



熔盐电解制备铝钕中间合金及其机理

廖春发, 罗林生, 王 旭, 汤 浩

(江西理工大学 冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 以 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 为电解质, Al_2O_3 、 Nd_2O_3 为原料, 对熔盐电解制备 Al-Nd 中间合金进行研究; 采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱(EDS)分析合金产物的形貌及组成; 通过还原实验和循环伏安法, 对 Nd(III)离子在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 体系中的还原过程进行表征。结果表明: 在温度 935 °C、恒压 3.2 V 条件下, 通过 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF-(Al}_2\text{O}_3\text{、Nd}_2\text{O}_3\text{)}$ 体系可电解得到 Al-Nd 中间合金, 富钕相集中分布在铝基体晶界区域, Nd(III)离子主要通过铝热还原形式进入合金相, 且 Nd_2O_3 的加入可起到去极化作用, 使 Al(III)离子扩散系数大幅提高。

关键词: 熔盐电解; Al-Nd 中间合金; 循环伏安法; 去极化作用; 扩散系数

中图分类号: TF813

文献标志码: A

Preparation for Al-Nd intermediate alloy by molten-salt electrolysis method and its mechanism

LIAO Chun-fa, LUO Lin-sheng, WANG Xu, TANG Hao

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology,
Ganzhou 341000, China)

Abstract: Preparation of Al-Nd intermediate alloy was studied in the system using $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ as electrolyte and Al_2O_3 , Nd_2O_3 as raw materials. The morphology and composition were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy spectrum (EDS). The reduction process of Nd(III) ion in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ system was characterized by reduction experiment and cyclic voltammetry. The results show that Al-Nd intermediate alloy can be obtained by electrowinning in $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2\text{-LiF-(Al}_2\text{O}_3\text{, Nd}_2\text{O}_3\text{)}$ system at the temperature of 935 °C and constant voltage of 3.2 V. Neodymium-rich phase of alloy samples distributes in the region of aluminum grain boundary. The form of Nd doping into the alloy phase is mainly used by aluminothermic reduction. The effect of Nd_2O_3 is depolarization and makes the Al (III) ion diffusion coefficient increase significantly.

Key words: molten salt electrolysis; Al-Nd intermediate alloy; cyclic voltammetry; depolarization effect; diffusion coefficient

铜铝合金具有优越的力学性能、耐磨性能、铸造性能、切削加工性能以及独特的超塑性能。在铝基和镁铝合金中, 加入稀土元素 Nd 可显著提高铸件的抗拉强度和塑性, 改善铸态组织等^[1-4]。目前, 制备 Al-Nd 合金方法主要有两种: 1) 对掺法, 直接将两种纯金属混合高温熔铸, 其易于造成成分偏析, 烧损等不足;

2) 熔盐电解法, 其特点是成分均匀、工艺简单, 偏析少、无烧损, 已成当前研究的热点^[5-6]。

在熔盐电解制备稀土铝合金的体系的研究中, 有采用氯化物-氯化稀土体系制备 Nd-Al^[7]、Al-Dy^[8]、Al-Sc^[9]、Al-Mg-RE^[10]合金, 有以氯化物-氟化物-氧化物体系(如以 $\text{MF-ScF}_3\text{-ScCl}_3$ 为体系)制备 Al-Sc 合

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074081); 江西省“赣鄱英才 555 工程”领军人才计划项目资助

收稿日期: 2015-03-24; 修订日期: 2015-10-15

通信作者: 廖春发, 教授, 博士; 电话: 0797-8312215; E-mail: liaochfa@163.com

金^[11]等。其中,在氟化物-氧化物体系 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ 制备 Al-Er 合金^[12]的电解过程中具有氧化物溶解度大,溶解速度、扩散速度和化学反应速度加快等特点。同时,借鉴在氯化物或氟化物体系下电解制备 Mg-La^[13]、Mg-Li-La^[14]及 Mg-Zn-Li-Ca^[15]合金的研究成果。本文作者以 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 MgF_2 、 LiF 为熔盐, Al_2O_3 和 Nd_2O_3 为电解原料,采用氟化物-氧化物体系对电解制备 Al-Nd 二元合金进行研究,并对样品形貌及元素分布进行分析和表征,通过循环伏安分析及还原实验探讨熔盐体系中 Nd 的析出机理。

