

УДК 541.1-38-143:546.62:669.715:669.177.035.45

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ЯЧЕЙКАХ С МАЛОРАСХОДУЕМЫМ МЕТАЛЛИЧЕСКИМ АНОДОМ И СМАЧИВАЕМЫМ КАТОДОМ

© 2022 г. А. В. Руденко^{а, *}, А. А. Катаев^а, М. М. Неупокоева^а, О. Ю. Ткачева^{а, б}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

^бУральский Федеральный Университет
им. первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 30.01.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2022 г.

Показана принципиальная возможность получения алюминиевых сплавов в условиях низкотемпературного электролиза в ячейках с вертикальными малорасходуемыми металлическими анодами и смачиваемыми катодами. Алюминиевые сплавы получали электролизом расплава KF-NaF (10 мас. %)– $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с криолитовым отношением (КО) в гальваностатическом режиме в ячейках с вертикально расположенными металлическим анодом состава Fe-Ni-Cu и борированным графитовым катодом при 830°C . Электролиз протекал при постоянном напряжении 2.8 ± 0.1 В в течение 14 ч. Источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов был металлический анод Fe-Ni-Cu , на поверхности которого во время электролиза образуется оксидный слой. Концентрация легирующих металлов в получаемом алюминии оставалась практически постоянной или незначительно увеличивалась в течение электролиза. Для изучения взаимодействия оксидного слоя с компонентами электролита методом изотермического насыщения проведены исследования растворимости оксидов Fe_2O_3 и NiO в легкоплавких расплавах на основе калиевого криолита KF-AlF_3 и KF-NaF (10 мас. %)– AlF_3 с криолитовым отношением $\text{КО} = 1.3\text{--}1.5$ в температурном интервале $750\text{--}850^\circ\text{C}$. Растворимость Fe_2O_3 в криолитовых расплавах падает с увеличением концентрации NaF и с уменьшением КО. В электролите KF-NaF (10 мас. %)– AlF_3 с $\text{КО} = 1.3$ растворимость Fe_2O_3 наименьшая среди всех исследованных расплавов, которая составляет 0.016 мас. % при 820°C . При температурах, превышающих соответствующие температуры ликвидуса на $30\text{--}90$ град., растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe_2O_3 .

Ключевые слова: криолитовое отношение, криолит-глиноземный расплав, растворимость оксидов переходных металлов, вертикальные электроды, малорасходуемые аноды, алюминиевые сплавы

DOI: 10.31857/S0235010622040089

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной промышленности требует получения новых сплавов с достойными эксплуатационными свойствами. Для производства сплавов создаются новые технологии, к которым можно отнести процесс электролиза криолитовых расплавов в электролизерах с малорасходуемыми анодами при пониженных температурах проведения процесса. Основными компонентами металлических малорасходуемых

анодов являются Fe, Cu, Ni, Cr, Ti, Mn. При этом в катодный металл в большей степени переходит железо. Повышенное содержание Fe в алюминиевом сплаве приводит к ухудшению ряда механических свойств. Например, снижается пластичность силуминов, при этом допустимое содержание Fe в силуминах колеблется от 0.6 до 1.3% [1, 2]. Однако, в некоторых деформируемых алюминиевых сплавах, предназначенных дляковки, прессования или прокатки, Fe можно использовать как легирующий элемент для улучшения технологических свойств сплава или повышения его прочности. В работе [3] отмечается, что сплавы с повышенным содержанием железа (АХЖ, АХМЖ, АКЦХМ10-15-1,2) характеризуются высокой жаропрочностью и могут быть использованы, например, для отливки роторов асинхронных двигателей с улучшенным скольжением.

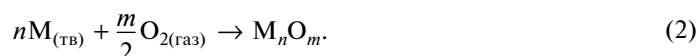
Получение алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа – наиболее рациональный путь использования алюминия, производимого по технологии электролиза с малорасходуемыми анодами [4]. Технология предполагает новую организацию электрохимического процесса и новое аппаратное оформление, а именно, использование электролизеров с вертикально расположенными электродами, поскольку именно такое конструкционное решение по предварительным расчетам позволит снизить энергозатраты на 25%, повысить выход по току, сохраняя при этом высокую плотность тока, уменьшить размеры электролизера [5]. Однако, имеется ряд материаловедческих проблем, связанных как с выбором состава устойчивых малорасходуемых анодов, выбором состава электролита, так и с материалом вертикальных катодов, которые должны обладать хорошей смачиваемостью и коррозионной стойкостью в криолит-глиноземных расплавах.

