

УДК 546.62:546.831.4:546.05

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ
ИЗ РАСПЛАВОВ $KF-AlF_3-ZrO_2$** © 2019 г. А. А. Филатов^{a, b, *}, А. В. Суздальцев^a, А. Ю. Николаев^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}^a Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия^b Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: fill.romantic@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.08.2018

После доработки 26.11.2018

Принята к публикации 13.01.2019

Методами вольтамперометрии и стационарной поляризации изучены кинетические закономерности электровосстановления циркония и алюминия из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ при температуре 750°C. Исследовано влияние содержания оксида ZrO_2 , материала подложки и скорости развертки потенциала на кинетику катодного процесса в исследуемых расплавах в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что электровосстановление циркония протекает преимущественно в условиях диффузионных затруднений и не является обратимым. Оценены предельные токи катодного процесса в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ и коэффициенты диффузии электроактивных ионов в исследуемых расплавах в зависимости от содержания ZrO_2 в расплаве. Полученные результаты были использованы для проведения электролизных испытаний и разработки нового способа получения лигатур Al-Zr из оксидов в расплавах на основе системы $KF-AlF_3$.

Ключевые слова: алюминий, цирконий, лигатура, расплав, $KF-AlF_3-Al_2O_3$, электровосстановление, вольтамперометрия.

DOI: 10.1134/S0235010619030046

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время лигатуры Al-Zr получают сплавлением индивидуальных компонентов либо алюминотермическим восстановлением солей циркония [1–4]. Оба способа представляются неэффективными с точки зрения энерго- и ресурсосбережения, поскольку в ходе технологического процесса используются дорогостоящие реагенты (чистый алюминий, цирконий, соли циркония), часть из которых остается в не востребованном шлаке, содержащем оксиды. Ввиду того, что спрос на алюминиевые сплавы и композиты растет, повышается и актуальность разработки новых энергоэффективных способов получения лигатурного полупродукта для получения сплавов. Ранее нами была исследована возможность получения сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов $KF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3$ с добавками оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 [5, 6]. Благодаря хорошей растворимости и кинетике растворения данных оксидов [7–10], а также относительно высокой электропроводности [11] данных расплавов, способ может быть реализован в опытно-промышленном масштабе. Его основные преимущества – использование наиболее дешевого сырья и возможность непрерывного ведения процесса за счет постоянной электролитической регенерации расплава. Однако для определения допустимых параметров электролиза необходимы данные о закономерностях механизма и кинетики электровосстановления алюминия и циркония из исследуемых расплавов.

Ранее электровосстановление циркония в основном изучалось во фторидных и хлоридных расплавах, а также ионных жидкостях [12–17] с добавками солей циркония (K_2ZrF_6 , $ZrCl_4$ и ZrF_4). Из имеющихся данных стоит выделить, что электровосстановление циркония из расплавов преимущественно лимитируется диффузией. По данным разных авторов оно может протекать в одну либо две стадии на фоне параллельного протекания реакций диспропорционирования. Внимание кинетике совместного электровосстановления алюминия и циркония практически не уделялось за исключением ограниченного количества работ [16–19], в которых исследовано электроосаждение тонких пленок Al–Zr с различным составом и морфологией.

В данной работе при помощи стационарных и нестационарных электрохимических методов изучена кинетика и некоторые особенности механизма совместного электровосстановления циркония и алюминия из расплавов на основе системы $KF-AlF_3$ с добавками ZrO_2 и Al_2O_3 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродной ячейке (рис. 1). Электролит и электроды размещали в графитовом тигле 5 в защитном корундовом контейнере 8. Зазор между корундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой 10. Там же размещали нихромовый токоподвод 11 к графитовому тиглю 5, который выполнял функцию противоелектрода. В графитовый тигель 5 загружали исследуемый расплав 9 массой 150–200 г и нагревали до рабочей температуры. После плавления в расплав добавляли необходимое количество оксида циркония (0.5–1.5 мас. %) через корундовую трубку 14 и выдерживали смесь в течение 60 мин для максимального растворения загруженного оксида. Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента расплав сливали в графитовую изложницу и анализировали его элементный состав. Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^\circ C$ при помощи платина-платинародиевой термопары 13 и терморегулятора “Варта ТП-703”.

При измерениях в качестве рабочих электродов 12 использовали полупогруженные стержни из вольфрама (диаметр – 0.8 мм, погружение – 10 мм) и стеклоуглерода (диаметр – 2.5 мм, погружение – 20 мм), экранированные корундом. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO_2 электрода, в составе углеродного потенциалосъемника 3, пористых чехлов из корунда 4 и графита 7 [20].

Измерения проводили методами вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии с фиксацией кривой отключения потенциала, стационарной поляризации и электролиза при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи в вольтамперных методах использовали процедуру “I-Interrupt”. Стационарные поляризационные кривые получали путем измерения и фиксации установившегося значения потенциала катода в зависимости от подаваемого катодного тока. Электролизные испытания проводили в гальваностатическом и потенциостатическом режимах с использованием в качестве катода графитовых цилиндров или алюминия на дне графитового тигля 5. Состав катодных продуктов определяли при помощи рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) и сканирующего электронного микроскопа JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Вольтамперометрия в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$. Для более точного понимания основных закономерностей совместного электровосстановле-

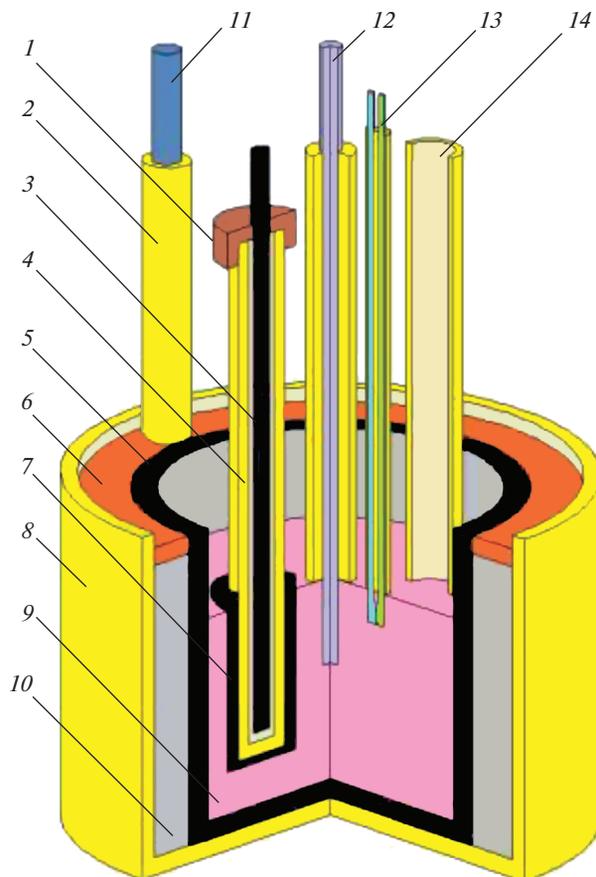


Рис. 1. Схема ячейки для электрохимических измерений. 1 – пробка из вакуумной резины, 2, 14 – корундовые трубки, 3 – графитовый потенциалосъемник электрода сравнения CO/CO_2 , 4 – пористый корундовый чехол, 5 – графитовый тигель, 6 – защитный слой, 7 – пористый графитовый чехол, 8 – корундовый контейнер, 9 – исследуемый расплав, 10 – графитовая крошка, 11 – токоподвод к противозлектроду, 12 – рабочий электрод, 13 – термопара.

