文章编号：1004-0609(2011)09-2265-05

液态铝阴极法制备铝钙中间合金

王一雍，李继东，金 辉，王志英

(辽宁科技大学 材料与冶金学院，鞍山 114051)

摘 要：在 $CaCl_2$-CaF_2 体系中，以 CaO 为电解原料，采用液态铝阴极法生产铝钙中间合金。采用熔盐电解监控仪测量电解过程中的反电动势、槽电压、电流等工艺参数及电解波形图，通过电位控制法调节 CaO 的加料周期，同时根据所得合金产品中的钙含量(质量分数)探讨影响电流效率的因素。结果表明：反电动势随电流密度增加而增大，通过控制电位法测得加料周期为 30 min；在 740 ℃、电流为 7 A 的条件下，电解 1 h 可制取钙含量为 11.6% 的铝钙合金，电流效率可达 67.3%。

关键词：铝钙合金；液态铝阴极法；反电动势；电流效率

中图分类号：TF 803. 21 **文献标志码**：A

Preparation of Al-Ca master alloy by liquid aluminium cathode method

WANG Yi-yong, LI Ji-dong, JIN Hui, WANG Zhi-ying

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Al-Ca master alloy was prepared by liquid aluminium cathode method, using a mixed molten salt system of $CaCl_2$-CaF_2 and feeding CaO as electrolysis material. The technological parameters such as back electromotive force (BEMF), cell voltage, current and electrolysis waveform were measured by testing device of molten salt electrolysis. The feeding period of CaO was adjusted by the method of electric potential control. At the same time, the factor that affects current efficiency was discussed according to the Ca content of alloys obtained. The results indicate that the BEMF increases with current density increasing, the feeding period is measured to be 30 min by the method of electric potential control. Finally, the Al-Ca alloy with the Ca content (mass fraction) of 11.6% can be obtained by electrolyzing for 1 h at the current of 7 A and 740 ℃, and the current efficiency can reach 67.3%.

Key words: Al-Ca alloy; liquid aluminium cathode method; back electromotive force; current efficiency

含钙的铝基合金是近几年发展起来的新型超塑性铝合金，在钢铁工业中可作为添加剂起到去硫、脱氧及净化作用[1−7]。目前，工业上生产铝钙合金主要采用对掺法，将纯铝和金属钙在混合炉中重熔，配制铸成一定组成的铝钙合金。由于钙极易被氧化，在制造合金过程中烧损很大，这不但增加了二次重熔中钙的损失，而且还增加了重熔热耗，导致成本较高。

熔盐电解是目前工业上常用的制取轻金属的方法，到 20 世纪 90 年代，已有 30 多种金属是用熔盐电解方法生产的[8−12]。熔盐电解法可从电解槽中直接生产不同钙含量的铝钙合金，具有产品浓度均匀、无金属的二次烧损、生产连续易控制和成本低等优点[13−14]。因此，本文作者以 CaO 为电解原料，采用液体铝阴极法制备铝钙中间合金，以期探讨熔盐电解制

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50874061)；高等学校博士点专项科研基金资助项目(20102120120001)
收稿日期：2010-09-16；**修订日期**：2011-01-15
通信作者：王一雍，讲师，博士；电话：0412-5929559；E-mail: wangyiyongfly@gmail.com

备铝钙合金的最佳工艺条件及工艺原理。

1 实验

1.1 原料

实验所用试剂：$CaCl_2$(分析纯)、CaF_2(分析纯)、CaO(分析纯)、BaF_2(分析纯)由国药集团化学试剂有限公司生产。所有药品实验时均需在 300 ℃恒温电阻炉中预热 2 h。

1.2 实验过程

实验在图 1 所示的电解设备中进行，准确称取定量的各组分电解质，混合均匀后放入坩埚中，升温熔融电解质，待电解质熔化后，将称好的铝块加到电解槽中央的刚玉坩埚内，待铝熔后，放下石墨电极，预热 5 min 左右。调整好测量仪器给两极通电后，下降电极，在电流为 1 A 时预电解 10 min；待反电动势和槽电压均稳定后进行电解。电解过程中，定期向电解质中加入 CaO。用调压器控制电流变化，通过熔盐电解监控仪测定某一电流密度下的反电动势和槽电压值。

