

文章编号: 1674-9669(2011)04-0001-003

氟化物熔盐共电沉积制备 Gd-Zr-Mg 合金的研究

张小联, 彭光怀, 郭雪峰, 韩宝军

(赣南师范学院化学与生命科学学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 采用 $\text{GdF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ 为电解质熔体, Gd_2O_3 、 ZrO_2 及 MgO 混合氧化物为原料共电沉积 Gd-Zr-Mg 中间合金, 考察了电解温度、阴极电流密度及混合氧化物原料中 ZrO_2 的含量对电解电流效率及所得中间合金中 Zr 含量的影响。研究表明: 电流效率随温度和电流密度增大均先增后减, 随混合氧化物原料中 ZrO_2 含量增大则减小; 电解得 Gd-Zr-Mg 合金中 Zr 含量随电解温度和混合氧化物原料 ZrO_2 含量的增加而增加, 随阴极电流密度的增加则是先增后减, 电流效率可达 57 %, Zr 含量能达到 10 %~11 %。

关键词: 熔盐电解; 共电沉积; Gd-Zr-Mg 中间合金; 电流效率

中图分类号: TF125.2 **文献标识码:** A

Gd-Zr-Mg Master Alloy Production by Co-electrodeposition in Fluoride Molten Salt

ZHANG Xiao-lian, PENG Guang-huai, GUO Xue-feng, HAN Bao-jun

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

Abstract: Gd-Zr-Mg master alloy was prepared by co-electrodeposition method using mixed $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ as raw materials and $\text{GdF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ as molten salt system. Effects of electrolysis temperature, cathode current density and content of ZrO_2 in raw materials on the current efficiency and alloy content of Zr in prepared master alloy were investigated. The results show that the current efficiency increased initially with electrolysis temperature and cathode current density then decreased, whereas decreased with increasing content of ZrO_2 in raw materials. And the content of Zr in master alloy increased with increasing electrolysis temperature and content of ZrO_2 in raw materials, whereas increased initially with cathode current density and then decreased. And the current efficiency was 57 % and content of Zr in master alloy amounted to 10 %~11 % under the optical electrolysis technique.

Key words: molten salt electrolysis; co-electrodeposition; Gd-Zr-Mg master alloy; current efficiency

0 前言

与铝合金相比,迅猛发展的第三大结构材料镁合金的耐热、耐蚀差,抗拉强度等力学性能仍偏低^[1],为此人们在合金化与加工方法方面做了大量的工作。添加锆能获得非常好的细晶强化与固溶强化效果^[2-3];而

稀土元素则可细化合金组织、降低合金在液态和固态下的氧化倾向,减少有害杂质元素,提升传统镁合金强度、塑性、耐磨性、耐蚀性等。

为提高合金化效果及其元素的回收率,实践中一般采用锆镁、稀土镁中间合金加入。目前制备 Mg-Zr 中间合金的方法主要有锆粉与镁对掺、镁还原 ZrCl_4 和镁还原 K_2ZrF_6 等方法,其均存在偏析严重,夹渣,

收稿日期: 2011-02-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51064001)

作者简介: 张小联(1965-),男,教授,主要从事稀土金属材料 and 镁合金材料方面的研究, E-mail: zhlxzyw@126.com.

成本较高等不足;而通过氯化物、氟化物熔盐电解能制备 Mg-Y、Mg-Nd、Mg-Ce 和 Mg-Y_{nm}、Mg-Nd_{nm}、Mg-Ce_{nm} 等^[4-8],本研究拟采用氟化物熔盐共电沉积稀土镁中间合金工艺,添加 ZrO₂ 到 Gd₂O₃、MgO 混合物料中,通过工艺的优化,一步法制备含 Zr 较高的 Gd-Zr-Mg 中间合金。