1 实验

1.1 实验装置

实验包含两方面,一是通过熔盐电解制备稀土铝中间合金;二是为通过 Al 热还原 Nd_2O_3 研究 Nd 的形成机理,即研究 Nd 是直接电解而得,还是先行电解得到 Al,再还原 Nd_2O_3 所得。

熔盐电解实验装置如图 1 所示,采用高纯石墨棒($d=22\text{ mm}$)为阳极,石墨坩埚($d=45\text{ mm}$)为阴极,通过双稳电源的 RS485 接口将电解过程中的电压和电流数据导入计算机。

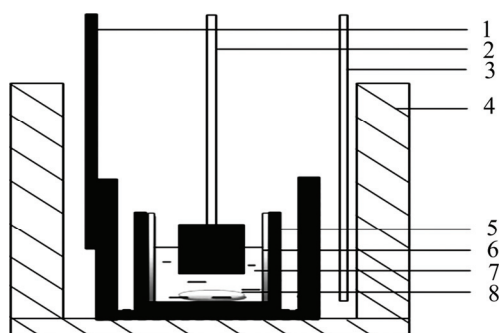


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental installation: 1—Iron crucible and guide rod; 2—Graphite anode; 3—Thermocouple; 4—Resistance furnace; 5—Graphite crucible (cathode); 6—Electrolyte; 7—Alloy products; 8—Corundum casing

1.2 实验方法

以干燥的 Na_3AlF_6 、 AlF_3 、 MgF_2 、 LiF 、 Al_2O_3 及 Nd_2O_3 (纯度大于 99.3%) 为原料,配制 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-12%AlF}_3\text{-5%MgF}_2\text{-5%LiF}$ 作为电解质,在电解过程加入 Al_2O_3 和 Nd_2O_3 (分别占体系 6% 和 3% (质量分数)),采用恒压 3.2 V 电解 2 h,电解温度为 935 °C;在

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-12%AlF}_3\text{-5%MgF}_2\text{-5%LiF}$ 电解质中,分别以石墨坩埚和刚玉坩埚为容器,加入 9 g 纯铝和 2.7 g Nd_2O_3 进行还原反应,反应 2 h。

实验所得的电解产物和还原产物,均通过预磨和抛光,进行 SEM 和 EDS 分析。

采用 Pt 丝(纯度为 99.9%)为参比电极,以钨棒(纯度 99.9%、 $d=10\text{ mm}$)为辅助电极,钨丝(纯度 99.9%、 $d=1\text{ mm}$)为工作电极的三电极系统,荷兰 Eco Chemie 公司的 Autolab 电化学工作站对体系进行循环伏安分析。

2 结果与讨论

2.1 Al-Nd 中间合金的制备及其表征

图 2 所示为在恒压 3.2 V 电解过程中电流随时间的变化情况。在电解前 20 min,电流随着电解进行,电流逐渐降低,主要是部分杂质发生分解所致,从槽内反应剧烈也可推断;随后,电流进入相对平稳的阶段,持续约 30 min,电解反应正常进行。接着,随着时间的增加电流继续增大,这可能是由于电解过程中石墨电极表面破损所致,这点从电解质表层有泡沫状黑色的物质聚集也可看出。电解进行 90 min 后,电流急剧下降,阳极周围激发出弧光,阳极周围无气体溢出,出现阳极效应特征,这主要是由于 Al_2O_3 及 Nd_2O_3 浓度降低,部分阳极产物 CO/CO_2 积聚形成气膜电阻所致。

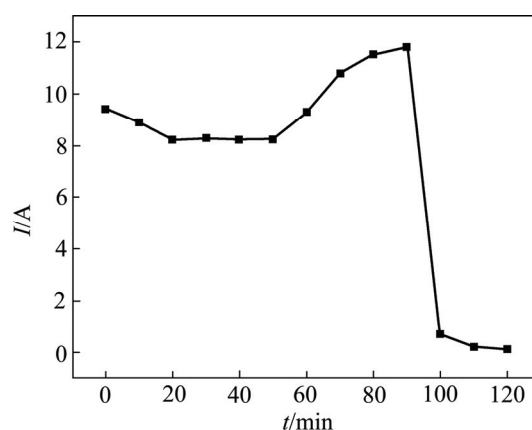


图 2 在恒压 3.2 V 下电流-时间变化关系

Fig. 2 Relationship between current and electrolysis time at cell voltage of 3.2 V