ния циркония и алюминия предварительно были получены вольтамперограммы в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ мол./мол. без добавки ZrO_2 . Добавку Al_2O_3 (0.5 мас. %) в расплав задавали изначально, поскольку практическая реализация способа предполагается без использования инертной атмосферы.

Типичные вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при скоростях развертки потенциала от 0.05 до 2 В/с приведены на рис. 2. Видно, что электровосстановление алюминия начинается при потенциалах от -1.6 до -1.7 В относительно потенциала CO/CO_2 электрода, а в области потенциалов от -1.8 до -1.9 В формируется пик Al, указывающий на диффузионную природу разряда ионов алюминия. Дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия (волна К). При развертке потенциала в анодную сторону виден четкий пик Al' растворения образовавшегося алюминия в области потенциалов от -1.4 до -1.5 В, а также пик растворения калия К'.

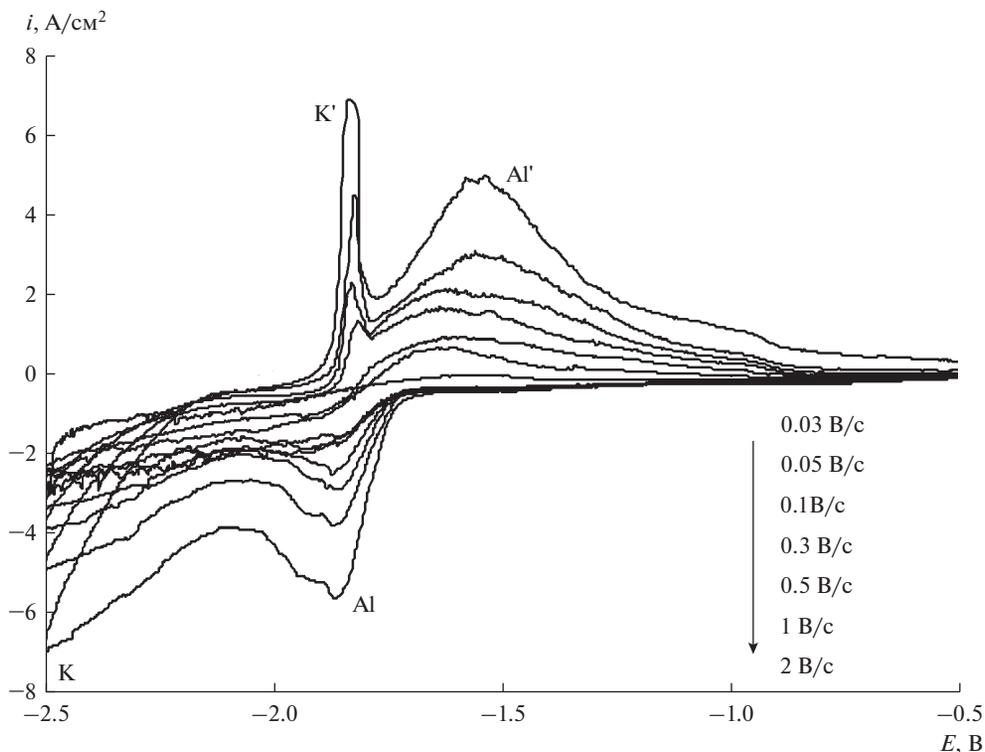


Рис. 2. Вольтамперограммы на стеклоглереде в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала $0.05-2 \text{ В/с}$.

При введении ZrO_2 в расплав $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм (рис. 3) появляются площадка ZrI и пик ZrII разряда ионов циркония при потенциалах -1.4 и -1.6 В , соответственно. Наличие двух откликов может быть вызвано как электровосстановлением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава [21].

При развертке потенциала в анодную область наблюдается широкая волна растворения алюминия и циркония ($\text{Al}' + \text{Zr}'$). Электровосстановление циркония при потенциалах положительнее потенциалов выделения алюминия может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, среди образующихся при растворении ZrO_2 в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3$ анионов ZrF_6^{2-} и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ первый обладает наименьшей энергией связей [21]. Во-вторых, цирконий обладает большим сродством к углероду [22] в сравнении с алюминием при температуре эксперимента, что может также сказываться на величине деполаризации. С термодинамической точки зрения суммарные процессы электровосстановления циркония и алюминия из их оксидов равновероятны [22].

Для всех концентраций ZrO_2 в исследуемом расплаве плотности токов пиков выделения циркония ZrII увеличиваются при увеличении скорости развертки потенциала, а потенциалы пиков тока смещаются в отрицательную область. Для более выраженного пика ZrII получены диагностические зависимости (рис. 4) плотности тока пика (i_p) от квадратного корня развертки потенциала ($v^{1/2}$) и потенциала пика (E_p) от натурального логарифма скорости развертки потенциала ($\ln(v)$). Полученные зависимости

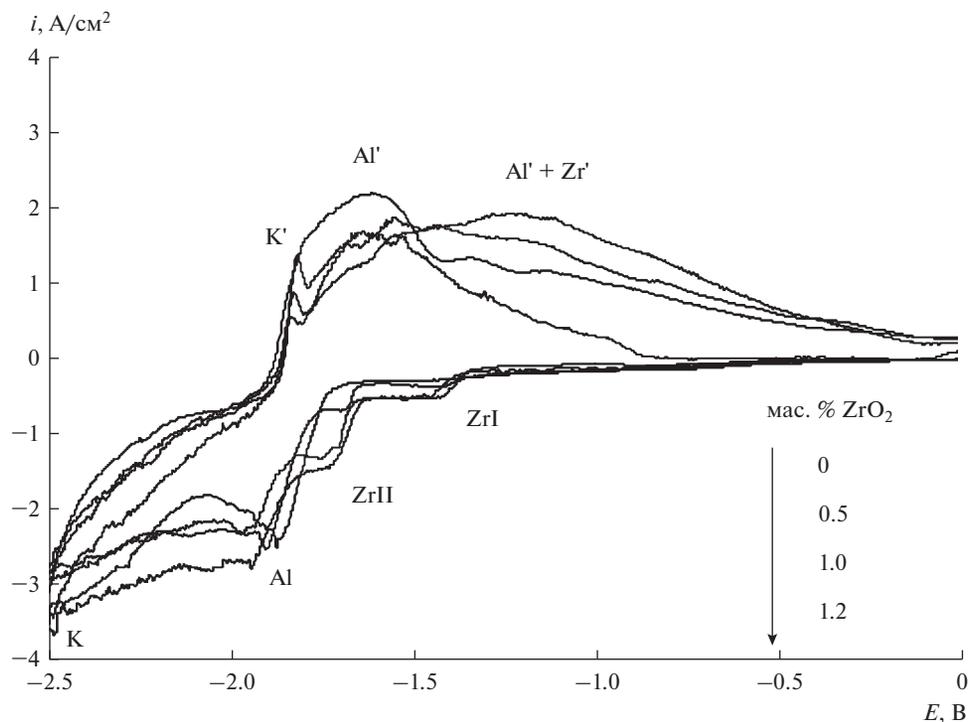


Рис. 3. Вольтамперограммы на стеклогуглероде в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .

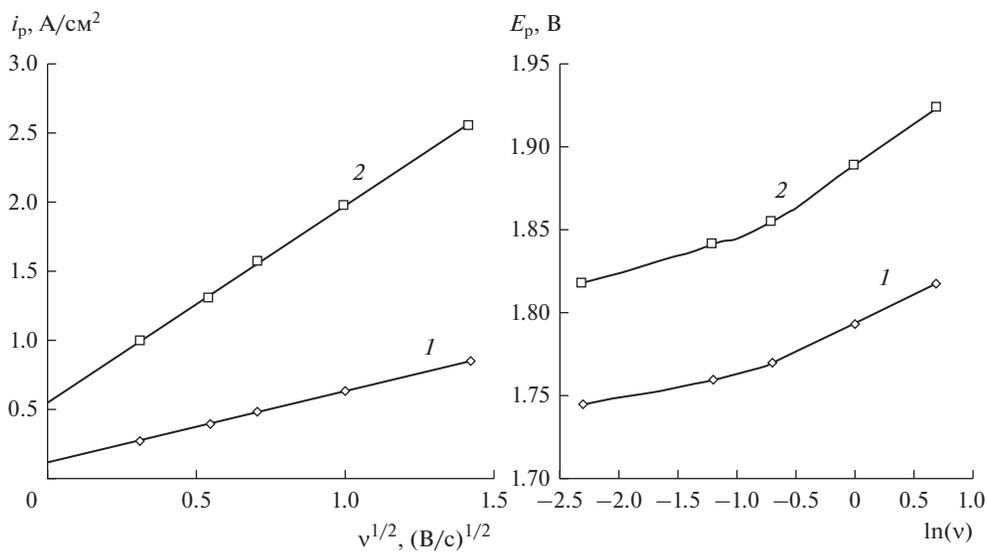


Рис. 4. Зависимости i_p от $v^{1/2}$ и E_p от $\ln(v)$ для стеклогуглерода в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием ZrO_2 (мас. %): 1 – 0.5; 2 – 1.

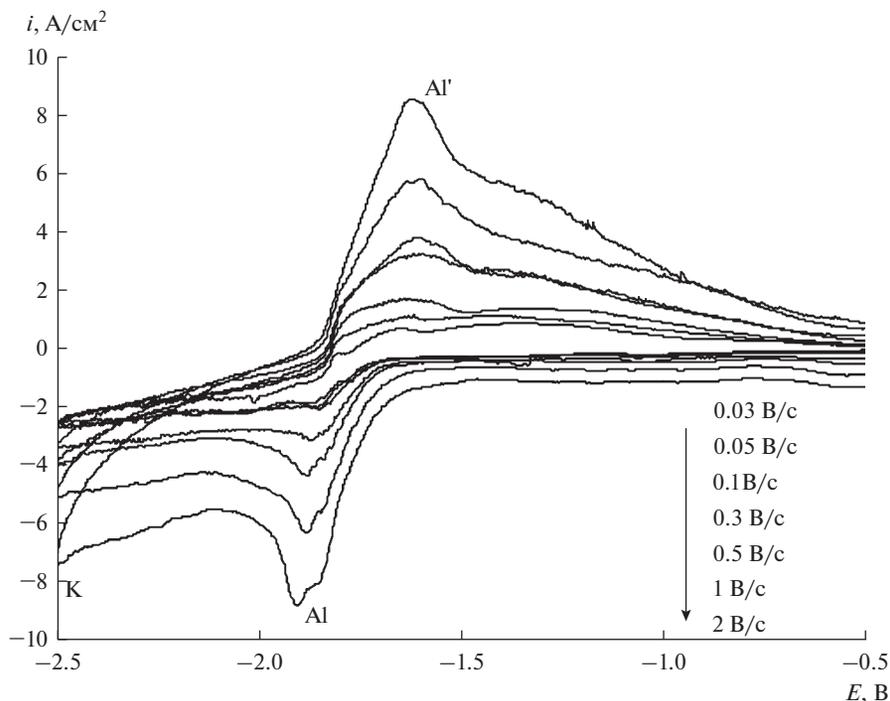


Рис. 5. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(0.5 \text{ мас. \%}) \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.03 до 2 В/с.

указывают на то, что исследуемый процесс протекает преимущественно в условиях диффузии и не является обратимым [23, 24].

Кинетика электровосстановления алюминия из расплавов $\text{KF-AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ была изучена ранее в работах [25, 26]. Было показано, что для всех исследуемых температур и концентраций Al_2O_3 в расплаве преобладающим характером затруднений катодного процесса является диффузия электроактивных ионов к катоду из вольфрама или стеклоуглерода. Добавление ZrO_2 в расплав приводит к усложнению механизма электровосстановления алюминия за счет того, что разряд ионов алюминия может происходить как на материале рабочего электрода, так и на выделившемся цирконии.

Аналогичная картина наблюдается на вольтамперограммах, характеризующих кинетику электровосстановления алюминия и совместного электровосстановления циркония с алюминием из исследуемых расплавов на вольфраме. На рис. 5 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3-(0.5 \text{ мас. \%}) \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.03 до 2 В/с. Выделение алюминия наблюдается отрицательнее -1.5 В относительно потенциала CO/CO_2 электрода, а соответствующий диффузионный пик Al' формируется при потенциале от -1.8 до -1.9 В. Отсутствие пика растворения калия K' вероятнее всего связано с тем, что вольфрам не склонен к интеркаляции в отличие от стеклоуглерода [27]. При добавлении ZrO_2 в исследуемый расплав на вольтамперограммах появляются волна ZrI и диффузионный пик ZrII разряда цирконий-содержащих ионов при потенциалах -1.3 и 1.6 В, соответственно (рис. 6). В области потенциалов $-1.7...-1.8$ В имеется четкий пик Al выделения алюминия.

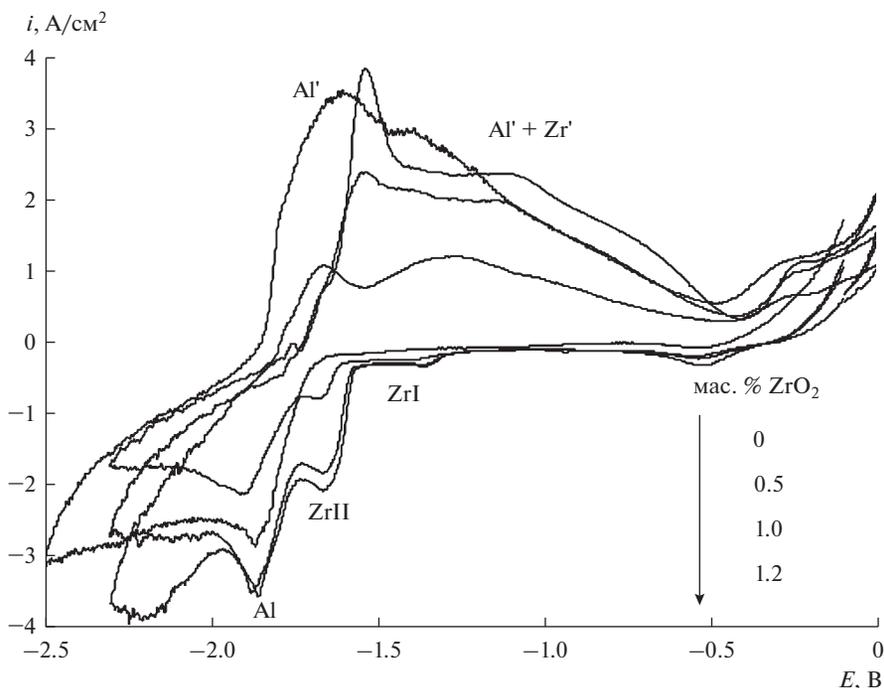


Рис. 6. Вольтамперограммы на вольфраме в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с разным содержанием ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .

На рис. 7 приведены области вольтамперограмм, характеризующие электровосстановление циркония и алюминия на стеклоуглероде и вольфраме при прочих равных условиях. Электровосстановление циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполаризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама с цирконием и алюминием [28]. При повышении скорости развертки потенциала наблюдается рост плотностей токов пика ZrII и незначительное смещение потенциала данного пика. Это можно более четко увидеть из диагностических зависимостей, приведенных на рис. 8.

Из полученных вольтамперных зависимостей были оценены кинетические параметры электровосстановления циркония из расплавов на основе системы $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ в зависимости от условий поляризации. Для оценки числа электронов процесса при четком пике ZrII использовали уравнение [23, 24]:

$$E_{p/2} - E_p = 2.2 RT/zF, \quad (1)$$

где: $E_{p/2}$ – потенциал полупика (В); E_p – потенциал пика (В); R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; F – число Фарадея, $F = 96487 \text{ Кл/моль}$; T – температура, К; z – число электронов участвующих в текущей стадии электродного процесса.

Результаты оценки числа электронов приведены в табл. 1. Как видно, число электронов пика ZrII для всех скоростей близко к 4, что подтверждает соответствие пика электровосстановлению циркония. Там же приведены параметры электровосстановления алюминия, рассчитанные для пика Al .

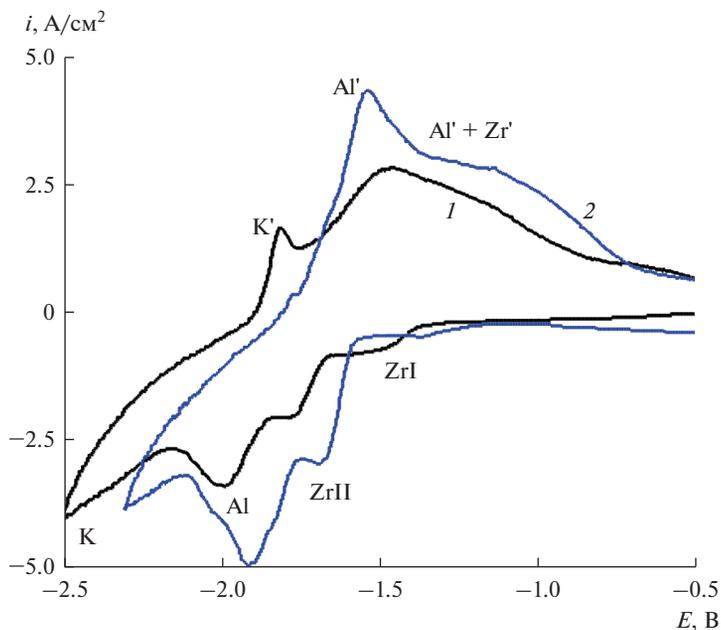


Рис. 7. Вольтамперограммы на стеклогуглероде (1) и вольфраме (2) в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с 1 мас. % ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 1 В/с.

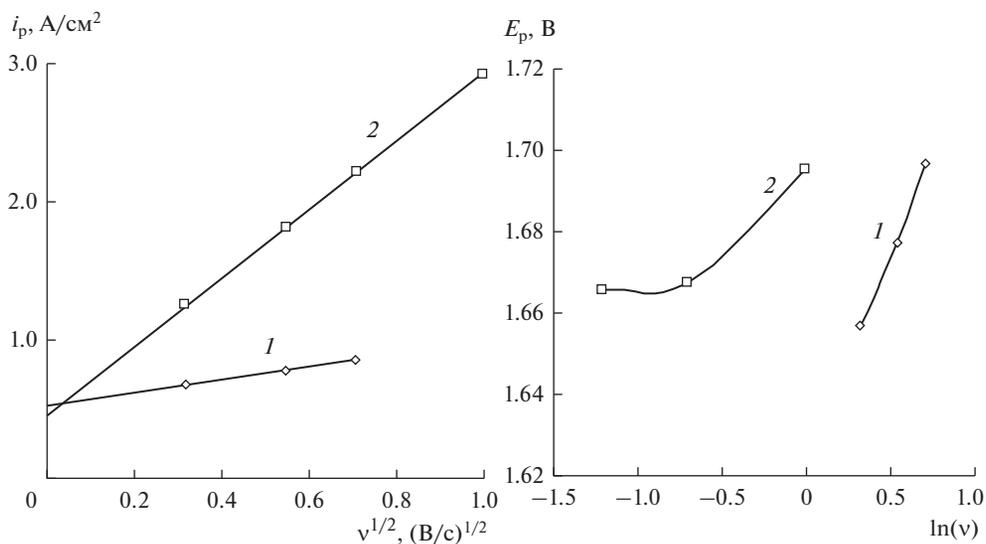


Рис. 8. Зависимости i_p от $v^{1/2}$ и E_p от $\ln(v)$ для вольфрама в расплавах $\text{KF}-\text{AlF}_3-(0.5 \text{ мас. } \%) \text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием ZrO_2 (мас. %): 1 – 0.5; 2 – 1.

Таблица 1

Кинетические параметры пиков электровосстановления циркония ZrII и алюминия Al из расплава KF–AlF₃–(0.5 мас. %)Al₂O₃–(1.0 мас. %)ZrO₂ при температуре 750°C

v, В/с	v ^{1/2} , (В/с) ^{1/2}	ln(v)	ZrII				Al			
			i _p , А/см ²	E _p , В	E _{p/2} , В	z	i _p , А/см ²	E _p , В	E _{p/2} , В	z
Стеклоуглерод										
0.05	0.224	–3.00	–0.84	0.137	0.185	4.04	–	–	–	–
0.1	0.316	–2.30	–1.12	0.132	0.181	3.96	2.30	1.96	1.89	2.73
0.2	0.447	–1.61	–1.71	0.130	0.179	3.96	–	–	–	–
0.3	0.548	–1.20	–1.90	0.130	0.178	4.04	2.32	1.96	1.89	2.83
0.5	0.707	–0.69	–2.60	0.105	0.155	3.88	2.51	1.96	1.90	3.45
1	1	0	–	–	–	–	3.41	1.99	1.91	2.83
Вольфрам										
0.1	0.32	–2.30	1.27	–1.67	–1.60	2.94	3.50	1.86	–1.80	3.31
0.3	0.55	–1.20	1.82	–1.67	–1.60	3.31	4.08	1.88	–1.81	3.05
0.5	0.71	–0.69	2.22	–1.67	–1.61	3.61	4.96	1.89	–1.82	2.94
1	1	0	2.96	–1.70	–1.62	2.74	9.67	1.91	–1.85	2.84
2	2	1.41	–	–	–	–	3.50	1.94	–1.87	2.74

При добавлении ZrO₂ в расплав KF–AlF₃–Al₂O₃ потенциал пика выделения алюминия Al сдвигается с –1.88 до –1.95 В, а плотность тока пика выделения алюминия снижается. Для процесса, соответствующего данному пику число электронов составило 3.