1 实验

原料:LiF(工业纯,≥99%),新余市赣锋锂业有限公司;BaF₂(工业纯,≥99%),河北雄威化工股份有限公司;MgO(工业纯,≥99.8%),青岛裕祥氧化镁厂;GdF₃(工业纯,≥99.5%)和 Gd₂O₃(工业纯,99.5%),江西定南县南方稀土有限责任公司;ZrO₂(工业纯,≥99.5%),天津市福晨化学试剂厂。

设备: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:Φ(150/130 mm)×280 mm-Φ(200/180 mm)×280 mm 的石墨坩埚(外加铁套);阴极:Φ13 mm 钨棒,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,试验装置示意图见图 1。

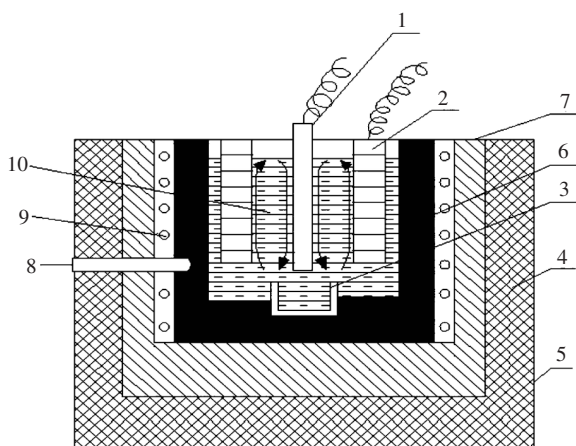


图1 试验装置示意图

1.钨质阴极;2.石墨阳极;3.钨坩埚;4.保温材料;5.电解槽外壳;
6.石墨坩埚;7.导电板;8.热电偶温度计;9.硅碳棒;10.熔体

在电解槽中,以钨作阴极,石墨作阳极,熔融的 GdF₃-LiF-BaF₂ 为电解质,Gd₂O₃、MgO 及 ZrO₂ 混合氧化物为原料,在直流电场作用下,溶解在电解质中的 Gd³⁺、Zr⁴⁺、Mg²⁺ 在阴极附近被还原成单质金属,并立即合金化形成 Gd-Zr-Mg 液体沿阴极落入承接钨坩埚中;O²⁻ 在阳极表面被氧化为 O₂,并与石墨反应生成 CO₂ 及 CO 气体。实验电极反应式:

阴极:Gd³⁺+3e⁻→Gd(s);Zr⁴⁺+4e⁻→Zr(s);Mg²⁺+2e⁻→Mg(l)

Gd(s)+Zr(s)+Mg(l)→Gd-Zr-Mg (l)

阳极:2O²⁻-4e⁻→O₂↑;C+O₂→CO₂↑;C+O₂→CO↑

用打弧机起弧,加入一定比例的电解质升温至正常电解温度后,撤去打弧机,插入阴极,通直流电,连续均匀加入上述混合氧化物原料,电解 50 min 后出炉浇铸,待冷却后剥去熔盐,称量分析所得合金。

2 实验结果

2.1 电解温度对 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量、电流效率的影响

电解过程中采用电解质成分 GdF₃:LiF:BaF₂=80:15:5,混合氧化物比例 Gd₂O₃:ZrO₂:MgO=65:20:15(重量比),阴极电流密度 12 A/cm²,通过改变电阻炉加热功率调节电解温度,考察电解温度对电解电流效率及所得产物中间合金中 Zr 含量的影响,见图 2。

