

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.015

熔盐电解法制备镨钕铈合金的研究

于兵,刘玉宝,张全军,黄海涛,康佳,闫奇操

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室,内蒙古 包头 014030)

摘要:利用 500 A 规模电解槽,在氟化锂-氟化镨钕-氟化铈熔盐体系中,以氧化铈与氧化镨钕混合物为电解原料,制备了不同金属配分的镨钕铈合金。研究了不同电解质组成、电解温度(980~1 060 ℃)以及加料速度对电解过程的影响。研究表明,电解质组成是控制合金中金属配分的关键因素,同时电解温度对金属配分的影响不大。但电解温度偏低或者加料速度偏慢会使电解质液面上升,导致“熔盐外溢”现象的发生。

关键词:熔盐电解;镨钕铈合金;电流效率

中图分类号:TF13;TG146.4⁺5

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)04-0090-06

Preparation of Pr-Nd-Ce Alloys by Molten Salt Electrolysis

YU Bing, LIU Yu-bao, ZHANG Quan-jun, HUANG Hai-tao, KANG Jia, YAN Qi-cao

(State Key Laboratory of Bayan Obo Rare Earth Resource Research and Comprehensive Utilization,

Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract: Different compositions of Pr-Nd-Ce alloys were prepared by molten salt electrolysis in lithium fluoride-praseodymium neodymium fluoride-cerium fluoride system. 500 A scale electrolytic cell was used as a power source, and cerium oxide and praseodymium neodymium oxide were used as raw materials. Effects of electrolyte composition, temperature (980 – 1 060 ℃) and feed rate on electrolysis process were studied. The results show that electrolyte composition is the key to control stability of metal composition. However, temperature has little effect on metal composition. A low temperature or slow feed rate will bring increase of electrolyte liquid level.

Key words: molten salt electrolysis; Pr-Nd-Ce alloys; current efficiency

随着我国科技行业茁壮成长,稀土永磁材料作为新兴战略性产业,在信息技术、通讯电子、风力发电、国防等领域中扮演着举足轻重的角色^[1-3]。随着全球磁材市场需求不断扩大,目前用于稀土永磁领域的稀土(Nd和Pr)量约占消费总量的40%左右,远高于Nd、Pr元素在伴生稀土矿中的丰度,使其它稀土元素严重积压,导致稀土元素利用不平衡的问题日益严重^[4-5]。近年来随着(Ce,Nd)-Fe-B双主相

磁体的成功研发,高性能磁体与铁氧体之间的性能空白被填补的同时,实现了对严重积压稀土元素的平衡利用,廉价的铈元素替代高价镨、钕,降低了企业生产成本,拓宽了下游稀土应用领域,促进了我国稀土永磁产业和稀土资源的可持续发展^[6-8]。现阶段含铈稀土永磁体制备的方法主要是真空熔配法,需要将金属铈、金属镨钕、硼铁、纯铁以及其他合金元素共同在熔融态下冶炼,然而由于金属铈具有熔

收稿日期:2020-11-10

基金项目:内蒙古自治区应用技术与开发资金项目(201802009);白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室自主课题(2019Z2055,2020Z2132)

作者简介:于兵(1987-),男,内蒙古通辽人,硕士,工程师;通信作者:闫奇操(1985-),男,内蒙古满洲里人,博士,工程师

点低、化学性质活泼的特性,导致烧损大、成分不稳定等问题的出现,直接影响该永磁材料在性能上的表现。熔盐电解法是一种传统的制备稀土合金的方法,具有成本低、操作温度低等优点,被人们视为一种理想的制备稀土金属及合金的工艺。

本文基于熔盐共沉积法制备(Ce, Nd)-Fe-B双主相磁体的中间原料——镨钕合金,以降低钕活度的方式来降低冶炼过程中钕的烧损,不但可以提高永磁材料成分的稳定性,而且能够节省资源,降低成本。同时为具有极高应用潜力的永磁材料(Ce, Nd)-Fe-B的高效制备提供新的思路。