Научные основы низкотемпературной технологии получения алюминия электролизом легкоплавких криолитовых расплавов на основе калиевого криолита были разработаны в нескольких научных центрах [5–12]. Основное преимущество калиевого криолита с криолитовым отношением (КО) 1.3–1.5 перед натриевым криолитом – более высокая растворимость оксида алюминия, что позволяет проводить электролиз при температурах 700–800°C. Работы по низкотемпературному получению сплавов алюминия были продолжены в [13].

При электролизе криолит-глиноземного расплава на металлическом аноде выделяется кислород



и образуется оксидный слой по реакции:



Оксидный слой также может образовываться за счет ионизации металла анода:



и взаимодействия иона металла с ионами кислорода в расплаве:



Толщина оксидного слоя должна быть достаточной для защиты анода от разрушения и, в то же время, защитный слой должен быть электропроводным, чтобы не повышать напряжение на электролизной ванне. Защитные свойства анодной пленки при анодном процессе, определяются скоростями ее образования и растворения. В работе [14] показано, что при электролизе расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с КО = 1.3 в ячейке с вертикальным анодом из алюминиевой бронзы, толщина анодной оксидной пленки устанавливается в течение первых 50 ч электролиза и составляет 0.6–0.7 мм. Толщина не зависит от температуры в интервале 700–770°C и величины постоянного тока 20 и

100 А (при постоянной анодной плотности тока 0.5 А/см^2), но зависит от конфигурации электролизера. По данным РФА состав оксидной пленки, сформированной на аноде из алюминиевой бронзы, содержащей кроме Cu около 10% Al, 5% Ni, 3% Fe и 1% Mn, — это смесь оксидов меди(I) и (II) с преобладанием Cu_2O . Этими же авторами обнаружено, что в условиях устойчивого электролиза в течение более 100 ч содержание меди в алюминии практически не меняется и составляет менее 1 мас. %.

Растворяющиеся с поверхности анода оксиды могут быть источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов. В присутствии расплавленного алюминия электроположительные катионы переходных металлов восстанавливаются, образуя сплавы с алюминием.

Целью настоящего исследования являлось определение растворимости оксидов Fe_2O_3 , NiO в низкоплавких криолитных расплавах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO} = 1.3-1.5$ в температурном интервале $750-850^\circ\text{C}$ и электролитическое получение алюминиевых сплавов в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым металлическим анодом (Fe–Ni–Cu) и смачиваемым катодом (борированный графит) в криолит-глиноземных расплавах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования растворимости оксидов Fe_2O_3 (х. ч.), NiO (о. с. ч.) (ВЕКТОН) в легкоплавких криолитовых расплавах были выбраны электролиты на основе калиевого криолита: KF-AlF_3 и $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. \%})-\text{AlF}_3$ с криолитовым отношением (КО) в интервале 1.3–1.5. КО — это отношение мольных концентраций фторида щелочного металла (суммы фторидов щелочных металлов) к фториду алюминия. Смеси для исследований готовили из индивидуальных солей AlF_3 (х. ч.), NaF (о. с. ч.), и $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (х. ч.) (ВЕКТОН) по методике, описанной в работе [15].

Растворимость оксидов переходных металлов в криолитовых расплавах определяли методом изотермического насыщения. Расплав находился в тигле из стеклоуглерода при заданной температуре, в него добавляли избыточное количество оксида, перемешивали и выдерживали в течение 2 ч. Затем отбирали пробы намораживанием на холодный стержень (корунд). Пробы анализировали на содержание элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Thermo Scientific iCAP 6300 Duo (США).

Электролитическое получение алюминиевых сплавов проводили в гальваностатическом режиме. Схема ячейки представлена на рис. 1. Она состояла из вертикального катода и вертикального анода, опущенных в расплав, находящийся в стеклоуглеродном контейнере. В качестве анода использовали Fe–Ni–Cu сплав, рекомендованный различными исследователями как наиболее перспективный материал [16–19]. Нихромовые токоподводы к электродам присоединялись резьбовым соединением, либо приваривались. Токоподводы изолировали корундовыми трубочками.

Предварительно готовили катод со смачиваемой жидким алюминием поверхностью. Боридное покрытие на графитовом катоде получали электролизом расплава $\text{KF-AlF}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ с $\text{KO} = 1.3$ при температуре 750°C по методике, описанной в работе [20]. Образующийся на поверхности графитового катода слой интерметаллида AlB_2 существенно улучшает смачиваемость графитового катода расплавленным алюминием.