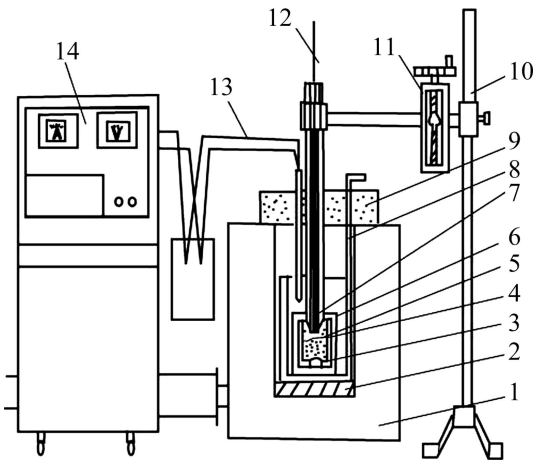

图 1 实验装置图

Fig.1 Figure of experimental facility: 1—Resistance furnace; 2 — Substrate; 3 — Liquid aluminum; 4 — Ceramic layer; 5—Electrolyte; 6—Crucible; 7—Graphite anode; 8—Steel casing; 9—Furnace cover; 10—Support; 11—Lifting device; 12—Molybdenum wire; 13—Thermocouple; 14—Temperature controller

2 结果与讨论

2.1 临界电流密度的变化规律

在 740 ℃、阳极面积为 1.57 cm^2 时电解 CaF_2-$CaCl_2$ 熔盐体系。研究发现，随着电流密度的增加，反电动势最初增加很快。当电流达到 4 A 时，槽电压急剧升高，电流突然降到很低，无气泡析出，阳极周边出现弧光放电现象，这是因为电解过程中产生了阳极效应，此时的电流密度即临界电流密度为 2.548 A/cm^2。

2.2 电流密度对反电动势的影响

在 740 ℃电解 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系，测得反电动势−电流密度曲线和槽电压−电流密度曲线如图 2 所示。分析可知，反电动势和槽电压均随阳极电流增加而增加，但当电流密度超过 0.3 A/cm^2 以后，反电动势和槽电压增长趋势减缓，最终趋于平稳。

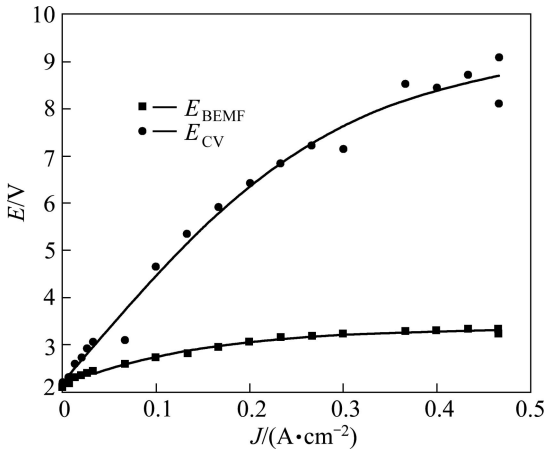

图 2 反电动势—电流密度与槽电压—电流密度关系曲线

Fig.2 Relationship curves of back electromotive force (BEMF) — current density and cell voltage(CV) — current density

图 3 所示为电解进行 3 h 后测得的反电动势与开始电解时的反电动势对比曲线。从图 3 可以看出，随着电解的不断进行，反电动势值整体上有所提高。这是因为反应刚开始时是铝液作阴极，对应的反电动势值是相对铝的电极电位，而随着电解的深入进行，不断析出的金属钙扩散到铝液中，此时是铝钙合金作阴极，对应的电位也越来越负，所以反电动势值偏高。

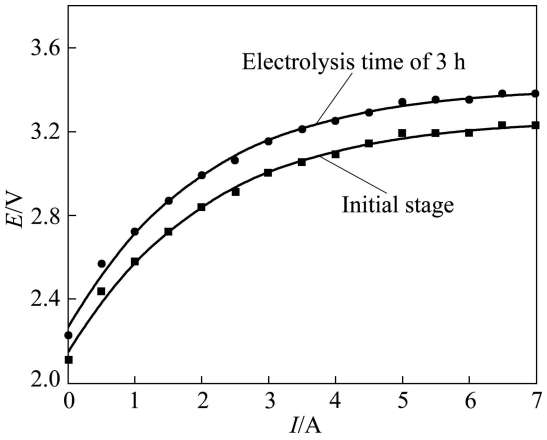

图 3　不同电解阶段反电动势对比曲线

Fig.3　Comparison curves of BEMF at different electrolysis stage

2.3　CaO 添加量对反电动势的影响

在 5 A 的电流下电解时，当向 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系中添加 1%(质量分数)的 CaO 后，反电动势从 3.09 V 下降到 2.53 V，通过熔盐电解监仪记录波形变化如图 4 所示。由图 4 可知，加料后电解波形明显下移，此时测得的槽内实际分解电压接近 CaO 理论分解电压。这说明当向 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系中添加 CaO 之后，阳极上已不再是 Cl^-放电，而是由新加入的 CaO 带入的 O^{2-}放电。由于 O^{2-}析出电位低于 Cl^-的析出电位，因此反电动势随之降低。