Из полученных зависимостей для низких скоростей развертки потенциала были также оценены коэффициенты диффузии цирконий-содержащих ионов. Для этого использовали уравнение Мацуды–Аябе [23, 24]:

$$i_p = 0.496zFCD^{1/2}(\alpha zFv/RT) \quad (2)$$

и уравнение Берзина–Делахея [23, 24]:

$$i_p = 0.611F^{3/2}R^{-1/2}T^{-1/2}z^{3/2}CD^{1/2}v^{1/2}, \quad (3)$$

где i_p – плотность тока пика, А/см²; C – концентрация электроактивного вещества, моль/см³; D – коэффициент диффузии, см²/с; v – скорость развертки потенциала, В/с; α – коэффициент переноса заряда, $\alpha = 0.5$.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов диффузии цирконий-содержащих ионов в расплаве KF–AlF₃–(0.5 мас. %) Al₂O₃ при разном содержании ZrO₂ и температуре 750°C. Для обеих катодных подложек коэффициенты диффузии возрастают при повышении содержания ZrO₂ в расплаве и составляют от $1.0 \cdot 10^{-8}$ до $6.0 \cdot 10^{-8}$ м²/с в зависимости от условий эксперимента. В целом, оцененные значения на порядок превышают значения коэффициентов диффузии цирконий-содержащих ионов в других

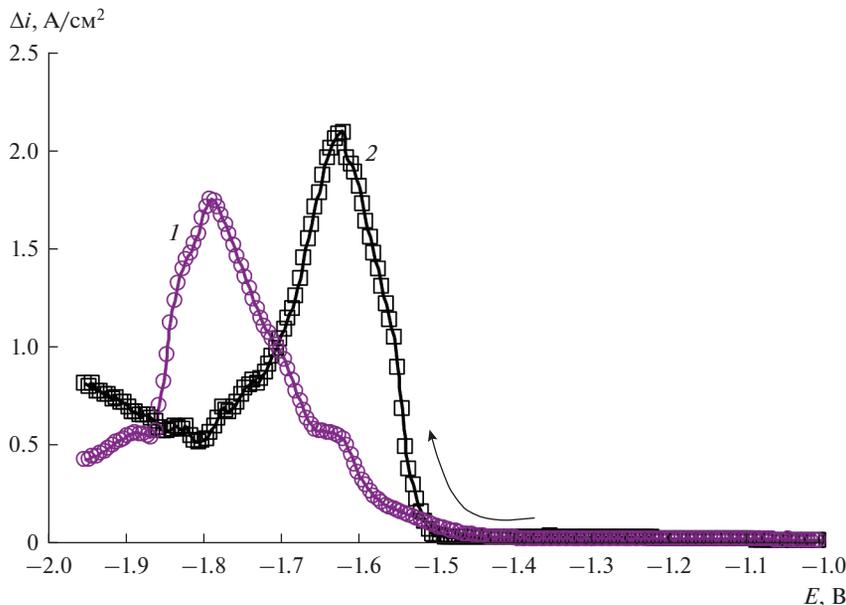


Рис. 9. Вольтамперограммы на стеклоуглероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 750°C и частоте реверса потенциала 20 Гц: 1 – 0.5 мас. % Al_2O_3 ; 2 – 0.5 мас. % Al_2O_3 + 1.0 мас. % ZrO_2 .

галогенидных расплавах [12–15] в области температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$. Это может быть связано с электровосстановлением циркония на фоне разряда алюминий-содержащих ионов.

3.2. Квадратно-волновая вольтамперометрия в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. На рис. 9 приведены поляризационные зависимости, полученные на стеклоуглероде в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ методом квадратно-волновой вольтамперометрии при частоте реверса потенциала 20 Гц (соответствует скорости развертки потенциала 0.1 В/с) с шагом 2 мВ. Развертку потенциала производили до значения -1.95 В относительно потенциала CO/CO_2 электрода. На поляризационной зависимости, полученной в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ видны пики при потенциалах около -1.65 и -1.80 В, соответствующие электровосстановлению алюминия из разных

Таблица 2

Коэффициенты диффузии ($D \cdot 10^8$, $\text{м}^2/\text{с}$) цирконий-содержащих ионов в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при температуре 750°C

мас. % ZrO_2	Стеклоуглерод		Вольфрам	
	расчет по (2)	расчет по (3)	расчет по (2)	расчет по (3)
0.5	1.0	0.7	4.2	2.7
1.0	3.1	1.7	5.5	4.4
1.2	6.0	0.7	5.6	3.7

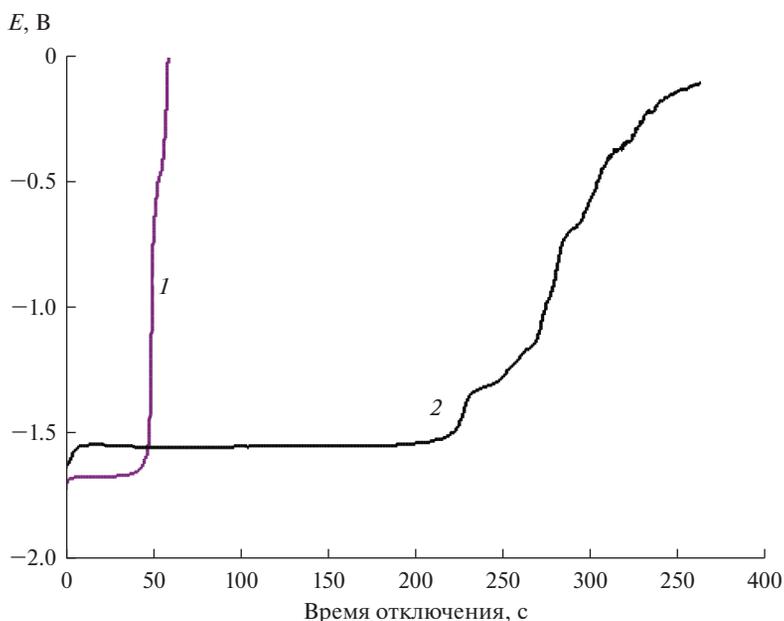


Рис. 10. Кривые спада потенциала стеклоглерида в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (2).

электроактивных ионов [7]. По-видимому, пик при -1.80 В соответствует пику Al на вольтамперограммах (рис. 2). При развертке потенциала отрицательнее -1.85 В сохраняется катодный ток электровосстановления алюминия.

Добавление 1 мас. % ZrO_2 к расплаву приводит к общему смещению катодных токов электровосстановления циркония и алюминия. При этом формируется пик в области потенциалов -1.65 В, связанный с совместным разрядом циркония и алюминия.

Помимо полученных поляризационных зависимостей были зафиксированы кривые спада потенциала стеклоглерида, которые приведены на рис. 10. Количество пропущенного электричества при развертке потенциала до -1.95 В составило 0.02 и $0.05 \text{ A} \cdot \text{c}$ для зависимостей в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, соответственно. Несмотря на это различие на кривых спада потенциала четко прослеживается следующее:

- на кривой спада потенциала после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеется площадка растворения алюминия при потенциале около -1.67 В, после чего потенциал стеклоглерида резко уменьшается в область потенциала 0 В;

- на кривой спада потенциала после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ имеется достаточно протяженная по времени (более 200 с) площадка растворения компонентов сплава Al–Zr при потенциале около -1.56 В, после которой наблюдается площадка растворения в области потенциалов около -1.31 В и перегибы, связанные с растворением алюминия и циркония.