以石墨坩埚和刚玉坩埚为反应容器,初期可观察到熔盐的波动,进行 30 min 后,体系处于稳定状态。

熔盐电解和热还原均可以得到液态的合金,其中

熔盐电解制备的稀土铝中间合金产物如图 3(a)所示, 图 3(b)所示为预磨和抛光合金, 从图 3(b)中可看出, 合金表面光泽, 合金较致密, 无明显夹杂物。



图 3 Al-Nd 合金产物形貌

Fig. 3 Morphologies of Al-Nd alloy samples: (a) Original sample; (b) Grinding and polishing sample

图 4~6 所示为熔盐电解和热还原产物的 SEM 像及对应 EDS 分析的元素分布图, 其中图 4 所示为石墨坩埚熔盐电解制备的合金, 图 5 和 6 所示分别为在石墨坩埚和刚玉坩埚内热还原制备的合金。从 SEM 像的衬度对比发现样品灰色基体组织被白色组织隔离, 其对应的 EDS 分析则表明, 网格状的白色颗粒状主要元素组成是 Nd, 为富钕相; 而对应的灰色基体主要元素为 Al, 弥散分布少量 Nd 元素。表 1 所列是图 4~6 样品的 EDS 面扫描分析结果, 从图 4 和 5 的合金中的杂质元素主要是 C 和 O, C 可能来源于为石墨坩埚及电极被还原产物氧所氧化腐蚀而掺入的碳化物, O 的来源为未能还原的氧化物。另从图 6 发现, 刚玉坩埚含碳杂质少, 说明 C 的来源是石墨坩埚引起所致。

图 7 所示为熔盐电解制备的 Al-Nd 合金的高倍 SEM 像, 表 2 所列为其对应的 EDS 结果。从表 2 中可知, 图 7 白色的区域 1 主要是由 Al 和 Nd 元素组成; 由于 O 的存在形式不能确定和 EDS 半定量分析的局限性, 不能从表 2 中的数据断定其组成, 但从文献[2-3]中描述的相图及 Al-Nd 标准相图对比分析, 区域 1 应是 $Al_{11}Nd_3$ 相。合金中灰色区域(如图 7 区域 2 所示)为富铝相基体, Al 元素达到 97.15%(质量分数), Nd 元素溶解较少。灰色富铝相中微小的颗粒状物质(如图 7 中区域 3 所示)含杂质元素 C、O 较高, 这主要是 C、O 与 Al 形成高熔点化合物。

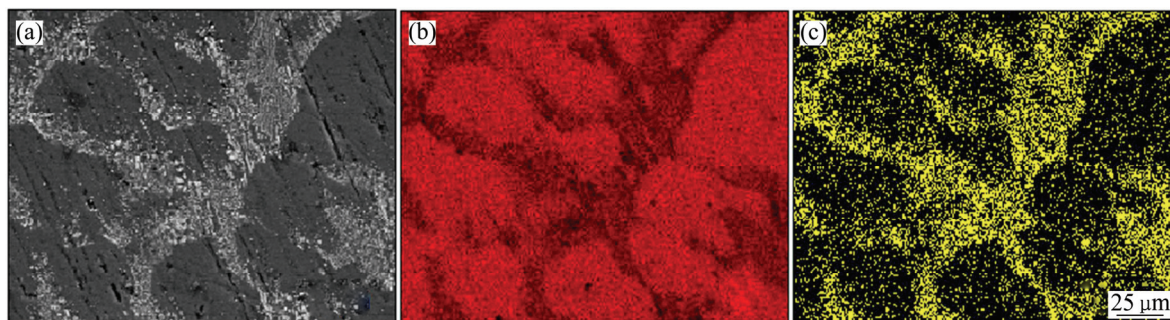


图 4 熔盐电解 Al-Nd 合金产物 SEM 像及 Al 和 Nd 元素分布

Fig. 4 SEM image(a) and element distribution of Al(b) and Nd(c) for Al-Nd alloy by electrolysis