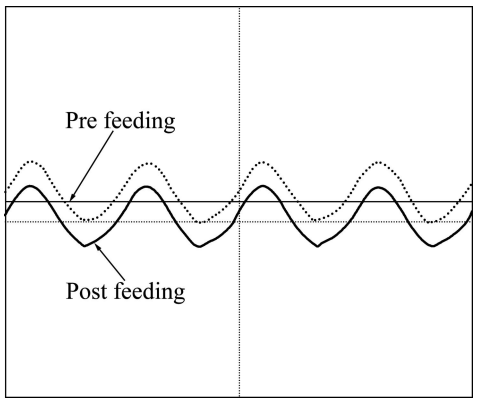

图 4　加入 CaO 对电解波形的影响

Fig.4　Effect of CaO addition on electrolysis wave

2.4　电解时间对反电动势的影响

在 740 ℃、5 A 电流下加入 1%CaO 持续电解 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系，测量反电动势随时间的变化关系如图 5 所示。从图 5 可以看出，该曲线有两个平台，第一个平台对应着电解 CaO 放出 O_2，随着 CaO 的不断消耗，电解质中 O^{2-}的浓度越来越低，电解逐渐向 Cl^-放电过渡，到第二个平台即为氯化物电解，此时析出产物为氯气。

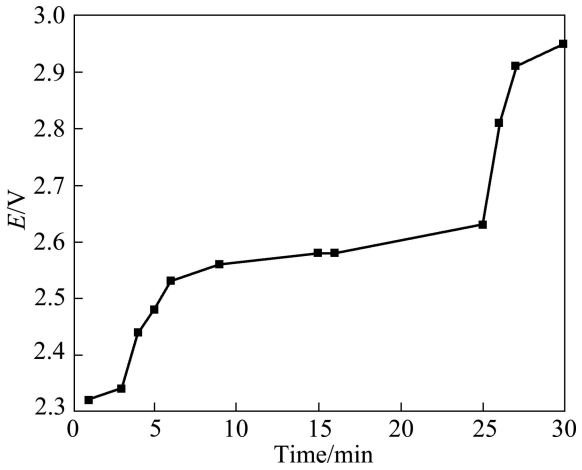

图 5　反电动势—电解时间关系曲线

Fig.5　Relationship curve between BEMF and electrolysis time

2.5　加料周期对反电动势的影响

在电解温度为 740 ℃、电流为 1 A、CaO 添加量为 1%的条件下电解 10 min，待电解过程稳定后，测得加料周期与反电动势变化关系如图 6 所示。

从图 6 可知，由于 O^{2-}的析出电位低于 Cl^-的析出电位，故在阳极上放出的是 CO_2。随着 CaO 被电解逐渐消耗，O^{2-}的浓度不断降低，当 O^{2-}减少到一定程度后，则电位稍正的 Cl^-放电析出 Cl_2，反电动势逐渐升高至加料前的最高值，此时需补充加入 CaO。在本实验条件下，加料周期约为 30 min。

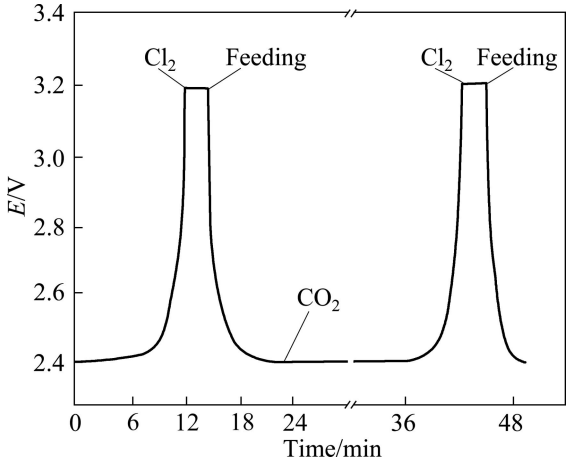

图 6　加料周期曲线图

Fig.6　Curve of feeding period

2.6 电解时间对电流效率的影响

电流效率与电解时间的关系如图 7 所示。从图 7 可以看出，电解初期，随着电解时间的延长，电流效率有所增加，合金中钙含量越来越高，当合金中钙含量接近 5.0%~5.4%时，电流效率随时间的延长而逐渐降低。此时，金属钙的析出速度大于钙向铝阴极扩散速度，金属钙便积累在铝液表面。由于铝液沉在电解槽底部，而金属钙密度较小，因此，大量积累在铝液上表面的钙来不及扩散到铝液便上浮，被氯气氯化或燃烧损耗，还有一部分又溶进电解质中，这些都会造成钙的损失导致电流效率降低。