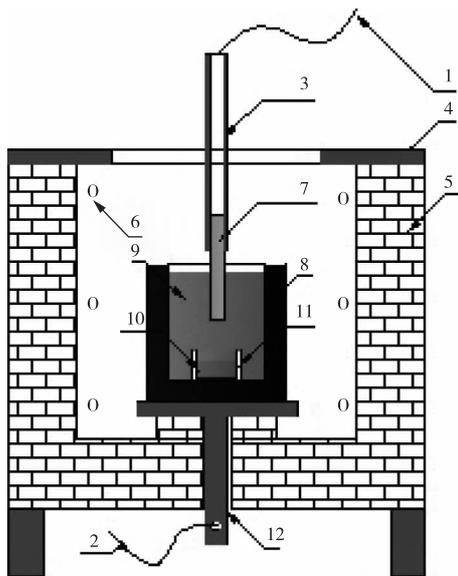
1 试验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂有LiF(工业纯, $\geq 99\%$); RE_2O_3 (工业纯, $\geq 99.9\%$); REF_3 为上述 RE_2O_3 干法氟化制备。主要仪器有电解直流电源(1200A/0-12V)IGBT整流器,额定电压12V,额定电流1200A; ICP-AED(ICAP 6300);莱卡光学显微镜。

1.2 试验方法

选用外部加热的方式,以石墨坩埚为阳极,上插钨棒为阴极, REF_3 -LiF为电解质, RE_2O_3 为原料,在直流电作用下,将 RE^{3+} 还原成金属,使用的熔盐电解设备示意图如图1所示。



1—阴极导线;2—阳极导线;3—阴极导电杆;4—电阻炉盖板;
5—保温砖;6—硅碳棒;7—阴极;8—石墨坩埚(阳极);9—熔盐;
10—液态金属;11—金属收集器;12—阳极导电盘

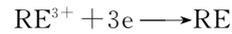
图1 熔盐电解装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of molten salt electrolysis device

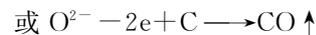
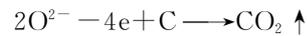
1.3 试验原理

试验在 REF_3 -LiF电解质体系中完成,以 RE_2O_3 为稀土源,在阴阳两极间施加一定值的直流电,阴极界面处熔盐中的 RE^{3+} 被还原为RE金属(Pr、Nd以及Ce),同时各RE金属按照一定比例实现合金化。熔盐中的 O^{2-} 在石墨阳极界面处放电,并与石墨相互作用生成 CO_2 或 CO 气体,过程中阴、阳极反应^[9]为:

阴极反应:



阳极反应:



根据Nernst方程(式1),在固定温度下,熔盐中各离子的活度是决定各活性离子在熔盐中析出电位的影响因子,因此熔盐中各活性离子浓度呈一定比例时,才能在阴极上同时放电析出,形成固定元素比例的合金。

$$E_x = E_x^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_x}{a_x^0} \quad (1)$$

式中, E_x^0 为各离子的标准析出电位; a_x 各稀土离子的活度数值; R 为气体常数; F 为法拉第常数。

在熔盐电解共析出Ce、Pr和Nd金属过程中,应满足 $E_{\text{Ce}} = E_{\text{Pr}} = E_{\text{Nd}}$,将其代入式1后得:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ce}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln(a_{\text{Ce}}) &= E_{\text{Pr}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln(a_{\text{Pr}}) \\ &= E_{\text{Nd}}^0 - \frac{RT}{3F} \ln(a_{\text{Nd}}) \end{aligned}$$

