

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина»

Химико-технологический институт

Кафедра технологии электрохимических производств

*На правах рукописи*

ФИЛАТОВ Александр Андреевич

**СИНТЕЗ ЛИГАТУР Al-Zr ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ  
ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Юрий Павлович Зайков

Екатеринбург – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ</b>	4
<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>ГЛАВА 1. РАСТВОРИМОСТЬ <math>ZrO_2</math> В РАСПЛАВАХ <math>KF-NaF-AlF_3</math></b>	13
1.1 Методика измерений	17
1.1.1 Подготовка расплавов	17
1.1.2 Измерение температуры ликвидуса расплавов	18
1.1.3 Определение растворимости и скорости растворения $ZrO_2$	24
1.2 Результаты и обсуждение	27
1.2.1 Растворимость $ZrO_2$ в расплавах $KF-NaF-AlF_3$	27
1.2.2 Температуры ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$	30
1.2.3 ДСК и ТГ расплавов $KF-AlF_3$ , $KF-NaF-AlF_3$ и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$	33
с добавкой $ZrO_2$	
1.3 Механизм растворения $ZrO_2$	35
1.4 Выводы по главе 1	38
<b>ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ</b>	40
<b>ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ <math>KF-AlF_3-ZrO_2</math></b>	
2.1 Методика электрохимических измерений	43
2.1.1 Установка для электрохимических измерений	43
2.1.2 Электрохимические измерения	45
2.2 Результаты и обсуждение	45
2.2.1 Вольтамперные измерения в расплавах $KF-AlF_3$ с добавкой $ZrO_2$	45
2.2.2 Стационарная поляризация в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$	54
2.3 Потенциостатический электролиз	56
2.4 Выводы по главе 2	61
<b>ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР Al-Zr</b>	62
3.1 Методика получения сплавов и лигатур Al-Zr	66
3.1.1 Алюмотермический синтез сплавов и лигатур Al-Zr	66

3.1.2 Синтез лигатур Al-Zr электролизом расплава	67
3.1.3 Анализ сплавов и лигатур Al-Zr	68
3.1.4 Модификация сплава АК6 лигатурой Al-Zr	68
3.2 Результаты и обсуждение	69
3.2.1 Алюмотермическое восстановление $ZrO_2$	69
3.2.2 Синтез лигатур Al-Zr электролизом расплава $KF-AlF_3$	71
3.2.3 Синтез лигатур Al-Zr в условиях подгрузки $ZrO_2$	73
3.3 Анализ полученных лигатур и солевого флюса	74
3.4 Легирование промышленных сплавов	80
3.5 Выводы по главе 3	84
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	85
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	87

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ТГ	– термогравиметрический анализ
ДСК	– дифференциальная сканирующая калориметрия
РФА	– рентгенофазовый анализ
ПО	– программное обеспечение
ICP	– спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой
XRD	– рентгенодифракционный анализ
SEM	– сканирующая электронная микроскопия
EDX	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
мас. %	– массовые проценты
мол. %	– мольные проценты
НВ	– единица твёрдости по Бринеллю
ХЧ	– химически чистый
Ч	– чистый
$\tau$	– время
$t$	– температура в градусах Цельсия, °C
ОАО	– открытое акционерное общество
Pt/Pt-Rh	– платина-платинародиевая термопара
$T$	– температура в градусах Кельвина, K
$D$	– коэффициент диффузии электроактивных ионов, см <sup>2</sup> /с
ат. %	– атомные проценты
$i_p$	– плотность тока пика, А/см <sup>2</sup>
$v$	– скорость развертки потенциала, В/с
$E_p$	– потенциал пика, В
$E_{p/2}$	– потенциал полупика, В
$R$	– универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/моль·К
$z$	– число электронов электродного процесса
$F$	– число Фарадея, Кл/моль
$C$	– концентрация электроактивных ионов, моль/см <sup>3</sup>

$\alpha$	– коэффициент переноса заряда
$\delta$	– толщина диффузионного слоя, м
$I$	– сила тока, А
$G_{750}^0$	– стандартная энергии Гиббса при 750°C
ИМС	– интерметаллидное соединение
ХВАМ	– циклическая вольтамперометрия
ХПМ	– хронопотенциометрия
ХАМ	– хроноамперометрия
КВАМ	– квадратно-волновая вольтамперометрия

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время сплавы на основе системы Al-Zr все чаще применяют в аэрокосмической отрасли, авиастроении и энергетике благодаря их малой плотности, высокой прочности, коррозионной стойкости, термостойкости и относительно высокой электропроводности [1]. Обусловлено это тем, что уже незначительная добавка циркония в алюминий (до 0.05 мас. %) модифицирует его свойства за счет измельчения зерна и связывания примесных элементов. Это приводит к увеличению предела прочности сплава более чем в 3 раза, повышению электропроводности, повышению его коррозионной стойкости и высокой стабильности свойств при нагреве до 300°C [1].

Наиболее энергоэффективным представляется получение сплавов Al-Zr путем растворения соответствующих лигатур в алюминии, поэтому современные исследования преимущественно направлены на разработку способов получения лигатур Al-Zr [2]. Не смотря на простоту исполнения, существующие способы получения лигатур Al-Zr путем механического смешения и алюмотермического восстановления солей циркония обладают рядом существенных недостатков, среди которых относительно высокая температура процесса, безвозвратные потери металлов и высокая себестоимость продукции. Большинство других способов требует большого расхода дефицитных реактивов и постоянной замены или регенерации реакционной солевой смеси из-за накопления в нем оксидов [3]. По этим причинам поиск и разработка энергоэффективной и ресурсосберегающей технологии получения лигатур Al-Zr представляются актуальными.

Одним из перспективных методов является получение лигатур Al-Zr электролизом оксидно-фторидных расплавов с использованием в качестве источника циркония его оксида [4]. Преимущество метода заключается в использовании в качестве источника циркония его оксида, а также в простоте технологии извлечения и относительно невысокой температуре процесса (700-800°C)

[5]. Ранее подобный подход был применен для создания научно-практических основ непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе расплавов на основе системы KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]. Для установления параметров получения лигатуры Al-Zr требуется всестороннее изучение физико-химических свойств расплавов на основе систем KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub>, а также параметров электролитического и алюмотермического восстановления ZrO<sub>2</sub> в исследуемых расплавах.

### **Степень разработанности темы исследования**

На сегодняшний день известны работы по получению лигатур Al-Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO<sub>2</sub> при температуре выше 950°C [7, 8], в том числе, в промышленных электролизерах для производства алюминия [8]. Исследования носили поисковый характер и не получили дальнейшего развития ввиду относительно высокой температуры процесса, отсутствия полного представления о физико-химических свойствах исследуемого расплава с добавкой ZrO<sub>2</sub> и закономерностях электровосстановления циркония. В то же время для электролитического получения алюминия и его лигатур при пониженных температурах (700-800°C) активно исследуются расплавы на основе системы KF-AlF<sub>3</sub> [6, 9-11]. Экспериментальные данные относительно физико-химических процессов, протекающих при электролизе данных расплавов с добавкой ZrO<sub>2</sub>, необходимые для разработки научных основ новой технологии получения лигатур Al-Zr, в настоящее время отсутствуют.

### **Цель работы**

Разработка научно-технологических основ процесса получения лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов на основе системы KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

### **Основные задачи исследования:**

- определение растворимости и установление механизма растворения ZrO<sub>2</sub> в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>;

- изучение закономерностей электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов на основе систем  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  и определение параметров электролитического получения лигатур Al-Zr;

- изучение закономерностей алюмотермического восстановления  $\text{ZrO}_2$  в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  в зависимости от параметров синтеза;

- определение влияния состава расплава и параметров электролиза на состав и структуру лигатур Al-Zr;

- разработка научно-практических основ технологии получения лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов на основе системы  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ .

### **Научная новизна и теоретическая значимость работы**

1. Установлен механизм растворения  $\text{ZrO}_2$  в расплавах на основе  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$ , включающий образование фторцирконатов и промежуточных оксифторидных комплексных соединений.

2. Установлены закономерности электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что на вольфраме электровосстановление ионов циркония и алюминия протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде.

3. На основании экспериментальных данных показано, что в условиях перемешивания алюминия, степень алюмотермического восстановления оксида циркония в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$  на 30% выше, чем в условиях естественной конвекции.

4. Показана принципиальная возможность синтеза лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас. % при электролизе расплавов  $\text{KF-NaF}(10 \text{ мас. \%})\text{-AlF}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  и температуре  $800^\circ\text{C}$ .

5. Определена модифицирующая способность лигатуры Al-Zr(11) на примере промышленного алюминиевого сплава АК6. Установлено, что добавка циркония в количестве 0.1 мас. % снижает размер зерна алюминиевого сплава в 4-5 раз.

### **Практическая значимость работы**

Разработан энергоэффективный способ получения лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% при электролизе расплавов KF-NaF(10 мас.%) с добавками ZrO<sub>2</sub>. Показана модифицирующая способность полученной лигатуры Al-Zr при ее добавке в алюминиевый сплав на примере сплава АК-6.

### **Методология и методы исследования**

Лигатуры Al-Zr могут быть получены алюмотермически и электролитически в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub>. Для определения параметров синтеза лигатуры Al-Zr с заданным содержанием циркония требуются данные о растворимости ZrO<sub>2</sub> в исследуемых расплавах, а также параметры алюмотермического и электролитического восстановления растворенного в расплавах ZrO<sub>2</sub>. Для этого при помощи комплекса физико-химических методов были изучены закономерности синтеза лигатур Al-Zr.

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов измеряли методами термического анализа, закономерности растворения ZrO<sub>2</sub> изучали методами термического насыщения, термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Закономерности электровосстановления ионов циркония и алюминия исследовали методами стационарной поляризации, циклической хроновольтамперометрии и потенциостатического электролиза с использованием потенциостата-гальваностата AutoLab 302N и ПО Nova 1.11. Сплавы и лигатуры Al-Zr в исследуемых расплавах получали методом высокотемпературного синтеза. Для определения состава и изучения структуры полученных сплавов и лигатур Al-Zr использовали методы спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом (SEM EDX). Для исследования структуры и эксплуатационных характеристик (микротвердость) из полученных сплавов и лигатур изготавливали шлифы.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Температуры ликвидуса расплавов  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  и значения растворимости  $\text{ZrO}_2$  в исследуемых расплавах в диапазоне температур 750-900°C. Механизм растворения  $\text{ZrO}_2$  в исследуемых расплавах.
2. Закономерности электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$ .
3. Закономерности алюмотермического восстановления  $\text{ZrO}_2$  в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$ .
4. Закономерности синтеза лигатур Al-Zr при электролизе расплавов  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от состава расплава и параметров синтеза.
5. Влияние параметров электролиза расплавов  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$  на состав и структуру сплавов и лигатур Al-Zr.
6. Научно-практические основы технологии получения лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас.% при электролизе расплавов  $\text{KF-AlF}_3$ ,  $\text{NaF-AlF}_3$  и  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  с добавками  $\text{ZrO}_2$ .

**Личный вклад автора**

Научно-теоретическое обоснование, постановка цели и задач исследований, выбор и обоснование методов исследований, составов расплавов и варьируемых параметров синтеза, непосредственное проведение экспериментальных исследований, анализ и обобщение полученных результатов, подготовка научных публикаций.

**Достоверность результатов** исследований подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и оборудования, согласованностью результатов, полученных независимыми методами, термодинамическим обоснованием и воспроизводимостью результатов исследований.

### **Апробация результатов и публикации**

Результаты работы доложены и обсуждены на: VIII-м и X-м Международном Конгрессе и Выставке «Цветные металлы и минералы» (Красноярск, 2016, 2018); IV-ой и V-ой Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016, 2018); 27-32-ой Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2017-2022); IV-VII-х Международных молодежных научных конференциях: Физика. Технологии. Инновации ФТИ (Екатеринбург, 2017-2020); 1-ой Международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) (Екатеринбург, 2017); XIV-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов (Старый Оскол, 2017); XI- XII-ой Всероссийской школеконференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2017, 2019); XIV и XV-ой Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017, 2018); XVIII и XIV-ой Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2017, 2018); Кластере конференций (Суздаль, 2018); XXI-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019); XVIII-ой Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург, 2020 г); Международных научно-технических конференциях молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» ИМТ-2021 и ИМТ-2022 (г. Минск, 2021, 2022); Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование – МЕТЕ-2021» (Минск, 2021).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы представлены в 16 научных работах, из них 14 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, определённых ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 5 статей проиндексированы в международных базах Scopus и Web of Science, и 2 патентах РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 101 странице машинописного текста, включает 16 таблиц, 48 рисунков. Библиографический список содержит 139 ссылок.

## ГЛАВА 1. РАСТВОРИМОСТЬ $ZrO_2$ В РАСПЛАВАХ $KF-NaF-AlF_3$

Оксид циркония ( $ZrO_2$ ) является дешевым и доступным источником циркония для производства сплавов и лигатур Al-Zr, которые в последнее время находят все большее применение для производства функциональных сплавов в авиастроении, ракетостроении, судостроении, энергетике и других отраслях [1-4]. Высокий спрос на такие сплавы обусловлен тем, что уже незначительные добавки циркония (0.05-0.2 мас. %) существенно улучшают их эксплуатационные характеристики, такие как прочность, пластичность и коррозионная стойкость, не снижая при этом их электропроводности [12, 13]. Оптимальным представляется производство сплавов с добавками циркония путем растворения в них лигатур Al-Zr с содержанием циркония от 2.5 до 15 мас.% [14, 15], поскольку для растворения циркония в алюминии и его сплавах требуется высокая температура (1400-1600°C), чистый цирконий и инертная атмосфера [16, 17].

В настоящее время лигатуры Al-Zr получают алюмотермическим восстановлением фторцирконатов натрия и калия в расплавленном солевом флюсе [18-21]. Несмотря на относительную простоту и высокое извлечение циркония в алюминий (90-95 %), методы характеризуются такими недостатками как использование дорогих реагентов и необходимость замены солевого флюса. Последний недостаток представляется наиболее существенным, поскольку приводит к накоплению невостробованных техногенных отходов. Решением данной проблемы крупнейшие производители алюминиевых лигатур лишь начинают заниматься, предлагая использовать отработанные соли для электролитического получения алюминия [22, 23].

Перспективным способом получения сплавов и лигатур Al-Zr представляется электролиз оксидно-фторидного расплава, содержащего ионы циркония. Преимуществами метода являются использование в качестве основного расходного сырья относительно недорогого  $ZrO_2$ , в достаточном количестве присутствующего в природных ресурсах и производственных отходах [24, 25], про-

стота технологии извлечения и относительно невысокая температура процесса. Благодаря электролитическому разложению оксидов  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ , которые являются реагентом и продуктом алюмотермического процесса, соответственно, исключается необходимость замены расплава (солевого флюса).

Обязательным условием для практической реализации такого способа является то, что оксиды должны растворяться в расплаве (солевом флюсе) с образованием электроактивных ионов. С точки зрения растворимости  $Al_2O_3$ , наиболее подходящими расплавами для осуществления вышеописанного электролитического процесса являются расплавы на основе систем  $KF-AlF_3$ ,  $NaF-AlF_3$  и  $KF-NaF-AlF_3$  [26-29]. При этом в литературе имеется ограниченная информация, согласно которой  $ZrO_2$  растворяется в ряде фторид-содержащих расплавов. Так, в криолит-глиноземном расплаве  $NaF-AlF_3-Al_2O_3$  растворяется до 5.0 мас.%  $ZrO_2$  в зависимости от температуры и концентрации  $Al_2O_3$  [30, 31], а в расплаве на основе системы  $KF-KCl$  до 1.6 мас.% при  $710^\circ C$  [32]. Для расплавов  $KF-AlF_3$  с мольным отношением от 2.1 до 2.8 при температуре  $1233^\circ C$  растворимость составила до 6.6 мас. % [33, 34], в то время как для относительно легкоплавких составов  $KF-AlF_3$  с мольным отношением от 1.3 до 1.5 подобные данные отсутствуют. Результаты исследований систем  $MF-AlF_3$  ( $M = Na, K, Li$ ) были систематизированы в работах [35-44]. В системе  $NaF-AlF_3$  существует конгруэнтно плавящееся соединение - криолит  $Na_3AlF_6$  с температурой плавления  $1010-1011^\circ C$  и инконгруэнтно плавящийся хиолит  $Na_5Al_3F_{14}$  с температурой плавления  $737-740^\circ C$ , который образует эвтектику с  $NaAlF_4$  с температурой плавления  $690-695^\circ C$  при мольном соотношении  $[NaF]/[AlF_3] = 1.27$  [10, 26].

Согласно данным авторов [45-50], полученным дифференциальным термическим и рентгенофазовым анализами, в системе на основе  $KF-AlF_3$  присутствует два конгруэнтно плавящихся соединения:  $K_3AlF_6$  и  $KAlF_4$  с температурой плавления  $995$  и  $575^\circ C$ , соответственно. Температура эвтектического состава системы  $KF-AlF_3$  при 45 мол.%  $AlF_3$  составляет  $558^\circ C$ . Составы электролитов на основе  $KF-AlF_3$ , перспективных для низкотемпературного получения алюминия, соответствуют концентрационной области  $AlF_3$  – 37-44 мол.%

(мольное отношение  $[KF]/[AlF_3] = 1.3-1.7$ ) [10, 26]. Для тройной системы NaF-KF- $AlF_3$  экспериментальные и расчетные температуры, полученные методами термического анализа и модельного расчета на основе термодинамических данных, совпадают в пределах 9 градусов в области концентраций  $AlF_3$  до 40 мол.%. В работе [51] при изучении бинарных смесей  $K_3AlF_6$ - $Na_3AlF_6$  методами рентгенофазового, термического и дифференциального термического анализом было обнаружено соединение  $K_2NaAlF_6$  (эльпасолит), конгруэнтно плавящееся при  $954^\circ C$  [10, 26].

В работе [10, 26] методом термического анализа [52-60] было обнаружено, что при добавлении 10 мас.% NaF к расплавам KF- $AlF_3$  с мольным отношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.3, 1.5$  и  $1.7$  температура ликвидуса возрастает на 150, 70 и  $20^\circ C$ , соответственно. Увеличение содержания NaF до 20 мас.% приводит к снижению температуры ликвидуса. Представленные в [10, 26] экспериментальные и литературные данные сходятся для системы KF-NaF- $AlF_3$  с мольным отношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ , [52] в то время как для аналогичной системы с мольным отношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.5$  наблюдаются существенные отличия. В целом, тенденция изменения температуры ликвидуса расплавов KF- $AlF_3$  с добавками NaF по данным разных авторов однотипная.

Исследование температуры ликвидуса, растворимости и скорости растворения  $ZrO_2$  в исследуемых расплавах является неотъемлемой частью разработки научных основ электролитического получения сплавов и лигатур Al-Zr, поскольку они во многом будут определять кинетику и полноту извлечения циркония из его оксида на твёрдом катоде или жидком алюминии. Экспериментальные данные о растворимости и фазовом составе исследуемых систем с добавками  $ZrO_2$  сведены в таблице 1.1.

В данной главе представлены результаты измерения температур ликвидуса и растворимости  $ZrO_2$  в расплавах на основе систем KF- $AlF_3$ , NaF- $AlF_3$  и KF-NaF- $AlF_3$  в диапазоне температур от  $700$  до  $900^\circ C$ .

Таблица 1.1. – Растворимость  $ZrO_2$  во фторидных расплавах

Состав расплава	Растворимость $ZrO_2$	$t$ , °C	Фазовый состав	Методы исследования	Ссылка
1.3KF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.30 мол.% при 750°C	500-800	KAlF <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrO <sub>2</sub> , газообразных Zr- содержащих соедине- ний не обнаружено	XRD, DSC, TG, ICP	[65]
1.5KF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.25 мол.% при 750°C				
1.1KF-0.2NaF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	1.28 мол.% при 750°C				
2.4NaF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	> 3 мол. % при 1000°C в мол%	1000	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , ZrO <sub>2</sub>	XRD	[7]
AF-ZrF <sub>4</sub> (A = Li, Na, K)	Отмечается преобладание иона ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , при этом его устойчивость сильно зависит от катиона и максимальна в случае калия			Спектроскопия, моделирование молекулярной динамики	[61]
AF-ZrF <sub>4</sub> (A = Li, K, Cs)	Не определена	до 1000	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , ZrF <sub>7</sub> <sup>3-</sup>	РАМАН-спектроскопия	[62]
FLiNaK + ZrO <sub>2</sub>	0.02 мол%	600	Zr <sub>2</sub> OF <sub>x</sub> <sup>6-x</sup>	LECO кислородный анализатор, РАМАН-спектроскопия	[63]
FLiNaK+ZrF <sub>4</sub> + ZrO <sub>2</sub>					
1.3LiF-AlF <sub>3</sub> + 1 мол.% ZrO <sub>2</sub>	1.12 мол.% при 800°C	800	Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , AlF <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>	XRD, ICP, РАМАН-спектроскопия	[64]
1.3NaF-AlF <sub>3</sub> + 1 мол.% ZrO <sub>2</sub>	1.27 мол.% при 800°C		NaAlF <sub>4</sub> , Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , Na <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>14</sub> , ZrO <sub>2</sub>		
1.3KF-AlF <sub>3</sub> + 1 мол.% ZrO <sub>2</sub>	1.47 мол.% при 800°C		KAlF <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> , ZrO <sub>2</sub>		

## 1.1 Методика измерений

### 1.1.1 Подготовка расплавов

Для получения точных результатов физико-химических измерений требуется использование расплавов, максимально очищенных от остаточной влаги, оксидов и прочих примесей.

Все расплавы готовили из следующих индивидуальных солей:  $\text{KF} \times \text{HF}$  и  $\text{NaF}$  марки ХЧ,  $\text{AlF}_3$  марки Ч (производство ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [27, 65, 66]. Фторид алюминия смешивали с  $\text{NH}_4\text{F}$  и поэтапно нагревали до температуры  $450^\circ\text{C}$ , после чего смесь выдерживали при этой температуре в течение 4 часов и затем доводили до плавления. При нагревании  $\text{NH}_4\text{F}$  разлагается с образованием аммиака и фтороводорода. Фтороводород, в свою очередь, реагирует с оксидами с образованием воды и фторидов соответствующих металлов (в основном  $\text{AlF}_3$ ). Состав полученной смеси корректировали до необходимого мольного соотношения  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$ , добавляя  $\text{KF}$ , который получали путем термического разложения  $\text{KF} \times \text{HF}$  с нагреванием соли в течение 12 часов до температуры  $900^\circ\text{C}$  (выше температуры плавления  $\text{KF}$ ).