Напряжение на ванне фиксировали каждые 10 мин с помощью Autolab PGSTAT 302 с бустером BSTR20A. Запись значений также производилась в память мультиметра APPA 109N. Для контроля работы анода и катода использовали вольфрамовый квази-электрод сравнения.

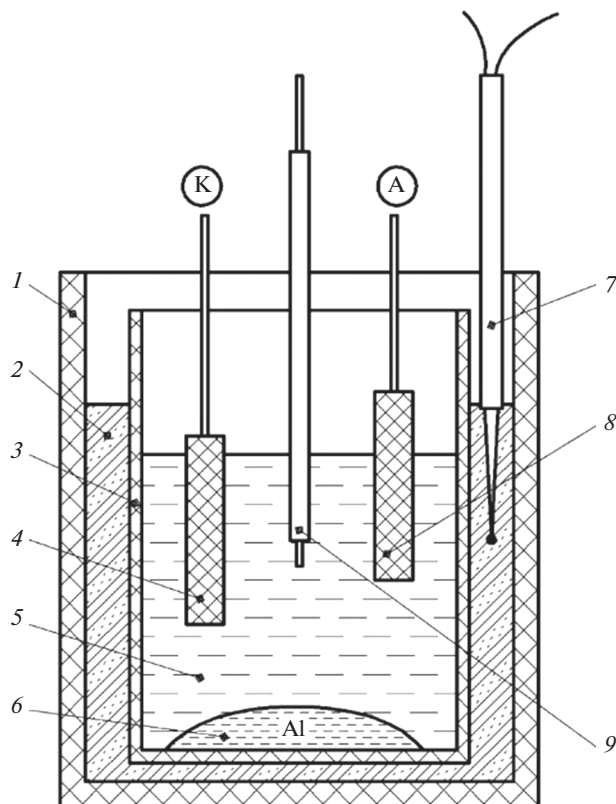


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки. 1 – охранный алундовый стакан; 2 – глиноземная засыпка; 3 – алундовый стакан; 4 – катод; 5 – солевой расплав; 6 – жидкий алюминий; 7 – Pt/Pt–Rh термопара; 8 – анод; 9 – вольфрамовый электрод сравнения в алундовом чехле.

Перед электролизом в алундовый тигель (75 × 110 мм) загружали металлический алюминий в количестве 10% от массы электролита, что позволяло отбирать пробы жидкого алюминиевого сплава в течение всего эксперимента. Пробы алюминия анализировали на содержание Fe, Ni, Cu.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Главными факторами, влияющими на величину растворимости оксидов переходных металлов, являются температура и катионный состав криолитовых смесей (KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃).

Результаты, полученные при определении растворимости Fe₂O₃ в криолитах различного состава, представлены в табл. 1 и на рис. 2. Температурный интервал измерений определялся температурой ликвидуса электролита [21] и не превышал 100 градусов (за исключением расплава KF–AlF₃).

Растворимость Fe₂O₃ в калиевом криолите KF–AlF₃ с KO = 1.3 (кривая 4) практически в 2 раза выше, чем в смеси KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с таким же KO (кривая 1) даже при температурах на 100 град. ниже. При увеличении KO, то есть увеличении кон-

Таблица 1. Содержание Fe в криолитовых расплавах при различной температуре и времени выдержки

№	Состав	$T_{\text{ликв.}}$ [20]	$T, ^\circ\text{C}$	Время выдержки, ч	Содержание Fe, мас. %
1	KF–AlF ₃ KO = 1.3	620	700	0	0.001
			700	1	0.059
			730	2	0.065
			760	3	0.072
2	KF–NaF(10 мас. %)-AlF ₃ KO = 1.3	768	790	0	0.001
			790	1	0.015
			820	2	0.027
			850	3	0.048
3	KF–NaF(10 мас. %)-AlF ₃ KO = 1.4	781	820	0	0.001
			820	1	0.047
			850	2	0.060
			880	3	0.094
4	KF–NaF(10 мас. %)-AlF ₃ KO = 1.5	794	820	0	0.001
			820	1	0.086
			850	2	0.110

центрации KF в расплавленных смесях KF–NaF–AlF₃, растворимость Fe₂O₃ также возрастает в интервале температур 800–900°C.