Таким образом, более длительный спад потенциала после поляризации в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ связан как с более высокой величиной пропущенного количества электричества, так и с замедленным растворением цирконий-содержащих катод-

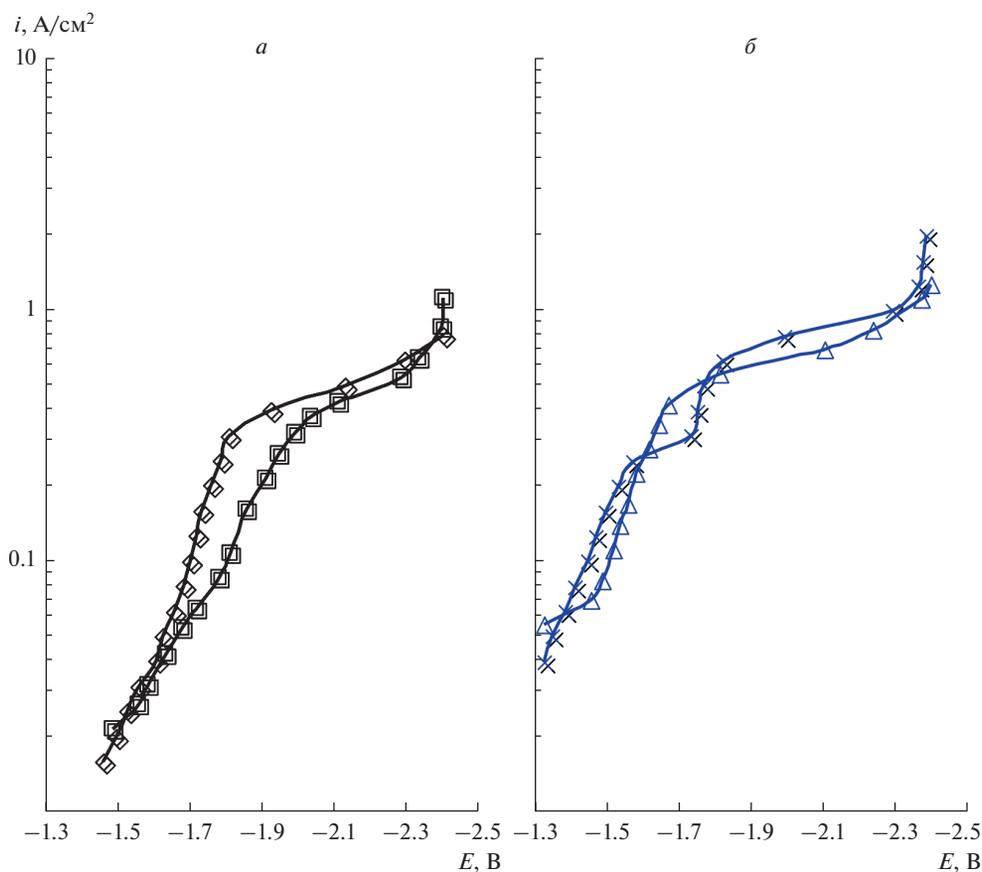


Рис. 11. Стационарные поляризационные кривые на стеклогуглероде (а) и вольфраме (б) в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1, 3) и $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (2, 4).

ных продуктов. Эти результаты согласуются с результатами, полученными при развертке потенциала в анодную сторону в вольтамперных измерениях (рис. 3 и 6).

3.3. Стационарная поляризация в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. На рис. 11 приведены стационарные поляризационные зависимости, полученные на стеклогуглероде и вольфраме в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$ и $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.0 мас. \%)\text{ZrO}_2}$. Добавление в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксида ZrO_2 в количестве 1 мас. % приводит к снижению перенапряжения катодного процесса на стеклогуглероде до 0.1...0.2 В в области плотностей тока от 0.07 до 0.50 A/cm^2 и незначительному изменению перенапряжения на вольфраме. В целом предельные плотности токов электровосстановления циркония и алюминия при добавлении оксида ZrO_2 повышаются на 0.10–0.15 A/cm^2 и достигают около 0.4–0.5 A/cm^2 на стеклогуглероде и 0.65–0.75 A/cm^2 на вольфраме. Следовательно, в стационарных условиях электровосстановление циркония также происходит при потенциалах положительнее потенциалов электровосстановления алюминия.

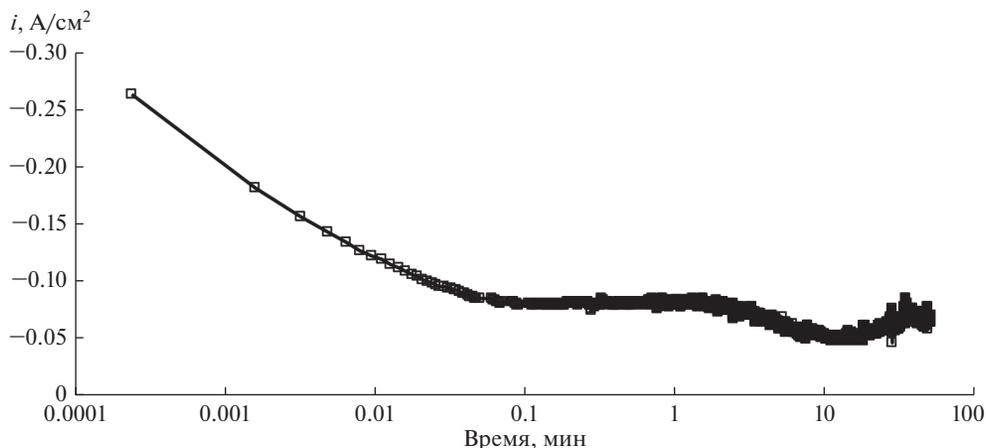


Рис. 12. Изменение катодной плотности тока при потенциостатическом электролизе расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при потенциале катода -1.8 В.

3.4. Электролиз расплавов $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. С учетом полученных данных о кинетике электровосстановления циркония и алюминия была проведена серия электролизных испытаний в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в гальваностатическом (Г) и потенциостатическом (П) режимах. В табл. 3 сведены параметры и результаты данных испытаний, а на рис. 12 пример изменения катодного тока в ходе потенциостатиче-

Таблица 3

Параметры электролиза расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при 750°C

Режим	Катодная плотность тока, А/см ²	Потенциал катода, В	Время, мин	Продукты в катодном осадке
Г	0.5	-1.95...-2.10	40	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.5	-1.90...-2.21	90	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.25	-1.81...-1.98	125	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.1	-1.70...-1.75	180	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{ZrO}_2$
	0.25*	-1.86...-2.03	120	$\text{Al}, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.5*	-1.91...-2.28	120	$\text{Al}, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.5*, **	-1.85...-2.30	360	$\text{Al}, \text{Al}_3\text{Zr}$
П	0.25...0.06	-1.8	55	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{ZrO}_2$
	0.62...0.15	-2.0	250	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6, \text{K}_2\text{ZrF}_6, \text{Al}_3\text{Zr}$
	0.89...1.06	-2.2	120	$\text{KAlF}_4, \text{K}_3\text{AlF}_6$

* Катод – алюминий на дне тигля, анод – графитовый цилиндр;

** Подгрузка 1 мас. % ZrO_2 в час.

ского электролиза при потенциале катода -1.8 В. По данным рентгенофазового анализа после электролизных испытаний при катодных плотностях тока от 0.15 до 0.5 А/см² осадок на графитовом катоде представлял собой смесь солей с включениями интерметаллидных соединений Al_3Zr . При более низких и более высоких плотностях тока алюминий и цирконий в катодном осадке обнаружены не были. Это может быть вызвано окислением катодных продуктов при низких плотностях тока и солевой пассивацией катода при высоких плотностях тока. При любых исследованных параметрах использование графитового катода представляется нецелесообразным поскольку отмывка целевого продукта ($Al-Zr$) от фторидного расплава очень затруднительна.