Плав  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  получали аналогичным смешиванием и сплавлением компонентов с заданными пропорциями в присутствии  $\text{NH}_4\text{F}$  в течение 12 часов. Плав  $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$  получали смешением предварительно приготовленных  $\text{KF}-\text{AlF}_3$  и  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ .

Для удаления остаточного оксида и электроположительных примесей готовые расплавы подвергали очистному потенциостатическому электролизу при потенциале графитового катода  $-1.1$  В относительно  $\text{CO}/\text{CO}_2$  электрода [67] в течение 2 часов. С целью удаления оставшегося оксида проводили гальваностатический электролиз полученных расплавов с использованием графитовых электродов и  $\text{CO}/\text{CO}_2$  электрода сравнения [67]. Резкое увеличение анодного потенциала означало, что прианодный слой обеднен по кислородсодержащим частицам, и оксид в расплаве израсходовался. Из величины пропущенного через расплав количества электричества оценивали содержание оксида в распла-

ве, которое составляло не более 0.1 мас. %. Это говорит о том, что очистка расплава от оксидов по выше описанной методике происходит эффективно.

Оксиды  $ZrO_2$  (марка ХЧ, производства ОАО «Вектон») и  $Al_2O_3$  (ОАО «Ачинский глиноземный комбинат») загружали в исследуемые расплавы непосредственно перед проведением измерений.

### 1.1.2 Измерение температуры ликвидуса расплавов

Температуры ликвидуса исследуемых расплавов, и растворимость в них  $ZrO_2$  измеряли в экспериментальной ячейке, изображенной на рисунке 1.1. Приготовленную исходную смесь массой 40-60 г загружали в платиновый тигель (6), расположенный в алундовом стакане (8). Конструкцию размещали в кварцевой реторте (5) с крышкой из фторопласта (3). Реторту предварительно вакуумировали, а в ходе измерений продували очищенным высокочистым аргоном. Нагрев экспериментальной ячейки производили в печи сопротивления с карбидкремниевыми нагревателями. Температуру в печи задавали и поддерживали при помощи терморегулятора Варта ТП-403 и платина-платинародиевых термопар в пределах  $\pm 2$  °С.

Измерения производили по следующей стандартной схеме [68, 69]. Исследуемую смесь плавил и доводили до температуры 900°С. Затем печь с экспериментальной ячейкой охлаждали со скоростью 3 град/мин, одновременно фиксируя изменение температуры расплава платина-платинародиевой (Pt/Pt-Rh) термопарой (4), погруженной в расплав. Оксиды  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  подгружали в расплав через алундовую трубку (2) при избыточном давлении аргона в кварцевой реторте. Через нее же отбирали пробы исследуемых расплавов для выполнения химического анализа.

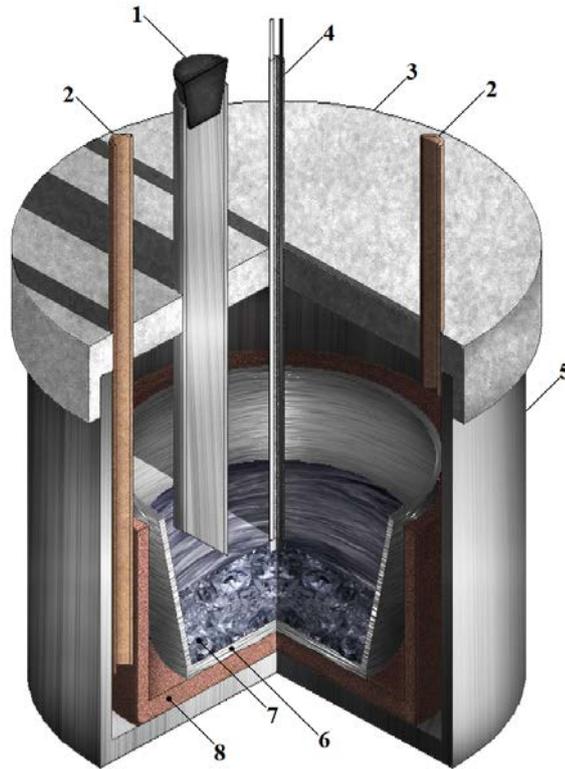


Рисунок 1.1 – Схема экспериментальной ячейки для измерения температур ликвидуса исследуемых расплавов с добавками  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$

- 1 - резиновая пробка; 2 – алундовая трубка; 3 - фторопластовая крышка;  
 4 - термопара; 5 - кварцевая реторта; 6 - платиновый тигель;  
 7 - исследуемый расплав; 8 - алундовый стакан

Суть использованного метода термоанализа заключается в регистрации температуры [70, 71] на кривой охлаждения расплава с добавками  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . Данный метод является наиболее распространенным, поскольку прост в исполнении и позволяет получать данные относительно поведения расплава в реальном времени.

Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения температуры ликвидуса показана на рисунке 1.2

Собранную измерительную ячейку устанавливали в печи электросопротивления (4), нагрев которой регулировали программируемым терморегулятором Варта ТП-403 (10), соединенным с регулирующей термопарой (9) [10, 26].

Газовакуумная система состояла из двухступенчатого вакуумного насоса VE 225 N (13), соединенного с измерительной ячейкой вакуумным шлангом и двухходовыми вакуумными кранами (К1) и (К3), вакуумметра Мерадат-ВИТ16Т3 с термо-преобразователем ПМТ 6-3М-1 (14), баллона с аргоном (17), и демпфера (18). Газ подводили по вакуумным шлангам к керамической трубке (8) измерительной ячейки, поток газа регулировали вакуумным краном (К6). Измерительная система состояла из термопары ТПП (7), мультиметра цифрового АРРА-109N (11) и компьютера (12). [10, 26]

Для проведения эксперимента, собранную ячейку рисунок. 1.2 соединяли с вакуумной системой через кран (К3) и вакуумировали, затем заполняли ячейку аргоном при комнатной температуре. После включения нагрева печи при постепенном увеличении температуры через ячейку продували инертный газ, и нагревали до температуры на 50 градусов выше предполагаемой температуры ликвидуса. Для измерения температуры термопару в расплав погружали таким образом, чтобы спай термопары (7) находился в середине расплава (2), и контролировали температуру с помощью мультиметра АРРА-109N (11). Ячейку считали готовой к измерениям после того, как температура в ней установилась и не менялась в пределах  $\pm 3$  градусов в течение 30 минут.

После выдержки при требуемой температуре устанавливали мультиметр (11) на автоматическую запись показаний через каждые 10 секунд и начинали охлаждение печи (4) со скоростью 3 град/мин [10, 26].

Автоматическую запись показаний мультиметра (11) осуществляли с одновременным выводом графика «термоЭДС – время» на экран дисплея (12), до тех пор, пока не была достигнута температура солидуса. Типичная кривая охлаждения расплава в координатах температура-время приведена на рисунок 1.3. На ней можно зафиксировать четкое изменение температуры. При слабом проявлении теплового эффекта и с целью снижения погрешности измерений производится дифференцирование кривой охлаждения.

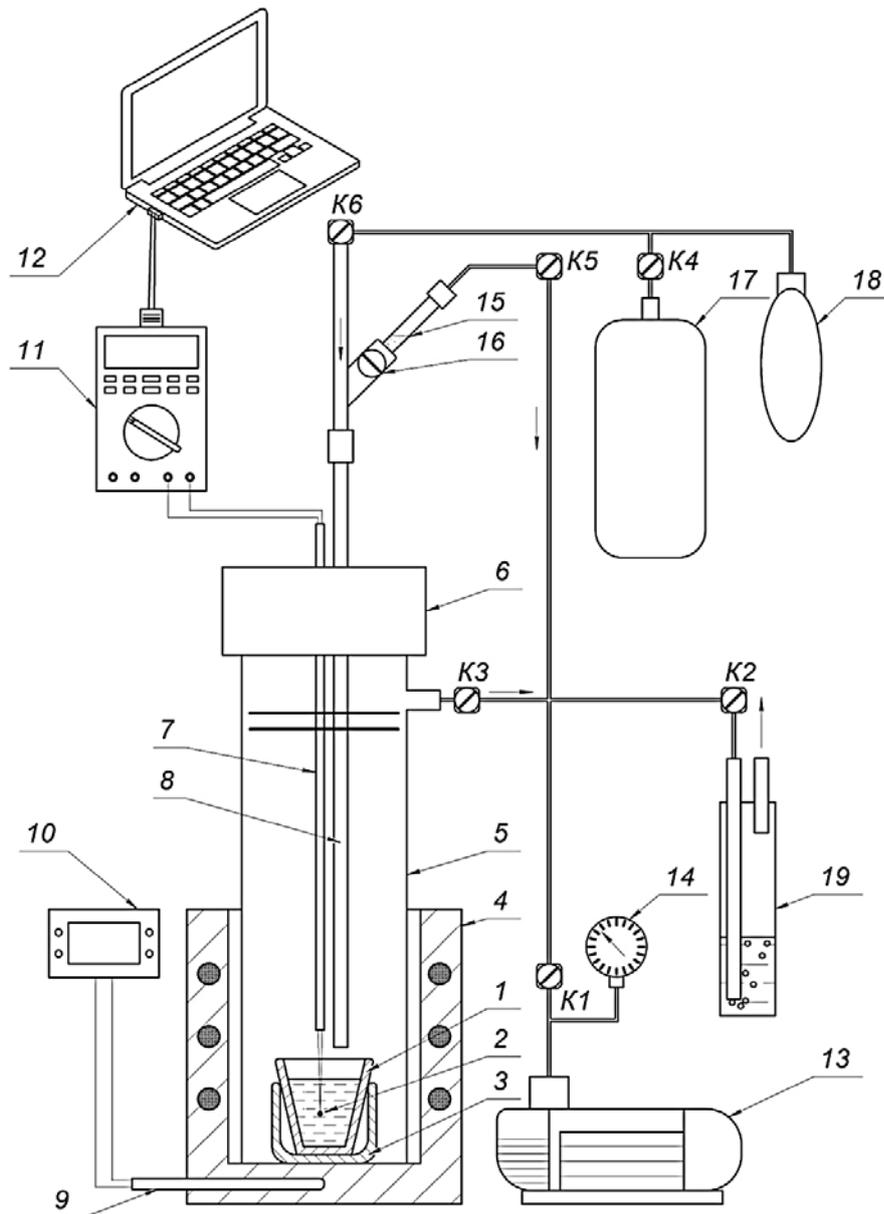


Рисунок 1.2 – Схема экспериментальной установки для измерения температуры ликвидуса: 1 – тигель из стеклоуглерода; 2 – исследуемый расплав; 3 – охранный керамический (алундовый) сосуд; 4 – печь электросопротивления; 5 – кварцевый контейнер; 6 – крышка из вакуумной резины; 7 – измерительная термопара в керамическом чехле; 8 – керамическая (алундовая) трубочка для входа инертного газа (добавок); 9 – регулирующая термопара печи; 10 – терморегулятор; 11 – мультиметр; 12 – компьютер; 13 – вакуумный насос; 14 – вакуумметр; 15 – устройство для введения добавок (кварц); 16 – стопор; 17 – баллон с инертным газом (аргон); 18 – демпфер; 19 – гидравлический затвор; K1, K2, K3, K4, K5, K6 – двухходовые вакуумные краны [10, 26]

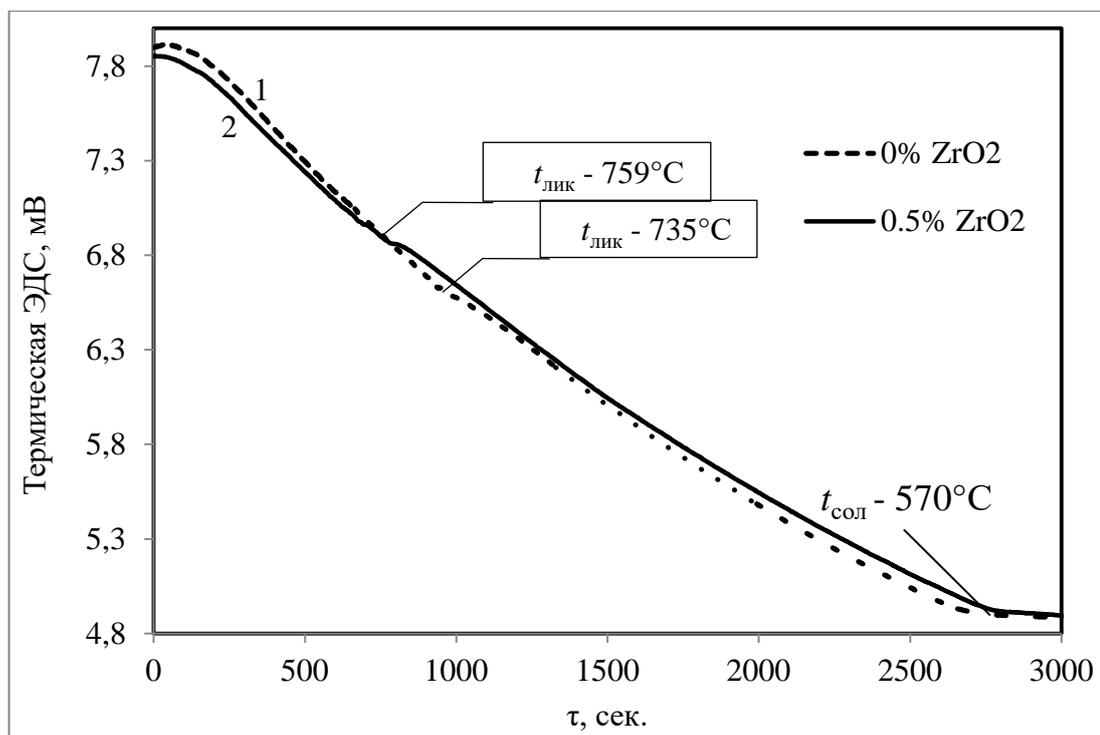


Рисунок 1.3 – Типичные кривые охлаждения расплава  $KF-NaF-AlF_3$  с разной концентрацией  $ZrO_2$  (мол.%): 1 – 0 [10, 26], 2 – 0.5.

Составы всех расплавов до и после проведения измерений анализировали спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP), используя оптический эмиссионный спектрометр iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Фазовый состав охлажденных смесей анализировали рентгено-дифракционным анализом (XRD анализ), используя рентгеновский диффрактометр D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

Для получения дополнительных данных по тепловым эффектам исследуемые фторидные и оксидно-фторидные смеси анализировали методами термогравиметрического анализа (ТГ), сопряженного дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), используя термоанализатор STA 449 F1 Jupiter с масс-спектрометром QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия). Метод ДСК основан на измерении теплового потока, требуемого для поддержания одинаковыми заданных температур образца и эталона, находящихся в калориметрических камерах, нагреваемых индивидуальными нагревателями. Исследуемый образец помещают в тигель, который устанавливают в калориметр на термопару. Па-

параллельно на другую термопару помещают контрольный тигель без образца. Электрическая цепь нагревателя содержит контуры средней и дифференциальной температур. Средний обеспечивает изменение температуры образца и эталона с заданной постоянной скоростью, а дифференциальный – устраняет различие в температурах образца и эталона при возникновении в образце эндо- или экзо-эффектов. Необходимый для этого тепловой поток (или "тепловая мощность"), т. е. количество теплоты в единицу времени, фиксируется как функция от температуры.

Термогравиметрия – метод исследования, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях контролируемого изменения температуры среды. Метод позволяет исследовать только такие процессы, в которых образуются газообразные вещества, легко удаляемые из исследуемого материала.

Термоанализатор состоит из небольшой электропечи, в которой на высокоточных весах размещают тигли с исследуемым образцом, в непосредственной близости от которого, например, под доньшком тигля, находится контрольная термопара. Для предотвращения окисления образцов или иных нежелательных реакций камеру печи заполняют инертным газом. Существует два способа термогравиметрических измерений: изотермический – при постоянной температуре, и динамический при изменении температуры печи во времени (обычно при постоянной скорости нагрева). В результате получают либо термогравиметрические кривые – зависимость изменения массы образца от времени либо дифференциальные – зависимость скорости изменения массы от времени или от температуры.

Исследуемые смеси в тиглях из пиролитического нитрида бора нагревали в потоке аргона до  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\approx t_{\text{ликв}}+150^{\circ}$ ) со скоростью  $10^{\circ}/\text{мин}$ , фиксируя изменение массы тиглей, тепловые эффекты и присутствие летучих компонентов солей в аргоне.

### 1.1.3 Определение растворимости и скорости растворения $ZrO_2$

Растворимость – физическая величина, соответствующая максимальному содержанию растворённого вещества в растворителе при данных условиях.

Существует два основных метода исследования кинетики растворения оксидов в расплавленных средах: метод вращающегося диска и растворение порошков [27-30].

Первый метод основан на растворении твердых вращающихся дисков (таблеток) из спеченного или прессованного оксида при постоянной скорости вращения. Скорость растворения диска определяют либо по убыли его массы, либо по увеличению содержания оксида в электролите. Растворение дисков с известной площадью поверхности позволяет рассчитывать скорость растворения как массу оксида, растворяющегося с единицы поверхности в единицу времени ( $г/см^2 \cdot с$ ). Метод позволяет в заданных гидродинамических условиях рассчитывать коэффициенты диффузии ионов кислорода, и получать воспроизводимые величины скорости растворения. Однако данный метод не моделирует реальные процессы растворения оксидов в электролизёрах, поэтому в связи с простотой аппаратного оформления, легкости проведения эксперимента и достаточной информативности в данной работе применён метод растворения порошков.

В данном методе навеску оксида загружают в объём электролита и фиксируют время растворения либо визуально, т.е. измеряют время, за которое порошок полностью растворяется в электролите, либо определением времени, за которое концентрация оксида в электролите достигает максимума и перестаёт изменяться. Концентрацию оксида в электролите измеряют либо непосредственно в процессе растворения электрохимическими методами, либо периодически отбирают пробы и анализируют образцы затвердевшего электролита.

Метод не позволяет оценить площадь контакта порошка навески с расплавом, поэтому скорость растворения определяют как количество оксида, растворяющегося в единицу времени в единице объёма электролита. Для характе-

ристики скорости растворения используют величину времени растворения навески либо её части.

Применение визуального метода позволяет более детально изучить процесс, но затрудняет определение точного времени растворения, поскольку наличие видимых частиц порошка в электролите определяется субъективно и сильно зависит от многих второстепенных факторов: размер частиц, освещение, прозрачность электролита.

Для проведения измерений, исследуемый электролит плавят и выдерживают при заданной температуре в тигле из платины или стеклоуглерода, затем малыми порциями добавляют в расплав навески оксида, обычно составляющие от 0.5 до 1.0 % от массы расплава, и засекают время полного растворения с помощью секундомера.

Кинетику растворения  $ZrO_2$  в исследуемых расплавах изучали методом отбора проб в аналогичной ячейке (рисунок 1.1). Для этого в расплав загружали заданное количество  $ZrO_2$  и через определенные промежутки времени отбирали образцы расплава для определения в них концентрации циркония. Во избежание влияния модификации, размера и примесного состава  $ZrO_2$  во всех измерениях использовали оксид одной партии (марка ХЧ, производства ОАО «Вектон»).

Элементный и фазовый состав образцов электролита анализировали спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP) на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США) и рентгено-дифракционным анализом (XRD) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (RIGAKU, Япония). Гранулометрический состав порошка  $ZrO_2$  определяли при помощи лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания), предназначенного для определения дисперсности частиц в диапазоне от 20 нм до 2.0 мм с погрешностью не более 1.0 %. Для оценки удельной поверхности порошка на основе математического анализа изотермы адсорбции азота на твердом теле использовали метод Brunauer–Emmett–Teller (BET). Измерение адсорбции азота было выполнено на анализа-

торе СОРБИ №4.1 (Meta, Россия) с максимальной относительной погрешности измерений удельной поверхности  $\pm 6.0\%$ , а оценка удельной поверхности была оценена ранее описанными методами [22].

На рисунках 1.4 и 1.5 приведены дифрактограмма и гранулометрический состав использованного  $ZrO_2$ . Независимо от выбранного воздействия на суспензию основная доля порошка  $ZrO_2$  представлена частицами размером 20-50 мкм. Удельная поверхность составила  $9.68 \pm 0.09 \text{ м}^2/\text{г}$ .