На рис. 2 также нанесены данные по растворимости Fe₂O₃ в расплавленных смесях на основе натриевого криолита NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (4.5 мас. %) (KO = 1.4), NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (2.5 мас. %) (KO = 2.6) и NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (0.5 мас. %) (KO = 2.6), получен-

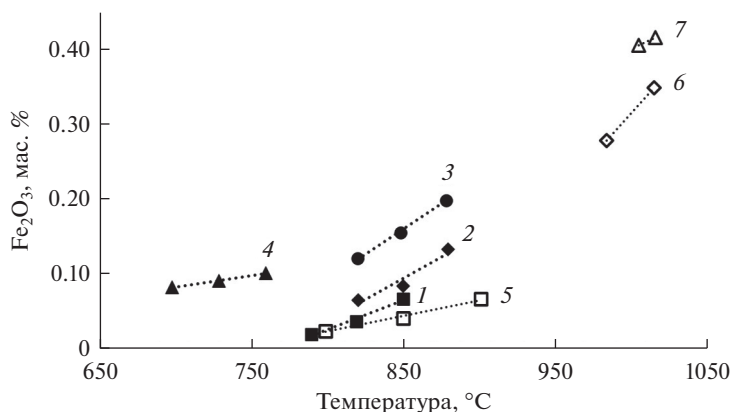


Рис. 2. Растворимость Fe₂O₃ в криолитовых расплавах: 1 – KF–NaF (10 мас. %)-AlF₃ (KO = 1.3); 2 – KF–NaF (10 мас. %)-AlF₃ (KO = 1.4); 3 – KF–NaF (10 мас. %)-AlF₃ (KO = 1.5); 4 – KF–AlF₃ (KO = 1.3); 5 – NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (4.5 мас. %) (KO = 1.4) [21]; 6 – NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (2.5 мас. %) (KO = 2.6) [21]; 7 – NaF–AlF₃ + Al₂O₃ (0.5 мас. %) (KO = 2.6) [21].

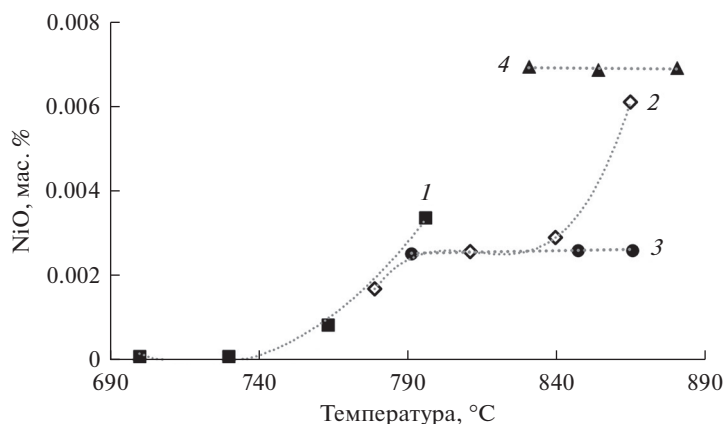


Рис. 3. Растворимость NiO в криолитовых расплавах. 1 – KF–AlF₃ (КО = 1.3); 2 – KF–NaF–AlF₃ (КО = 1.3); 3 – KF–AlF₃ (КО = 1.5); 4 – KF–NaF–AlF₃ (КО = 1.5).

ные в работе [22]. Надо заметить, что натриевый криолит содержал различное количество Al₂O₃, а увеличение концентрации Al₂O₃ способствует понижению растворимости оксидов переходных металлов в криолите. Тем не менее, тенденция увеличения растворимости оксидов с увеличением температуры и концентрации NaF сохраняется, и в натриевом криолите NaF–AlF₃ с низким КО = 1.4 (кривая 5) растворимость Fe₂O₃ ниже, чем в смеси KF–NaF–AlF₃ при температурах 800–900°C. При повышении температуры (до 980–1000°C) и КО (до 2.6) растворимость Fe₂O₃ в натриевом криолите значительно повышается (кривые 6 и 7). При этом в присутствии Al₂O₃ растворимость Fe₂O₃ понижается.

Таким образом растворимость Fe₂O₃ в криолитовых расплавах KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃ с КО = 1.3–1.5 падает с увеличением концентрации NaF и с уменьшением КО. Электролит KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с КО = 1.3 имеет наименьшую растворимость Fe₂O₃ среди всех исследованных расплавов.