В отдельной серии экспериментов в качестве катода использовали жидкий алюминий на дне графитового тигля. Использование данного катода позволяет, во-первых, интенсифицировать извлечение циркония из оксида в алюминий за счет протекания параллельной реакции алюминотермического восстановления [9, 10] и, во-вторых, отделить катодные продукты (Al , Zr и Al_3Zr) от компонентов расплава в виде сплавов и лигатур $Al-Zr$.

По результатам экспериментальных исследований предложен новый способ получения сплавов и лигатур $Al-Zr$ из оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 в расплавах на основе системы $KF-AlF_3$ [28]. Способ осуществляется без использования инертной атмосферы, извлечение циркония из оксида составляет от 96.5 до 99.1% , а содержание циркония в сплавах и лигатурах может регулироваться от 0.2 до 15 мас. %.

Дальнейшая работа будет направлена на исследование физико-механических свойств получаемых сплавов и лигатур, а также на разработку способов получения многокомпонентных функциональных сплавов на основе системы $Al-Zr$.

4. ВЫВОДЫ

Методами вольтамперометрии, стационарной поляризации и электролиза исследована кинетика электровосстановления циркония и алюминия на стеклоуглероде и вольфраме из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ при температуре $750^\circ C$. При нестационарных измерениях показано, что электровосстановление циркония протекает при более положительных потенциалах в сравнении с потенциалами электровосстановления алюминия. При стационарном режиме это проявляется в снижении катодного перенапряжения и повышении предельной плотности тока исследуемого процесса.

Определено влияние содержания оксида ZrO_2 , материала подложки и скорости развертки потенциала на кинетику и основные закономерности электровосстановления циркония и алюминия из расплавов $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что при исследованных условиях выделение циркония протекает преимущественно в условиях диффузионных затруднений и не является обратимым.

Оценены предельные токи катодного процесса и коэффициенты диффузии цирконий-содержащих электроактивных ионов в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ в зависимости от содержания ZrO_2 в расплаве.

На основании полученных данных выбраны параметры и проведены электролизные испытания, в результате которых был предложен новый способ получения сплавов и лигатур $Al-Zr$ из оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 в расплавах на основе системы $KF-AlF_3$.

Благодарности. Анализы состава и структуры полученных сплавов выполнены с использованием оборудования и методик в ЦКП “Состав вещества” Института высоко-температурной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородов Д. В., Попов Д. А., Трапезников А. В. Способы получения лигатуры Al–Zr (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 2–11.
2. Яценко С. П., Овсянников Б. В., Ардашев М. А., Сабирзянов А. Н. Цементационное получение “мастер-сплава” из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы. 2006. № 5. С. 29–36.
3. Rajagopalan P. K., Sharma I. G., Krishnan T. S., Bose D. K. Aluminothermic reduction of K_2ZrF_6 for preparation of Al–Zr master alloy // Rare Metals. 1999. **18**. P. 121–122.
4. Яценко С. П., Хохлова Н. А., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А. Получение лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей. III. Многокомпонентные модифицирующие лигатуры алюминия со скандием, цирконием и гафнием // Расплавы. 2010. № 2. С. 89–94.
5. Filatov A. A., Pershin P. S., Suzdaltsev A. V., Nikolaev A. Yu., Zaikov Yu. P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. E28–E34.
6. Суздальцев А. В., Филатов А. А., Николаев А. Ю., Панкратов А. А., Молчанова Н. Г., Зайков Ю. П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
7. Robert E., Olsen J. E., Danek V., Tikhon E., Ostvold T., Gilbert B. Structure and thermodynamics of alkali fluoride–aluminum fluoride–alumina melts. Vapor pressure, solubility, and Raman spectroscopic studies // Journal of Physical Chemistry B. 1997. **101**. P. 9447–9456.
8. 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**. С. 672–678.
9. Pershin P. S., Kataev A. A., Filatov A. A., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in $KF-AlF_3$ -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
10. Першин П. С., Филатов А. А., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Алюмотермическое получение сплавов Al–Zr в расплаве $KF-AlF_3$ // Расплавы. 2016. № 5. С. 413–421.
11. Kubinakova E., Danielik V., Hives J. Advanced technology for Al–Zr alloy synthesis: Electrochemical investigation of suitable low-melting electrolytes // J. Alloys and Compounds. 2018. **738**. P. 151–157.
12. Polyakova L. P., Stangrit P. T. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride–fluoride melts of zirconium // Electrochimica Acta. 1982. **27**. P. 1641–1645.
13. Xu L., Xiao Y., Xu Q., Sandwijk A. V., Li J., Zhao Z., Song Q., Yang Y. Electrochemical behavior of zirconium in molten $LiF-KF-ZrF_4$ at 600°C // RSC Advances. 2016. **6**. P. 84472–84479.
14. Chen Z., Li Y. J., Li S. J. Electrochemical behavior of zirconium in the $LiCl-KCl$ molten salt at Mo electrode // Journal of Alloys and Compounds. 2011. **509**. P. 5958–5961.
15. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Cassayre L., Taxil P. Investigation of Zr(IV) in $LiF-CaF_2$: Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes // Electrochimica Acta. 2013. **95**. P. 185–191.
16. Gilbert B., Mamantov G., Fung K. W. Electrochemistry of zirconium(IV) in chloroaluminate melts // Inorganic Chemistry. 1975. **14**. P. 1802–1806.
17. Ueda M., Teshima T., Matsushima H., Ohtsuka T. Electroplating of Al–Zr alloys in $AlCl_3-NaCl-KCl$ molten salts to improve corrosion resistance of Al // J. Solid State Electrochemistry. 2015. **19**. P. 3485–3489.
18. Kawase M. The electroformation of Zr metal, Zr–Al alloy and carbon films on ceramic // Journal of Applied Electrochemistry. 2003. **33**. P. 785–793.

19. Tsuda T., Hussey C.L., Stafford G.R., Kongstein O. Electrodeposition of Al–Zr alloys from Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt // *Journal of the Electrochemical Society*. 2004. **151**. С. 447–C454.

20. Суздальцев А. В., Храмов А. П., Зайков Ю. П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C // *Электрохимия*. 2012. **48**. С. 1251–1263.

21. Воробьев А. С., Суздальцев А. В., Галашев А. Е. Энергия связей в расплавленных системах М–Al–Zr–O–F (М = Li, Na, K) // *Расплавы*. 2019. № 2. С. 156–166.

22. Turkdogan E.T. *Physical chemistry of high-temperature* / Academic Press, NY. 1980.

23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, NY. 2001.

24. Scholz F. *Electroanalytical methods*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin. 2010.

25. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Cathode process at the electrolysis of KF–AlF₃–Al₂O₃ melts and suspensions // *J. the Electrochemical Society*. 2017. **164**. № 8. H5315–H5321.

26. Николаев А. Ю., Ясинский А. С., Суздальцев А. В., Поляков П. В., Зайков Ю. П. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях KF–AlF₃–Al₂O₃ // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 214–225.

27. Лякишев Н. П. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1996.*

28. Суздальцев А. В., Филатов А. А., Николаев А. Ю., Першин П. С., Зайков Ю. П. Способ получения лигатур алюминия с цирконием // Патент RU2658556, приоритет 24.08.2017. Опубликовано: 21.06.2018, бюл. 18.