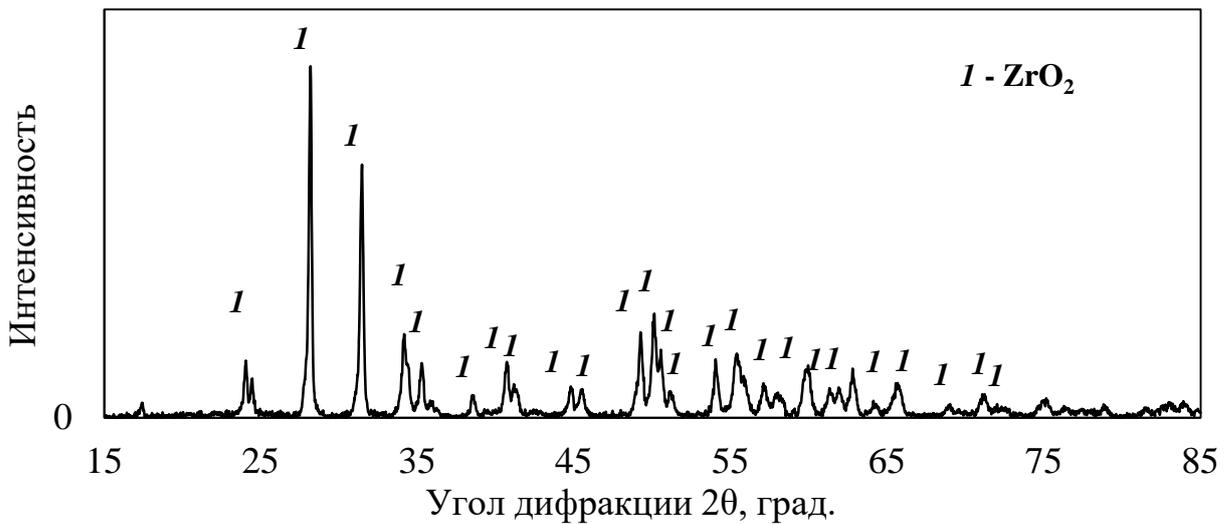


Рисунок 1.4 – Дифрактограмма исходного порошка  $ZrO_2$

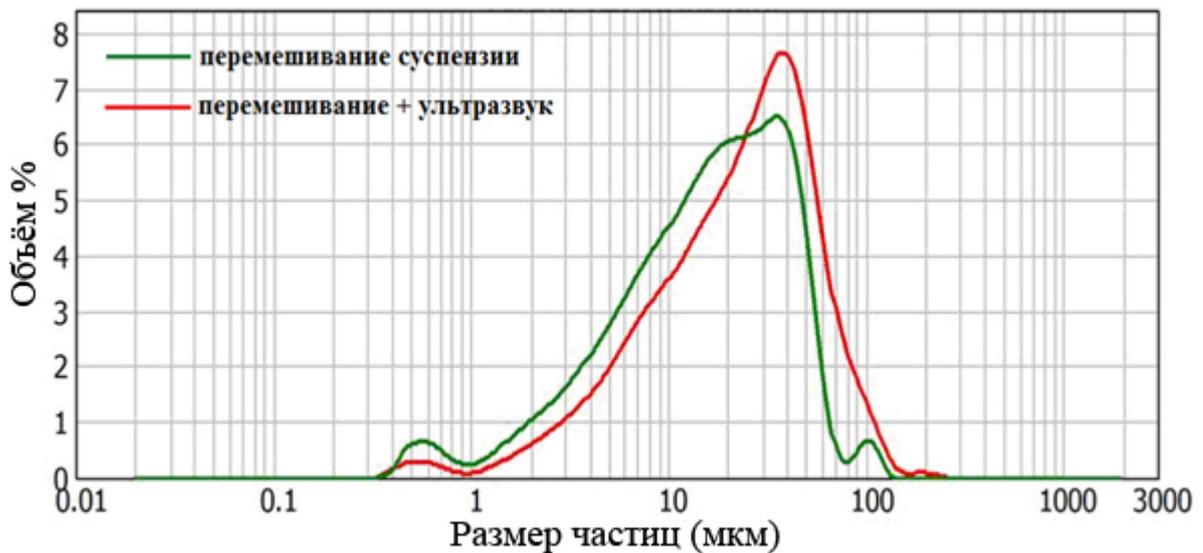


Рисунок 1.5 – Гранулометрический состав исходного порошка  $ZrO_2$

## 1.2 Результаты и обсуждение

### 1.2.1 Растворимость $ZrO_2$ в расплавах $KF-AlF_3$ , $NaF-AlF_3$ , и $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$

На рисунках 1.6 и 1.7 приведены примеры измерения растворимости и скорости растворения  $ZrO_2$  в расплавах  $KF-AlF_3$  и  $NaF-AlF_3$  в условиях естественной конвекции, полученные по результатам спектрального анализа содержания циркония в образцах исследуемых расплавов, отобранных в разные моменты времени после добавления  $ZrO_2$  в расплав [75]. При добавлении в расплавы по 0.5 и 1.0 мас.% оксида визуально наблюдали полное растворение навесок в течение 15-30 минут. Согласно результатам химического анализа образцов расплавов, отобранных после их выдержки в течение 60, 120 минут и более, содержание циркония в них соответствовало количеству загруженного циркония. При добавлении в расплав 1.5 мас.%  $ZrO_2$  было отмечено неполное растворение навески в обоих исследованных расплавах спустя 120 минут выдержки как визуально, так и по данным спектрального анализа. Согласно анализу предельное содержание  $ZrO_2$  в расплаве  $KF-AlF_3$  ( $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ ) при  $750^\circ C$  составило  $0.69 \pm 0.10$  мол.%, а в расплаве  $NaF-AlF_3$  ( $[NaF]/[AlF_3] = 1.3$ ) при  $800^\circ C$  –  $0.54 \pm 0.04$  мол.% (см. рисунки 1.6, 1.7).

Из начальных линейных участков полученных зависимостей была оценена скорость растворения навесок  $ZrO_2$  в количестве 0.5, 1.0 и 1.5 мас.%  $ZrO_2$  в расплавах  $KF-AlF_3$  и  $NaF-AlF_3$ . Она составила 0.022 мол/мин для расплава на основе  $KF-AlF_3$  при  $750^\circ C$  и 0.017 мол/мин для расплава  $NaF-AlF_3$  при  $800^\circ C$ . Несмотря на более высокую температуру, скорость растворения  $ZrO_2$  в расплаве  $NaF-AlF_3$  ниже, чем в расплаве  $KF-AlF_3$ , что аналогично поведению  $Al_2O_3$  при растворении в данных расплавах [76].

Таким образом, с точки зрения скорости растворения  $ZrO_2$  предпочтительными для электролитического получения лигатур Al-Zr можно считать расплавы на основе системы  $KF-AlF_3$ .

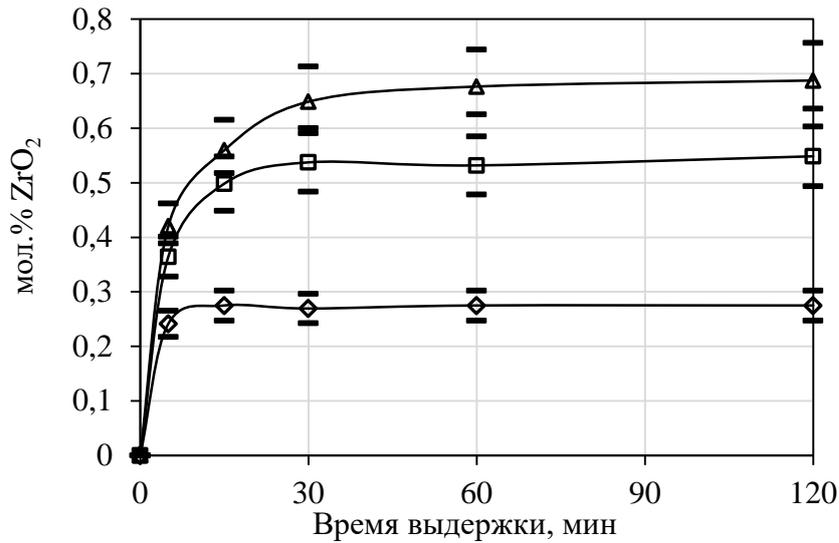


Рисунок 1.6 – Изменение концентрации  $ZrO_2$  в расплаве  $KF-AlF_3$  ( $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ ) в условиях естественной конвекции при  $750^\circ C$  после введения в него добавок  $ZrO_2$  в количестве мас.% (мол.%):  $\diamond$  - 0.5 (0.28),  $\square$  - 1.0 (0.56),  $\Delta$  - 1.5 (0.84)

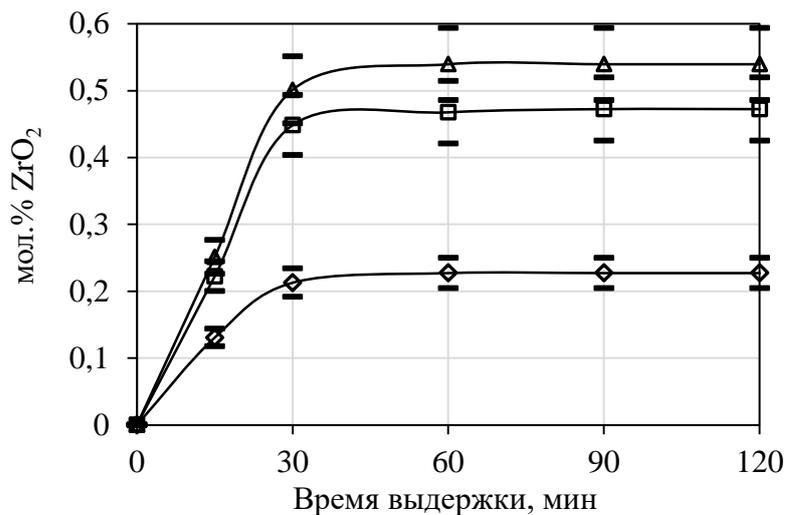


Рисунок 1.7 – Изменение концентрации  $ZrO_2$  в расплаве  $NaF-AlF_3$  ( $[NaF]/[AlF_3] = 1.3$ ) в условиях естественной конвекции при  $800^\circ C$  после введения в него добавок  $ZrO_2$  в количестве мас.% (мол.%):  $\diamond$  - 0.5 (0.24),  $\square$  - 1.0 (0.48),  $\Delta$  - 1.5 (0.72)

Полученные данные являются оценочными, и необходимы для сравнения скоростей растворения  $ZrO_2$  во фторидных расплавах разного катионного состава с целью определения оптимального состава расплава и режима загрузки оксида.

В исследуемом способе для получения сплавов и лигатур Al-Zr исходными реагентами являются алюминий и  $ZrO_2$ , а продуктами – цирконий в алюминии и  $Al_2O_3$  в расплаве. Следовательно, важным также представляется измерение совместной растворимости  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  в исследуемых расплавах. Для определения совместной растворимости  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  был выбран расплав на основе системы KF-AlF<sub>3</sub> с добавкой NaF в количестве 10 мас. %. В работе [11] показано, что введение фторида натрия в расплав KF-AlF<sub>3</sub> в количестве 10 мас.% улучшает технологические характеристики электролита, и в первую очередь снижает упругость пара над расплавом. Как следствие, снижаются потери электролита и сводятся к минимуму процедуры корректировки его состава. Результаты определения растворимости  $ZrO_2$  в зависимости от содержания  $Al_2O_3$  в данном расплаве в широком температурном интервале приведены на рисунке 1.8. Из них видно, что при температуре 750°C, увеличение содержания  $Al_2O_3$  в расплаве от 0 до 1.0 мол.% снижает величину растворимости  $ZrO_2$  с 0.4 до 0.3 мол.%.

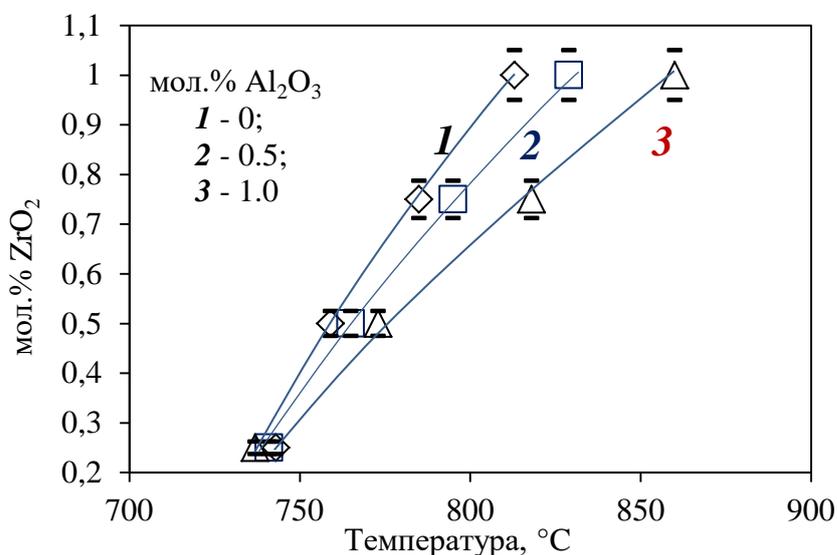


Рисунок 1.8 – Зависимость содержания  $ZrO_2$  от температуры расплава и концентрации  $Al_2O_3$  ( $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ )

С повышением температуры влияние  $Al_2O_3$  становится более заметным. Например, при температуре 800°C добавление в расплав 1.0 мол.%  $Al_2O_3$  при-

водит к снижению растворимости  $ZrO_2$  с 0.95 до 0.65 мол.%. Полученные данные показывают, что увеличение содержания  $Al_2O_3$  в расплаве снижает содержание оксида циркония при заданной температуре, что объясняется увеличением общей концентрации ионов кислорода в расплаве.

### 1.2.2 Температуры ликвидуса расплавов $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$

Результаты измерений зависимостей температур ликвидуса от состава для расплавов  $KF-NaF-AlF_3$  с  $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$  приведены на рисунке 1.9.

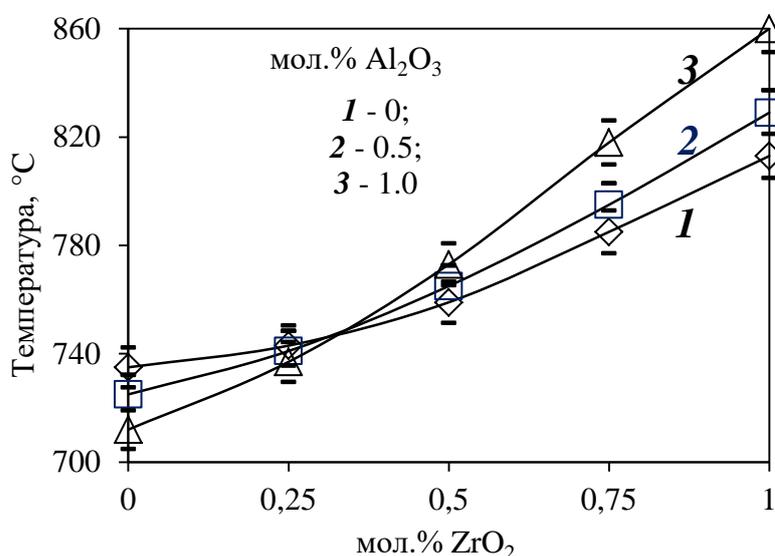


Рисунок 1.9 – Температуры ликвидуса расплавов  $KF-NaF-AlF_3$  в зависимости от содержания  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  ( $([KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$ )

Введение  $ZrO_2$  в количестве 0.75 мол. % повышает температуру ликвидуса расплавов  $KF-NaF-AlF_3$  и  $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3$  при мольном соотношении  $[NaF]/([KF]+[NaF]) = 0.2$  почти на  $80^\circ C$ .

На рисунке 1.10 приведена зависимость температуры ликвидуса расплавов  $KF-AlF_3$  от содержания  $ZrO_2$  при мольном отношении  $[KF]/[AlF_3]$ , равном 1.3 и 1.5. Видно, что повышение мольной доли  $KF$  в расплаве приводит к повышению температуры ликвидуса исходного расплава без добавки  $ZrO_2$ . Это согласуется с данными, полученными ранее для этих расплавов [26-29, 57, 72].

Добавление  $ZrO_2$  приводит к повышению температур ликвидуса для расплавов с  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  и  $1.5$ . При содержании  $1.0$  мол.%  $ZrO_2$  в расплаве с  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  приводит к повышению температуры ликвидуса на  $113^\circ C$  (с  $625$  до  $738^\circ C$ ), а аналогичное изменение концентрации  $ZrO_2$  в расплаве с  $[KF]/[AlF_3] = 1.5$  – к повышению температуры ликвидуса на  $40^\circ C$  (с  $725$  до  $765^\circ C$ ). При содержании  $ZrO_2$  выше  $1.27$  мол.% температура ликвидуса расплавов с  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  становится выше, чем для расплавов с  $[KF]/[AlF_3] = 1.5$ . Такая тенденция, в частности, характерна для растворимости  $Al_2O_3$  в исследуемых расплавах [26-29].

В таблице 1.2 сведены измеренные значения температур ликвидуса расплавов  $KF-AlF_3$ ,  $NaF-AlF_3$  и  $KF-NaF-AlF_3$  с добавками  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ .

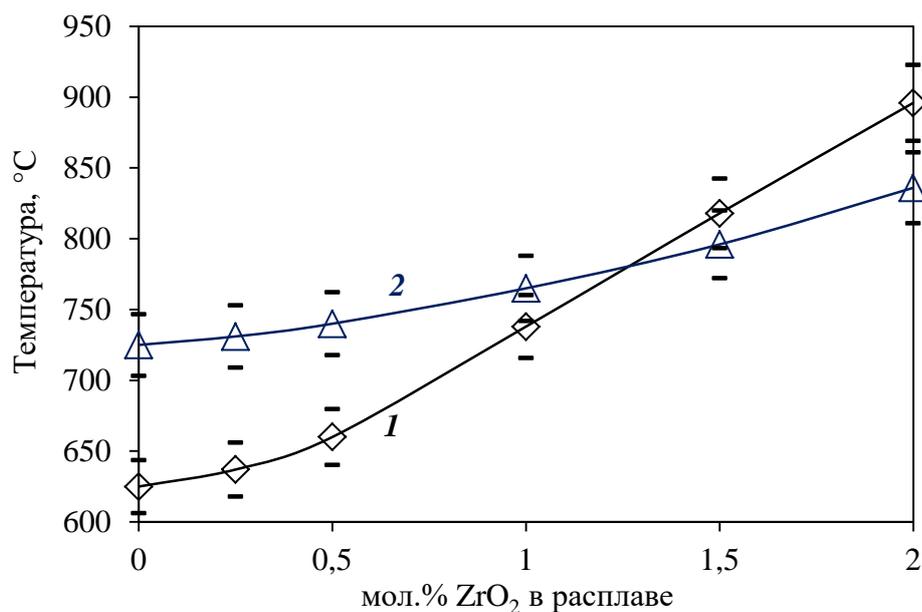


Рисунок 1.10 – Температуры ликвидуса расплавов  $KF-AlF_3$  в зависимости от содержания  $ZrO_2$  при мольном отношении  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  (1) и  $1.5$  (2)

Зависимости температур ликвидуса расплавов  $KF-AlF_3$  и  $KF-NaF-AlF_3$  от содержания  $ZrO_2$  при постоянном мольном отношении ( $[KF]+[NaF])/[AlF_3] = 1.3$  приведены на рисунке 1.11. Из них следует, что частичная замена  $KF$  на  $NaF$  ( $[NaF]/([KF]+[NaF]) = 0.2$ ) при сохранении мольного соотношения

$([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$  приводит к значительному (до 80-110°C) росту температур ликвидуса исследуемых расплавов и, соответственно, к снижению растворимости  $\text{ZrO}_2$  в них при прочих равных условиях. Так, замена 0.2 мольных долей KF на NaF в расплаве KF- $\text{AlF}_3$  при температуре 800°C снижает растворимость  $\text{ZrO}_2$  с 1.4 до 0.9 мол.%. Подобная зависимость отмечалась ранее для оксидно-фторидных расплавов [26, 73, 74].

Таблица 1.2 – Температуры ликвидуса исследованных расплавов [65]

Расплав, мол.%	$([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3]$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , мол.%	$\text{ZrO}_2$ , мол.%	$t_{\text{ликв}}$ , °C
57KF-43 $\text{AlF}_3$	1.3	<0.1	0	625 ±3
			0.25	637 ±3
			0.5	660 ±3
			1.0	738 ±3
60KF-40 $\text{AlF}_3$	1.5	<0.1	0	725 ±3
			0.25	731 ±3
			0.5	740 ±3
			1.0	765 ±3
57NaF-43 $\text{AlF}_3$	1.3	<0.1	0	720 ±3
			0.25	729 ±3
			0.5	748 ±3
			0.25	781 ±3
			0.5	793 ±3
37KF-20NaF- 43 $\text{AlF}_3$	1.3	<0.1	0	735 ±3
			0.25	743 ±3
			0.5	759 ±3
			0.75	785 ±3
			1.0	813 ±3
37KF-20NaF- 43 $\text{AlF}_3$	1.3	0.5	0	725 ±3
			0.25	741 ±3
			0.5	765 ±3
			0.75	795 ±3
			1.0	829 ±3
37KF-20NaF- 43 $\text{AlF}_3$	1.3	1.0	0	712 ±3
			0.25	737 ±3
			0.5	773 ±3
			0.75	818 ±3
			1.0	860 ±3

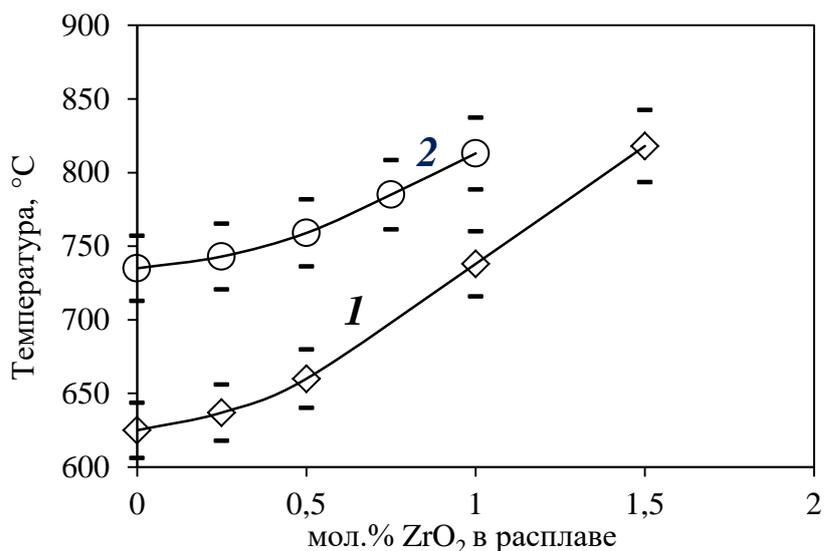


Рисунок 1.11 – Температуры ликвидуса расплавов KF-AlF<sub>3</sub> (1) и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> (2) в зависимости от концентрации ZrO<sub>2</sub> в расплаве

### 1.2.3 ДСК и ТГ расплавов KF-AlF<sub>3</sub>, KF-NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой ZrO<sub>2</sub>

На рисунке 1.12 и в таблице 1.3 приведены данные исследования тепловых эффектов в системах KF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК): температурные области вблизи пика плавления. Независимо от соотношения [KF]/[AlF<sub>3</sub>], начало теплового эффекта в расплавах KF-AlF<sub>3</sub> происходит при температуре 542°C и соответствует плавлению легкоплавкого соединения KAlF<sub>4</sub> [26, 27, 73-75]. В системе KF-NaF-AlF<sub>3</sub> тепловой эффект наблюдается при температуре 597°C, который относится к плавлению соединения K<sub>2</sub>NaAl<sub>3</sub>F<sub>12</sub> [75]. Плавление смеси KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> сопровождается появлением ряда дополнительных пиков, указывающих на усложнение состава смеси.

