

# MgCl<sub>2</sub> - KCl - AlF<sub>3</sub> - ( La<sub>2</sub> O<sub>3</sub> )熔盐体系 电解制备 Al - Mg - La 中间合金

张福男<sup>1,2</sup>, 王兆文<sup>1</sup>

( 1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819 ; 2. 金策工业综合大学, 朝鲜 平壤 999093 )

**摘 要:** 在质量比为 41.5:48.5:10 的 MgCl<sub>2</sub> - KCl - AlF<sub>3</sub> 熔盐体系中加入质量分数为 0.6% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 利用电解法制备了 Al - Mg - La 合金. 用 ICP - OES( 电感耦合等离子体光谱仪 ) 和 XRD 进行了合金的组成和物相分析. 研究表明, 在电解温度 800 ℃, 阴极电流密度 6.92 A/cm<sup>2</sup>, 槽电压 5.3 ~ 5.4 V, 电解时间为 1 h 的条件下, 电流效率为 86.2%, 得到的合金主相为 α - Mg 基体、β - Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相与 Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> 相. 高的阴极电流密度有利于合金中镁含量的增加.

**关 键 词:** 稀土 La ; Al - Mg - La 中间合金 ; MgCl<sub>2</sub> - KCl 系 ; MgCl<sub>2</sub> - KCl - AlF<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 熔盐体系 ; Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> 相

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)07-0964-05

## Electrolytic Preparation of Al-Mg-La Master Alloys from MgCl<sub>2</sub> -KCl- AlF<sub>3</sub> -( La<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ) Molten Salt

JANG Pok-nam<sup>1,2</sup>, WANG Zhao-wen<sup>1</sup>

( 1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China ; 2. Kim Chaek University of Technology, Pyongyang 999093, DPR of Korea. Corresponding author: WANG Zhao-wen, E-mail: zhaowenw@mail.neu.edu.cn )

**Abstract :** 0.6 wt% of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was dissolved in MgCl<sub>2</sub>-KCl-AlF<sub>3</sub> molten salt system ( with mass ratio of 41.5:48.5:10 ). Al-Mg-La master alloy was prepared by electrolysis process. Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy ( ICP-OES ) and X-ray diffraction ( XRD ) analysis were used to determine the composition and phases of the alloy. The results show that the current efficiency can reach 86.2%, and the main alloy phases are α - Mg, β - Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> and Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> under the electrolysis conditions of 800 ℃ of electrolytic temperature, 6.92 A/cm<sup>2</sup> of cathode current density, 5.3 ~ 5.4 V of the cell voltage, and 1 hour of electrolysis time. High cathode current density is helpful to increase the magnesium content in the alloy.

**Key words :** rare-earth La ; Al-Mg-La master alloy ; MgCl<sub>2</sub>-KCl system ; MgCl<sub>2</sub>-KCl-AlF<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten salt ; Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> phase

由于 Mg - Al 系合金的密度小、比强度高、延性及耐腐蚀性良好、便于生产加工,所以在建筑工程、桥梁工程和航空航天等领域里被广泛应用<sup>[1]</sup>. 特殊的汽车应用组件(如发动机外壳、传动系统)需要足够的高温抗蠕变性. 在 Al - Mg 合金中的稀土元素 RE 使合金满足高温抗蠕变性的要求<sup>[2]</sup>. 把稀土金属添加到铝及镁合金中,由于变

质作用和对杂质的净化作用,微量稀土金属能有效改善合金的强度、硬度、导电性、腐蚀性等性能<sup>[3]</sup>. 一般来说,随着稀土元素原子序数的变化,它的相平衡及热力学性质显示出平稳和规则的变化. AL - RE( La, Ce, Nd, Pr, Sm )二元系<sup>[4]</sup>和 Al - Mg - RE ( RE = Ho, Gd, Dy )三元系<sup>[5]</sup>的热力学性质已报道. 目前,铝稀土合金的主要生产方法有