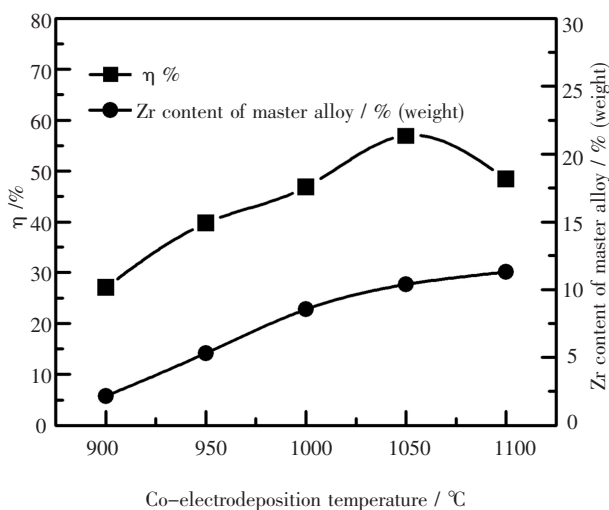


图2 电解温度对电解电流效率及所得 Gd-Mg-Zr 中间合金 Zr 含量的影响

可见,随着电解温度升高,电解电流效率先增加后减小,当温度为 1050 °C 时,电流效率最大为 57.02 %;而所得产物 Gd-Mg-Zr 中间合金中 Zr 含量在试验温度范围内随温度升高始终增加,当温度大于 1050 °C 后,产物 Gd-Mg-Zr 中间合金中 Zr 含量增幅较小。电解温度升高,增强了电解质对氧化物的溶解能力使 Gd、Zr、Mg 离子浓度增大,同时增强了其扩散能力,促进离子放电,使电流效率增加,同时所得合金由于有较高的合金化温度促使 Zr 含量增加;但当温度超过 1050 °C 后,电解质熔体对金属的溶解能力增强,

熔体搅动剧烈,使各种金属及其离子在电场的作用下的移动更加迅速,电解出来的金属来不及合金化,就被带到阳极附近,发生氧化,二次作用加剧,降低了电流效率;温度在 1050 ℃ 以上时,合金中 Zr 含量依然增大,其原因可能是所得合金液中 Mg 易分层上浮(在试验中常能发现有镁的漂浮与燃烧),使含少量 Gd 的 Mg 二次作用剧烈,使合金中 Mg、Gd 的含量降低,而 Zr 的含量稍有升高。

2.2 电流密度对电解电流效率及所得 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量的影响

图 3 为电解质成分 $\text{GdF}_3\text{:LiF:BaF}_2 = 80\text{:}15\text{:}5$, 混合氧化物比例 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{:MgO} = 65\text{:}20\text{:}15$, 电解温度 1050 ℃, 阴极电流密度 2~14 A/cm^2 对电解电流效率及所得 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量的影响。