以1000℃作为试验温度,根据熔盐内各物质的理论分解电压^[9-11]分别为(V): CeO_2 1.954、 Ce_2O_3 2.526、 Pr_6O_{11} 2.608、 Nd_2O_3 2.642、 PrF_3 4.965、 NdF_3 4.843,可以计算出熔盐中各稀土离子的活度为:

$$a_{\text{Ce}} : a_{\text{Pr}} : a_{\text{Nd}} = 1 : 9.42 : 23.88 \quad (2)$$

由于熔盐中氧化物浓度很低(近似于活度),所以可以忽略极化作用,Ce、Pr、Nd共析出试验,应保证 Nd^{3+} 浓度 $>$ Pr^{3+} 浓度 $>$ Ce^{3+} 浓度。

1.4 试验步骤

将根据理论计算比例的 REF_3 (CeF_3 、 PrF_3 、 NdF_3)、LiF混合均匀后,加入电阻炉内的石墨坩埚中,以5℃/min的升温速率加热至目标温度,待熔盐彻底熔化,调节阴极插入深度后,以固定阴极电流密度电解1h,同时连续加入 RE_2O_3 混合物料(CeO_2 、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3)。使用坩埚钳取出金属收集器,并将金属收集器内金属液迅速浇铸至锭模中,待

锭模内金属与电解质在冷却过程中完全分离后,将金属锭倒出,并取样检测。

2 结果与讨论

2.1 电解质组成对合金成分的影响

试验依照理论计算,通过调节电解质组成,来制

备不同 Ce 含量(Ce 浓度分别为 20%、35% 和 85%)的镨钕铈合金,以满足(Ce,Nd)-Fe-B 双主相磁体市场多样化的需求。制备的不同 Ce 含量合金的微观形貌如图 2 所示。从图 2 可以发现,随着合金中 Ce 含量的增加,蓝色相所占比例逐渐增加,且各合金的成分分布均匀。

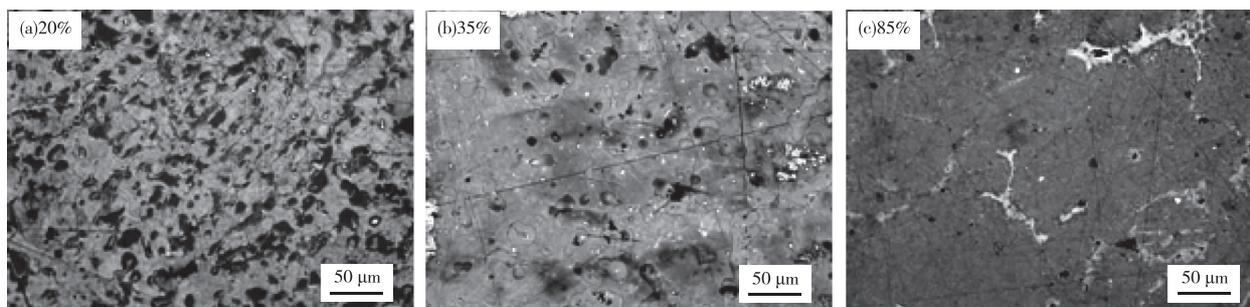
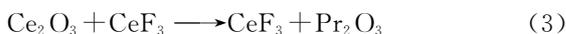


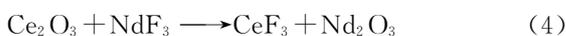
图 2 不同 Ce 含量的镨钕铈合金形貌

Fig. 2 Morphologies of PrNdCe alloy with different Ce content

在不同电解质组成条件下,获得试样成分的检测结果显示如表 1 所示。为了更直观地展现电解质组成与合金成分之间的关系,将表 1 中数据绘制成图 3。从图 3 可以看出,获得金属试样的成分与电解质配比呈良好的对应关系,说明在熔盐电解制备镨钕铈合金的成分取决于电解质的组成。同时发现,每组试验中金属 Ce 的含量都要低于电解质中 CeO₂ 的含量,而金属 Pr、Nd 的含量都要高于电解质中的 Pr₆O₁₁、Nd₂O₃ 含量,而且这种趋势随着 Ce 含量的增高而减小。这是因为,在熔盐中氟化铈的稳定性要高于氟化镨和氟化钕,F⁻ 会更易于与稀土氧化物中的 Ce³⁺ 结合,如式 3 和 4 所示^[12]。