混熔法、金属热还原法和电解法等。Harata 等<sup>[6]</sup>采用熔盐电解成功制取铝钒合金，Ueda 等<sup>[7]</sup>采用熔盐电解法制取 Al - Cr - Ni 合金，程涛等<sup>[8]</sup>进行了在 LiF - ScF<sub>3</sub> - ScCl<sub>3</sub> 体系中熔盐电解制备 Al - Mg - Sc 合金的研究。Zhang 等<sup>[9]</sup>进行了用熔体发泡法来制备较小气孔尺寸的 Al - 2 wt% Mg - RE 泡沫的研究。Han 等<sup>[10]</sup>进行了在 KCl - LiCl - MgCl<sub>2</sub> - SmCl<sub>3</sub> - KF 体系中熔盐电解制备 Mg - Li - Sm 合金的研究。但在 MgCl<sub>2</sub> - KCl - AlF<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中熔盐电解制备 Al - Mg - La 中间合金的研究还没有文献报道。本文以 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为稀土原料，在 MgCl<sub>2</sub> - KCl - AlF<sub>3</sub> - La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中电解制备 Mg - Al - La 中间合金，分别考察了电解温度、阴极电流密度和电解时间对合金成分及电流效率的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

实验所用试剂 AlF<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>、KCl 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (≥99.0%) 均为分析纯，MgCl<sub>2</sub> 和 KCl 分别在 300 ℃ 以下真空干燥 3 h，去除水分之后使用。实验采用金属钼丝为阴极，光谱纯石墨为阳极。无水 AlF<sub>3</sub> 的制备方法如下：AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 与氟化氢铵 (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) 以质量比 7:3 均匀混合，在 150 ℃ 和 250 ℃ 下分别真空脱水 2 h，在 500 ℃ 下恒温保持 3 h。采用 X'pert Pro X 射线衍线仪 (XRD；PANalytical 公司，荷兰) 对合金组成进行分析，用电感耦合等离子体光谱仪 ICP - OES (Optima 8300DV，PE 公司，美国) 进行合金的成分分析。

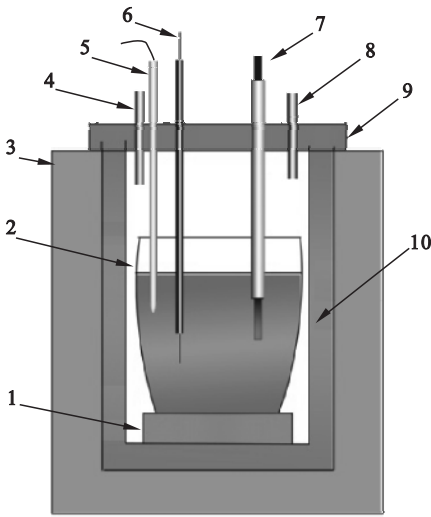
### 1.2 实验方法

电解槽温度采用 CKW - 3100 自动温度控制器控制。所用电解槽为刚玉坩埚盛装 100 g 电解质，电解质的组成 (质量分数) 为 10% AlF<sub>3</sub>，41.5% MgCl<sub>2</sub> 和 48.5% KCl，加入 0.6% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。所有实验都是在氩气气氛下进行的。实验装置如图 1 所示。控制温度在 700 ~ 850 ℃，电解槽内物料熔化后，以金属钼为阴极，以石墨棒为阳极，通直流电电解，阴极电流密度分别为 3.46，5.19，6.92 和 8.65 A/cm<sup>2</sup>，阳极电流密度分别为 0.43，0.64，0.85 和 1.06 A/cm<sup>2</sup>，经过 1 ~ 2 h 的电解。电流效率用以下的公式可以计算：

$$\eta = \frac{m}{(w_{\text{Al}} \cdot E_{\text{Al}} + w_{\text{Mg}} \cdot E_{\text{Mg}} + w_{\text{La}} \cdot E_{\text{La}}) It} \times 100\%$$

式中： $\eta$  为电流效率 %； $I$  为电流强度，A； $t$  为电解时间，h； $w_{\text{Mg}}$ 、 $w_{\text{Al}}$ 、 $w_{\text{La}}$  分别为 Mg、Al 及 La 在合

金中的质量分数 %； $m$  为合金的质量，g； $E_{\text{Mg}}$ 、 $E_{\text{Al}}$ 、 $E_{\text{La}}$  分别为 Mg、Al 及 La 的电化学当量 g/(A·h)。



1—耐火砖；2—刚玉坩埚；3—电阻炉；4—氩气入口；5—热电偶；6—阴极Mo丝；7—石墨棒阳极；8—氩气出口；9—电解槽盖子；10—圆柱筒

图 1 熔盐电解实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of molten salt electrolysis