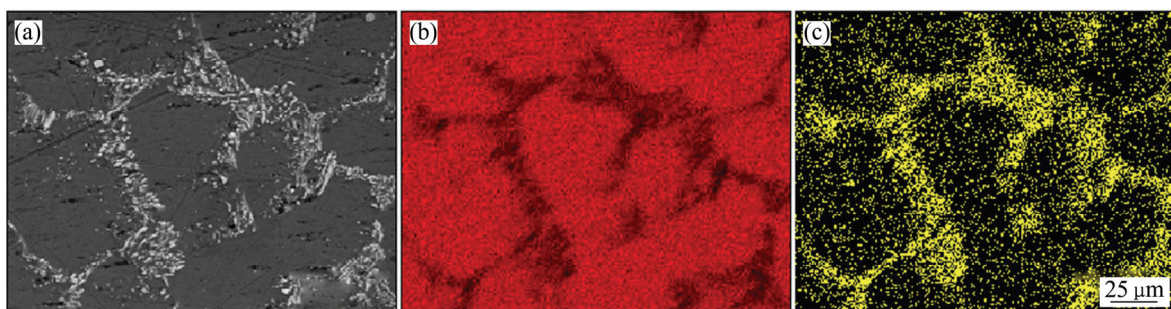


图 5 石墨坩埚内铝热还原 Al-Nd 合金 SEM 像及 Al 和 Nd 元素分布

Fig. 5 SEM image(a) and element distribution of Al(b) and Nd(c) for aluminothermic reduction Al-Nd alloy in graphite crucible

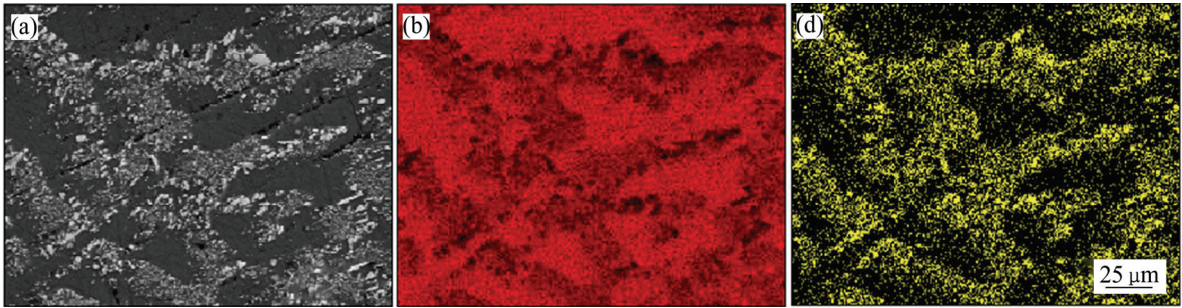


图 6 刚玉坩埚内铝热还原 Al-Nd 合金 SEM 像及 Al 和 Nd 元素分布

Fig. 6 SEM image(a) and element distribution of Al(b) and Nd(c) for aluminothermic reduction Al-Nd alloy in corundum crucible

表 1 图 4~6 中 Al-Nd 合金样品面扫描 EDS 结果

Table 1 EDS results of Al-Nd alloy samples in Figs. 4~6

Alloy	Mass fraction/%				Mole fraction/%			
	Nd	Al	C	O	Nd	Al	C	O
Sample prepared in graphite crucible	3.6	92.34	1.12	2.94	0.67	91.9	2.5	4.93
Sample prepared by electrolysis in graphite crucible	4.73	90.78	1.77	2.72	0.87	89.36	3.94	5.83
Sample prepared in corundum crucible	5.2	90.09	0	4.71	1.02	89.21	0	7.77

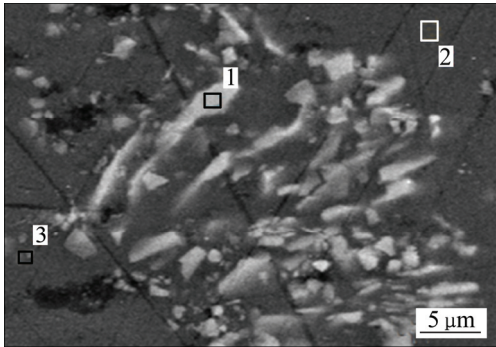


图 7 在恒压 3.2 V 下熔盐电解制备的 Al-Nd 合金的高倍 SEM 像

Fig. 7 High magnification SEM image of Al-Nd alloy by melt-salt electrolysis at cell voltage of 3.2 V

表 2 图 7 中区域 1、2、3 的 EDS 结果

Table 2 EDS results of area 1, 2, and 3 in Fig. 7

Area No.	Mass fraction/%				Mole fraction/%			
	Nd	Al	C	O	Nd	Al	C	O
1	43.52	54.89	0	1.49	14.7	81.1	0	3.21
2	0	97.15	1.9	0.95	0	94.3	4.15	1.55
3	0	96.32	2.11	1.57	0	92.87	4.57	2.56