Результаты измерений растворимости NiO представлены на рис. 3. Тенденция увеличения растворимости NiO в криолитовых расплавах с увеличением КО сохраняется. Однако было выявлено, что NiO в расплаве KF–AlF₃ с КО = 1.3 практически не растворяется в интервале температур от ликвидуса до 730°C, выше этой температуры наблюдается увеличение концентрации растворенного NiO в расплаве. Такая же форма зависимости характерна и для расплава KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с КО = 1.3, наблюдается резкий рост растворимости NiO по достижении температуры 840°C. Для расплавов KF–AlF₃ и KF–NaF (10 мас. %)–AlF₃ с КО = 1.5 концентрация растворенного NiO меняется незначительно до температур 870–880°C.

Таким образом, при температурах, превышающих соответствующие температуры ликвидуса на 30–90 град, растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe₂O₃.

Растворимость оксидов меди(I) и (II) в расплавах NaF–AlF₃ с КО 2–8 изучали авторы работы [23]. Влияние КО на величины растворимости CuO и Cu₂O не замечено, однако растворимость оксидов меди существенно зависит от температуры и составляет для CuO 0.65 и 0.26 мас. % при 1050 и 980°C, соответственно, и для Cu₂O – 0.32 и

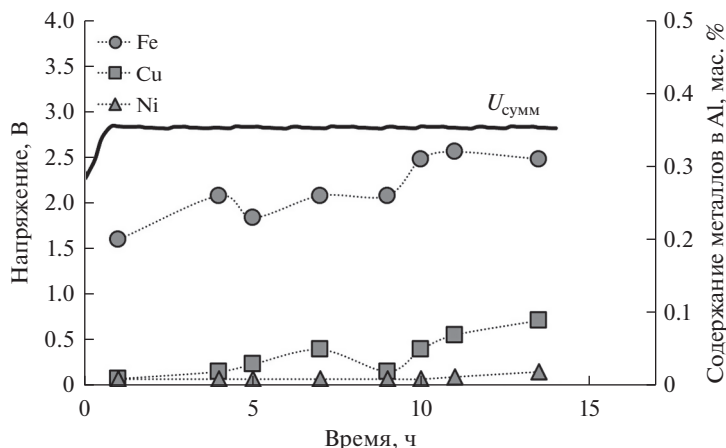


Рис. 4. График электролиза при получении сплавов алюминия.

0.2 мас. % при 1030 и 980°C соответственно. Можно предположить, что с понижением температуры почти на 200 град растворимость оксидов меди будет менее 0.05 мас. %.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ

Алюминиевые сплавы получали электролизом расплава KF-NaF (10 мас. %)– AlF_3 ($\text{KO} = 1.5$) в гальваностатическом режиме в ячейках с вертикально расположенными инертным металлическим анодом Fe–Ni–Cu и борированным графитовым катодом при 820°C. Катодная плотность тока составляла 0.2 А/см². Глинозем добавляли из расчета 60% выхода по току. Выход по току рассчитывали по закону Фарадея:

$$m_{\text{Me}} = \frac{M_{\text{Me}} \cdot I \cdot t}{n \cdot F} \cdot \eta, \quad (5)$$

где m_{Me} – масса выделяющегося на электроде металла, г; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; n – число электронов; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль; η – выход по току, %.

Оксиды металлов в электролит не добавляли, а источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов был малорасходуемый металлический анод Fe–Ni–Cu. При электролизе на аноде выделяется кислород, и на поверхности образуется оксидный слой, который защищает анод от разрушения в расплаве. С другой стороны, на поверхности устанавливается динамическое равновесие между реакциями образования оксидного слоя и его растворения, которое смещается под действием постоянно выделяющегося кислорода и отвода продуктов растворения с последующим их восстановлением расплавленным алюминием.

На рис. 4 приведены напряжение на ячейке и концентрация Fe, Ni, Cu в расплаве алюминия, определенная в его пробах, отобранных в течение электролиза. Следует отметить, что в пробах электролита элементы Fe, Ni, Cu не обнаружены.

Напряжение оставалось постоянным, равным 2.8 В, в течение 14 ч. Это свидетельствует о том, что электролиз протекал стабильно. Оксидный анодный слой, образование которого проходило в 1-й час электролиза, о чем свидетельствует рост напряжения с 2.3 до 2.8 В, был достаточно электропроводным. Заметной (катастрофической) деградации анода не наблюдалось, так как в этом случае напряжение бы заметно падало. Также, не происходило образование труднорастворимого осадка на катоде, о кото-

Таблица 2. Содержание Fe, Cu и Ni в расплаве Al в течение электролиза

Элемент	Время электролиза, ч		
	4	10	14
Fe	0.26	0.31	0.31
Cu	0.02	0.05	0.06
Ni	0.01	0.01	0.02

ром сообщается в ряде исследований низкотемпературного электролиза алюминия [5, 9], которое приводило бы к росту напряжения.