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔盐成分之间的相互作用

由于 AlF<sub>3</sub> 的熔点为 1 040 ℃，在实验温度范围内，AlF<sub>3</sub> 微溶于熔盐中，而且大部分 AlF<sub>3</sub> 是以固体的形式存在于熔盐中。随着电解的不断进行，熔盐中的 Al<sup>3+</sup> 不断地被消耗，所以电解平衡被破坏，使得 AlF<sub>3</sub> 继续溶解，电解正常进行。根据 MgCl<sub>2</sub> - KCl 系二元相图<sup>[11]</sup>可知，KCl 与 MgCl<sub>2</sub> 的熔点分别为 770 和 714 ℃，体系存在两个中间化合物，KMgCl<sub>3</sub> (熔点为 490 ℃) 与 K<sub>2</sub>MgCl<sub>4</sub> (熔点为 434 ℃)。

在 KCl 摩尔分数为 50% ~ 66% 范围内，存在一个中间化合物 KMgCl<sub>3</sub>，而且熔点较低。

Mg<sup>2+</sup> 和它的各种络离子、MgCl<sup>+</sup> 在氯化镁熔体中的结构将决定镁的解离方式。MgCl<sub>2</sub> 晶体具有层状结构，熔融状态的 MgCl<sub>2</sub> 可能在相当大的程度上保持着有序结构和它在固体状态的晶格特征。它的解离方式为 MgCl<sub>2</sub> → MgCl<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> → Mg<sup>2+</sup> + 2Cl<sup>-</sup>，此过程中的 MgCl<sup>+</sup> 为 MgCl<sub>2</sub> 向 Mg<sup>2+</sup> 转变的中间态络离子，MgCl<sup>+</sup> 中镁仍为二价态。在共晶成分范围内，MgCl<sub>2</sub> - KCl 熔体的成分中性曲线行程的单调性被破坏<sup>[12]</sup>，从此可知，KMgCl<sub>3</sub> 化合物熔融时解离方式如下：

$$\text{KMgCl}_3 \rightarrow \text{K}^+ + \text{MgCl}_3^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{MgCl}^+ + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 3\text{Cl}^-$$

(1)

可以看出,在解离过程中  $\text{MgCl}^+$  仍是  $\text{KMgCl}_3$  化合物向  $\text{Mg}^{2+}$  转变的中间态络离子. 因此解离方式为  $\text{MgCl}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$ . 所以,  $\text{Mg}^{2+}$  的放电反应过程之前最可能的前置转化步骤为  $\text{MgCl}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{Cl}^-$ .

另外,  $\text{AlF}_3$  及  $\text{MgCl}_2$  与  $\text{La}_2\text{O}_3$  反应可以形成  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{LaOCl}$  及  $\text{LaCl}_3$ . 即可能发生的反应式如下:

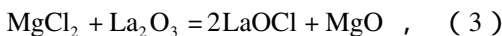
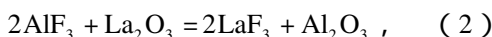


图 2 是  $\text{La}_2\text{O}_3$  溶解反应的吉布斯自由能和温度的关系图. 从图 2 可知,在实验温度下反应式 (2)~(4) 的吉布斯自由能  $\Delta G$  都小于零,因此说明在实验条件下,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的溶解反应是可以发生的.

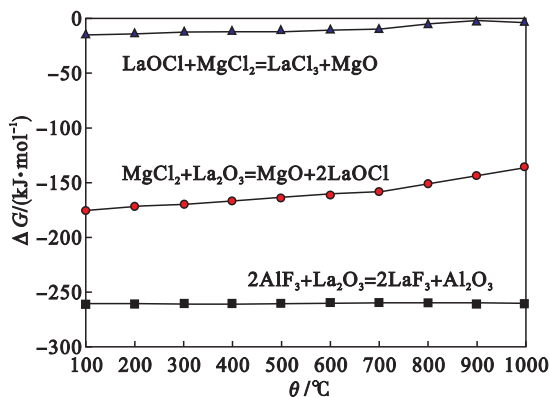


图 2  $\text{La}_2\text{O}_3$  溶解反应的吉布斯自由能与温度的关系  
Fig. 2 Relationship between Gibbs free energy change of  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissolution and temperatures