$$\Delta G_{1273}^{\theta} = -13\,244 \text{ J/mol}$$



$$\Delta G_{1273}^{\theta} = -5\,975 \text{ J/mol}$$

由于式 3、4 的进行,导致 Ce 元素以氟化物的形式富集在电解质中,而电解质中的镨、钕氧化物会获得更多电解还原为金属的机会。随着镨钕铈合金中 Ce 含量的增加,需要电解质中氟化铈和氧化铈也随之增加,又由式(2)可知,获得高铈含量的合金试验中,电解质中铈离子含量也越高,这有利于浓差极化析出金属 Ce,因此当镨钕铈合金中铈含量越高时,金属和熔盐的组分偏差越小。

通过试验发现,根据目标合金成分,电解质体系中各离子浓度稳定的稳定性,及时调整、补充缺少的电解质,是获得稳定成分镨钕铈合金的关键。

表 1 金属及电解质成分检测结果

Table 1 Testing results of metal and electrolyte composition /%

样本编号	金属组成			电解后电解质组成		
	Ce	Pr	Nd	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃
1	16.96	17.35	65.69	19.79	17.08	63.13
2	35.31	15.98	48.70	37.38	14.77	47.84
3	49.49	11.55	38.75	52.69	10.58	36.73
4	65.00	8.30	26.09	66.65	7.77	25.58
5	86.68	3.31	10.00	87.04	3.06	9.90

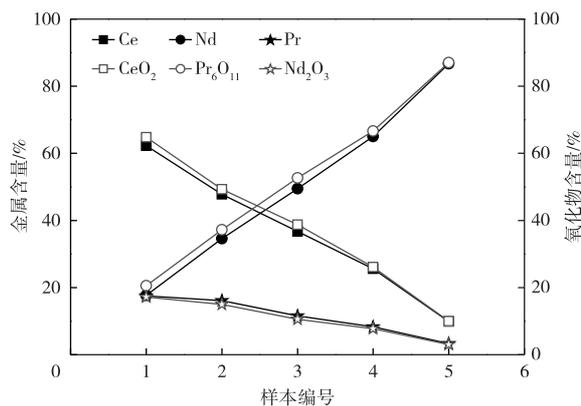


图 3 金属及电解质成分关系图

Fig. 3 Diagram of metals and oxides composition

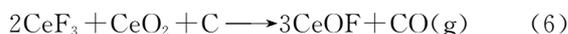
2.2 电解温度对合金成分的影响

电解槽温度是影响电解过程的重要因素。熔盐电解过程顺行的情况下,出于节能和成本方面的考虑,会尽量选择较低的电解槽温度。然而,在电解制备镨钕铈合金过程中,以高温下具有变价特性的

CeO₂ 作为原料之一,加入电解槽中会发生一系列的反应(如式 5、6^[13]所示),产生大量气体。电解槽温度较低会导致熔盐黏度增加,不利于这些气体及时排出,严重时会出现“熔盐外溢”现象。



$$\Delta G_{1273}^0 = -22\,720 \text{ J/mol}$$



$$\Delta G_{1273}^0 < 0$$

通过调整电解槽温度来研究金属及电解质组成的规律,结果如表 2、图 4 所示。从表 2、图 4 中可以看出,在 980~1 060 ℃,电解槽温度对合金及电解质组成影响很小,特别是 Ce 含量较低时,这是由于电解制备高 Ce 含量的合金时,需要向电解槽中加入更多的 CeO₂,高温会加速式 3、4 的反应速率,导致 Ce 在电解质中逐渐富集,从而提高合金中 Ce 的相对含量。