Следует отметить, что в ходе нагрева оксидно-фторидных смесей до температуры 800°C заметной убыли массы образцов не наблюдалось (рисунок 1.13). При дальнейшем нагреве смеси до 900°C отмечена незначительная (1.3 %) потеря массы, связанная, по данным масс-спектрологии, с частичным испарением KAlF<sub>4</sub>. Результаты измерения растворимости ZrO<sub>2</sub> приведены в таблице 1.4.

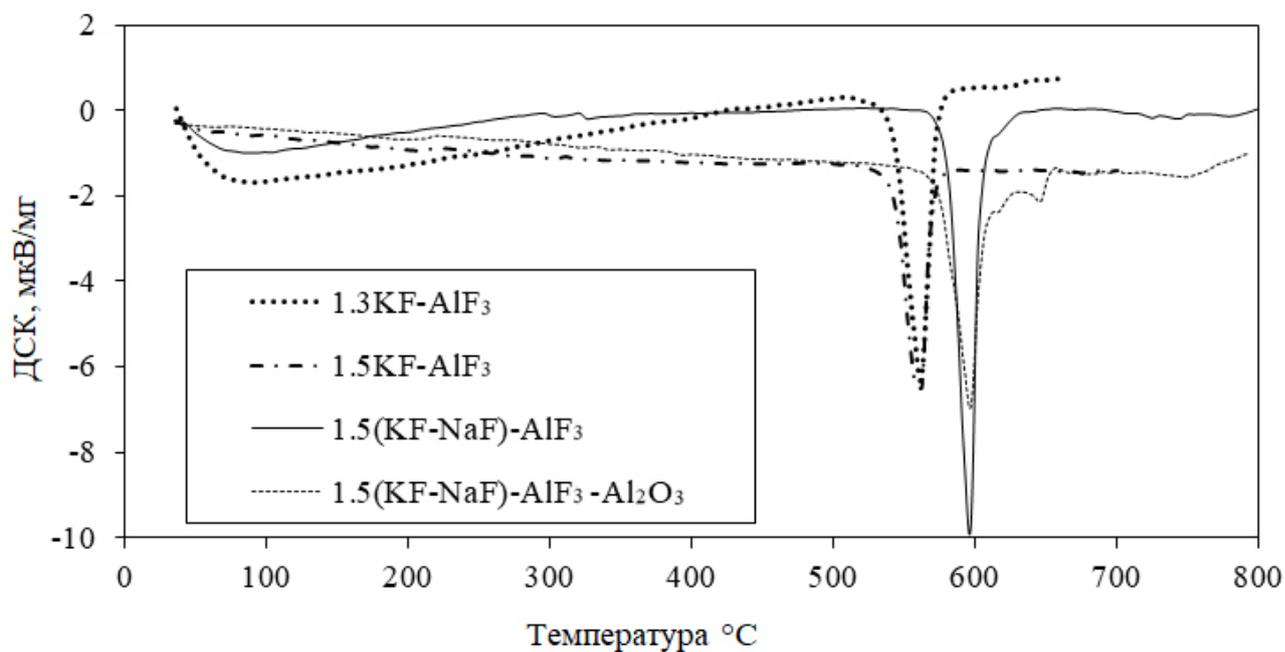


Рисунок 1.12 – Тепловые эффекты в смесях KF-AlF<sub>3</sub>, KF-NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой 1.0 мол.% ZrO<sub>2</sub> при их нагреве до 800°C

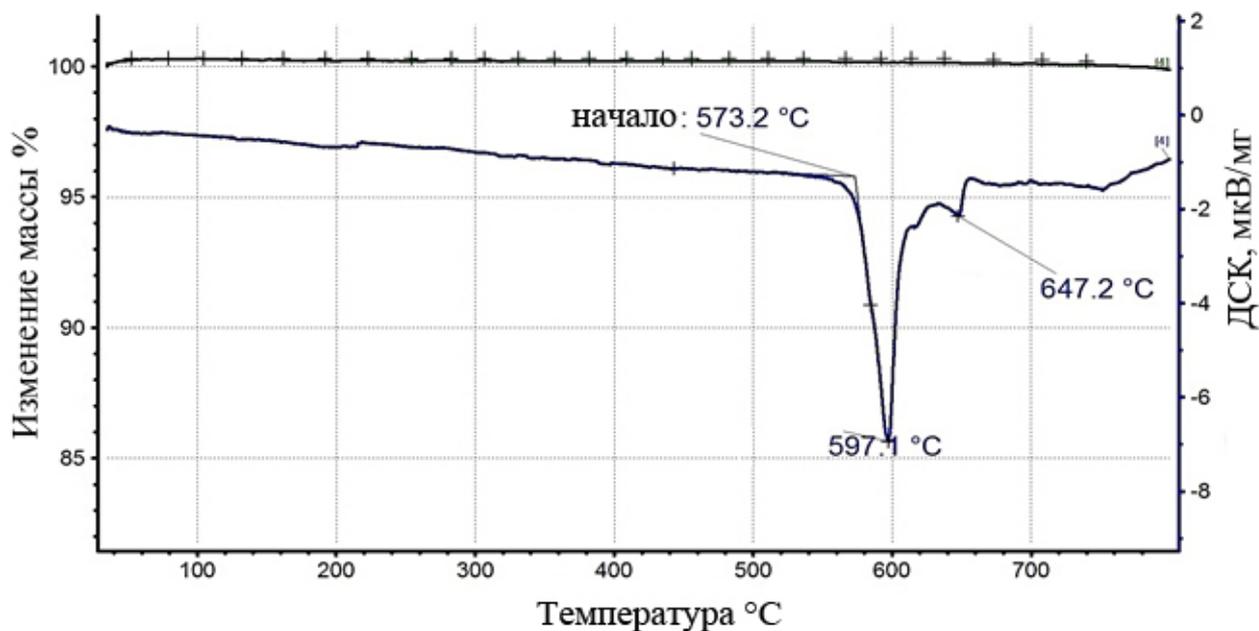


Рисунок 1.13 – Тепловые эффекты и изменение массы смеси KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1.0 мол. % ZrO<sub>2</sub>) в ходе его нагрева до 800°C

Таблица 1.3 – Данные ДСК в исследуемых оксидно-фторидных смесях

Состав смеси	$([KF]+[NaF])/[AlF_3]$	$t_{\text{сол}},$ °C	$t_{\text{пика}},$ °C	$t_{\text{ликв}},$ °C
KF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1.0 мол. %)	1.3	542	563	-
KF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1.0 мол. %)	1.5	545	597	-
KF-NaF-AlF <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> (1.0 мол. %)	1.3	580	562	745
KF-NaF-AlF <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0 мол. %)-ZrO <sub>2</sub> (1.0 мол. %)	1.3	573	597, 647	756

Таблица 1.4 – Результаты измерения растворимости ZrO<sub>2</sub>

Метод	Состав расплава	NaF мол.%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мол.%	Растворимость мол.% при $t^{\circ}\text{C}$	
				750	800
Отбор проб	1.3KF-AlF <sub>3</sub>	-	-	0.69	-
Отбор проб	1.3NaF-AlF <sub>3</sub>	100	-	-	0.54
Измерение $t_{\text{ликвидуса}}$	1.3(KF-NaF)/AlF <sub>3</sub>	16	-	0.40	0.90
Измерение $t_{\text{ликвидуса}}$	1.3(KF-NaF)/AlF <sub>3</sub>	16	0.5	0.36	0.79
Измерение $t_{\text{ликвидуса}}$	1.3(KF-NaF)/AlF <sub>3</sub>	16	1.0	0.30	0.65
Измерение $t_{\text{ликвидуса}}$	1.3KF/AlF <sub>3</sub>	-	-	1.05	1.4
Измерение $t_{\text{ликвидуса}}$	1.5KF/AlF <sub>3</sub>	-	-	0.7	1.5

### 1.3 Механизм растворения ZrO<sub>2</sub>

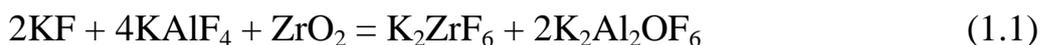
На рисунке 1.14 приведены данные рентгенофазового анализа плавов исследуемых оксидно-фторидных смесей, согласно которым в системах KF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> обнаружены фазы KAlF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. рисунок 1.14, А), а в системах KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, наряду с вышеперечисленными, присутствуют фазы K<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub> и K<sub>2</sub>NaAl<sub>3</sub>F<sub>12</sub> (см. рисунки 1.14, Б и В). Исходя из этого, перегибы и пики на зависимостях, полученных методом ДСК, можно соотнести с плавлением соответствующих фаз: KAlF<sub>4</sub> – при температуре 542-545°C, K<sub>2</sub>NaAl<sub>3</sub>F<sub>12</sub> – при температуре 597°C [65]. Все остальные обнару-

женные методом РФА фазы ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $K_2NaAlF_6$ ) имеют температуру плавления выше  $800^\circ C$ .

Полученные данные указывают на то, что растворение  $ZrO_2$  в расплавах на основе систем  $KF-AlF_3$ , и  $KF-NaF-AlF_3$  протекает с образованием  $Al_2O_3$  и гексафторцирконата калия (рисунки 1.14 А, Б).

Расплавы на основе системы  $KF-AlF_3$  с мольным соотношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  и  $1.5$  можно представить смесью соединений  $KF$  и  $KAlF_4$ . При этом известно [28, 77-80], что растворение  $Al_2O_3$  в расплавах  $KF-AlF_3$  с мольным соотношением  $[KF]/[AlF_3]$  от  $1.0$  до  $2.0$  протекает с образованием оксидно-фторидных комплексных анионов  $Al_2OF_6^{2-}$ .

В этом случае растворение  $ZrO_2$  в расплавах на основе системы  $KF-AlF_3$  может быть представлено суммарной реакцией:



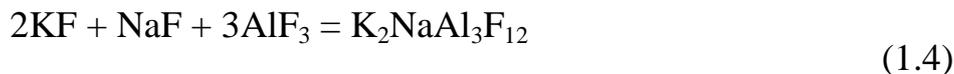
которая представляет собой две последовательно-параллельные реакции (1.2) и (1.3):



Образование  $Al_2O_3$  по реакциям (1.2) и (1.3) подтверждает наличие характерных пиков (4) при добавлении в расплав  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  (см. рисунок 1.14, Б) оксида алюминия (см. рисунок 1.14, В).

Анализируя вышеприведенные реакции, можно предположить, что суммарная реакция (1.1) лимитируется реакцией (1.3) и должна протекать до тех пор, пока полученный расплав не достигнет величины растворимости  $Al_2O_3$ .

При введении  $NaF$  в расплав  $KF-AlF_3$  (см. рисунок 1.14, Б) происходит образование соединения  $K_2NaAl_3F_{12}$  по реакциям:



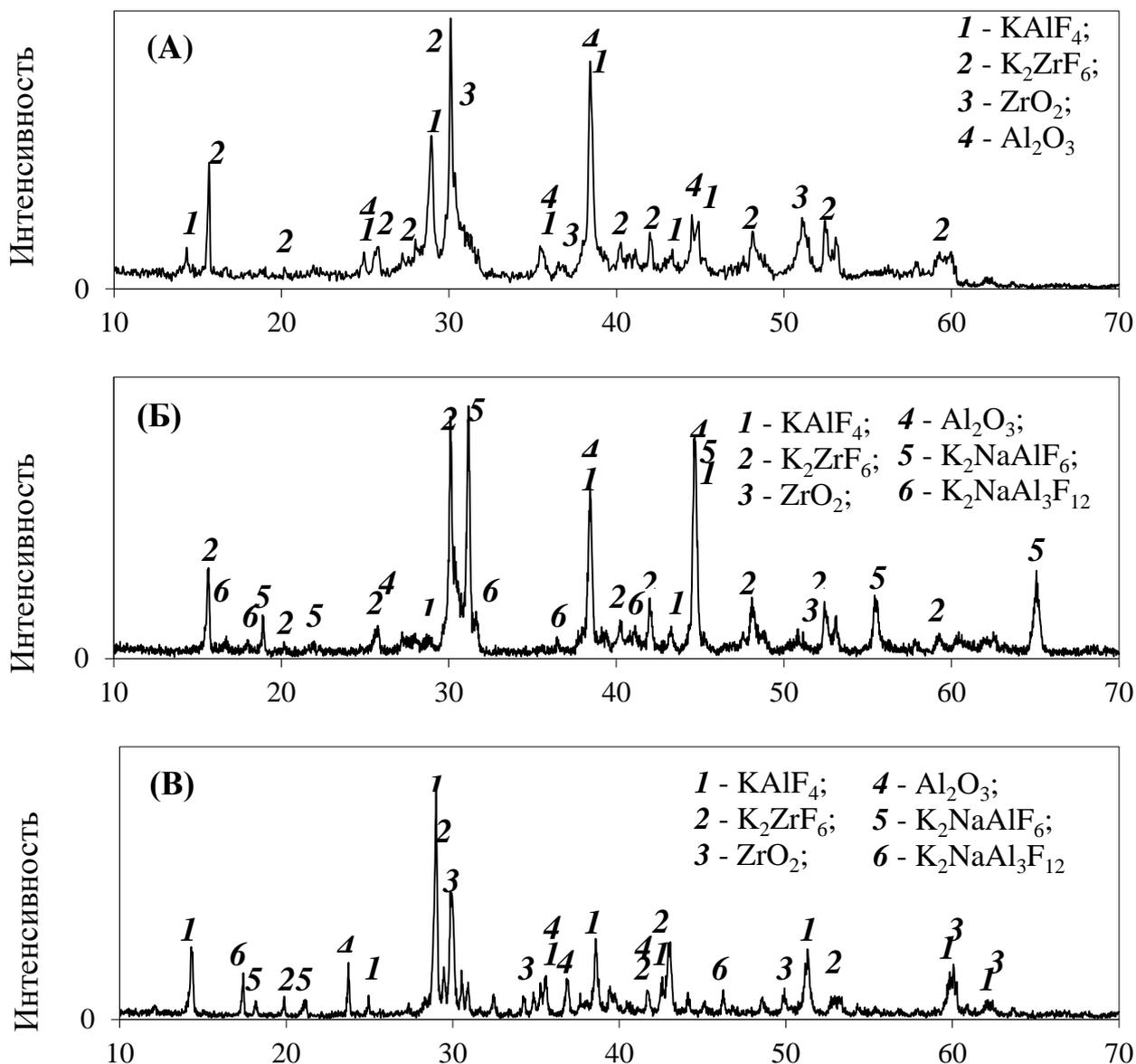


Рисунок 1.14 – Дифрактограммы плавов исследуемых оксидно-фторидных смесей после растворения в них  $\text{ZrO}_2$ :

А –  $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ ;

Б –  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.3$ ;

В –  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ,  $([\text{KF}]+[\text{NaF}])/[\text{AlF}_3] = 1.3$ .

Понижение растворимости  $\text{ZrO}_2$  при частичной замене  $\text{KF}$  на  $\text{NaF}$  в расплавах на основе системы  $\text{KF-AlF}_3$  можно объяснить тем, что снижается растворимость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [26-28, 57, 74]. Фактически это приводит к смещению равновесия реакций (1.1) и (1.3) влево.

Экспериментально полученное значительное (на 50-100°C) повышение температур ликвидуса расплавов на основе систем KF-AlF<sub>3</sub> при добавлении ZrO<sub>2</sub> объясняется усложнением как состава, так и структуры многокомпонентного расплава KF-KAlF<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, замедляющее в целом образование оксидно-фторидных комплексов Al<sub>2</sub>OF<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Предложенный механизм растворения ZrO<sub>2</sub> в расплавах на основе KF-AlF<sub>3</sub> подтверждается согласованностью данных, полученных независимыми методами (термоанализ, ДСК, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ), и отсутствием газообразных продуктов взаимодействия в исследуемых системах до температуры 800°C.

#### 1.4 Выводы по главе 1

Методами отбора проб расплава, термического анализа, спектрального анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа изучены закономерности растворения ZrO<sub>2</sub> в расплавах на основе систем KF-AlF<sub>3</sub> и NaF-AlF<sub>3</sub>.

Растворимость ZrO<sub>2</sub> в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с мольным отношением [KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.3 при 750°C составила 0.69 ± 0.10 мол.%, в расплаве NaF-AlF<sub>3</sub> с мольным отношением [NaF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.3 при 800°C – 0.54 ± 0.04 мол. %, а скорости растворения 0.022 мол/мин для расплава на основе KF-AlF<sub>3</sub> при 750°C и 0.017 мол/мин для расплава на основе NaF-AlF<sub>3</sub>. Добавление в исследуемые расплавы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к ожидаемому снижению растворимости ZrO<sub>2</sub>, что связано с достижением предельного содержания ионов кислорода в расплаве.

Измерены температуры ликвидуса расплавов KF-AlF<sub>3</sub>, KF-NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> и показано, что добавка 0.5-1.0 мас.% ZrO<sub>2</sub> в расплавы приводит к повышению температуры их ликвидуса на 50-100°C.

Методами ТГ и ДСК установлены тепловые эффекты в исследуемых смесях при их плавлении. Начало теплового эффекта в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит при температуре 542°C и соответствует плавлению легкоплавкого соединения KAlF<sub>4</sub>. В расплавах KF-NaF-AlF<sub>3</sub> тепловой эффект наблюдается при

температуре 597°C, который относится к плавлению соединения  $K_2NaAl_3F_{12}$ ; плавление смеси  $KF-NaF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$  сопровождается появлением ряда дополнительных пиков, указывающих на усложнение состава смеси.

На основе результатов измерений и анализов предложен механизм растворения  $ZrO_2$  в расплавах на основе систем  $KF-AlF_3$ , включающий образование  $Al_2O_3$  и  $K_2ZrF_6$  по реакциям:



Из полученных результатов следует, что с точки зрения растворимости и скорости растворения  $ZrO_2$ , а также температуры ликвидуса предпочтительными для электролитического получения лигатур  $Al-Zr$  можно считать расплавы на основе системы  $KF-AlF_3$  и  $KF-NaF-AlF_3$ .

## ГЛАВА 2. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ KF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

Разрабатываемый способ получения сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> включает в себя ряд взаимосвязанных процессов, протекающих на границе жидкометаллического алюминиевого катода и электролита. Как было отмечено выше, необходимым условием инициирования процесса является достаточная растворимость ZrO<sub>2</sub> в исследуемых расплавах с целью своевременного подвода цирконий-содержащих ионов к алюминию и, соответственно, отвода продукта взаимодействия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) от фронта алюмотермической реакции в объем расплава. В противном случае алюмотермическая реакция будет лимитироваться формированием двойных оксидов типа  $x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхности алюминия.

Благодаря высокой растворимости продукта алюмотермической реакции (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [26-29, 57, 74], расплавы на основе систем KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> представляются наиболее оптимальными средами для получения сплавов и лигатур Al-Zr. Однако для обеспечения стабильности параметров и непрерывности процесса синтеза лигатуры, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из расплавов необходимо постоянно удалять путем электролитического разложения [5, 81-83]. Благодаря электролитическому разложению оксидов ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также исключается необходимость замены расплава, присущая всем алюмотермическим способам получения алюминиевых лигатур [18-21]. Это было показано на примере непрерывного получения лигатуры Al-Sc при электролизе исследуемых расплавов с добавками Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6, 9].

Для определения параметров электролиза расплавов KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> необходимы данные о закономерностях электровосстановления ионов циркония и алюминия из исследуемых расплавов.

Ранее электровосстановление циркония и совместное электровосстановление циркония с алюминием изучалось только в «безкислородных» галогенидных расплавах [84-101] и ионных жидкостях [102]. В качестве основных

объектов были исследованы хлоридные, фторидные и хлоридно-фторидные расплавленные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, источником циркония в которых являлись  $K_2ZrF_6$ ,  $ZrCl_4$  и  $ZrF_4$ . Впервые электролитическое восстановление фторцирконатов без фонового электролита было изучено в работе [103], в результате чего было установлено, что при температуре выше  $500^\circ C$  наблюдается испарение цирконийсодержащей соли. За 2.5 часа электролиза на катоде был получен порошок, содержащий 65 мас.% циркония, при этом на дно электролизера выпадал твердый KF. Позднее было изучено электролитическое восстановление фторцирконатов в расплавах на основе смеси хлоридов калия и натрия с добавлением от 5 до 25 мас.%  $K_2ZrF_6$  при  $750^\circ C$  и катодной плотности тока  $0.11-0.13 \text{ A/cm}^2$ , выход по току составил 43%, а извлечение циркония - 53%. Опыты с аналогичным электролитом с добавками NaF и  $ZrO_2$  при  $700^\circ C$  проводили авторы работы [103]. Поскольку растворимость  $ZrO_2$  при данных условиях оказалась низкой, при плотностях тока  $0.01 \text{ A/cm}^2$  катодный осадок не был получен, а при  $0.15 \text{ A/cm}^2$  был получен осадок, содержащий до 50 мас.% металлического циркония. Экспериментально было подтверждено, что электролиз расплавленного фторцирконата на воздухе прекращается ввиду того, что при  $465^\circ C$  соль разлагается по реакции (2.1) [103]:



При этом образовавшийся  $ZrF_4$  в сухой атмосфере испаряется из расплава, а в атмосфере воздуха или влажных газов гидролизуется по реакциям:



Также цирконий получали электролизом его оксида, растворенного во фторидном расплаве с добавками  $ZrF_4$  и NaF. Полученные для данного расплава поляризационные зависимости указывают на то, что добавка  $ZrO_2$  существенно снижает анодное перенапряжение, а при превышении предельной анодной плотности тока наблюдается анодный эффект. Изучение электрохимического поведения циркония в хлоридно-фторидных средах [104] при темпера-

турах 750-900°C показало, что цирконий в расплаве находится в виде комплексных ионов  $ZrClF_3^{5-}$ ,  $ZrF_6^{3-}$ ,  $ZrF_6^{2-}$ , степень окисления циркония в которых равна 3 или 4.

Из имеющихся данных стоит выделить, что электровосстановление ионов циркония в галогенидных расплавах преимущественно лимитируется диффузией, при этом может протекать в одну либо две стадии без учета возможных реакций диспропорционирования. В таблице 2.1 кратко сведены имеющиеся данные о кинетике электровосстановления циркония из расплавленных галогенидных солей и ионных жидкостей.