## 2.2 电解温度对合金组成的影响

阴极电流密度为  $6.92 \text{ A/cm}^2$ , 电解时间为 1 h, 槽电压控制在  $5.3 \sim 5.4 \text{ V}$  和电解温度控制在  $700, 750, 800$  及  $850^\circ\text{C}$  的实验条件下, 进行了熔盐电解实验. 电解温度与合金组成之间的关系如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 随着电解温度的升高, 合金中 Al 的含量也升高, 但合金中 Mg 的含量不断降低, 合金中 La 含量略微升高. 在电解温度较低的情况下, 熔盐中有大量的金属珠存在. 这说明在此电解条件下, 熔盐的黏度较大, 析出的 La 来不及扩散到镁铝合金中, La 存在于固态. 在电解温度为  $800^\circ\text{C}$  以上时, 未发现金属珠的形成, 这说明析出的 La 扩散到镁铝合金中是有可能的. 所以合金中 La 的含量随着电解温度的上升而有一定的升高. 此外, 随着电解温度的升高, 熔盐的黏度变小, 有利于离子向阴极表面上移动. 同时电解温度的升高, 有助于 Al 及 La 离子的扩散, 可以促进 Al 和 La 的析出. 即合金中 Al 和 La 含

量升高造成 Mg 含量的相对减少. 但是在电解温度为  $850^\circ\text{C}$  以上时, “白烟”大量冒出, 所以造成熔盐的大量损失, 不利于提高电解效率. 因此, 在  $750 \sim 800^\circ\text{C}$  下进行电解是更合适的.

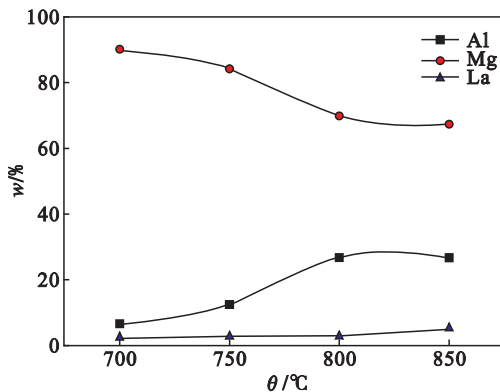


图 3 电解温度与合金组成之间的关系  
Fig. 3 Relationship between electrolysis temperatures and alloy composition

## 2.3 电解时间对合金组成及电流效率的影响

阴极电流密度为  $6.92 \text{ A/cm}^2$ , 电解温度为  $800^\circ\text{C}$ , 槽电压为  $5.3 \sim 5.4 \text{ V}$ , 电解时间分别为 30, 60, 90 和 120 min 时, 考察了电解时间与合金组成及电流效率之间的关系. 实验结果如图 4 和图 5 所示. 从图 4 可知, 随着电解时间的增加, 合金中 Mg 含量不断增加, 然而 Al 在合金中的含量降低, 合金中 La 含量先增加后下降. 这是由于在熔盐中  $\text{MgCl}_2$  的质量分数是比较大的, 在电解过程中 Al 离子的浓度逐渐下降, 所以 Mg 离子大量析出而合金中铝的含量降低. 还有, 随着合金中 Mg 含量的上升, 合金密度更小, 会漂浮于电解质上, 析出的 La 不能接触合金, 所以合金中 La 含量先增加后减少. 从图 5 可以看出, 随着电解时间的延长, 电流效率也先上升后降低. 开始时, 电解析出的合金在阴极上不断地聚集, 因此在电解温度、阴极电流密度不变的情况下, 电解效率首先上

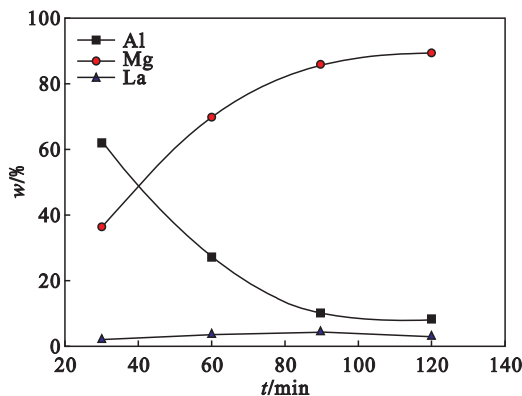


图 4 电解时间与合金组成之间的关系  
Fig. 4 Relationship between electrolysis time and alloy composition