表 2 温度对金属及电解质组成的影响

Table 2 Effects of temperature on metals and oxides composition

/%

目标合金成分	电解温度/℃	金属组成			电解后电解质组成		
		Ce	Pr	Nd	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃
Ce ₂₀ PrNd ₈₀	980	20.78	20.10	59.12	22.60	18.93	58.48
	1 000	20.85	19.95	59.20	22.69	18.90	58.41
	1 020	20.47	19.88	59.65	22.22	18.91	58.87
	1 040	20.48	19.85	59.67	22.49	18.76	58.75
	1 060	20.71	19.80	59.48	22.50	18.87	58.63
Ce ₃₅ PrNd ₆₅	980	35.05	16.44	48.52	36.83	15.40	47.77
	1 000	35.03	16.39	48.58	36.96	15.28	47.76
	1 020	35.54	15.92	48.54	36.97	15.24	47.79
	1 040	36.04	15.76	48.20	37.33	15.28	47.38
	1 060	36.42	15.54	48.04	38.09	15.15	46.76
Ce ₈₅ PrNd ₁₅	980	84.91	3.71	11.38	84.94	3.57	11.5
	1 000	85.09	3.63	11.28	85.12	3.47	11.41
	1 020	85.48	3.51	11.01	85.56	3.11	11.33
	1 040	85.85	3.43	10.72	86.17	3.09	10.74
	1 060	86.68	3.31	10.00	87.04	3.06	9.90

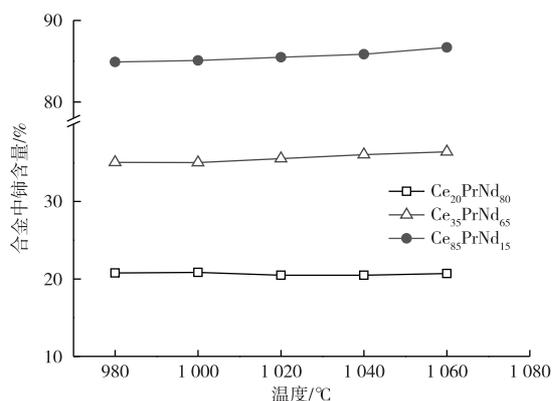


图 4 金属及电解质组成与电解温度关系图

Fig. 4 Relationship between temperature on metals and oxides composition

通过调整电解槽温度来研究电流效率的变化规律,如图 5 所示。从图 5 可以看出,在 980~1 060 ℃,

电解不同组成的合金过程中,电流效率随着电解槽温度呈抛物线变化规律(均出现极大值)。出现这种现象的原因是低温条件下,电解质黏度大,增加了阳极气泡排出的难度,导致稀土氧化物消耗速率变慢。过量的稀土氧化物会沉降至炉底聚集成高密度的泥渣,使熔盐中的金属难以聚集,导致电流效率降低。随着电解槽温度的提高,稀土氧化物在氟化物电解质中的溶解度增加,熔盐的黏度减小,熔体流动性增强,促进 RE³⁺ 在熔盐中的扩散、放电析出以及产物金属的凝聚,使电流效率提高。然而电解槽温度过高,使电解质挥发速率激增和熔盐搅动加剧,导致电解质损失(挥发)和金属产物溶损(二次反应)严重,电流效率因此急速下降,同时剧烈的熔盐搅动会增加产物中的碳含量(判断产品质量的标准之一)^[14-15]。