同时,对电解产物、Al 热还原 Nd_2O_3 制备的 Al-Nd 合金进行 EDS 分析,结果如表 3 所示,其中,实验 1 为电解产物中白色颗粒的元素组成;实验 2、3 分别为石墨坩埚及刚玉坩埚为容器 Al 热还原 Nd_2O_3 所得合金中白的颗粒的元素组成。由此,可以看出,铝热还原反应生成的富钕相中 Al、Nd 元素含量与熔盐电解制备的 Al-Nd 很接近,为同一物相(即 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 相)。因此,可以推断,上述熔盐电解所形成的 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 是由 Al 直接还原所得。

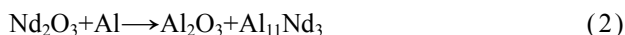
从理论分析可知,虽然式(1)在 $935\text{ }^\circ\text{C}$ 下的反应吉布斯自由能 $\Delta G=202.28\text{ kJ/mol}>0$,Al 不能还原 Nd_2O_3 ,但根据文献[16]中的研究结果分析, Nd_2O_3 虽

表 3 铝热还原 Nd_2O_3 白色颗粒状的 EDS 结果

Table 3 EDS results of white granular in alloy of aluminothermic reduction for Nd_2O_3

Experiment No.	Mass fraction/%			Mole fraction/%		
	Nd	Al	O	Nd	Al	O
1	43.52	54.89	1.49	14.7	81.1	3.21
2	43.28	55.49	1.23	13.62	80.05	3.02
3	41.92	55.88	2.2	12.04	80.6	4.86

然不能被 Al 直接还原,但 Al 可与 Nd 形成 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, 如式(2)所示,致使反应吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ 。



2.3 电解循环伏安分析

图 8 所示为 935 °C 条件下,以钨为工作电极,扫描速率为 100 mV/s, $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 体系(曲线 a)电解质中加入 4% Al_2O_3 (质量分数,下同)(曲线 b), 1% Nd_2O_3 (曲线 c), 4% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1% Nd}_2\text{O}_3$ (曲线 d)的循环伏安曲线。曲线 a 中仅有 $a_1\text{-}a'_1$ 一对氧化-还原峰,从还原扫描方向可以看出,体系在 0~1.5 V 范围内是稳定的。曲线 b 中在还原方向上出现 3 个还原峰 b'_1 、 b'_2 、 b'_3 , 峰电位分别为 -1.484、-1.044、-0.703 V, 根据文献[17-18]中 W-Al 共电沉积电位计算结果推断, b'_3 为 W 质电极与 Al 形成 WAl_4 析出电位, b'_2 为 Al(III)离子的还原峰,其还原电位(vs Pt)为 -1.044 V。 $b'_2\text{-}b_2$ 仍为体系 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 的氧化-还原峰,但相对于 $a_1\text{-}a'_1$ 右移,表明 Al_2O_3 的加入可起到去极化作用。曲线 c 表明体系 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 加入 Nd_2O_3 (1%)仍只出现 $c_1\text{-}c'_1$ 氧化-还原峰,体系的活化电位 c'_1 相对于 a'_1 右移,表明体系可被 Nd_2O_3 活化。曲线 c 并没有出现 Nd(III)离子析出电位。曲线 d 中氧化-还原峰为 $d_1\text{-}d'_1$, 峰电位进一步右移,表明 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 熔盐体系加入 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 后进一步活化,在 -0.871 V 附近出现了 Al(III)离子的还原峰 d'_2 , 加入 Nd_2O_3 之后, Al(III)离子的析出电位进一步向右偏移。

对比图 8 中的曲线 b 和 d, 氧化铝析出电位由 -1.044 V 变为 -0.871 V 左右, 可见 Nd_2O_3 的去极化作用

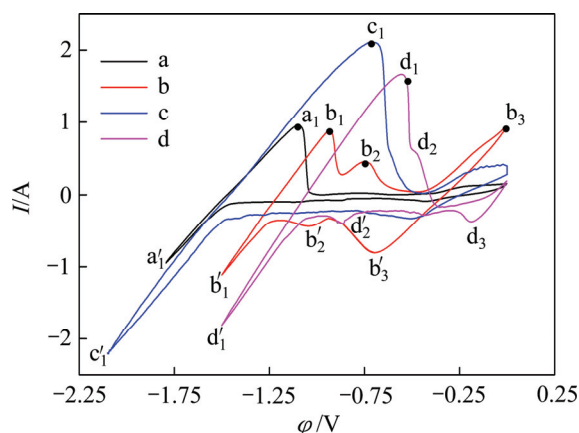


图 8 在 935 °C 和扫描速率 100 mV/s 下 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF-(Al}_2\text{O}_3\text{、Nd}_2\text{O}_3\text{)}$ 熔盐体系的循环伏安图