Таблица 2.1 – Параметры электровосстановления ионов циркония

Электролит	Ион	Метод*	T, К	$D \cdot 10^5$ , см <sup>2</sup> /с	$E_a$ , кДж/моль	Ссылка
LiCl-KCl-K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr <sup>2+</sup>	ХВАМ ХПМ	823	0.59	69.7	[85, 86]
			873	1.11		
			923	1.62		
			973	2.98		
	Zr <sup>4+</sup>		773	$1.07 \cdot 10^{-2}$		
			823	$2.54 \cdot 10^{-2}$		
NaCl-KCl-K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr <sup>4+</sup>	ХПМ	973	$4.40 \cdot 10^{-2}$	-	[87]
			1023	0.42		
LiF-CaF <sub>2</sub>	Zr <sup>4+</sup>	ХВАМ ХПМ КВАМ	1023	0.69	89.5	[93]
			1113			
LiF-NaF	Zr <sup>4+</sup>	ХВАМ	967	1.19	76.2	[94]
			1003	2.59		
			1035	3.19		
LiF-KF-ZrF <sub>4</sub>	Zr <sup>4+</sup>	ХВАМ ХАМ КВАМ	873	0.83	-	[96]
AlCl <sub>3</sub> -NaCl	Zr <sup>4+</sup>	ХВАМ ХАМ	448	0.72	-	[99]
			473	0.94		
			491	1.40		
AlCl <sub>3</sub> -EtMeImCl	$\frac{Zr^{2+}}{Zr^{4+}}$	ХВАМ	353	0.012	-	[102]
				0.42		

Электрохимическое поведение ионов циркония в алюминий-содержащих расплавах AlCl<sub>3</sub>-NaCl и AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl при температурах 175-220°C было изу-

чено в работах [99-102]. Авторами работы [99] показано, что восстановление ионов  $Zr^{4+}$  протекает с образованием ионов  $Zr^{2+}$ , а также ионов  $Zr^{3+}$  (за счет реакции диспропорционирования).

Электрохимическое поведение ионов циркония при сплавообразовании с алюминием изучено в [99, 100]. В работе [99] авторы получили тонкие пленки Al-Zr с концентрацией циркония 45.1 ат.% и показали, что состав и морфология полученных пленок зависят от температуры и катодной плотности тока. Представлен механизм электровосстановления ионов циркония и образования сплавов Al-Zr.

В данной главе при помощи электрохимических методов рассмотрены основные закономерности совместного электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов на основе системы KF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для исключения влияния алюмотермического восстановления, измерения были выполнены с использованием твердых катодов.

## 2.1 Методика электрохимических измерений

### 2.1.1 Установка для измерений

Подготовку расплавов для проведения электрохимических измерений проводили по методике, описанной в главе 1.

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродном реакторе, схема которого приведена на рисунке 2.1. Для защиты от выгорания и протекания расплава внутренний графитовый тигель **2** реактора размещали в защитном алундовом контейнере **3**. Зазор между алундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой **4**. Там же размещали нихромовый токоподвод **7** к графитовому тиглю, который одновременно выполнял функцию противоэлектрода. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый электролит **1** массой 150-200 г и нагревали до рабочей температуры. После плавления в расплав погружали электроды **5** и **6**, добавляли необходимое количество ZrO<sub>2</sub> (0.5-1.2 мас.%) через кварцевую трубку **9** и выдерживали смесь в течение 60 минут для достижения растворения загруженного оксида. Опыты

проводили в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента расплав сливали в изложницу и анализировали.

Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах  $\pm 2$  °С при помощи терморегулятора «Варта ТП-703» с платина-платинародиевой термопарой 8.

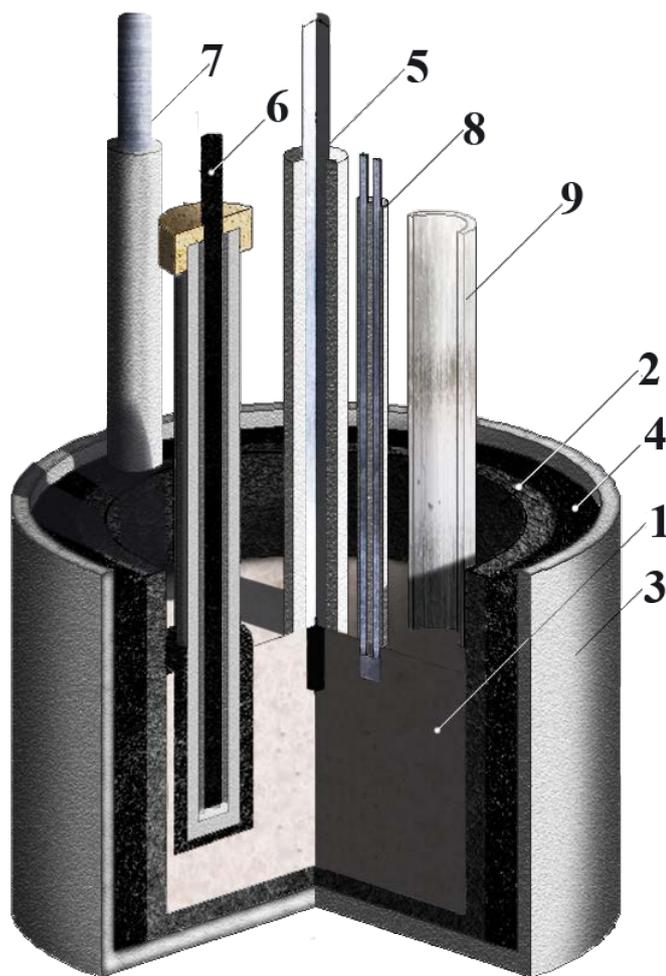


Рисунок 2.1 – Схема экспериментального реактора

- 1 - расплав, 2 - графитовый тигель, 3 - охранный алундовый контейнер,  
 4 - графитовый порошок, 5 - рабочий электрод, 6 - газовый CO/CO<sub>2</sub> электрод  
 сравнения, 7 - токоподвод к тиглю (противоэлектроду), 8 - термопара,  
 9 - трубка для загрузки оксида

## 2.1.2 Электрохимические измерения

При измерениях в качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама ( $\varnothing$  0.8 мм, погружение 10 мм) и стеклоуглерода ( $\varnothing$  2.5 мм, погружение 10 мм). Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала газового CO/CO<sub>2</sub> электрода **6** [105].

Стационарные поляризационные зависимости получали путем измерения и фиксации установившегося значения потенциала катода относительно электрода сравнения в зависимости от подаваемого катодного тока при помощи потенциостата/гальваностата AutoLab 302N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Вольтамперограммы получали в зависимости от скорости развертки потенциала (0.03-2.0 В/с). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt».

## 2.2 Результаты и обсуждение

### 2.2.1 Вольтамперные измерения в расплавах KF-AlF<sub>3</sub> с добавкой ZrO<sub>2</sub>

#### Электровосстановление алюминия и циркония на стеклоуглероде

Для понимания механизма совместного электровосстановления ионов циркония и алюминия предварительно были получены вольтамперограммы в расплаве KF-AlF<sub>3</sub>-(0.5 мас.%)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с мольным соотношением [KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.3 без добавки ZrO<sub>2</sub> [81, 105].

Типичные вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приведены на рисунке 2.2. Видно, что катодные токи разряда ионов алюминия появляются в области потенциалов от -1.6 до -1.7 В относительно потенциала CO/CO<sub>2</sub> электрода, а при потенциале около -1.9 В появляется сдвоенный пик **Al**, связанный с электровосстановлением алюминия из разных электроактивных ионов (Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>) [66, 106]. При развертке потенциала в анодную сторону на вольтамперограмме формируются два анодных пика **Al'** и **Al''** при потенциалах -1.85 и -1.50 В, связанные с окислением восстановленного алюминия до ионов Al<sup>+</sup> и Al<sup>3+</sup>, соответственно. Представленные зави-

симости согласуются с ранее полученными результатами измерений в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [6, 9, 107].

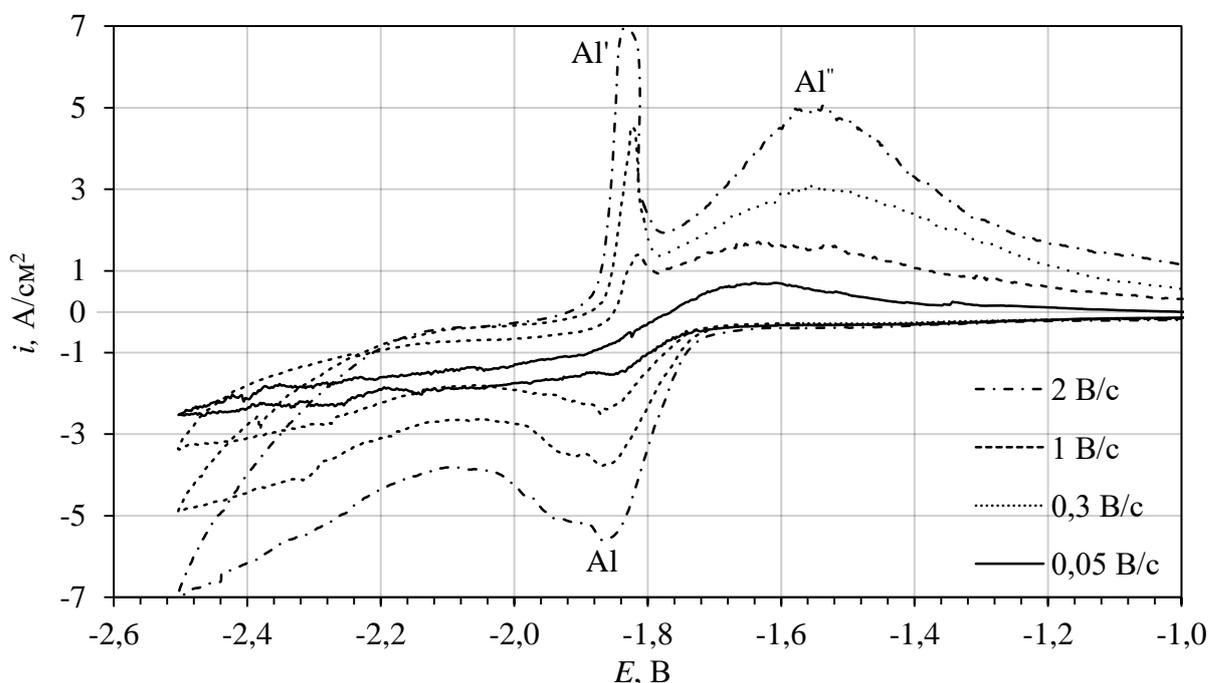


Рисунок 2.2 – Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас.%)Al}_2\text{O}_3$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и скоростях развертки потенциала 0.05-2 В/с

При введении  $\text{ZrO}_2$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  на катодной ветви вольтамперограмм (см. рисунок 2.3) появляются площадка и пик разряда электроактивных ионов при потенциалах -1.4 и -1.7 В, соответственно. Наличие двух откликов связано с электровосстановлением ионов циркония (площадка **Zr**) и совместным электровосстановлением ионов циркония и алюминия (пик **Al+Zr**) с образованием интерметаллидного соединения  $\text{Al}_x\text{Zr}$  по следующим реакциям:



При дальнейшем смещении потенциала катода в отрицательную область в условиях дефицита ионов циркония происходит электровосстановление ионов алюминия с формированием пика **Al** по суммарной реакции:



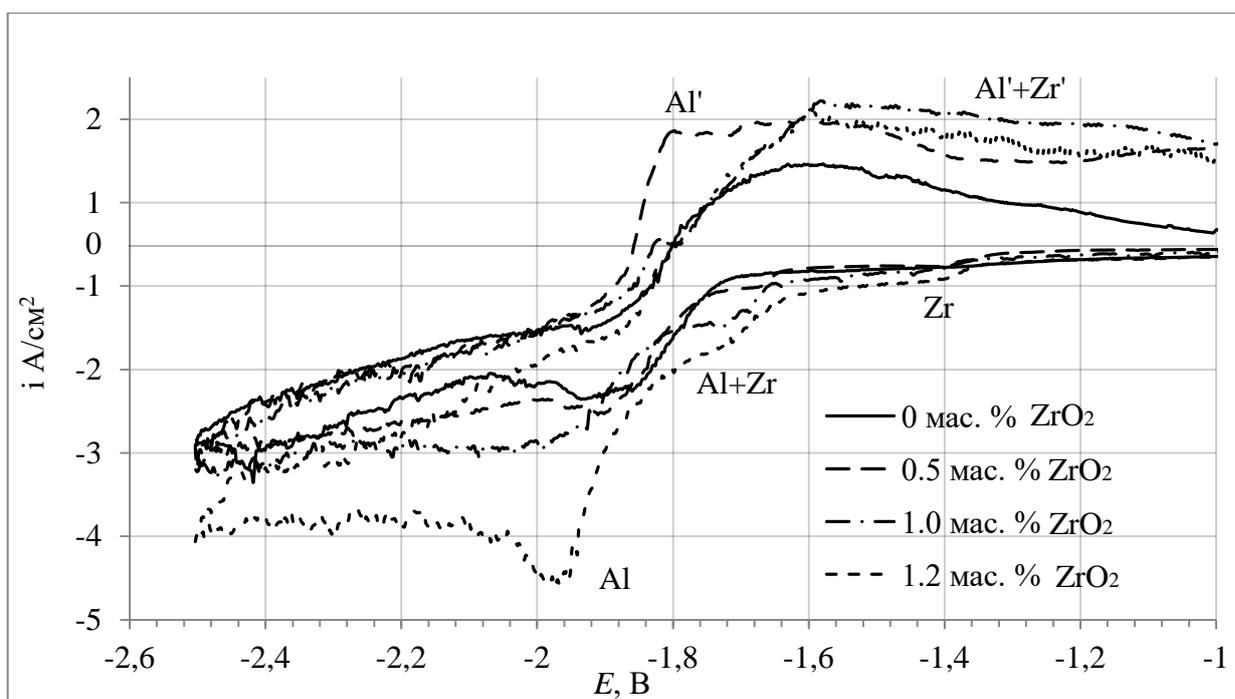


Рисунок 2.3 – Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас.}\%)\text{Al}_2\text{O}_3$  с разным содержанием  $\text{ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$ . Скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ В/с}$

Электровосстановление ионов циркония при более положительных потенциалах объясняется тем, что из присутствующих в расплаве электроактивных ионов  $\text{ZrF}_6^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  первый обладает наименьшей энергией связей [108], при этом цирконий обладает большим сродством к углероду в сравнении с алюминием при температуре эксперимента, поэтому величина деполяризации при электровосстановлении ионов циркония на стеклоуглероде больше [109, 110].

При развертке потенциала в анодную область наблюдается пик  $\text{Al}'$  и широкая волна ( $\text{Al}'\text{+Zr}'$ ), связанные с окислением металлического алюминия и алюминия и циркония из интерметаллидного соединения, соответственно.

При повышении концентрации  $\text{ZrO}_2$  в расплаве с 0.5 до 1.2 мас.% катодные токи как для площадки  $\text{Zr}$ , так и для пиков  $\text{Al+Zr}$  и  $\text{Al}$  увеличиваются, поскольку с ростом концентрации  $\text{ZrO}_2$  увеличивается содержание электроактивных ионов циркония и алюминия ( $\text{ZrF}_6^{2-}$  и  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ) в расплаве.

На рисунке 2.4 приведены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$  с 1.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и разных скоростях развертки потенциала. Для всех концентраций  $\text{ZrO}_2$  в исследуемом расплаве плотности токов пиков электровосстановления ионов алюминия и циркония (**Al+Zr**) увеличиваются при увеличении скорости развертки потенциала, а потенциалы пиков тока смещаются в отрицательную область. Это указывает на то, что исследуемый процесс является электрохимически необратимым [111, 112].

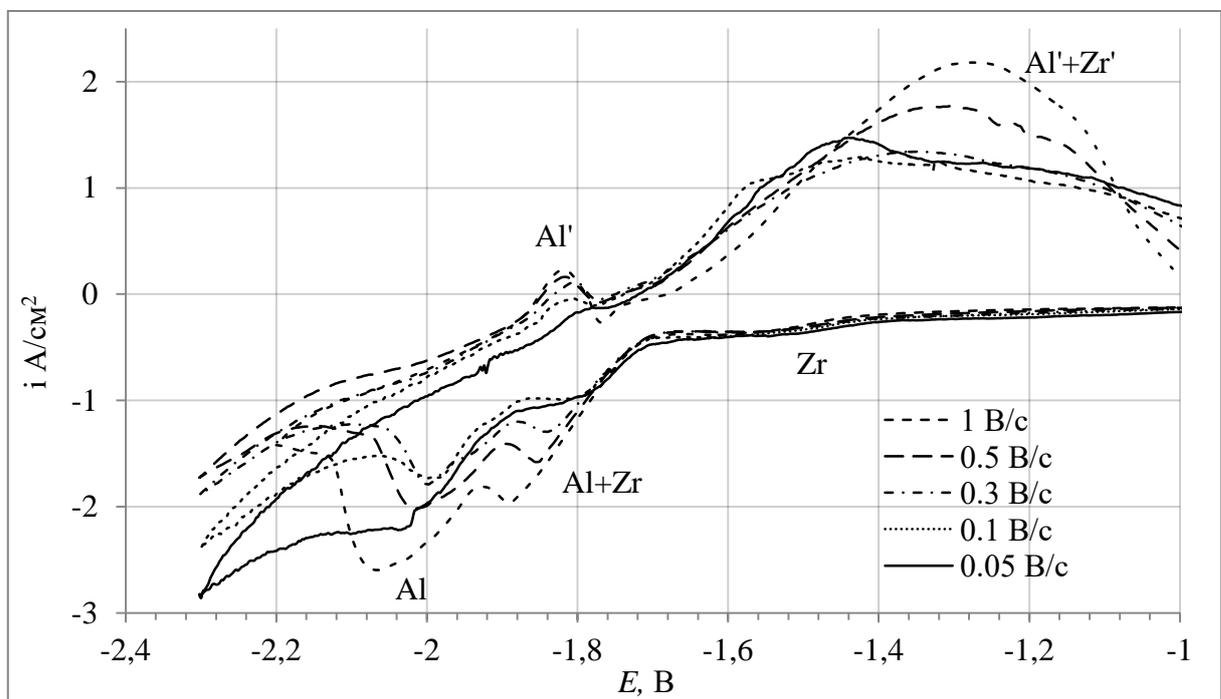


Рисунок 2.4 – Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3}$  с 1.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$  при скоростях развертки потенциала от 0.05 до 1 В/с и температуре  $750^\circ\text{C}$

Из представленных вольтамперных зависимостей следует, что добавление  $\text{ZrO}_2$  в расплав приводит к усложнению механизма электровосстановления ионов алюминия ввиду предшествующего процесса электровосстановления ионов циркония. В этом случае, алюминий разряжается совместно на предварительно выделившемся цирконии с образованием интерметаллидных соединений.

### Электровосстановление алюминия и циркония на вольфраме

Для изучения влияния материала подложки на кинетику электровосстановления ионов алюминия и циркония были также получены вольтамперограммы на вольфраме в зависимости от концентрации  $ZrO_2$  в расплаве (0, 0.5 и 1.0 мас.%) и скорости развертки потенциала при прочих равных условиях. Существенным отличием выбранных материалов является то, что вольфрам хорошо смачивается, а стеклоуглерод практически не смачивается алюминием [6], при этом цирконий с углеродом в области исследуемых температур образуют карбид.

На рисунке 2.5 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас.}\%)Al_2O_3$  при температуре  $750^\circ C$  и скоростях развертки потенциала от 0.03 до 1 В/с. Разряд ионов алюминия наблюдается отрицательнее потенциала -1.6 В, а при потенциале от -1.8 до -1.9 В формируется соответствующий пик **Al**. В области потенциалов положительнее -1.6 В также отмечается катодный процесс  $Al_xW_y$ , связанный с восстановлением ионов алюминия с образованием его интерметаллидных соединений с вольфрамом [115].

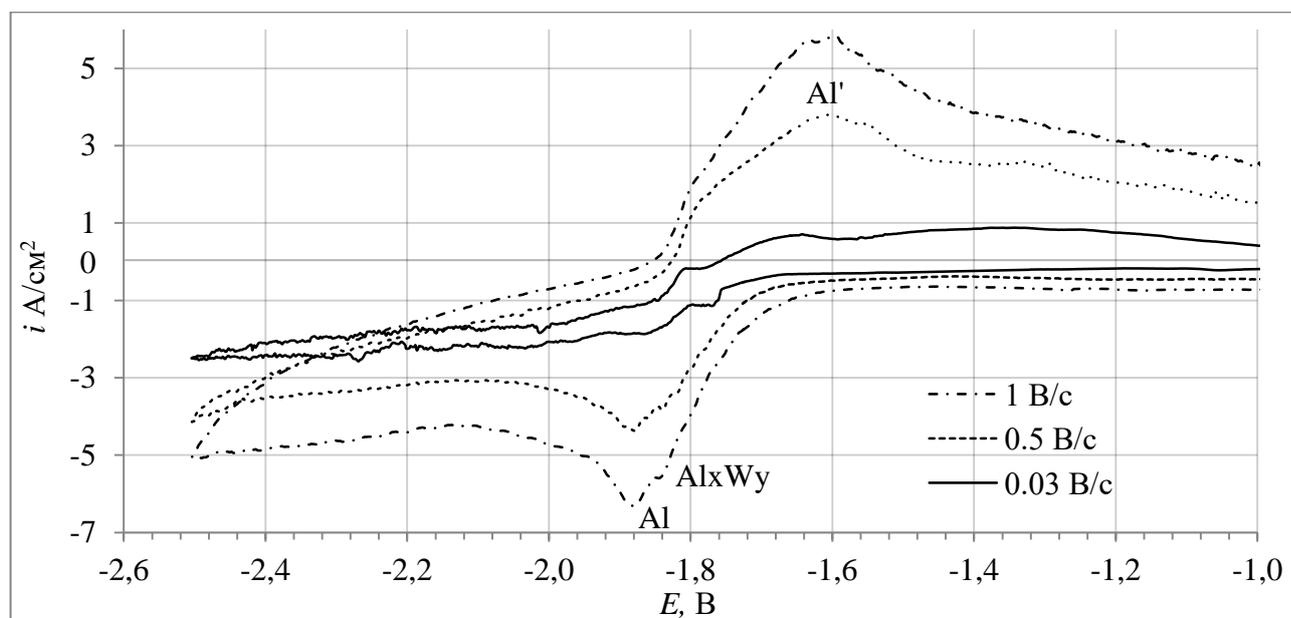


Рисунок 2.5 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас.}\%)Al_2O_3$  при температуре  $750^\circ C$  и скоростях развертки потенциала от 0.03 до 1 В/с

При развертке потенциала в анодную сторону на вольтамперограмме формируется пик  $\text{Al}'$  окисления восстановленного алюминия при потенциале около  $-1.6$  В, а также широкая по оси потенциалов волна, связанная с окислением алюминия из его соединений с вольфрамом.