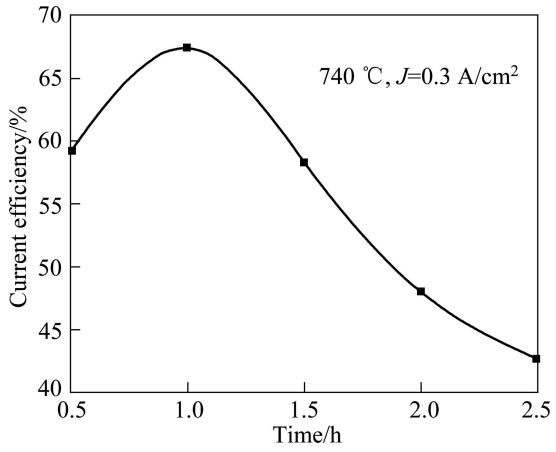

图 7 电流效率与电解时间的关系

Fig.7 Relationship between current efficiency and electrolysis time

2.7 电流密度对电流效率的影响

电流效率与电流密度的关系如图 8 所示。从图 8 可以看出，在一定电解时间条件下，改变阳极电流密度也会影响电流效率的变化。最初增加电流密度，反应速度加快，电流效率不断提高。达到一定程度以后继续加大电流密度，电流效率逐渐降低。因为此时随着阳极电流密度持续增加，阳极气体排放量增大，使电解质的循环搅动增强，由于此结构电解槽的阴阳两极没有被隔开，阴极电解析出的部分金属钙易被带到阳极区而氧化，导致二次反应的发生，从而引起电流效率的降低。

2.8 铝钙合金产品的金相组织分析

对铝钙合金试样进行金相组织观察，如图 9 所示，制得的合金中钙含量为 11.6%。图中各处数字的含义如下：1(白色块状)表示的是 Al 基体；2(白色块状之间的灰色区域)表示的是合金共晶相中的基体 Al；3(黑色区域)表示的是 α 相铝钙合金。观察铝钙合金金相组织可知，该处于 Al 和 α-铝钙合金相的混合区域。从铝钙合金金相的整体黑色区域分布来看，制得的铝钙合金浓度分布均匀。

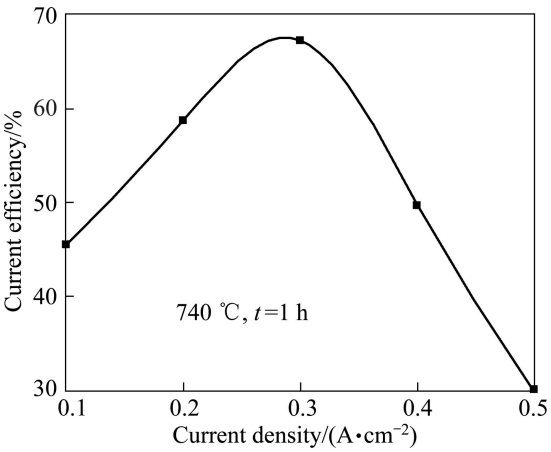

图 8 电流效率与电流密度的关系

Fig.8 Relationship between current efficiency and electrolysis density

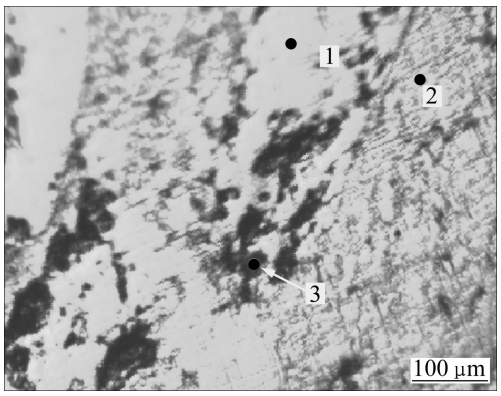

图 9 铝钙合金试样的金相组织

Fig.9 Microstructure of Al-Ca alloy sample

3 结论

1) 电解 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系，反电动势和槽电压均随阳极电流密度增加而增加，但当电流密度超过 0.3 A/cm^2 以后，反电动势和槽电压增长趋势减缓，最终趋于平稳。经测量，临界电流密度为 2.548 A/cm^2。