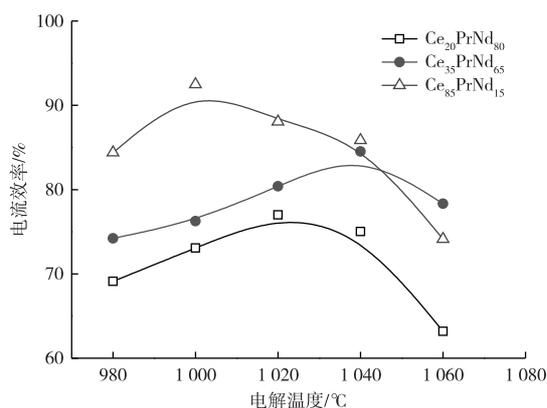


图5 电解温度对电流效率的影响

Fig. 5 Effects of temperature on current efficiency

2.3 加料速度对合金成分的影响

加料速度是电解反应正常进行的必要条件之一,由电流强度与稀土氧化物在电解质中的溶解度共同决定,然而其速度并不与电解反应完全对应,只能通过电流强度来判断。加料速度过慢,使电解质中氧化物浓度过分下降,导致氟化稀土被电解,电解质组分发生改变,同时 O²⁻ 不能满足阳极反应的消耗,导致“阳极效应”频发,影响电解过程的顺利进行^[16-17]。加料速度过快,电解质中的稀土氧化物过饱和,不溶物沉底集聚,使槽底黏度升高,“造渣”现象严重,导致产物金属夹杂,氧化物利用率降低,使电解过程恶化^[18-19]。

在熔盐电解制备铈及铈合金过程中,加料速度过慢,也可能引起“冒槽”现象。这是因为随着电解过程的进行,熔盐中的 Ce₂O₃ 的浓度会降低。当向熔盐中加入 CeO₂ 时,会快速发生式(5)、式(6)的化学反应,生成大量气体,导致“冒槽”现象出现。

3 结论

1)在氟化锂-氟化镨铈-氟化铈熔盐体系中,通过熔盐电解共析法可以制备出不同配比、且成分稳定的镨铈铈合金。

2)电解质组成是影响镨铈铈合金成分的关键因素,通过补充电解质和控制加料速度可有效控制产品成分。

3)电解温度不宜过低,且加料速度也不宜过慢,以防出现“熔盐外溢”现象。

参考文献

[1] 刘丹. 铈基高丰度稀土磁性材料动态磁化过程模拟与

机制分析[D]. 北京:中国科学院物理研究所,2019.

LIU D. Simulation and mechanism studies on dynamic magnetization of high abundance cerium-based rare earth materials [D]. Beijing: Institute of Physics Chinese Academy of Sciences,2019.

[2] 张月明,李安华,冯海波,等. 富铈液相合金添加的再生烧结钕铁硼磁体研究[J]. 稀土,2018,39(4):11-17.

ZHANG Y M, LI A H, FENG H B, et al. Recycling of waste sintered NdFeB magnets by adding Ce-rich alloys[J]. Chinese Rare Earths,2018,39(4):11-17.

[3] 付刚,高娟,郑敏,等. 轻稀土 Ce 对 Nd-Fe-B 永磁材料的结构与磁性能影响[J]. 四川有色金属,2016(3):56-59.

FU G, GAO J, ZHENG M, et al. The light rare earth Ce effect on structure and magnetic properties of Nd-Fe-B permanent magnet [J]. Sichuan Nonferrous Metals,2016(3):56-59.

[4] 张雪峰,施尧,马强,等. 利用共生混合稀土制备 RE-Fe-B 永磁材料[J]. 稀有金属材料与工程,2015,44(3):748-752.

ZHANG X F, SHI R, MA Q, et al. Magnetic properties and microstructure of Re-Fe-B permanent magnet prepared using mixed rare earth of Bayan Obo[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44 (3): 748-752.

[5] 李卫,朱明刚,冯海波,等. 低成本双主相 Ce 永磁合金及其制备方法:CN102800454A[P]. 2012-11-28.

LI W, ZHU M G, FENG H B, et al. Low cost dual phase Ce permanent magnet alloy and its preparation method:CN102800454A[P]. 2012-11-28.

[6] 席龙龙. 富 Ce 液相合金添加对烧结 Ce-Fe-B 磁体磁性能的影响[D]. 北京:钢铁研究总院,2019.

XI L L. Effect of Ce-rich liquid phase alloy addition on magnetic properties of sintered Ce-Fe-B magnets[D]. Beijing:Central Iron & Steel Research Institute,2019.

[7] 刘荣明,耿赵文,贾立颖,等. 工业纯混合稀土制备新型钕铁硼永磁材料的工艺研究[J]. 金属功能材料,2019,26(2):1-5.