При добавлении  $\text{ZrO}_2$  в исследуемый расплав на вольтамперограммах дополнительно появляются площадка  $\text{Zr}$  и пик  $\text{Al}+\text{Zr}$  при потенциалах  $-1.3$  и  $-1.6$  В, связанные с разрядом ионов циркония и совместным разрядом ионов циркония и алюминия, соответственно (см. рисунок 2.6), а в области потенциалов  $-1.9$  В имеется четкий пик ( $\text{Al}$ ) электровосстановления ионов алюминия. При развертке потенциала в анодную область наблюдается пик  $\text{Al}'$  при потенциале около  $-1.6$  В и волна ( $\text{Al}'+\text{Zr}'$ ), связанные с окислением металлического алюминия и алюминия с цирконием из интерметаллидного соединения, соответственно.

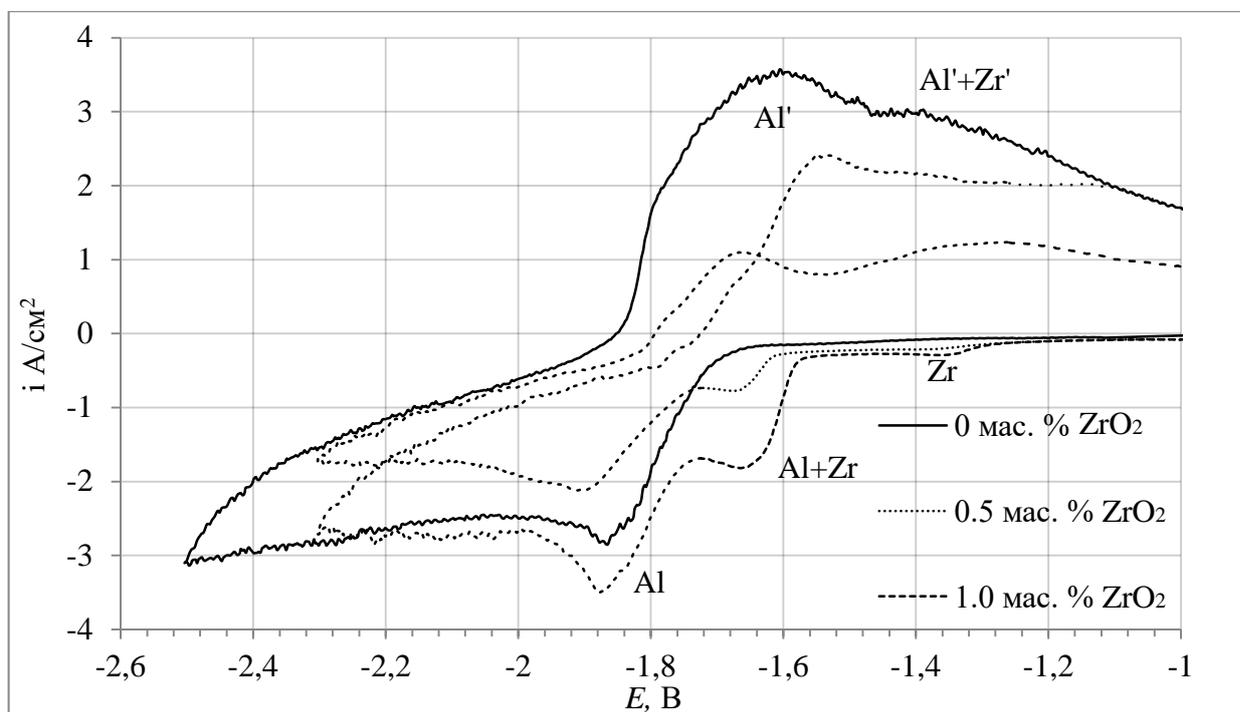


Рисунок 2.6 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах  $\text{KF-AlF}_3-(0.5 \text{ мас. \%})\text{Al}_2\text{O}_3$  с разным содержанием  $\text{ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$ .

Скорость развертки потенциала  $0.3 \text{ В/с}$

На рисунке 2.7 приведены области вольтамперограмм, характеризующие электровосстановление ионов циркония и алюминия на стеклоуглероде и вольфраме при прочих равных условиях. Видно, что электровосстановление ионов циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполяризацией по причине образования соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием [113-115].

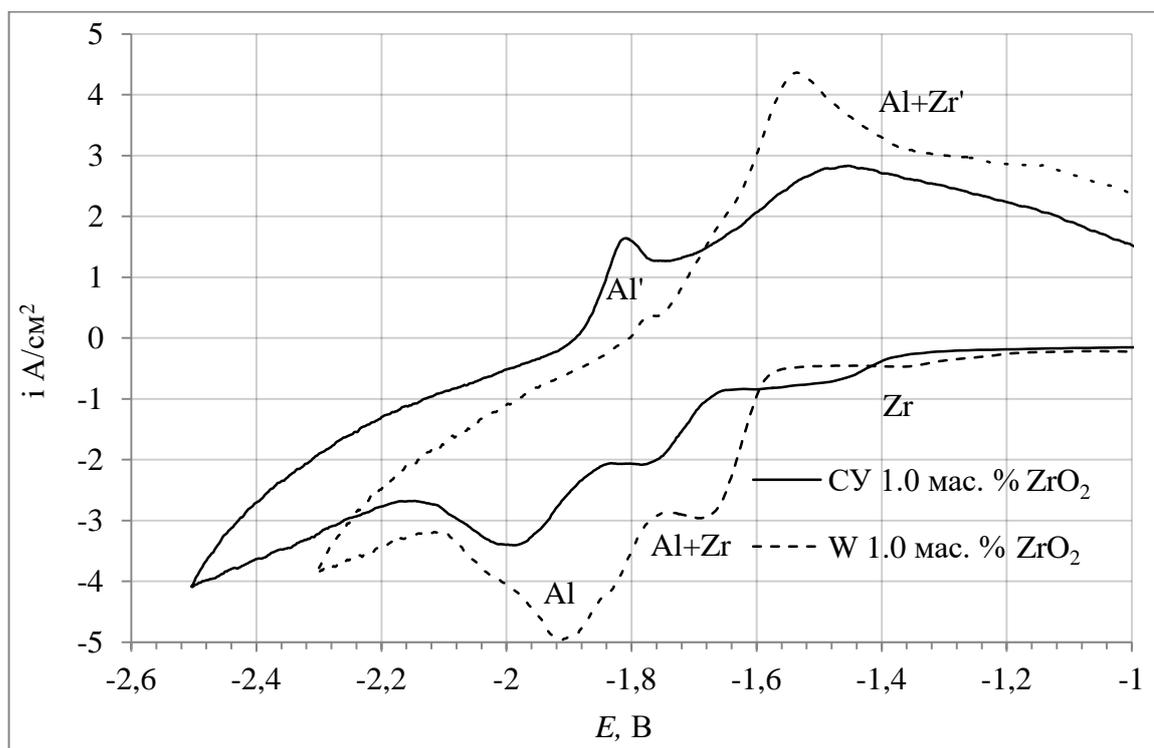


Рисунок 2.7 – Вольтамперограммы полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$  с 1.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  и скорости развертки потенциала 1 В/с

На рисунке 2.8 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием 1.0 мас.%  $\text{ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  в зависимости от скорости развертки потенциала. Аналогично стеклоуглероду, для вольфрамового электрода наблюдается рост плотностей токов пика **Al+Zr** и смещение потенциала данного пика при повышении

скорости развертки потенциала, что указывает на электрохимическую необратимость исследуемого процесса [111, 112].

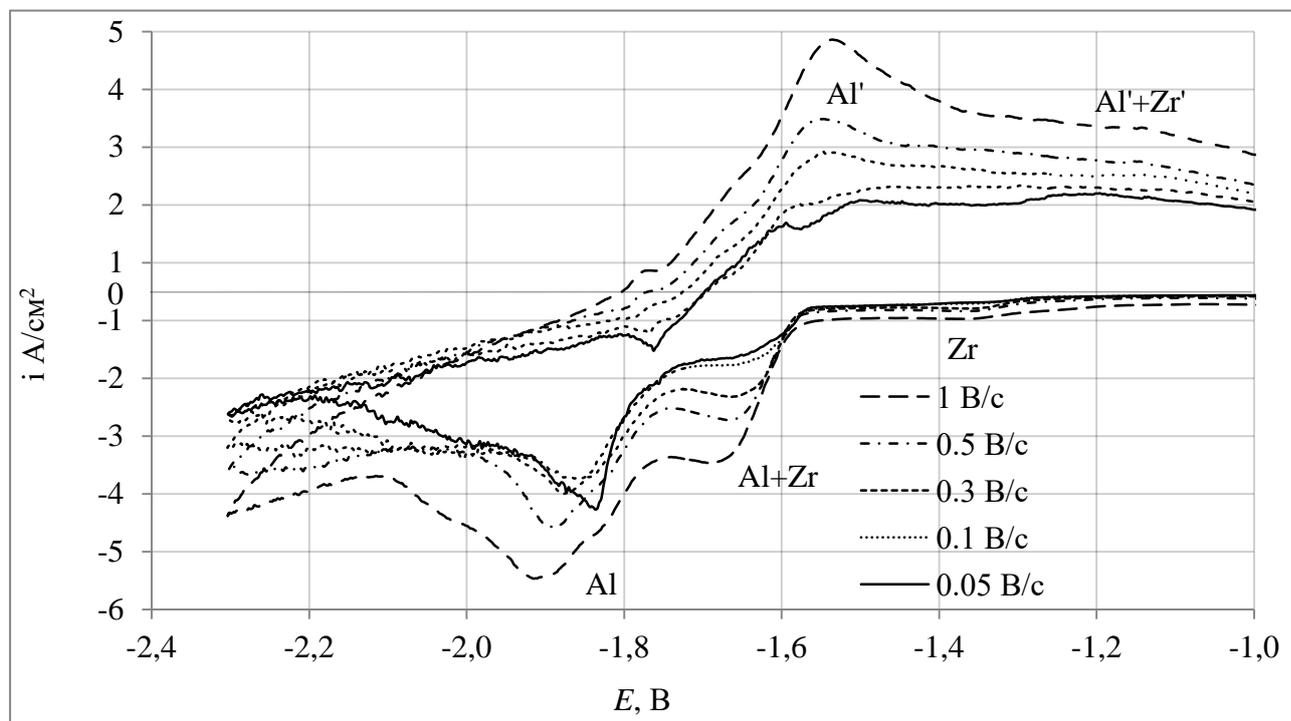


Рисунок 2.8 – Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах  $\text{KF-AlF}_3$ - $(0.5 \text{ мас. \%})\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $1.0 \text{ мас. \% ZrO}_2$  при скорости развертки потенциала  $0.05$ - $1 \text{ В/с}$  и температуре  $750^\circ\text{C}$

Для оценки числа электронов, принимающих участие в процессах разряда при пиках **Al** и **Al+Zr**, использовали уравнение для необратимого процесса (2.4) [111, 116-118].

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT/zF \quad (2.8)$$

где:  $E_{p/2}$  - потенциал полупика (В);  $E_p$  - потенциал пика (В);  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ;  $z$  - число электронов, участвующих в стадии электродного процесса. Соответствующие пикам кинетические параметры сведены в таблице 2.2 и 2.3.

Как видно, число электронов процесса при пике **Al** составило около 3, а при пике **Al+Zr** - от 3 до 4. Это указывает на разряд ионов алюминия при пике

**Al** по реакции (2.7) и на разряд ионов циркония и алюминия при пике **Al+Zr** по реакциям (2.5) и (2.6).

Таблица 2.2 – Кинетические параметры для пика **Al+Zr** электровосстановления ионов циркония и алюминия в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас.%)Al}_2\text{O}_3\text{-(1.0 мас.%)ZrO}_2$  при температуре 750°C

$v$ , В/с	$v^{1/2}$ , (В/с) <sup>1/2</sup>	$\ln(v)$	$i_p$ , А/см <sup>2</sup>	$E_p$ , В	$E_{p/2}$ , В	$z$
стеклоуглерод						
0.05	0.224	-3.00	-0.84	-1.80	-1.72	4.04
0.1	0.316	-2.30	-1.12	-1.81	-1.74	3.96
0.2	0.447	-1.61	-1.71	-1.83	-1.76	3.96
0.3	0.548	-1.20	-1.90	-1.85	-1.77	4.04
0.5	0.707	-0.69	-2.60	-1.88	-1.78	3.88
вольфрам						
0.1	0.32	-2.30	1.27	-1.67	-1.60	2.94
0.3	0.55	-1.20	1.82	-1.67	-1.60	3.31
0.5	0.71	-0.69	2.22	-1.67	-1.61	3.61
1	1	0	2.96	-1.70	-1.62	2.74

Таблица 2.3 – Кинетические параметры электровосстановления ионов алюминия при пике **Al** в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас.%)Al}_2\text{O}_3\text{-(1.0 мас.%)ZrO}_2$  при температуре 750°C

$v$ , В/с	$v^{1/2}$ , (В/с) <sup>1/2</sup>	$\ln(v)$	$i_p$ , А/см <sup>2</sup>	$E_p$ , В	$E_{p/2}$ , В	$z$
стеклоуглерод						
0.10	0.32	-2.30	2.30	-1.96	-1.89	2.73
0.30	0.55	-1.20	2.32	-1.96	-1.89	2.83
0.50	0.71	-0.69	2.51	-1.96	-1.90	3.45
1.00	1.00	0.00	3.41	-1.99	-1.91	2.83
вольфрам						
0.10	0.32	-2.30	3.50	-1.86	-1.80	3.31
0.30	0.55	-1.20	4.08	-1.88	-1.81	3.05
0.50	0.71	-0.69	4.96	-1.89	-1.82	2.94
1.00	1.00	0.00	9.67	-1.91	-1.85	2.84
2.00	1.41	0.69	3.50	-1.94	-1.87	2.74

### 2.2.2 Стационарная поляризация в расплавах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Для определения параметров электролиза исследуемых расплавов были получены стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ ) при температуре  $750^\circ\text{C}$  с добавкой 1.0 мас.%  $\text{ZrO}_2$  и без нее.

Стационарные поляризационные зависимости, полученные в расплаве без добавки  $\text{ZrO}_2$ , указывают на протекание катодного процесса в условиях смешанной кинетики (см. рисунок 2.9). На стеклоуглероде при потенциалах положительнее  $-2.0$  В относительно  $\text{CO/CO}_2$  электрода сравнения наблюдается волна, связанная с преимущественным разрядом оксидно-фторидных электроактивных ионов алюминия ( $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ ) [6, 9]. Снижение их концентрации в прикатодном слое до нуля приводит к повышению доли участия в разряде фторидных электроактивных ионов алюминия ( $\text{AlF}_4^-$ ) и появлению на поляризационной зависимости тенденции выхода катодной плотности тока на предельное значение при потенциалах отрицательнее  $-2.0$  В. Согласно [6, 9], ограничения в протекании катодного процесса при разряде ионов  $\text{AlF}_4^-$  могут быть связаны с уменьшением рабочей поверхности катода в результате кристаллизации на поверхности катода твердой соли ( $\text{KF}$  или  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ). При потенциалах отрицательнее  $-2.4$  В наблюдается разряд ионов калия, сопровождающийся характерным треском и разрушением стеклоуглеродного катода. Аналогичные поляризационные зависимости были получены на вольфрамовом катоде (см. рисунок 2.9).

Добавление 1.0 мас. %  $\text{ZrO}_2$  в расплав приводит к:

- снижению катодного перенапряжения на стеклоуглероде и вольфраме от 0.05 до 0.20 В в области плотностей тока от 0.07 до 0.60  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;
- появлению на поляризационной зависимости для вольфрама дополнительного перегиба при потенциале около  $-1.6$  В и катодной плотности тока около 0.22  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;

Также установлено, что скорость процесса лимитируется диффузией, а диффузионная плотность тока выделения циркония составляет 0.7  $\text{A}/\text{cm}^2$  (7000  $\text{A}/\text{m}^2$ ).

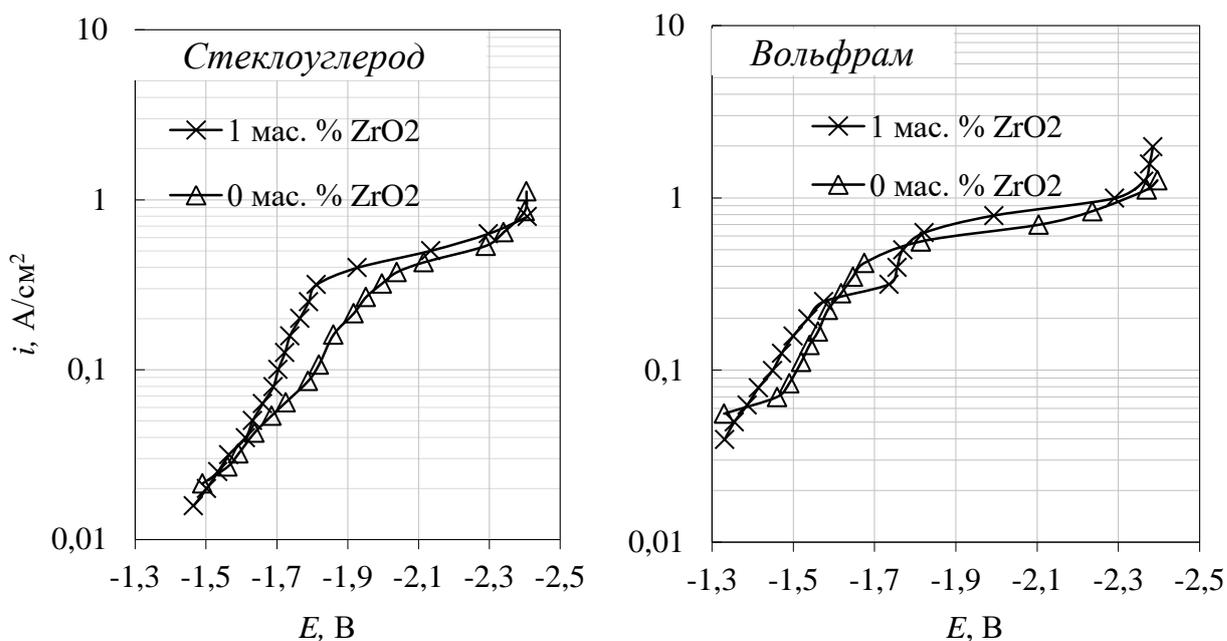


Рисунок 2.9 – Стационарные поляризационные зависимости на стеклоуглероде и вольфраме в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-}0.5\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ ) при температуре  $750^\circ\text{C}$  с добавкой 1.0 мас.%  $\text{ZrO}_2$  и без нее

Перечисленные изменения указывают на то, что разряд электроактивных ионов циркония в стационарных условиях происходит при потенциалах положительнее потенциалов разряда ионов алюминия, что согласуется с ранее полученными результатами нестационарных вольтамперных измерений, а также с результатами расчета энергии связей в анионах систем  $\text{K-Al-Zr-O-F}$  [64].

Снижению катодного перенапряжения в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$  может также способствовать образование прочных соединений типа  $\text{ZrC}$  и  $\text{ZrW}_2$  [115-118].

Повышение катодных плотностей токов на стеклоуглероде и вольфраме в области потенциалов разряда ионов алюминия при добавлении  $\text{ZrO}_2$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  связано с повышением концентрации электроактивных ионов алюминия в расплаве, поскольку ранее было показано, что при растворении  $\text{ZrO}_2$  в исследуемом расплаве наряду с ионами  $\text{ZrF}_6^{2-}$  образуются ионы  $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$  [65].

### 2.3 Потенциостатический электролиз

Для уточнения предположений о механизме исследуемого процесса в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  с мольным отношением  $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$  при температуре  $750^\circ\text{C}$  была проведена серия электролизных испытаний в алунодовом реакторе с графитовым анодом (рисунок 2.10). Электролиз был проведен в потенциостатическом режиме при потенциалах  $-1.6$  и  $-1.4$  В, соответствующих катодным пикам **Zr** и **Al+Zr** на вольтамперограммах.

#### Электролиз при потенциале катода $-1.6$ В

В случае электролиза расплава при потенциале  $-1.6$  В, в качестве катода использовали молибденовую пластину (толщина  $0.02$  см, высотой  $8$  см и шириной  $5$  см), которую погружали в расплав на  $7$  см. Анодом служил графитовый цилиндр марки МПГ-8 (диаметр  $1.5$  см, высота  $8$  см), который погружали в расплав на аналогичную глубину ( $7$  см). Токоподводы к обоим электродам были сделаны из нержавеющей стали. Площадь катода составляла  $35$  см<sup>2</sup>, учитывали только площадь той стороны пластины, которая обращена к аноду. Межекатодное расстояние составляло  $4$  см. Температуру электролита периодически контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары.

После плавления электролита и достижения рабочей температуры  $800^\circ\text{C}$  электроды погружали в расплав, вели электролиз расплава при потенциале молибденового катода  $-1.6$  В относительно электрода сравнения. В качестве источника тока использовали потенциостат/гальваностат AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). В ходе электролиза осуществляли дополнительную периодическую загрузку  $\text{ZrO}_2$  в расплав. По окончании электролиза катод с осадком извлекали из расплава, а расплав сливали в графитовую изложницу. На рисунке 2.11 приведены анод и катод после окончания электролиза. Видно, что анод в ходе электролиза расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок, состоящий из соли и продукта с металлическим блеском. Часть катодного осадка была механически отделена от катода для анализа его состава.