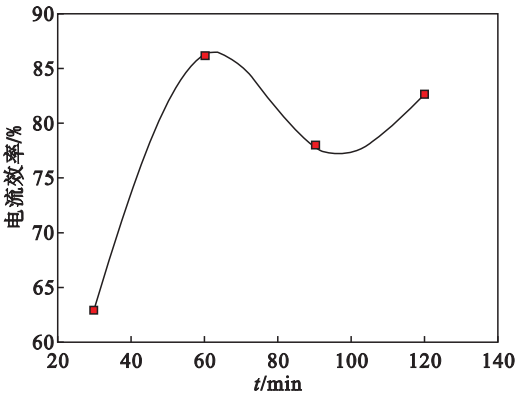


图 5 电解时间与电流效率之间的关系  
Fig. 5 Relationship between electrolysis time and current efficiency

升,电解时间为 60 min 时,电流效率达到最大值 86.2%。但电解时间超过 60 min 时,电流效率开始下降。这是由于随着电解时间的继续延长,在电解质内镁、铝和镧离子的浓度渐渐下降,所以导致电解电阻和熔盐黏度的增大,离子扩散速率减小,电流效率也会下降。根据上述讨论,可以确定合适的电解时间为 1 h。

2.4 阴极电流密度对电流效率和合金组成的影响

电解温度为 800 ℃,电解时间为 60 min,阴极电流密度分别为 3.46、5.19、6.92、8.65  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,相应的槽电压分别控制在 5.0 ~ 5.1 V、5.1 ~ 5.2 V、5.3 ~ 5.4 V 和 5.8 ~ 5.9 V 时,考察了电流密度与合金组成及电流效率之间的关系。实验结果如图 6 和图 7 所示。从图 6 可知,阴极电流密度从 3.46  $\text{A}/\text{cm}^2$  上升到 8.65  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,合金中 Al 含量明显下降,La 含量也降低。这说明阴极电流密度的增大有利于金属镁的析出。在单位时间内,消耗的电量随着阴极电流密度的增加而增大,所以电解析出的金属相应增多。电解过程中, $\text{AlF}_3$  不断消耗,与  $\text{AlF}_3$  的含量相比, $\text{KCl}$  的含量增大,因此  $\text{AlF}_3$  的活度降低,导致  $\text{Al}(\text{III})$  离子的析出电位降低,使得 Mg 在 Al 上的沉积速率增大。由于这样的原因,较低的电流密度时合金中 Al 含量还是占绝大多数,但随着电流密度的增加,有利于 Mg 在 Al 上的沉积速率增加,析出的 Mg 含量增加。而且 La 的含量也会增加,但是由于 La 的溶解度所限制,而且高 Mg 的合金密度更小,会漂浮于电解质上,所以析出的 La 不能接触合金,总之合金中 La 含量有一定下降。图 7 显示了随着阴极电流密度的增加,电流效率首先增加后来下降。主要原因是金属离子沉积率和合金的形成过程是由阴极电流密度所控制。开始时,随着阴极电流密度的增加,电流效率增加。然而,在高电流密度下,更多的

氯气在阳极石墨的表面上产生,在电解槽内形成湍流。氯气与新生的合金接触,会形成氯化盐。此外,在高电流密度下,由于扩散率远低于放电率,所以导致电流效率的降低。

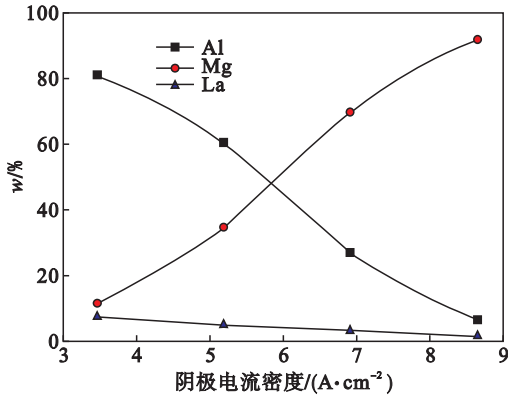


图 6 阴极电流密度与合金组成之间的关系  
Fig. 6 Relationship between cathode-current density and alloy composition