2) 向 $CaCl_2$-CaF_2 熔盐体系中添加 1%CaO 之后，反电动势降低 0.5 V 且反电动势随电解时间的延长而

分阶段逐渐升高，先电解 CaO 逐渐过渡到氯化物的电解。通过控制电位法测得 CaO 循环加料周期为 30 min。

3) 电流效率受电解时间和电流密度的影响，其最高值可达 67.3%，而后逐渐降低。在 740 ℃、电流为 7 A 的条件下，电解 1 h 可制取钙含量高达 11.6%的铝钙合金。

4) 通过金相显微镜可观察到铝钙合金相，从整体来看，铝钙合金相分布比较均匀。

REFERENCES

[1] 李继东, 张明杰, 张廷安, 李 丹, 张 卓. 熔盐电解法制备铝锂中间合金[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(8): 1555−1559.
LI Ji-dong, ZHANG Ming-jie, ZHANG Ting-an, LI Dan, ZHANG Zhuo. Preparation of Al-Li master alloys by molten salt electrolysis[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(8): 1555−1559.

[2] 杨少华, 班允刚, 郭玉华, 邱竹贤. 以氧化镁为原料生产铝镁合金的研究[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2007, 8(6): 839−842.
YANG Shao-hua, BAN Yun-gang, GUO Yu-hua, QIU Zhu-xian. Preparation of aluminum-magnesium alloys from magnesium[J]. Journal of Northeastern University: Natural Science, 2007, 8(6): 839−842.

[3] 朱 梅, 牟新玉. ICP-AES 法测定硅钙合金中铝, 锰和磷的研究[J]. 安徽冶金, 2007(3): 22−23.
ZHU Mei, MOU Xin-yu. Determination of Al, Mn and P in calcium-silicon by ICP-AES[J]. Anhui Metallurgy, 2007(3): 22−23.

[4] 徐鹿鸣. 硅钙合金生产的理论和工艺[J]. 铁合金, 2008(6): 3−9.
XU Lu-ming. Principle and technical process of producing silicocalcium [J]. Ferro Alloys, 2008(6): 3−9.

[5] METILOS-HUKOVIC M. Influence of antimony on properties of anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloy[J]. J Power Source, 1997, 64(1): 13−19.

[6] 张明杰, 王兆文. 熔盐电化学原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 162−163.
ZHANG Ming-jie, WANG Zhao-wen. Principle and application of electrochemistry of fused salts[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 162−163.

[7] 杨 勇, 柴永成, 滕国春. BaF_2-CaF_2-$CaCl_2$ 三元系熔盐电解体系的物理化学性质[J]. 材料与冶金学报, 2010, 9(2): 97−100.
YANG Yong, CHAI Yong-cheng, TENG Guo-chun. Physicochemical properties of BaF_2-CaF_2-$CaCl_2$ electrolyte system[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2010, 9(2): 97−100.

[8] 舒泉清, 邱竹贤. 熔盐电解法生产铝钙合金的研究[J]. 轻金属, 1991(4): 23−28.
SHU Quan-qing, QIU Zhu-xian. Study of preparation of Al-Ca alloys by molten salt electrolysis[J]. Journal of Light Metals, 1991(4): 23−28.

[9] 李 霞, 尚鸿远. 铅钙铝合金的研制及推广应用[J]. 甘肃冶金, 2002(4): 15−17.
LI Xia, SHANG Hong-yuan. Manufacture and use of Pb-Ca-Al alloy[J]. Gansu Metallurgy, 2002(4): 15−17.

[10] 蒋汉瀛. 冶金电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 100−110.
JIANG Han-ying. Metallurgical electrochemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 100−110.

[11] HOARE J P, WIESE C R. Current efficiency during the electrochemical machining of iron and nickel[J]. Corrosion Science, 1975, 15(12): 435−440.

[12] QIU Z X, ZHANG M. Preparation of aluminium master alloy by electrolysis in molten cryolite[J]. Aluminium, 1990, 66(6): 560−564.

[13] 邱竹贤. 铝电解原理与应用[M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 1998: 226−271.
QIU Zhu-xian. Principle and application of aluminium electrolysis[M]. Beijing: China University of Mining and Technology Press, 1998: 226−271.

[14] QIU Zhu-xian, ZHANG Ming-jing. Studies on anode effect in molten salts electrolysis[J]. Electrochemical Acta, 1987, 16(4): 607−609.

(编辑　何学锋)