熔体循环效果降低, 甚至漂浮在阴极与阳极之间, 致使电流短路, 电解停止, 极大地降低电流效率。

3.3 电流密度对电流效率的影响

电流密度包括阴极、阳极电流密度、体电流密度 (为电解总电流与熔体总体积的比值), 其中阴极、阳极电流密度在稀土熔盐电解中被关注比较多, 阴极电流密度范围比较宽并可以通过阴极直径大小调节; 阳极电流密度相对较小, 实践表明在 $0.8 \sim 1.6 \text{ A/cm}^2$ 之间比较适宜。由于电解质对 Gd_2O_3 、MgO 及其解离离子的溶解能力不同及 Gd-Mg 存在密度差而易分层等特性, 混合 $Gd_2O_3 - MgO$ 及其解离离子在熔体中的传质与均匀性, Gd-Mg 均匀性主要靠熔盐的体循环保证, 因此此处主要考虑体电流密度, 在电解质中 GdF_3 含量为 85%、原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值为 86%、电解温度 1050°C 条件下, 电解电流效率与体电流密度的关系见图 6。

随体系电流密度在 $0.07 \sim 0.14 \text{ A/cm}^3$ 范围内增加, 电流效率先增加后降低, $0.1 \sim 0.11 \text{ A/cm}^3$ 时效果最好。体电流密度在 $0.07 \sim 0.09 \text{ A/cm}^3$ 之间, 熔体循环弱, 加入的混合 $Gd_2O_3 - MgO$ 原料容易沉积于电解槽与承接坩埚底部, 难以获得熔体体循环充分搅拌、传质均匀, 其解离离子少, 阴极 Gd-Mg 有效放电析出效率低; 体电流密度大于 0.12 A/cm^3 后, 体电流密度容易导致剧烈的熔体搅动以及熔体局部特别是阴极位置过热, 使阴极析出的金属在沉降过程中被冲刷到阳极, 反复氧化还原, 降低电流效率, 特别是体电流密度高于 1.4 左右, 阴极位置过热使 Gd-Mg 分层, 形成两种成分的 Gd-Mg 合金, 一种 Gd 含量高 (93% ~ 98%), 易粘结在阴极表面, 一种镁含量高 (70% ~ 90%), 漂浮于熔体表面燃烧, 极大低降低了合金电解效率。

3.4 XRD 分析

对 Gd 含量为 86wt% 的中间合金进行 XRD 测试, 如图 7, 分析得 Gd-Mg 中间合金的主要物相为 GdMg 与 Gd-Mg 合金相图一致, 其原子比为 1:1, 理论 Gd 含量约为 86.7%, 与化学成分相近, 说明所采用氟化物熔盐共电沉积制备的 Gd-Mg 中间合金成分均匀。

4 结 论

1) 采用 $GdF_3 - LiF - BaF_2 - CaF_2$ 熔盐体系, 以混合 $Gd_2O_3 - MgO$ 为原料, 共沉积一步法制备 Gd 含量 84% ~ 88% 的 Gd-Mg 中间合金是可行的;

2) 电解质成分、原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值、电解温度、体电流密度对电解电流效率的影响显著, 随电解质 GdF_3 含量、原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值、电解温度、体电流密度的提高, 电流效率均先升后降, 电解质中 GdF_3 含量为 85%、原料 $Gd_2O_3 - MgO$ 中 $Gd/(Gd+Mg)$ 值为 86%、电解温度 1050°C 、体电流密度 0.10 A/cm^3 时电流效率最佳, 达到 80%;

3) 共电沉积得 Gd-Mg 中间合金以 GdMg 相存在, 成分均匀。

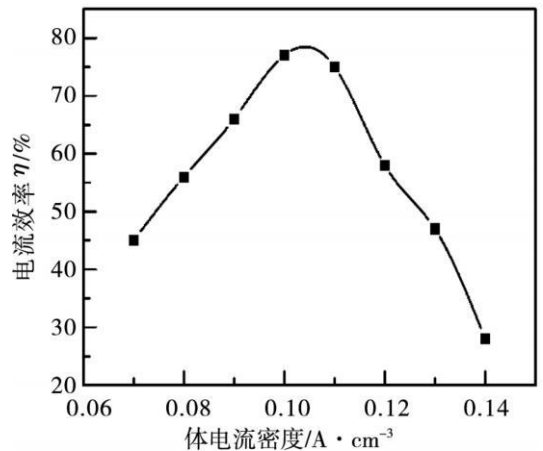


图6 体电流密度对电流效率的影响
Fig.6 Effect of volume current density on electric current efficiency