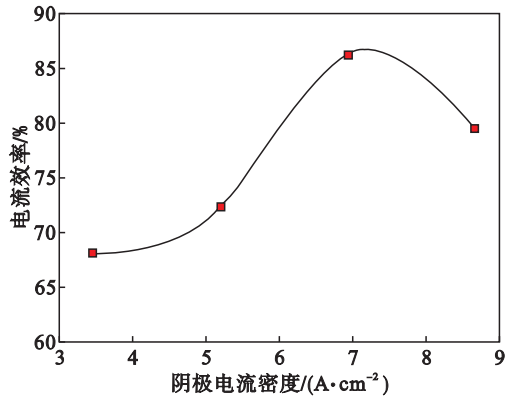


图 7 阴极电流密度与电流效率之间的关系  
Fig. 7 Relationship between cathode-current density and current efficiency

2.5 合金产物的表征

根据  $\text{Al} - \text{Mg}$  合金二元相图<sup>[13]</sup>可知,当 Mg 质量分数为 60% 时,形成  $\alpha - \text{Mg}$  固溶体与  $\beta - \text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$  沉淀相的混合物。在电解温度 800 ℃,阴极电流密度 6.92  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,电解时间 1 h 的条件下,得到的合金 XRD 图谱如图 8 所示。通过比对

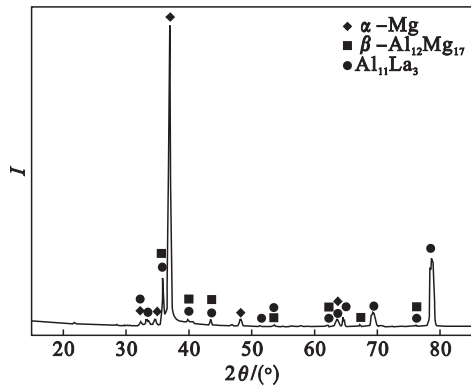


图 8 合金产物的 XRD 图谱  
Fig. 8 XRD pattern of alloy product

PDF2-2004 卡 ,可知 除了 $\alpha$ -Mg与 $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>相 还存在 Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> 相. 根据 Al-La 相图<sup>[14]</sup> ,当 La 在 Al 中的质量分数为 0~10% 范围时 ,出现 Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> 相. 因此从图 8 可知 ,合金组织由 $\alpha$ -Mg 基体、 $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>相与 Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub>相组成. 在电解温

度 800 ℃、不同的阴极电流密度下 ,经过 1 h 电 解 ,得到的合金产物的 ICP-OES 分析结果如表 1 所示. 从表 1 可知 ,高电流密度有利于合金中 Mg 含量的增加.

表 1 在不同的阴极电流密度下制备的合金产物的 ICP-OES 分析结果  
Table 1 ICP-OES analysis results of alloy prepared with different cathode-current densities

No	温度/℃	t/min	i/( A·cm <sup>-2</sup> )	w( Al )/%	w( La )/%	w( Mg )/%
1	800	60	3.46	81.1	7.38	余量
2	800	60	5.19	60.3	5.05	余量
3	800	60	6.92	27.0	3.17	余量
4	800	60	8.65	6.57	1.56	余量

### 3 结 论

1) 电解温度的增加有利于合金中 Al 和 La 含量的增加 ,最合适的电解温度为 800 ℃.

2) 随着阴极电流密度和电解时间的增加 ,合 金中 Mg 的含量也不断增加 ,而 La 的含量减少. 当在电解温度为 800 ℃的条件下 ,阴极电流密度 为 6.92 A/cm<sup>2</sup> ,电解时间为 60 min 时 ,电流效率 达到最大值 86.2% .

3) 在电解温度 800 ℃、阴极电流密度 6.92 A/cm<sup>2</sup> 和电解时间为 1 h 的条件下 ,得到的合金 由 $\alpha$ -Mg 基体、 $\beta$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>相与 Al<sub>11</sub>La<sub>3</sub> 相组 成. 另外 ,阴极电流密度的升高有助于提高合金中 Mg 的含量.

#### 参考文献 :

[ 1 ] Yang Z ,Li J P ,Zhang J X ,et al. Review on research and development of magnesium alloys[ J ]. *Acta Metallurgica Sinica ( English Letters )* 2008 ,21( 5 ) 313-328.