Содержание Fe, Cu и Ni в расплаве алюминия в разное время электролиза приведено в табл. 2. Концентрация металлов в алюминии остается практически постоянной или несколько увеличивается.

В полученном сплаве алюминия содержалось 0.3% Fe, 0.06% Cu и 0.02% Ni, что соответствует типичному химическому составу деформируемых сплавов алюминия типа АК2, АК3, АК4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворимость оксидов переходных металлов Fe_2O_3 , NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на основе калиевого криолита $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с $KO = 1.3-1.5$ в температурном интервале $750-850^\circ C$ возрастает с увеличением KO и температуры расплава. Растворимость NiO в легкоплавких криолитовых расплавах на порядок ниже, чем растворимость Fe_2O_3 .

Показана принципиальная возможность получения алюминиевых сплавов восстановлением оксидов легирующих компонентов Fe, Cu, Ni в процессе низкотемпературного электролиза расплава $KF-NaF$ (10 мас. %)– AlF_3 при $830^\circ C$ в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым металлическим анодом (Cu–Fe–Ni) и смачиваемым графитовым катодом с боридным покрытием. Источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов является металлический анод Fe–Ni–Cu. Концентрация металлов в алюминии остается практически постоянной в течение 13 ч электролиза. Получен сплав с содержанием 0.3% Fe, 0.06% Cu и 0.02% Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов. Мн.: Технопринт, 1999.
2. Ершов Г.С., Бычков Ю.Б. Высокопрочные алюминиевые сплавы на основе вторичного сырья. М.: Металлургия, 1979.
3. Калинин В.А., Немененок Б.М., Довнар Г.В. Использование алюминиевых сплавов с повышенным содержанием железа // *Литье и металлургия*. 2007. № 2. С. 159–163.
4. Гусев А.О., Симаков Д.А., Фролов А.В., Бакин К.Б. Алюминий, полученный на инертных анодах: очистка от примесей, получение сплавов “Green Aluminium” // *Труды XXII конференции “Алюминий Сибири”*. 2016. I. С. 124.
5. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberg J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte // *Light metals*. 2013. P. 1289–1294.
6. Wang J., Lai Y., Tian Z., Liu Y. Investigation of 5Cu/(10NiO–NiFe₂O₄) inert anode corrosion during low-temperature aluminum electrolysis // *Light metals*. 2007. P. 525.
7. Wang G., Sun X., Wang W., Wang D., He Y. Corrosion behavior of cermet anodes in $Na_3AlF_6-K_3AlF_6$ -based baths for low-temperature aluminum electrolysis cells // *Supplemental Proceedings TMS*, V. 3, San Diego, USA. 2011. P. 175.
8. Lai Y., Huang L., Tian Z., Wang J., Zhang G., Zhang Y. Effect of CaO doping on corrosion resistance of Cu/(NiFe₂O₄–10NiO) cermet inert anode for aluminum electrolysis // *J. Cent. South Univ. Technol.* 2008. 15. P. 743–747.

9. Fang Z., Xu J., Hou J., Lo L., Zhu J. Electrolysis expansion performance of modified pitch based $\text{TiB}_2\text{-C}$ composite cathode in $[\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Na}_3\text{AlF}_6]\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts // *Light Metals*. 2012. P. 1361–1365.
10. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 205–213.
11. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // *J. Electrochemical Society*. 2021. **168**. № 4. 046521.
12. Bao S., Chai D., Shi Z., Wang J., Liang G., Zhang Y. Effects of current density on current efficiency in low temperature electrolysis with vertical electrode structure // *Light Metals*. 2018. P. 611–619.
13. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2021. **52**. № 7. P. 4206–4214.
14. Hryn J.N., Tkacheva O.Y., Spangenberg J.S. Ultra-high-efficiency aluminum production cell // Argonne National Laboratory. USA. 2012.
15. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF-NaF-AlF_3 // *Электрохимия*. 2010. **46**. № 6. С. 672–678.
16. Shi Z., Xu J., Qui Z. An iron–nickel metal anode for aluminium electrolysis // *Light Metals*. 2004. P. 333–337.
17. Simakov D.A., Antipov E.V., Borzenko M.I., Vassiliev S.Y., Velikodny Y.A., Denisov V.M., Ivanov V.V., Kazakov S.M., Kuzminova Z.V., Filatov A.Y., Tsirlina G.A., Shtanov V.I. Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts // *Light Metals*. 2007. P. 489–495.
18. Assouli B., Pedron M., Helle S., Carrere A., Guay D., Roue L. Mechanically alloyed Cu–Ni–Fe based materials as inert anode for aluminum production // *Light Metals*. 2009. P. 1141–1146.
19. Helle S., Davis B., Guay D., Rou L. Electrolytic production of aluminum using mechanically alloyed Cu–Al–Ni–Fe-based materials as inert anodes // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. P. E173–E179.
20. Катаев А.А., Руденко А.В., Аписаров А.А., Ткачева О.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия. Патент РФ № 2716726. 2019.
21. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Влияние NaF на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы KF-AlF_3 // *Расплавы*. 2008. № 4. С. 44–50.
22. DeYoung D.H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // *Light Metals*. 1986. P. 1073–1078.
23. Lorentsen O.-A., Jentoftsen T.E., Dewing E.W., Thonstad J. The solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part III. Solubility of CuO and Cu_2O // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2007. **38**. № 5. P. 833–839.
24. Apisarov A., Barreiro J., Dedyukhin A., Galan L., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low temperature electrolyte // *Light metals*. 2012. P. 783–788.