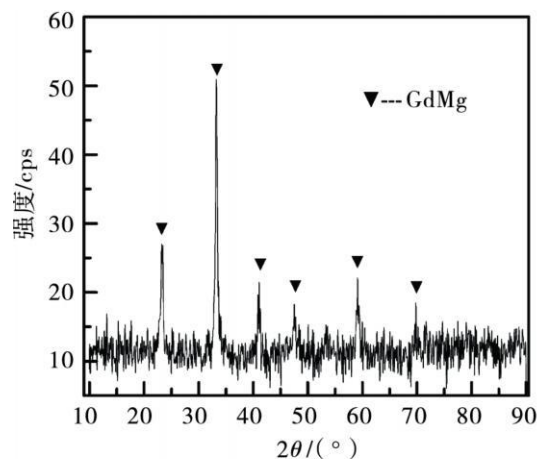


图7 Gd-Mg 中间合金 XRD 图谱
Fig.7 XRD pattern of the Gd-Mg master alloy

(下转第 26 页)

- [16] Mikkelsen D, Kappler U, Wehli et al Visualization of pyrite leaching by selected thermophilic archaea: nature of microorganism - ore interactions during bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2007, 88(1-4): 143-153.
- [17] Rohwender T, Gehke T, Kinzler K, et al Bioleaching review part A: progress in bioleaching fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(3): 239-48.
- [18] 邹平, 张文彬, 林连兵, 等. 以黄铜矿为主的低品位硫化铜矿生物浸出体系中的细菌优势菌群 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(4): 761-767.
- [19] Lane D J, Pace B, Olsen G J, et al Rapid determination of 16S ribosomal RNA sequences for phylogenetic analyses [J]. Proc Natl Acad Sci U S A, 1985, 82(20): 6955-6959.
- [20] 张兰兰, 邹平, 魏云林, 等. 一株氧化亚铁硫杆菌的系统进化分析及其浸矿效果研究 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(4): 77-80.
- [21] Jack Barrett, Hughes M N, Kamavako G L M et al Extraction by Bacterial Oxidation of Minerals [M]. Ellis Horwood, 1993.
- [22] 姚国成, 阮仁满, 温健康. 生物冶金常用浸矿菌种及改良育种的基本方法 [J]. 金属矿山, 2002, (11): 26-29.
- [23] 方兆珩, 柯家骏. 生物浸出低品位镍铜硫化矿 [J]. 有色金属, 2002, (4): 2-20.
- [24] 陈泉军, 方兆珩. 硫杆菌浸出低品位镍铜硫化矿 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(1): 49-53.
- [25] 张广积, 方兆珩. 氧化亚铁硫杆菌浸出镍黄铁矿机理的初步分析 [J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 374-377.
- [26] 谢海云, 刘中华, 周峨. 高铁离子浓度下氧化亚铁硫杆菌的生长行为 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 43-46.
- [27] Jose A. Rojas-Chapana, Michael Giersig, Helmut Tributsch. The path of Sulfur During the Bio-oxidation of Pyrite by Thiobacillus Ferrooxidans [J]. Fuel, 1996, 75(8): 923-930.

(上接第 19 页)

参考文献:

- [1] Smola B, Stulkova I, Von Buch F, et al Molecular Structural aspects of high performance Mg alloys design [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 324(1-2): 113.
- [2] Mordke B L. Development of highly creep resistant magnesium alloys. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 391.
- [3] Cathro K J, Deutscher R L, Sharma R A. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, 27(4): 404.
- [4] Zhang D P, Fang D Q, Wang J, et al Preparation of Magnesium-Rare Earth Master Alloy Using Electrowinning Method with Subsidence Cathode [J]. Materials Science Forum, 2005, 488-489: 235.
- [5] Bratland D, Boe G, Grjothem K. Electrowinning of Yttrium-Aluminum and Yttrium-Magnesium Alloys From Molten Fluorides [J]. Rev. Chim. Miner, 1973, 10(1): 347.
- [6] 贺圣, 李宗安, 颜世宏, 等. YF_3-LiF 熔盐体系中氧化物电解共沉积钇镁合金的阴极过程研究 [J]. 中国稀土学报, 25(1): 120.
- [7] Ranieri IM, Bressiani A H A, Morato S P, et al The phase diagram of the system $LiF-GdF_3$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 379(1-2): 95.
- [8] Guo C P, Du Z M, Li C R. A thermodynamic description of the $Gd-Mg-Sn$ system [J]. Calphad, 2010, 34(1): 90-97.
- [9] 徐光宪. 稀土(中册) [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 168, 129.
- [10] 吴其山. $Nd_2O_3-NdF_3-LiF$ 熔盐体系中电导率及钽溶解度的测定 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(1): 52.
- [11] 胡宪伟, 王兆文, 罗旭东, 等. 氟化物熔盐中含钽及钽-氧络合离子存在形式的研究 [J]. 稀土, 2008, 29(5): 58.