[ 2 ] Gröbner J ,Schmid-Fetzer R. Thermodynamic modeling of the Mg-Ce-Gd-Y system[ J ]. *Scripta Materialia* ,2010 ,63( 7 ) : 674-679.

[ 3 ] 李红英 ,孙远 ,宾杰 ,等. Ce 对耐热铝导体材料铸态组织和性能的影响[ J ]. 中南大学学报( 自然科学版 ) ,2011 ,42( 10 ) 3026-3032.

( Li Hong-ying ,Sun Yuan ,Bin Jie ,et al. Effect of cerium on as-cast microstructure and properties of heat-resistant aluminum conductor[ J ]. *Journal of Central South University ( Science and Technology )* 2011 ,42( 10 ) 3026-3032. )

[ 4 ] Jin L L ,Kang Y B ,Chartrand P ,et al. Thermodynamic evaluation and optimization of Al-La ,Al-Ce ,Al-Pr ,Al-Nd and Al-Sm systems using the modified quasichemical model for liquid[ J ]. *Calphad* 2011 ,35( 1 ) 30-41.

[ 5 ] Cacciamani G ,De Negri S ,Saccone A ,et al. The Al-R-Mg ( R = Gd ,Dy ,Ho ) systems. part II thermodynamic modelling

of the binary and ternary system[ J ]. *Intermetallics* 2003 ,11( 11/12 ) 1135-1151.

[ 6 ] Harata M ,Yakushiji K ,Okabe T H. Electrochemical production of Al-Sc alloy in CaCl<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molten salt[ J ]. *Journal of Alloys and Compounds* ,2009 ,474 ( 1/2 ) : 124-130.

[ 7 ] Ueda M ,Kigawa H ,Ohtsuka T. Co-deposition of Al-Cr-Ni alloys using constant potential and potential pulse techniques in AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl molten salt[ J ]. *Electrochimica Acta* , 2007 ,52( 7 ) 2515-2519.

[ 8 ] 程涛 ,吕子健 ,翟秀静 ,等. LiF-ScF<sub>3</sub>-ScCl<sub>3</sub> 体系熔盐电 解制备铝镁钪合金[ J ]. 稀土 2011 ,32( 1 ) 86-89.

( Cheng Tao ,Lyu Zi-jian ,Zhai Xiu-jing ,et al. Preparation of Al-Mg-Sc alloys in the system of LiF-ScF<sub>3</sub>-ScCl<sub>3</sub> [ J ]. *Chinese Rare Earths* 2011 ,32( 1 ) 86-89. )

[ 9 ] Zhang Y ,Chu X ,Hui W ,et al. Fabrication of Al-Mg-RE foams and their corrosion resistance properties[ J ]. *Corrosion Science* 2009 ,51( 6 ) 1436-1440.

[ 10 ] Han W ,Tian Y ,Zhang M ,et al. Preparation of Mg-Li-Sm alloys by electrocodeposition in molten salt[ J ]. *Journal of Rare Earths* 2009 ,27( 6 ) 1046-1050.

[ 11 ] Perry G S ,Fletcher H. The magnesium chloride-potassium chloride phase diagram[ J ]. *Journal of Phase Equilibria* , 1993 ,14( 2 ) 172-178.

[ 12 ] 谢刚. 熔融盐理论与应用[ M ]. 北京 :冶金工业出版社 , 1998 :1-171.

( Xie Gang. Theory and application of molten salt[ M ]. Beijing Metallurgical Industry Press ,1998 :1-171. )

[ 13 ] 余瑞璜. 铝-镁二元金相图 $\alpha$ - $\delta$ 相以及 $\gamma$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>相的 价电子结构分析[ J ]. 吉林大学学报( 理学版 ) ,1979( 4 ) : 54-76.

( Yu Rui-huang. Analyses of the valence electron structures of  $\alpha$ - $\delta$  and  $\gamma$ -Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> phases of the equilibrium diagram of the Al-Mg binary system[ J ]. *Journal of Jilin University( Science Edition )* ,1979( 4 ) 54-76. )

[ 14 ] Zhou S H , Napolitano R E. Phase equilibria and thermodynamic limits for partitionless crystallization in the Al-La binary system[ J ]. *Acta Materialia* ,2006 ,54( 3 ) : 831-840.