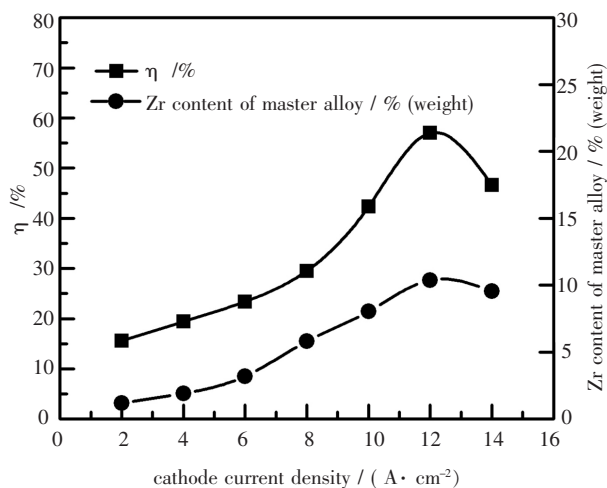


图3 阴极电流密度对电解电流效率及所得 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量的影响

当电流密度低于 12 A/cm^2 , 电解电流效率与所得合金中 Zr 含量均随阴极电流密度的增加而增加, 电流密度为 12 A/cm^2 时, 电流效率最大, 为 57.02 %, 合金中 Zr 含量最高 10.37 %; 而电流密度超过 12 A/cm^2 后, 电流效率和合金中 Zr 含量同时下降。较大的电流密度能有利于电解质的循环, 促进熔体中各种离子的传质及各种离子的放电, 使电解电流效率增加; 但当电流密度过大时, 电解质的循环过于剧烈及阴极区过热会使电流效率降低。所得 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量与共电沉积过程中 Zr、Mg、Gd 合金化速率有关^[9], 阴极电流密度较小(小于 12 A/cm^2), Zr 与 Mg、Gd 合金化速率大于 Zr 的沉积速率, 导致合金中 Zr 含量增加; 电流密度较大(超过 12 A/cm^2), Zr 与 Mg、Gd 合金化速率小于 Zr 的沉积速率, 合金 Zr 含量则有所降低。

2.3 混合氧化物中 ZrO_2 含量对 Gd-Zr-Mg 合金电影响

在电解质成分 $\text{GdF}_3\text{:LiF:BaF}_2 = 80\text{:}15\text{:}5$, 阴极电流密度为 10 A/cm^2 , 电解温度 1060 ℃ 的实验条件下, 采用混合氧化物原料 $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{:MgO} = 70\text{:}10\text{:}20, 65\text{:}15\text{:}20, 60\text{:}20\text{:}20, 55\text{:}25\text{:}20$, 考察原料中 ZrO_2 含量对电流效率、电解所得 Gd-Mg-Zr 合金中 Zr 含量的影响, 实验结果见图 4。

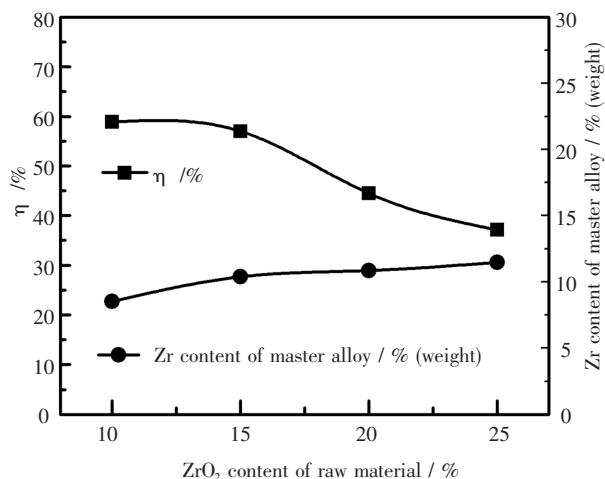


图4 混合氧化物中 ZrO_2 含量与电流效率及所得 Gd-Mg-Zr 中间合金 Zr 含量的关系

混合氧化物原料中 ZrO_2 含量对电流效率和所得 Gd-Mg-Zr 中间合金 Zr 含量影响很大, 电流效率随混料中 ZrO_2 含量的增加大幅降低, 这主要是因为 ZrO_2 在电解质中的溶解度有限, 增大混料中 ZrO_2 含量, 导致大量 ZrO_2 不能溶解, 下沉在炉底, 影响了熔体的循环传质使得电流效率下降; 合金中 Zr 含量随混料中 ZrO_2 含量的增加而增大, 可能是 ZrO_2 以颗粒形式较多地存在于熔体中有利于及时补充熔体中放电的 Zr 离子浓度, 从而提高了电解所得合金中 Zr 的含量, 但 Zr 的含量增加很小, 混合原料中 ZrO_2 含量 25 % 时, Gd-Zr-Mg 合金中 Zr 含量能达到 11.48 %。

3 结 论

采用 $\text{GdF}_3\text{-LiF-BaF}_2$ 为电解质熔体, Gd_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 混合氧化物为原料, 以电解电流效率及所得产物合金中 Zr 含量为主要考核指标, 考察了电解温度、阴极电流密度及混合氧化物原料中 ZrO_2 的影响, 结论如下:

(1) 电流效率随温度和电流密度增加均先增加后减小, 而随混合氧化物原料 ZrO_2 含量始终减小, 最

(下转第 11 页)