ELECTROLYTIC PRODUCTION OF ALUMINUM ALLOYS IN CELLS WITH LOW-CONSUMPTION METAL ANODE AND WETTABLE CATHODE

A. V. Rudenko¹, A. A. Kataev¹, M. M. Neupokoeva¹, O. Yu. Tkacheva^{1, 2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The fundamental possibility of obtaining aluminum alloys under conditions of low-temperature electrolysis in cells with vertical low-consumption metal anodes and wetttable cathodes is considered. The aluminum alloys were obtained by electrolysis of the molten KF-NaF (10 wt %)– $\text{AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ with cryolite ratio (CR) 1.5 in a galvanostatic mode in cells with a vertically positioned Fe–Ni–Cu metal anode and a borated graphite cathode at 830°C. The electrolysis proceeded at a constant voltage of 2.8 ± 0.1 V for 14 hours. The source of alloying components of aluminum alloys was the low-consumption Fe–Ni–Cu anode, on the surface of which an oxide layer is formed during electrolysis. The concentration of alloying metals in the liquid aluminum remained almost constant or slightly increased during electrolysis. To study the interaction of the anode oxide layer with the electrolyte components, the solubility of Fe_2O_3 and NiO oxides in molten systems KF-AlF_3 and KF-NaF (10 wt %)–

AlF₃ with CR = 1.3–1.5 in the temperature range 750–850°C was determined by the isothermal saturation. The Fe₂O₃ solubility in the cryolite melts reduces with increasing the NaF concentration and decreasing the CR. The KF–NaF (10 wt %)–AlF₃ electrolyte with CR = 1.3 has the lowest solubility of Fe₂O₃ among all investigated melts, which was 0.016 wt % at 820°C. The NiO solubility is an order of magnitude lower than the Fe₂O₃ solubility at temperatures exceeding the corresponding liquidus temperatures by 30–90 degrees.

Keywords: fluoride molten salts, solubility of transition metal oxides, low-temperature electrolysis, vertical electrodes, low-consumption metal anodes, aluminum alloys