Fig. 8 Cyclic voltammograms of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF-(Al}_2\text{O}_3\text{, Nd}_2\text{O}_3\text{)}$ melt at 935 °C and scan rate of 100 mV/s

用非常明显。根据式(3)可估算图 8 中 Al(III)离子的氧化-还原电位差 $\Delta\phi$, 进而得到 $b_2\text{-}b'_2$ 及 $d_2\text{-}d'_2$ 的峰电位差分别为 0.3 V 和 0.373 V, 若电解体系可逆, 则体系峰电位差 $\Delta\phi_c$ 可由式(4)确定, 其中

$$\Delta\phi = \phi_{\text{rex}} - \phi_{\text{ox}} \quad (3)$$

$$\Delta\phi_c = \frac{2.3RT}{nF} \quad (4)$$

式中: $\Delta\phi$ 为活性物质氧化-还原峰电位差值, V; ϕ_{rex} 为还原峰的峰电位值, V; ϕ_{ox} 为氧化峰的峰电位值, V。 $\Delta\phi_c$ 为可逆体系活性物氧化-还原峰电位差, V; R 为气体常数, 8.31 J/(mol·K); T 为温度, K; F 为法拉第常数, 96485 C/mol; n 为电子转移数。

由于温度为 935 °C, $\text{Al(III)} \rightarrow \text{Al}$ 的电子转移数 $n=3$, 则由式(4)可以得到峰电位差 $\Delta\phi_c = 0.08$ V, 由于 $b_2\text{-}b'_2$ 及 $d_2\text{-}d'_2$ 的峰电位差均高于 0.08 V, 可以判定 Al_2O_3 还原过程为非可逆过程。而式(5)适用于可溶-不可溶体系的非可逆反应^[19]。

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n \alpha^{1/2} A \phi D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (5)$$

式中: I_p 为还原峰值电流, 取绝对值; A 为阴极有效面积, m^2 ; ν 为电势扫描速率; ϕ 为电活性物质的体积分数; D_0 为电活性物质在熔盐中的扩散系数; α 是电子转移系数。

对于不可逆反应的条件, α 可以通过式(6)来确定^[20-21]:

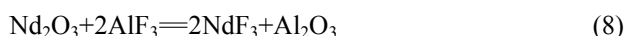
$$\phi_p - \phi_{p/2} = \frac{-1.957RT}{\alpha F} \quad (6)$$

式中: ϕ_p 为峰值电位, V; $\phi_{p/2}$ 为半峰电位, V。

假设 α_b 、 D_b 和 α_d 、 D_d 分别为图 6 中曲线 b 和 d 的电子转移系数和 Al_2O_3 的扩散系数, 则通过式(5)和(6)可以得到式(7), 这样就可以根据曲线 b 和 d 的坐标数据定性的判断 Nd_2O_3 添加提高了体系 Al(III)离子的扩散速度。

$$\frac{D_b}{D_d} = \frac{I_{pb}^2}{I_{pd}^2} \cdot \frac{(\phi_p - \phi_{p/2})_d}{(\phi_p - \phi_{p/2})_b} \quad (7)$$

同时, 根据文献[22]可知, Nd_2O_3 理论分解电压比 Al_2O_3 的高 0.13 V, 在液态 Al 阴极上, 由于 Nd 去极化作用, 可以使 Al 和 Nd 共电析出, 但 Nd_2O_3 加入体系中, 会发生反应如式(8)所示:



其 $\Delta G = -170.07$ kJ/mol < 0 , 使得 Nd_2O_3 转化成 NdF_3 。 NdF_3 的理论分解电压在 935 °C 时是 4.843 V^[23],