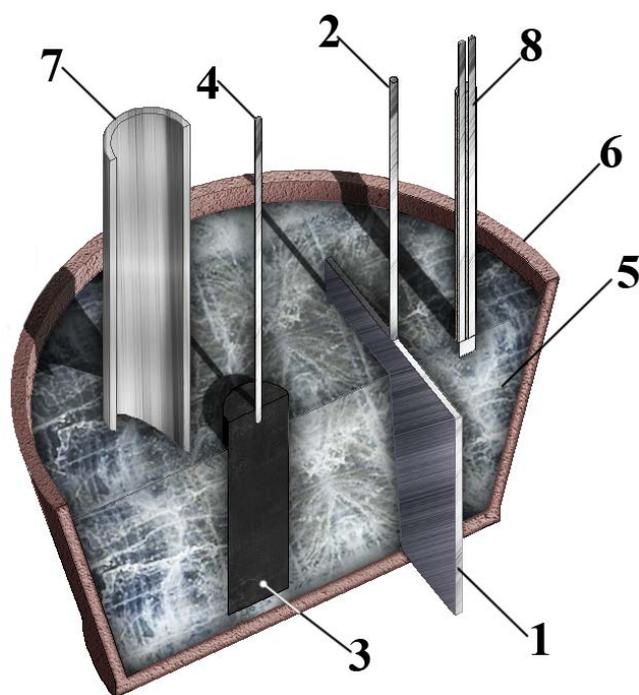


Рисунок 2.10 – Схема электролизера для электролизных испытаний  
 1 - молибденовый катод; 2 – токоподвод к катоду; 3 – графитовый анод; 4 – токоподвод к аноду; 5 – расплав; 6 – алундовый тигель, 7 – кварцевая трубка; 8 – термопара

Элементный состав расплавов и катодных продуктов определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), соответственно. На рисунке 2.12 представлена дифрактограмма катодного осадка, представленного преимущественно соединением  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , алюминием, примесями молибдена,  $\text{Al}_{12}\text{Mo}$  и  $\text{KAlF}_4$ .



Рисунок 2.11 – Внешний вид электродов и катодного осадка после электролиза

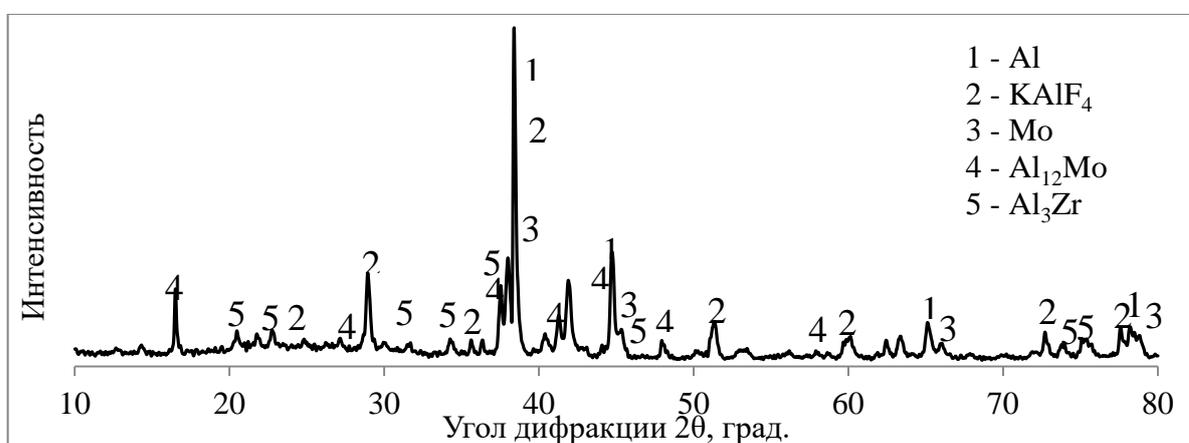


Рисунок 2.12 – Дифрактограмма катодного осадка с молибденового катода после электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале катода  $-1.6\text{ В}$

В аналогичных условиях был проведен электролиз расплава при потенциале графитового катода  $-1.6\text{ В}$  относительно электрода сравнения. На рисунке 2.13 и 2.14 приведены дифрактограмма катодного осадка с графитового катода, а также микрофотография поперечного среза катода с осадком. На дифрактограмме, помимо компонентов расплава в полученном осадке присутствует соединения  $\text{Al}_3\text{Zr}$  и  $\text{AlZr}_3$ , свидетельствующие о совместном разряде ионов циркония и алюминия, например, по реакциям (2.5) и (2.6).

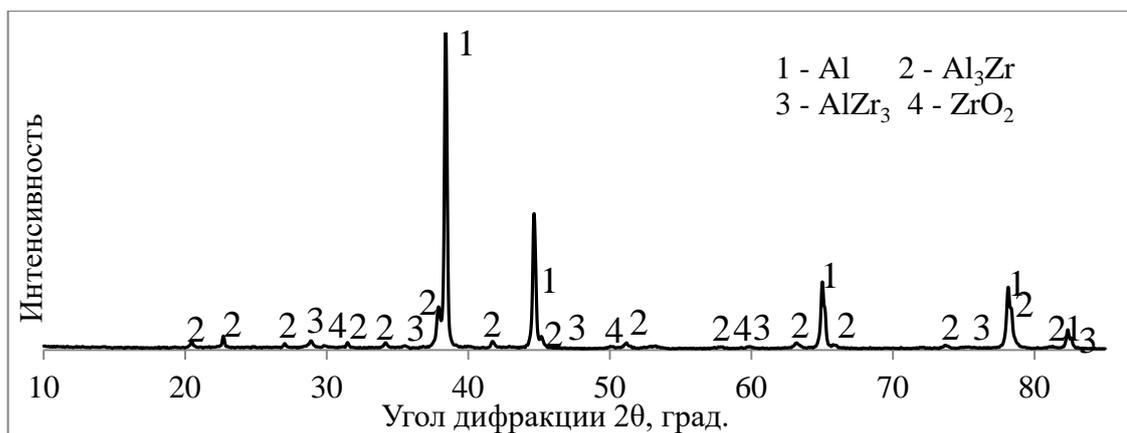


Рисунок 2.13 – Дифрактограмма катодного осадка на графитовом катоде после потенциостатического электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале катода  $-1.6 \text{ В}$

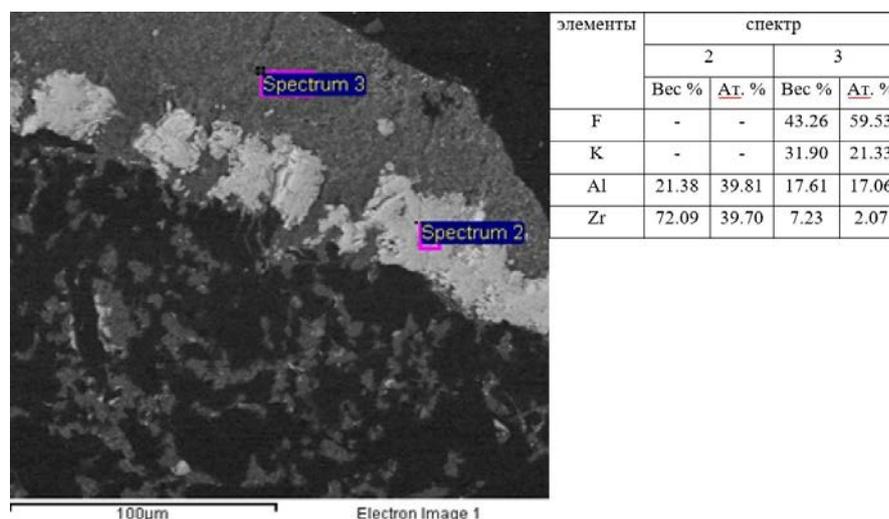


Рисунок 2.14 – Структура поперечного среза графитового катода после электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале катода  $-1.6 \text{ В}$

### Электролиз при потенциале катода $-1.4 \text{ В}$

Для уточнения природы пика **Zr** на вольтамперограммах был проведен электролиз расплава при потенциале графитового катода  $-1.4 \text{ В}$  относительно  $\text{CO/CO}_2$  электрода сравнения. Согласно рентгенофазовому анализу (рисунок 2.15), в осадке помимо компонентов электролита присутствовал лишь металлический цирконий. Это согласуется с результатами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноструктурного анализа, приведенными на рисунке

2.16. Согласно им, осадок на 98.5-99.5 мас.% состоял из циркония с включениями кислорода и алюминия. Данный экспериментальный факт дает основание на разработку способа извлечения циркония и получения сплавов Al-Zr из его оксида при электролизе расплавов на основе системы  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [119].

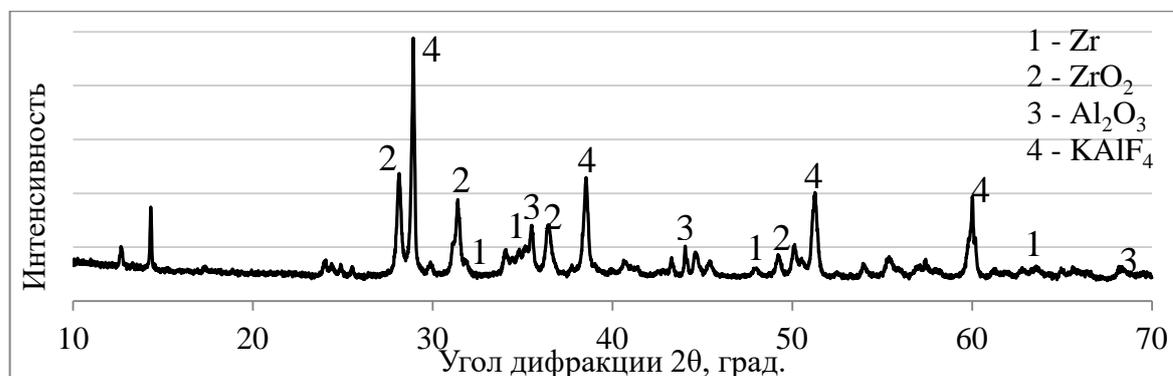


Рисунок 2.15 – Дифрактограмма катодного осадка на графитовом катоде после потенциостатического электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале катода -1.4 В

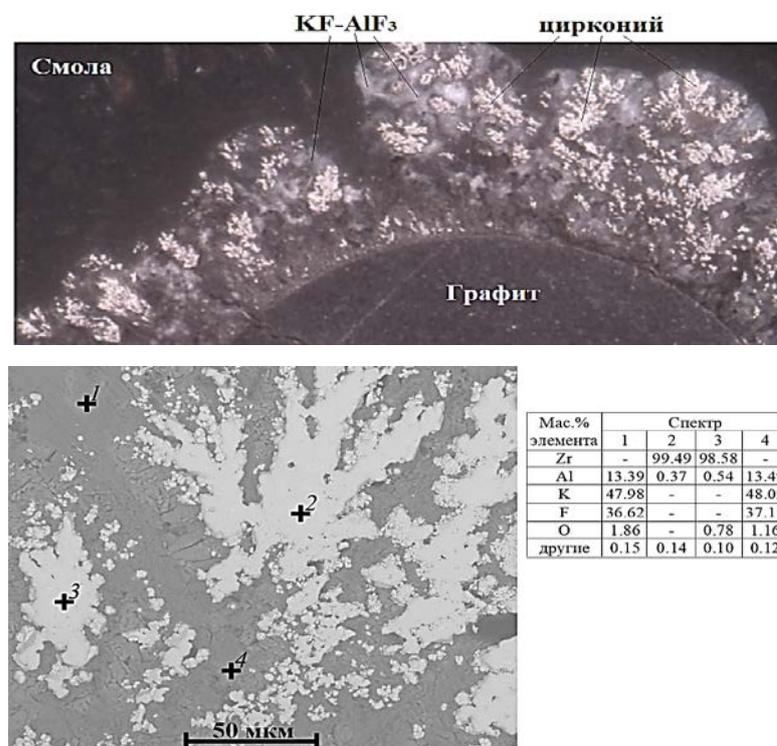
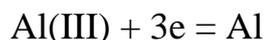
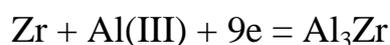
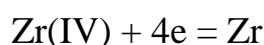


Рисунок 2.16 – Структура поперечного среза графитового катода после электролиза расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале катода -1.4 В

## 2.4 Выводы по главе 2

Методами циклической хроновольтамперометрии и стационарной поляризации изучены закономерности катодного процесса в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{ZrO}_2$ . Показано, что при добавлении  $\text{ZrO}_2$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  на вольтамперных поляризационных зависимостях, полученных на стеклоуглероде, появляются дополнительная площадка и пики при потенциалах около -1.4 и -1.6 и -1.9 В относительно газового  $\text{CO/CO}_2$  электрода сравнения, связанные с электровосстановлением ионов циркония до циркония и соединения  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , а также алюминия по реакциям:



В стационарных условиях добавка  $\text{ZrO}_2$  снижает катодное перенапряжение на 20-50 мВ при плотности тока  $0.4 \text{ A/см}^2$  и приводит к появлению на поляризационных зависимостях дополнительных площадок предельного катодного тока. Определено влияние материала катода на параметры катодного процесса.

Для подтверждения предположений о механизме катодного процесса проведена серия экспериментов по электролизу расплава  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при потенциале -1.4 и -1.6 В относительно газового  $\text{CO/CO}_2$  электрода сравнения. При потенциале -1.6 В на графите и молибдене получен осадок, преимущественно состоящий из электролита и  $\text{Al}_3\text{Zr}$ , в то время как при потенциале -1.4 В на графите получен продукт, на 98-99 % состоящий из циркония по данным микрорентгеноструктурного анализа. По результатам электрохимических измерений определены параметры электролиза расплавов  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , установлены основные стадии катодного процесса и предложен способ извлечения циркония из его оксида в исследуемых расплавах.

### ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ И ЛИГАТУР Al-Zr

Разработкой, производством и исследованием новых цирконийсодержащих сплавов алюминия занимаются многие отечественные и зарубежные предприятия, в то время как рынок сбыта лигатур Al-Zr для производства этих сплавов ограничен зарубежными производителями (Aleastur, Испания; Hunan High Broad New Material Co., Ltd., Китай и др.). В связи с этим актуальным представляется анализ и разработка новых энергоэффективных и ресурсосберегающих способов производства лигатур Al-Zr.

В настоящее время в промышленном масштабе реализовано два способа получения лигатур Al-Zr: прямое смешение (сплавление) металлов и алюмотермическое восстановление солей циркония [19].

Наиболее простым в организации и управлении составом получаемой лигатуры является прямое смешивание жидких или порошкообразных исходных металлов. Принципиально способ может быть осуществлен несколькими вариантами: [2]

1) В расплавленный легкоплавкий металл (Al) погружают гранулы тугоплавкого металла (Zr и др.).

2) В расплавленный тугоплавкий металл погружают гранулы легкоплавкого металла.

3) Исходные чистые металлы плавят по отдельности и легкоплавкий металл вливают в жидком состоянии в расплавленный тугоплавкий металл.

4) Исходные чистые металлы плавят по отдельности и вводят расплавленный тугоплавкий металл в расплавленный легкоплавкий.

5) В расплавленный легкоплавкий легирующий компонент вводят путем плавления прутка из соответствующего материала.

6) Порошки исходных металлов смешивают, спрессовывают в брикеты, спекают и растворяют в перегретом алюминии.

Для защиты от окисления способы преимущественно осуществляют в атмосфере инертного газа, а для последующего удаления примесей полученные

вышеперечисленными способами лигатуры рафинируют в расплавленной соли (например,  $\text{MnCl}_2$  при 950-1000°C) и разливают в изложницы. В некоторых случаях проводят повторную переплавку и рафинирование сплава [2]. Для более глубокой очистки используют йодидный цирконий путем его введения в лигатуру или сплав при 1100-1200°C и постоянном перемешивании специальной мешалкой [2].

Общими недостатками способов прямого сплавления являются использование дорогостоящих чистых исходных металлов, значительные объемы безвозвратных потерь металлов (до 10 % алюминия и до 25% циркония), высокие энергозатраты, необходимость дополнительного рафинирования и, как следствие, сложность и высокая трудоемкость процессов. Все эти недостатки отражаются на высокой стоимости лигатур Al-Zr.

Менее энергозатратными представляются способы получения лигатур Al-Zr путем алюмотермического восстановления соединений (преимущественно  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  и  $\text{ZrO}_2$ ) циркония [19]. Для этого чистый алюминий смешивают с солью циркония под покровно-рафинирующим флюсом, нагревают до температуры 900-920°C и после выдержки при данной температуре сливают в изложницы лигатуру и шлаковую фазу.

Закономерности алюмотермического синтеза лигатур с использованием различных источников циркония ( $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$ ,  $\text{ZrO}_2$ , фторцирконаты или оксифторцирконаты щелочных или щелочноземельных металлов) были подробно изучены в серии лабораторных и опытно-промышленных испытаний при 800-1200°C [68, 69, 120-124]. Показано, что в зависимости от источника циркония и температуры процесс протекает за 15-30 мин с извлечением циркония от 88 до 95 %. Получаемые таким образом лигатуры Al-Zr содержат до 10 мас.% Zr, частично представленного фазами интерметаллидного соединения  $\text{Al}_3\text{Zr}$  размером 15-30 мкм. Наличие KCl в системе приводит к повышенной нестабильности расплава (за счет испарения), но при этом синтез можно вести при более низких температурах с извлечением циркония выше 95 %. Отмечено, что присутствие в

реакционной смеси NaF или KCl способствует растворению восстановленного циркония в алюминии и упрощает технологию производства.

Более рентабельными с точки зрения стоимости реагентов являются алюмотермические способы, включающие восстановление  $ZrO_2$  алюминием [123]. С целью установления оптимальных технико-экономических показателей синтеза лигатур Al-Zr из оксидов была проведена серия экспериментов по восстановлению  $ZrO_2$  алюминием в расплавах на основе хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. В работе [123] при помощи термодинамических оценок и рентгенофазового анализа плавок были изучены закономерности взаимодействия  $ZrO_2$  с хлоридно-фторидными расплавами при 800-1050°C. Было установлено, что алюмотермическое восстановление  $ZrO_2$  в данных системах сопровождается образованием фторцирконатов щелочных металлов, что способствует высокому извлечению циркония в жидкий алюминий (90-93 %) и получению лигатур Al-Zr с 10 мас.% Zr.

Преимуществами алюмотермических способов являются относительная простота исполнения, использование относительно недорогих реагентов и возможность осуществления синтеза без использования инертной атмосферы при невысоких температурах с меньшими потерями циркония.

Основным препятствием дальнейшей оптимизации алюмотермических способов и повышения извлечения циркония является образование интерметаллидных соединений в лигатуре и оксидов во флюсе, ограничивающее полное протекание алюмотермического восстановления (см. рисунок 3.1). Интенсификация может быть осуществлена с помощью индукционного перемешивания лигатуры [15, 19], либо за счет усложнения аппаратного оформления способов [20].

В связи с этим общими недостатками действующих алюмотермических способов являются необходимость последующего отделения лигатуры от флюса, присутствие кислорода в лигатурах, накопление неостребованных отходов (отработанный солевой флюс) с относительно высоким остаточным содержанием циркония и, в большинстве случаев, сложность управления алюмотермиче-

ским процессом и составом получаемых лигатур. По этим причинам актуальными представляются исследования, направленные на разработку новых, более эффективных с точки зрения энерго- и ресурсосбережения способов производства лигатур Al-Zr.



Рисунок 3.1 – Схема алюмотермического восстановления  $ZrO_2$

Из предложенных ранее способов привлекательным является промышленно испытанный способ получения лигатур Al-Zr непосредственно в действующих электролизерах для получения алюминия при электролизе криолит-глиноземного расплава при  $965^{\circ}C$ , где в электролизер вместо  $Al_2O_3$  загружают  $ZrO_2$ , а получают лигатуру Al-Zr [8, 19]. Несмотря на то, что в серии испытаний была показана принципиальная возможность получения лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 1.7 мас.% при извлечении циркония 86%, условия для комплексного изучения научно-практических основ такого способа не были созданы, вследствие чего способ не был доработан и внедрен. Дополнительно это связано с такими существенными недостатками как высокая температура, высокие и малоэффективные энергозатраты, высокие потери циркония в угаре и настыли.

Тем не менее, получение лигатуры Al-Zr при электролизе расплавленных солей с жидкометаллическим алюминиевым катодом может быть перспектив-

ным при снижении энергетических и материальных затрат. Это может быть достигнуто за счет использования расплава на основе системы  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обладающего в сравнении с криолит-глиноземным расплавом, более низкой температурой плавления и относительно высокой скоростью растворения оксидов [10, 26-29].

Наряду с ранее установленными закономерностями растворения  $\text{ZrO}_2$  в данных расплавах, а также определенными параметрами катодного процесса, для разработки технологии получения лигатур Al-Zr при электролизе данных расплавов с использованием жидкометаллического алюминиевого катода требуются данные о закономерностях алюмотермического восстановления  $\text{ZrO}_2$  и электролитического получения лигатур Al-Zr в данных расплавах, которые были изучены в данной главе работы.

### 3.1 Методика получения сплавов и лигатур Al-Zr

#### 3.1.1 Алюмотермический синтез сплавов и лигатур Al-Zr

Эксперименты по алюмотермическому восстановлению  $\text{ZrO}_2$  проводили в лабораторной печи сопротивления с контролируемой температурой. В шахту печи устанавливали на подставке лабораторный реактор, изображенный на рисунке 3.2. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав массой 100-300 г и нагревали до рабочей температуры (750-800°C). После плавления в расплав в зависимости от температуры добавляли 0.5-1.5 мас.%  $\text{ZrO}_2$ , выдерживали смесь в течение 60 минут и загружали алюминий (А99) массой 100 г.

Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях как естественной конвекции, так и при механическом перемешивании алюминия графитовой мешалкой. По истечении установленного времени расплав и алюминий сливали в изложницы. Температуру в печи измеряли с помощью платина-платинародиевой термопары и поддерживали в пределах  $\pm 1^\circ\text{C}$ , используя терморегулятор «Варта ТП-703».