Kinetic of Zirconium and Aluminium Electrowinning from the KF–AlF₃–ZrO₂ Melts

A. A. Filatov^{1,2}, A. V. Suzdaltsev¹, A. Yu. Nikolaev^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}

¹The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB RAS, st. Akademicheskaya, 20, Yekaterinburg, 620137 Russia

²Ural Federal University, Mira st., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

Kinetics of zirconium and aluminum electroreduction from the KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ melts at a temperature of 750°C have been studied by means of voltammetry methods and stationary polarization. The effects of the ZrO₂ additions, substrate material and polarization rate on the kinetics and the main features of the zirconium and aluminum electroreduction under stationary and nonstationary conditions were studied. It was shown that the zirconium electroreduction is primary accompanied by diffusion difficulties and it is not reversible. The limiting currents of the cathode process in the KF–AlF₃–Al₂O₃–ZrO₂ melts as well as diffusion coefficients of zirconium-containing electroactive ions were estimated, depending on the ZrO₂ content in the melts under study. The results obtained were used for electrolysis tests. A new method for Al–Zr master alloys production from oxides during electrolysis of the KF–AlF₃-based melts was proposed.

Keywords: aluminium, zirconium, master alloy, melt, KF–AlF₃–Al₂O₃, cathode process, electroreduction, voltammetry

REFERENCES

1. Ogorodov D.V., Popov D.A., Trapeznikov A.V. Ways to obtain ligatures Al–Zr (review) [*Sposoby polucheniya ligatury Al–Zr (obzor)*] // *Trudy VIAM*. 2015. № 11. С. 2–11. [In Rus.].

2. Yatsenko S.P., Ovsyannikov B.V., Ardashev M.A., Sabirzyanov A.N. Cementation production of a “master alloy” from fluoride-chloride melts [*Tsementatsionnoye polucheniye “master-splava” iz flori-dno-khloridnykh rasplavov*] // *Rasplavy*. 2006. № 5. С. 29–36. [In Rus.].

3. Rajagopalan P.K., Sharma I.G., Krishnan T.S., Bose D.K. Aluminothermic reduction of K₂ZrF₆ for preparation of Al–Zr master alloy // *Rare Metals*. 1999. **18**. P. 121–122.

4. Yatsenko S.P., Khokhlova N.A., Pasechnik L.A., Sabirzyanov N.A. Production of ligatures based on aluminum by the method of high-temperature exchange reactions in molten salts. Iii. Mnokokomponentnyye modifying ligatures of aluminum with scandium, zirconium and hafnium [*Polucheniye ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennykh reaktsiy v rasplavakh soley. III. Mnokokomponentnyye modifitsiruyushchiye ligatury alyuminiya so skandiyem, tsirkoniyem i gafniyem*] // Rasplavy. 2010. № 2. С. 89–94. [In Rus.].
5. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF–NaF–AlF}_3\text{–ZrO}_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. E28–E34.
6. Suzdal'tsev A.V., Filatov A.A., Nikolayev A.Yu., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaykov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during electrolysis of oxide-fluoride melts [*Izvyecheniye skandiya i tsirkoniya iz ikh oksidov pri elektrolize oksidno-floridnykh rasplavov*] // Rasplavy. 2018. №1. С. 5–13. [In Rus.].
7. Robert E., Olsen J. E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B. Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminum fluoride-alumina melts. Vapor pressure, solubility, and Raman spectroscopic studies // J. Physical Chemistry B. 1997. **101**. P. 9447–9456.
8. Apisarov A.P., Dedyukhin A.Ye., Red'kin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaykov Yu.P. Physico-chemical properties of molten electrolytes KF–NaF–AlF_3 [*Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF–NaF–AlF₃*] // Elektrokimiya. 2010. **46**. С. 672–678. [In Rus.].
9. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO_2 aluminium-thermal reduction in KF–AlF_3 -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
10. Pershin P.S., Filatov A.A., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Aluminothermic production of Al–Zr alloys in the KF–AlF_3 melt [*Alyumotermicheskoye polucheniye splavov Al–Zr v rasplave KF–AlF₃*] // Rasplavy. 2016. № 5. С. 413–421. [In Rus.].
11. Kubinakova E., Danielik V., Hives J. Advanced technology for Al–Zr alloy synthesis: Electrochemical investigation of suitable low-melting electrolytes // Journal of Alloys and Compounds. 2018. **738**. P. 151–157.
12. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium // Electrochimica Acta. 1982. **27**. P. 1641–1645.
13. Xu L., Xiao Y., Xu Q., Sandwijk A.V., Li J., Zhao Z., Song Q., Yang Y. Electrochemical behavior of zirconium in molten LiF–KF–ZrF_4 at 600°C // RSC Advances. 2016. **6**. P. 84472–84479.
14. Chen Z., Li Y.J., Li S.J. Electrochemical behavior of zirconium in the LiCl–KCl molten salt at Mo electrode // Journal of Alloys and Compounds. 2011. **509**. P. 5958–5961.
15. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Cassayre L., Taxil P. Investigation of Zr(IV) in LiF–CaF_2 : Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes // Electrochimica Acta. 2013. **95**. P. 185–191.
16. Gilbert B., Mamantov G., Fung K.W. Electrochemistry of zirconium(IV) in chloroaluminate melts // Inorganic Chemistry. 1975. **14**. P. 1802–1806.
17. Ueda M., Teshima T., Matsushima H., Ohtsuka T. Electroplating of Al–Zr alloys in $\text{AlCl}_3\text{–NaCl–KCl}$ molten salts to improve corrosion resistance of Al // Journal of Solid State Electrochemistry. 2015. **19**. P. 3485–3489.
18. Kawase M. The electroformation of Zr metal, Zr–Al alloy and carbon films on ceramic // Journal of Applied Electrochemistry. 2003. **33**. P. 785–793.
19. Tsuda T., Hussey C.L., Stafford G.R., Kongstein O. Electrodeposition of Al–Zr alloys from Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride melt // Journal of the Electrochemical Society. 2004. **151**. C447–C454.
20. Suzdal'tsev A.V., Khramov A.P., Zaykov Yu.P. Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at $700\text{–}960^\circ\text{C}$ [*Uglerodnyy elektrod dlya elektrokhimicheskikh issledovaniy v kriolit-glinozemnykh rasplavakh pri $700\text{–}960^\circ\text{C}$*] // Elektrokimiya. 2012. **48**. С. 1251–1263. [In Rus.].
21. Vorobiev, A.S., Suzdaltsev, A.V., Galashev, A.E. Bond Energy in Molten M–Al–Zr–O–F Systems ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) [*Energiya svyazey v rasplavlennykh sistemakh M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K)*] // Rasplavy. 2019. № 2. P. 156–166. [In Rus.].
22. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature / Academic Press, NY. 1980.

23. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, NY. 2001.
24. Scholz F. *Electroanalytical methods*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin. 2010.
25. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions // *Journal of the Electrochemical Society*. 2017. **164**. № 8. H5315–H5321.
26. Nikolaev A.Yu., Yasinsky A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaykov Yu.P. Voltamperometry in the melt and suspensions [Vól'tamperometriya v rasplave i suspenziyakh $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$] // *Rasplavy*. 2017. № 3. С. 214–225. [In Rus.].
27. Lyakishev N.P. *State Diagrams of Double Metallic Systems: A Reference Book in 3 tons* [Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: Spravochnik]. Moscow: Mashinostroenie 1996. [In Rus.].
28. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Pershin PS, Zaikov Yu.P. The method of obtaining aluminum ligatures with zirconium // Patent RU2658556, priority 08/24/2017. Published: 06.21.2018 Bulletin 18.