要比 Al_2O_3 的高许多, 进一步证明 Nd 并非与 Al 共电析出的。

3 结论

1) 以 Al_2O_3 、 Nd_2O_3 为原料, 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-MgF}_2\text{-LiF}$ 电解质中, 温度 $935\text{ }^\circ\text{C}$ 、电压 3.2 V , 可制备 Al-Nd 中间合金, 其中 Nd 主要以 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 相分布在铝基体晶界区域。

2) Nd(III)离子还原过程主要形式为铝热还原, 而非电化学还原; Al(III)离子电极还原过程不可逆, Nd_2O_3 的加入使 Al(III)离子 Al^{3+} 扩散系数大幅增加, 活化了体系, 促进 Al(III)离子的还原。

REFERENCES

- [1] 李德君, 任凤章, 刘平, 赵士阳, 田保红, 马战红. 稀土 Nd 对 AZ31 变形镁合金组织与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 1876–1882.
LI De-jun, REN Feng-zhang, LIU Ping, ZHAO Shi-yang, TIAN Bao-hong, MA Zhan-hong. Effect of rare earth Nd on microstructure and mechanical properties of AZ31B wrought magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 1876–1882.
- [2] 檀廷佐, 姚正军, 袁灿, 徐军, 魏东博. 稀土钕对亚共晶铝硅合金组织及性能的影响[J]. 机械工程材料, 2012, 36(11): 36–40.
TAN Ting-zuo, YAO Zhen-jun, YUAN Can, XU Jun, WEI Dong-bo. Effect of rare earth element Nd on microstructure and properties of hypoeutectic Al-Si alloy[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2012, 36(11): 36–40.
- [3] WANG Jian-li, DONG Han-wu, WANG Li-dong, WU Yao-ming, WANG Li-min. Effect of hot rolling on the microstructure and mechanical properties of Mg-5Al-0.3Mn-2Nd alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 507: 178–183.
- [4] 黄晓锋, 王渠东, 曾小勤, 朱燕萍, 卢晨, 丁文江. 钕对 Mg-5Al-1Si 高温蠕变及组织性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(3): 361–364.
HUANG Xiao-feng, WANG Qu-dong, ZENG Xiao-qin, ZHU Yan-ping, LU Chen, DING Wen-jiang. Effect of neodymium on microstructure and high temperature creep properties of Mg-5Al-Si magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(3): 361–364.
- [5] 郭瑞, 曹文亮, 翟秀静, 张明杰, 张延安. 熔盐电解法制备 Al-Sc 应用合金的工艺研究[J]. 稀有金属, 2008, 32(5): 645–648.
GUO Ri, CAO Wen-liang, ZHAI Xiu-jing, ZHANG Ming-jie, ZHANG Ting-an. Preparation of Al-Sc application alloys by molten salt electrolysis method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(5): 645–648.
- [6] 郭探, 王世栋, 叶秀深, 李权, 刘海宁, 郭敏, 吴志坚. 熔盐电解法制备稀土合金研究进展[J]. 中国科学, 2012, 42(9): 1328–1335.
GUO Tan, WANG Shi-dong, YE Xiu-shen, LI Quan, LIU Hai-ning, GUO Min, WU Zhi-jian. Research progress in the preparation of rare earth alloys by molten salt electrolysis method[J]. Scientia Sinica Chimica, 2012, 42(9): 1328–1335.
- [7] 李平, 唐定骧, 沈青囊. 熔盐电解制取钕-铝母合金的研究[J]. 中国稀土学报, 1984, 2(1): 38–44.
LI Ping, TANG Ding-xiang, SHEN Qing-nang. Study on fused-salt electro-winning of Nd-Al master alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1984, 2(1): 38–44.
- [8] 苏明忠, 宋丕莹, 邹天楚, 路连清, 刘素兰, 杜森林. 熔盐电解制取 Al-Dy 合金[J]. 稀土, 1995, 16(5): 61–63.
SU Ming-zhong, SONG Pei-ying, ZOU Tian-chu, LU Lian-qing, LIU Su-lan, DU Sen-lin. Electrolysis of Al-Dy alloy from molten salt[J]. Chinese Rare Earths, 1995, 16(5): 61–63.
- [9] 柴永成, 杨勇, 腾国春, 翟秀静, 郭瑞, 符岩. 熔盐电解法制备铝-钕合金: 电解质体系电化学性质研究[J]. 轻金属, 2009(4): 57–60.
CHAI Yong-cheng, YANG Yong, TENG Guo-chun, ZHAI Xiu-jing, GUO Rui, FU Yan. Study of electrochemical properties of electrolysis system of Al-Sc alloy preparation by molten salt[J]. Journal of Light Metals, 2009(4): 57–60.
- [10] 杨少华, 曹晓舟, 班允刚, 邱竹贤. 熔盐电解法制取 Al-Mg-RE 三元合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 509–512.
YANG Shao-hua, CAO Xiao-zhou, BAN Yun-gang, QIU Zhu-xian. Production of Al-Mg-RE alloy by molten salt electrolysis[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 509–512.
- [11] 滕国春, 翟秀静, 李俊福, 符岩. 铝钕合金的熔盐电解法制备研究[J]. 有色矿冶, 2009, 25(1): 26–28.
TENG Guo-chun, ZHAI Xiu-jing, LI Jun-fu, FU Yan. Study on preparation of Al-Sc alloys by molten electrolysis[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2009, 25(1): 26–28.
- [12] 付静, 吴文远, 涂赣峰, 王兆文, 杨红晓. 熔盐电解法制取铝-钕合金的研究[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 718–720.
FU Jing, WU Wen-yuan, TU Gan-feng, WANG Zhao-wen, YANG Hong-xiao. Investigations of the preparation of Al-Er mother alloys by molten-salt electrolysis method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(6): 718–720.
- [13] WANG Shi-dong, LI Quan, YE Xiu-shen, SUN Qing-guo, WU Zhi-jian. Effect of oxide and fluoride addition on electrolytic preparation of Mg-La alloy in chloride molten salt[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2013, 23(10): 3104–3111.