REFERENCES

1. Nemenenok B.M. Teoriya i praktika kompleksnogo modifitsirovaniya siluminov [Theory and practice of complex modification of silumins]. Mn.: Technoprint, 1999. [In Russian].
2. Ershov G.S., Bychkov Yu.B. Vysokoprochnyye alyuminiyevyye splavy na osnove vtovichnogo syr'ya [High-strength aluminum alloys based on recycled materials]. M.: Metallurgy, 1979. [In Russian].
3. Kalinichenko B.A., Nemenenok B.M., Dovnar G.V. Ispol'zovaniye alyuminiyevykh splavov s povyshennym soderzhaniyem zheleza [The use of aluminum alloys with high iron content] // Lit'yo i metallurgiya. 2007. № 2. P. 159–163. [In Russian].
4. Gusev A.O., Simakov D.A., Frolov A.V., Bakin K.B. Alyuminiy, poluchenny na inertnykh anodakh: ochistka ot primesey, polucheniye splavov "Green Aluminium" [Aluminum obtained on inert anodes: purification from impurities, obtaining alloys "Green Aluminum"] // Proceedings of the XXII Conference "Aluminum of Siberia". 2016. 1. P. 124. [In Russian].
5. Hryn J., Tkacheva O., Spangenberg J. Initial 1000 A aluminum electrolysis testing in potassium cryolite-based electrolyte // Light metals. 2013. P. 1289–1294.
6. Wang J., Lai Y., Tian Z., Liu Y. Investigation of 5Cu/(10NiO–NiFe₂O₄) inert anode corrosion during low-temperature aluminum electrolysis // Light metals. 2007. P. 525.
7. Wang G., Sun X., Wang W., Wang D., He Y. Corrosion behavior of cermet anodes in Na₃AlF₆–K₃AlF₆-based baths for low-temperature aluminum electrolysis cells // Supplemental Proceedings TMS, V. 3, San Diego, USA. 2011. P. 175.
8. Lai Y., Huang L., Tian Z., Wang J., Zhang G., Zhang Y. Effect of CaO doping on corrosion resistance of Cu/(NiFe₂O₄–10NiO) cermet inert anode for aluminum electrolysis // J. Cent. South Univ. Technol. 2008. 15. P. 743–747.
9. Fang Z., Xu J., Hou J., Lo L., Zhu J. Electrolysis expansion performance of modified pitch based TiB₂–C composite cathode in [K₃AlF₆/Na₃AlF₆]–AlF₃–Al₂O₃ melts // Light Metals. 2012. P. 1361–1365.
10. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 205–213.
11. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. 168. № 4. 046521.
12. Bao S., Chai D., Shi Z., Wang J., Liang G., Zhang Y. Effects of current density on current efficiency in low temperature electrolysis with vertical electrode structure // Light Metals. 2018. P. 611–619.
13. Filatov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Production of Al–Zr master alloy by electrolysis of the KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. 52. № 7. P. 4206–4214.
14. Hryn J.N., Tkacheva O.Y., Spangenberg J.S. Ultra-high-efficiency aluminum production cell // Argonne National Laboratory. USA. 2012.
15. Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF–NaF–AlF₃ [Physical and chemical properties of molten electrolytes KF–NaF–AlF₃] // Elektrokhiimiya. 2010. 46. № 6. P. 672–678. [In Russian].
16. Shi Z., Xu J., Qui Z. An iron–nickel metal anode for aluminium electrolysis // Light Metals. 2004. P. 333–337.
17. Simakov D.A., Antipov E.V., Borzenko M.I., Vassiliev S.Y., Velikodny Y.A., Denisov V.M., Ivanov V.V., Kazakov S.M., Kuzminova Z.V., Filatov A.Y., Tsirlina G.A., Shtanov V.I. Nickel and nickel alloys electrochemistry in cryolite-alumina melts // Light Metals. 2007. P. 489–495.
18. Assouli B., Pedron M., Helle S., Carrere A., Guay D., Roue L. Mechanically alloyed Cu–Ni–Fe based materials as inert anode for aluminum production // Light Metals. 2009. P. 1141–1146.
19. Helle S., Davis B., Guay D., Rou L. Electrolytic production of aluminum using mechanically alloyed Cu–Al–Ni–Fe-based materials as inert anodes // J. Electrochem. Soc. 2010. 157. P. E173–E179.
20. Kataev A.A., Rudenko A.V., Apisarov A.A., Tkacheva O.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Sposob naneseniya zashchitnogo pokrytiya na katody elektrolizera dlya polucheniya alyuminiya [The

- method of applying a protective coating to the cathodes of the electrolytic cell for the production of aluminum]. RF patent No. 2716726. 2019. [In Russian].
21. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Vliyaniye NaF na elektroprovodnost' i temperaturu likvidusa rasplavlennoy sistemy KF–AlF₃ [Influence of NaF on the electrical conductivity and liquidus temperature of the molten KF–AlF₃ system] // Rasplavy. 2008. № 4. P. 44–50. [In Russian].
 22. DeYoung D.H. Solubilities of oxides for inert anodes in cryolite-based melts // Light Metals. 1986. P. 1073–1078.
 23. Lorentsen O.-A., Jentoftsen T.E., Dewing E.W., Thonstad J. The solubility of some transition metal oxides in cryolite-alumina melts: Part III. Solubility of CuO and Cu₂O // Metallurgical and Materials Transactions B. 2007. **38**. № 5. P. 833–839.
 24. Apisarov A., Barreiro J., Dedyukhin A., Galan L., Redkin A., Tkacheva O., Zaikov Yu. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: low temperature electrolyte // Light metals. 2012. P. 783–788.