LIU R M, GENG Z W, JIA L Y, et al. Research on preparation of new type Nd-Fe-B permanent magnetic materials by industrial pure mixed rare-earth [J]. Metallic Functional Materials,2019,26(2):1-5.

[8] 周燕. Ce 取代量对 Nd-Fe-B 制备工艺及性能的影响[J]. 福建冶金,2017,46(4):41-43.

ZHOU Y. Effects of cerium substitution on preparation and magnetic properties of Nd-Fe-B magnets[J]. Fujian Metallurgy,2017,46(4):41-43.

[9] 吴文远. 稀土冶金学[M]. 北京:化学工业出版社,

- 2005:216.
WU W Y. Rare Earths Metallurgy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:216.
- [10] 徐光宪. 稀土(中)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002:175.
XU G X. Rare Earths (Middle) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002:175.
- [11] 林如山,何辉,叶国安,等. 熔盐电解氧化铈相关物质的分解电压水[J]. 无机盐工业, 2015, 47(4):18-21.
LIN R S, HE H, YE A G, et al. Decomposition voltages of CeO₂ and solvents in molten salts electrolysis[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(4):18-21.
- [12] 温惠忠. 氟化物体系电解制取混合稀土金属的研究[J]. 江西有色金属, 2001, 15(1):27-30.
WEN H Z. A Study on preparing mixed RE metals by fluorides electrolysis[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2001, 15(1):27-30.
- [13] 姜银举,郭海涛,解萍,等. 氧化铈熔盐电解过程预还原反应的冶金热力学分析[J]. 稀土, 2010, 31(2):28-30.
JIANG Y J, GUO H T, XIE P, et al. Thermodynamics analysis of pre-reduction reaction of cerium oxide in fused-salt electrolysis process [J]. Chinese Rare Earths, 2010, 31(2):28-30.
- [14] 董素霞,邓彦夫. 影响熔盐电解稀土金属中碳含量因素的研究[J]. 江西有色金属, 2001, 15(2):23-25.
DONG S X, DENG Y F. The influence on the carbon content of RE metals in fusion electrowinning [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2001, 15(2):23-25.
- [15] 杨宏博,陈德宏,杨秉政,等. 氟盐体系稀土电解过程中碳含量影响研究[C]//中国稀土学会 2017 学术年会摘要集. 北京:中国稀土学会, 2017:1.
YANG H B, CHEN D H, YANG B Z, et al. Study on the influence of carbon content in rare earth electrolysis of fluorite system[C]//Abstracts of Annual Academic the 2017 Annual Conference of Chinese Society of Rare Earths, Beijing: Chinese Society of Rare Earths, 2017:1.
- [16] 张斌. 在 5 000 A 氟盐电解槽中电解稀土氧化物制取混合稀土金属[J]. 煤矿现代化, 2010(4):77-78.
ZHANG B. Electrolysis of RE oxides at 5 000 A fluorides electrolytic cell to produce mixed RE metals[J]. Coal Mine Modernization, 2010(4):77-78.
- [17] 陈国华,王小青,刘玉宝,等. 熔盐电解法制备镨钕镱合金的研究[J]. 稀土, 2015, 36(1):80-84.
CHEN G H, WANG X Q, LIU Y B, et al. Preparation of Pr-Nd-Dy alloys by molten salt electrolysis [J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(1):80-84.
- [18] 陈国华,曹永存,刘玉宝,等. 熔盐电解法制备镨钕钆合金的研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(2):206-210.
CHEN G H, CAO Y C, LIU Y B, et al. Preparation of Pr-Nd-Gd alloys by molten salt electrolysis[J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(2):206-210.
- [19] 陈德宏,颜世宏,李宗安,等. 熔盐电解钕中金属的溶解和泥渣的形成探讨[J]. 稀有金属, 2008, 32(4):88-90.
CHEN D H, YAN S H, LI Z A, et al. Solution of neodymium and formation of slime during the neodymium electrolysis [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(4):88-90.