- [14] ZHANG Mi-lin, CAO Peng, HAN Wei, YAN Yong-de, CHEN Li-jun. Reposition of Mg-Li-La alloys by electrolysis in molten salt[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2012, 22(1): 16–22.
- [15] CAO Peng, ZHANG Mi-lin, HAN Wei, YAN Yong-de, CHEN Li-jun. Electrodeposition of quaternary Mg-Zn-Li-Ca alloys from molten salts[J]. Transactions of Nonferrous Metal Society of China, 2013, 23(3): 861–865.
- [16] 于旭光. 熔盐电解法制备铝基母合金的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2004: 22–25.
YU Xu-guang. Research on preparation of aluminum based master alloy by electrolysis in molten salt[D]. Shenyang: Northeastern University, 2004: 22–25.
- [17] 陶绍虎, 狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 赵 坤, 冯乃祥. LiF 对 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ 熔盐电解阴极过程的影响[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 633–637.
TAO Shao-hu, DI Yue-zhong, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, ZHAO Kun, FENG Nai-xiang. Influence of LiF on cathodic process for $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Al}_2\text{O}_3$ molten salt electrolysis[J]. CIESC Journal, 2014, 65(2): 633–637.
- [18] 铁 军, 邱竹贤, 路贵民. NaF-AlF₃ 熔体中铝在钨电极上的电沉积[J]. 有色金属, 1993, 45(2): 68–71.
TIE Jun, QIU Zhu-xian, LU Gui-min. Electrochemical deposition of aluminium on tungsten in NaF-AlF₃ melts[J]. Nonferrous Metals, 1993, 45(2): 68–71.
- [19] BARD A J, FAULKNER L R. 电化学原理: 方法与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 121–138.
BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 121–138.
- [20] CHAMELOT P, LAFAGE B, TAXIL P. Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium[J]. Electrochimica Acta, 1997, 43(5/6): 607–616.
- [21] CASTRILLEJO Y, BERMEJO M R, AROCAS P D, MARTINEZ A M, BARRADO E. Electrochemical behaviour of praseodymium(III) in molten chlorides[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 575(1): 61–74.
- [22] 沈时英. Al_2O_3 的分解电压及其与各种因素的关系[J]. 轻金属, 1995(4): 23.
SHEN Shi-ying. Decomposition voltage of Al_2O_3 and its relationship with various factors[J]. Journal of Light Metal, 1995(4): 23.
- [23] 刘奎仁, 陈建设, 魏绪钧. 钕电解相关物质理论分解电压的计算[J]. 稀土, 2001, 22(2): 30–33.
LIU Kui-ren, CHEN Jian-she, WEI Xu-jun. Theoretical decomposition voltage for some related substance on neodymium electrolysis[J]. Chinese Rare Earths, 2001, 22(2): 30–33.

(编辑 王 超)