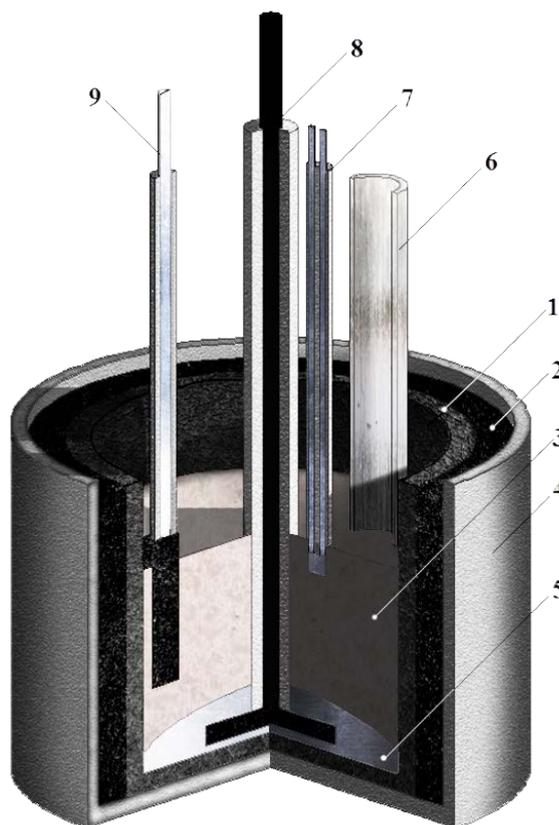


Рисунок 3.2 – Схема экспериментального реактора:

1 - графитовый тигель; 2 - графитовая засыпка; 3 - расплав; 4 - охранный алундовый стакан; 5 - алюминий; 6 - кварцевая трубка для загрузки оксида; 7 платина-платинародиевая термопара; 8 - графитовая мешалка; 9 - анод

### 3.1.2 Синтез лигатур Al-Zr электролизом расплава

Эксперименты по электролитическому восстановлению  $ZrO_2$  проводили в лабораторной печи сопротивления с контролируемой температурой. В шахту печи устанавливали на подставке лабораторный реактор, изображенный на рисунке 3.2. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав массой 100-300 г и нагревали до рабочей температуры (750-800°C). После плавления в расплав добавляли 0.5-1.5 мас. %  $ZrO_2$ , выдерживали смесь в течение 60 минут и загружали алюминий (А99) массой 100 г. После этого в экспериментальную ячейку с расплавленным электролитом погружали электрическую мешалку с лопастями из графита, и в течении опыта вращали ее со скоростью 100

об/мин. Остальные условия эксперимента были аналогичны опытам без перемешивания.

### 3.1.3 Анализ сплавов и лигатур Al-Zr

Для определения структуры полученных лигатур и сплавов изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Дания). Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 с приставкой EDAX и оптическом микроскопе Neophot-21. Элементный и фазовый состав полученных лигатур и сплавов определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, а также рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

Объемную долю фаз и размер структурных составляющих определяли по стандартным методикам [126] количественного анализа с помощью компьютерных программ в металлургическом комплексе Siam-700 в Институте физики металлов УрО РАН. Макроструктуру изучали на бинокулярном микроскопе Микромед МС2 Zoom 2CR. Твердость образцов определяли по Бринеллю в соответствии с ГОСТ 9012-59 на твердомере ТШ-2м при нагрузке 2500Н и диаметром шарика 5 мм.

### 3.1.4 Модификация сплава АК6 лигатурой Al-Zr

Для изучения модифицирующей способности полученной лигатуры был использован один из наиболее востребованных в авиационной промышленности сплав АК6, элементный состав которого представлен в таблице 3.1 (ГОСТ 4784-2019).

Таблица 3.1 – состав исследуемого сплава АК6

Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	остальное
0.7	0.7 - 1.2	0.4 - 0.8	0.1	0.1	93.3 - 96.7	1.8 - 2.6	0.4 - 0.8	0.3	всего 0.1

Модификацию сплава АК6 лигатурой осуществляли в высокотемпературной камерной электропечи ПВК-1.4 25 в Институте физики металлов УрО РАН [126]. Слиток сплава АК6 с расчётным количеством лигатуры загружали в печь в графитовом тигле, нагревали до  $900^{\circ}\text{C}$ , после полного плавления металла, извлекали тигель из печи, и выливали сплав в графитовую изложницу. Для изучения микроструктуры и оценки размера зерна готовили лигатуры, полученные образцы были обработаны в 10% водном растворе плавиковой кислоты, с продолжительностью травления от 10 секунд до минуты, при необходимости проводили осветление поверхности шлифа в концентрированной азотной кислоте.

### 3.2 Результаты и обсуждение

#### 3.2.1 Алюмотермическое восстановление $\text{ZrO}_2$

На рисунке 3.3 приведены зависимости содержания циркония в сплавах Al-Zr от времени их синтеза в условиях естественной конвекции в расплаве  $\text{KF-AlF}_3$  при  $750^{\circ}\text{C}$  с добавками 0.5 и 1.0 мас.%  $\text{ZrO}_2$ .

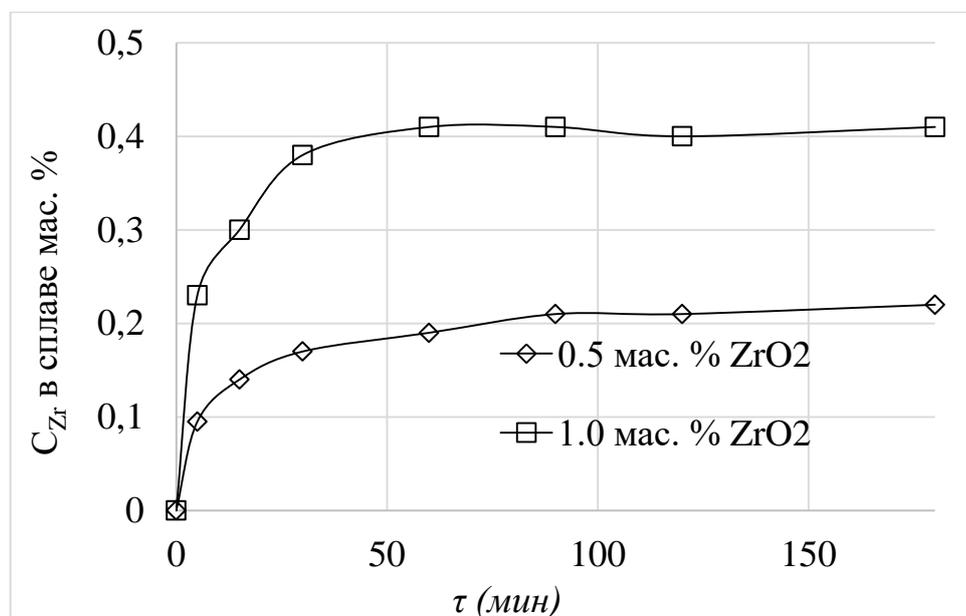


Рисунок 3.3 – Изменение концентрации Zr в сплаве по данным химического анализа после введения 0.5 ( $\square$ ) и 1.0 ( $\diamond$ ) мас. %  $\text{ZrO}_2$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3$  при  $750^{\circ}\text{C}$  в условиях естественной конвекции

Из полученных зависимостей установлено, что восстановление растворенного оксида циркония с образованием сплава Al-Zr протекает менее чем за 60 минут синтеза, при дальнейшем увеличении продолжительности синтеза содержание циркония в сплавах остается практически постоянным [65]. Степень извлечения циркония в алюминий в этих условиях составила 54-56%.

Полученные результаты подтверждают принципиальную возможность алюмотермического синтеза сплавов с содержанием циркония до 0.4 мас.% в условиях естественной конвекции. Эта величина также согласуется с диаграммой плавкости системы Al-Zr, из которой следует что растворимость циркония в жидком алюминии при 750°C не превышает 0.4 мас.% [115].

С целью повышения содержания циркония в алюминии, а также степени его извлечения, были проведены дополнительные опыты с перемешиванием алюминия. Степень извлечения оценивали как отношение массы циркония в сплаве, к массе циркония загруженного в форме оксида. Для этого в экспериментальную ячейку с расплавленным электролитом (рисунок 3.2) погружали электрическую мешалку с лопастями из графита, и в течение опыта вращали ее со скоростью 100 об/мин. Остальные условия эксперимента были аналогичны опытам без перемешивания.

Сравнительные результаты опытов с перемешиванием и без, представлены в таблице 3.2. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что повышению содержания циркония в алюминии будет способствовать повышение концентрации  $ZrO_2$  в расплаве и перемешивание алюминия.

Таблица 3.2 – Результаты опытов с перемешиванием алюминия

Содержание $ZrO_2$ (Zr) мас.%	Без перемешивания		С перемешиванием Al	
	Zr в сплаве мас.%	Извлечение %	Zr в сплаве мас.%	Извлечение %
0.5 (0.37)	0.21	56.80	0.30	81.10
1.0 (0.74)	0.40	54.10	0.62	83.80

### 3.2.2 Синтез лигатур Al-Zr электролизом расплава KF-AlF<sub>3</sub>

Не смотря на достигнутую высокую степень извлечения (более 80%), содержание циркония в сплаве, полученном при помощи перемешивания алюминия, остаётся низким (< 1.0 мас.%). С целью дальнейшего повышения содержания циркония в алюминии, и как следствие снижения затрат на транспортировку, были проведены опыты с одновременным перемешиванием алюминия и электролизом расплава при токовой нагрузке до 10 А. Основываясь на данных, полученных при изучении кинетики электроосаждения циркония и алюминия, для получения лигатур Al-Zr на основании результатов стационарной поляризации, была выбрана катодная плотность тока 0.7 А/см<sup>2</sup>.

Температура процесса составляла 800°C, мольное отношение [KF]/[AlF<sub>3</sub>] = 1.5. Во всех опытах с применением электролиза соотношение массы алюминия к массе расплава составляло 1/3. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.3.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что повышению извлечения и содержания циркония в алюминии будет способствовать увеличение продолжительности электролиза расплава.

Таблица 3.3 – Результаты опытов с одновременным перемешиванием алюминия и электролизом расплава

Содержание ZrO <sub>2</sub> (Zr) в расплаве, мас.%	Время электролиза мин.	Zr в Al, мас.%	Извлечение, %
1.5 (1.11)	60	1.04	93.7
1.5 (1.11)	120	1.06	95.5

После определения условий, способствующих повышению степени извлечения циркония и содержания его в алюминии, было изучено влияние состава расплава на данные параметры. В частности, для исследований был выбран расплав на основе KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с разной долей NaF по отношению к KF

при сохранении мольного отношения  $([KF]+[NaF])/[AlF_3]$ . Условия опытов были аналогичны предыдущим. Результаты опытов представлены на рисунке 3.4. При повышении доли NaF содержание циркония в алюминии и степень его извлечения снижается, что связано с меньшей растворимостью и скоростью растворения как  $ZrO_2$ , так и  $Al_2O_3$  в расплаве NaF- $AlF_3$ , чем в расплаве KF- $AlF_3$ . Точные значения извлечения и содержания циркония в алюминии для каждого значения доли NaF в расплаве представлены в таблице 3.4.

Основываясь на полученных результатах, для дальнейших исследований был выбран расплав с содержанием 10 мас.% NaF, рекомендованный для электролитического получения алюминия по результатам определения физико-химических свойств [28]. Выбранный состав был использован в серии опытов по электрохимическому синтезу лигатур Al-Zr при температуре  $800^\circ C$  с применением периодической загрузки  $ZrO_2$ . Периодичность загрузки выбирали на основе данных по скорости растворения  $ZrO_2$  в расплаве.

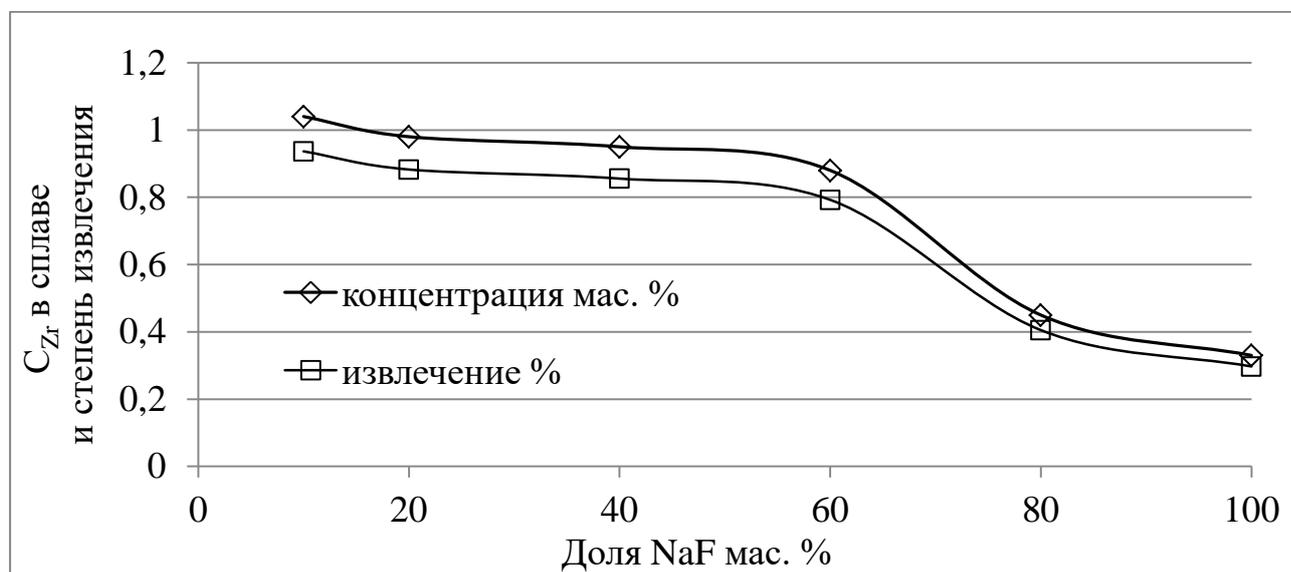


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания циркония и степени его извлечения от содержания NaF в расплаве

Таблица 3.4 – Данные по извлечению циркония в зависимости от содержания фторида натрия

Доля NaF %	10	20	30	40	60	80	100
Zr в сплаве мас. %	1.04	0.98	1.00	0.95	0.88	0.45	0.33
Извлечение %	94	88	90	86	79	41	30

### 3.2.3 Синтез лигатур Al-Zr в условиях подгрузки $ZrO_2$

В первом опыте изначально было загружено 1.5 мас.%  $ZrO_2$ , а спустя 60 мин электролиза было сделано еще 3 загрузки по 1.0 мас.%  $ZrO_2$  с интервалом между загрузками 30 минут, после последней загрузки электролиз длился ещё 30 минут. Во втором опыте изначально было загружено 1.5 мас.%  $ZrO_2$ , спустя 60 мин электролиза было сделано ещё 3 загрузки по 1.0 мас.%  $ZrO_2$  с интервалом между загрузками 60 минут, после последней загрузки электролиз длился ещё 60 минут. Условия третьего опыта были аналогичны второму, однако расплав содержал NaF ( $[KF]/[NaF] = 1.0$ ). В четвёртом опыте изначально был загружен 1.0 мас.%  $ZrO_2$ , спустя 60 мин электролиза было сделано ещё 8 загрузок по 0.5 мас.%  $ZrO_2$  с интервалом между загрузками 30 минут, после последней загрузки электролиз длился ещё 30 минут. В пятом опыте изначально было загружен 1.0 мас.%  $ZrO_2$ , спустя 60 мин электролиза было сделано ещё 6 загрузок по 1.0 мас.%  $ZrO_2$  с интервалом между загрузками 60 минут, после последней загрузки электролиз длился ещё 60 минут. Результаты опытов по извлечению циркония с периодической загрузкой  $ZrO_2$  представлены в таблице 3.5.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что аналогично предыдущим экспериментам, при загрузке 1.5 мас.%  $ZrO_2$  на степень извлечения Zr и содержание его в алюминии существенно влияет время электролиза. При загрузке порциями в 1.0 мас.% и интервалах между загрузками 60 минут, степень извлечения циркония может достигать 99.8%. Также установлено, что при увеличении доли NaF в расплаве до 50% и использовании дополнительной загрузки  $ZrO_2$ , степень извлечения металла снижается, что согласуется с ре-

зультатами предыдущих экспериментов, при этом снижение степени его извлечения становится ещё более ощутимо по сравнению с экспериментами с низким содержанием  $ZrO_2$  (см. рисунок 3.4).

Таблица 3.5 – Данные по извлечению циркония в зависимости от способа загрузки и количества загружаемого оксида

Номер опыта	Содержание $ZrO_2$ (Zr) в расплаве, мас.%	Время мин.	Доля NaF мас.%	Zr в Al, мас.%	Извлечение %
1	1.5 (1.11), с доп. загрузкой 4.5 (3.33)	150	10	7.80	78.0
2	1.5 (1.11), с доп. загрузкой 4.5 (3.33)	240	10	9.98	99.8
3	1.5 (1.11), с доп. загрузкой 4.5 (3.33)	240	50	7.40	74.0
4	1.0 (0.74), с доп. загрузкой 5 (3.7)	300	10	10.10	90.0
5	1,0 (0.74), с доп. загрузкой 7 (5.18)	420	10	15.40	99.9

Загрузка  $ZrO_2$  меньшими порциями с меньшим временем выдержки (30 минут вместо 60) не позволяет оксиду полностью раствориться в расплаве, что приводит к снижению степени извлечения.

По результатам серии опытов была получена лигатура Al-Zr с 15.4 мас.% циркония при его извлечении из оксида 99.9 %.

### 3.3 Анализ полученных лигатур и солевого флюса

Все использованные при синтезе расплавы были проанализированы рентгенофазовым и химическим методом анализа.

Из приведенной на рисунке 3.5 дифрактограммы видно, что состав расплавов  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  может быть представлен рядом соединений:  $K_2NaAlF_6$ ,  $K_2ZrF_6$ ,  $ZrO_2$ ,  $KAlF_4$ .

Ранее в работах [121, 127] было отмечено, что синтез сплавов Al-Zr сопровождается образованием интерметаллидных соединений  $Al_xZr_y$ , в связи с

чем была рассчитана термодинамическая вероятность реакций алюмотермического восстановления  $ZrO_2$ . Результаты расчётов приведены в таблице 3.6.

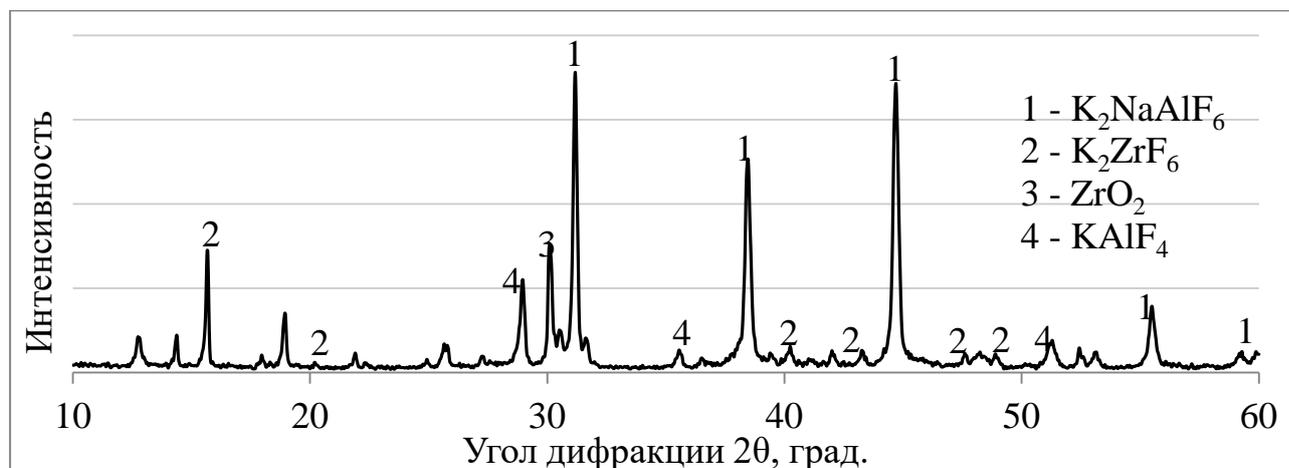


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма застывшего плава  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  после алюмотермического синтеза

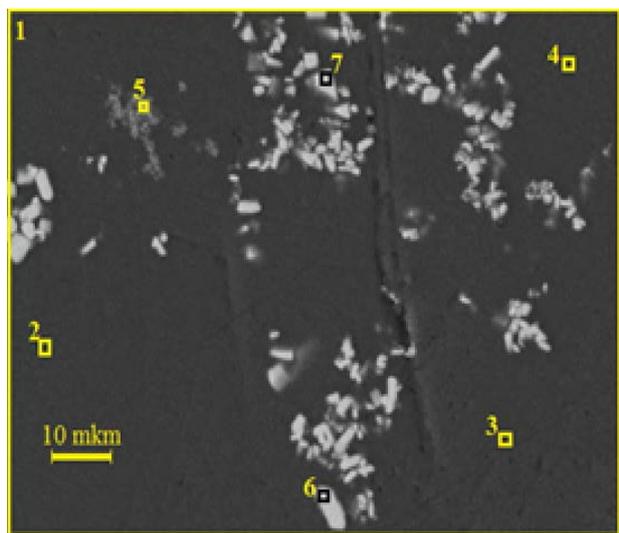
Исходя из приведенных значений стандартных энергий Гиббса ( $\Delta G^0_{750}$ ) можно сделать вывод, что взаимодействие  $ZrO_2$  с алюминием при  $750^\circ C$  достаточно полно должно протекать с образованием интерметаллидных соединений (ИМС)  $Al_xZr_y$  [127]. В этом случае обеспечивается снижение термодинамической активности циркония и сдвиг величины  $G^0$  в область отрицательных значений.

Таблица 3.6 – Термодинамическая оценка алюмотермического восстановления  $ZrO_2$  при температуре  $750^\circ C$

№	Реакция	$\Delta G^0_{750}$ , кДж/моль
(1)	$3ZrO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Zr$	9.4
(2)	$3ZrO_2 + 13Al = 3ZrAl_3 + 2Al_2O_3$	- 496.5
(3)	$3ZrO_2 + 10Al = 3ZrAl_2 + 2Al_2O_3$	- 432.0
(4)	$3ZrO_2 + 12Al = ZrAl_2 + 2ZrAl_3 + 2Al_2O_3$	- 474.8

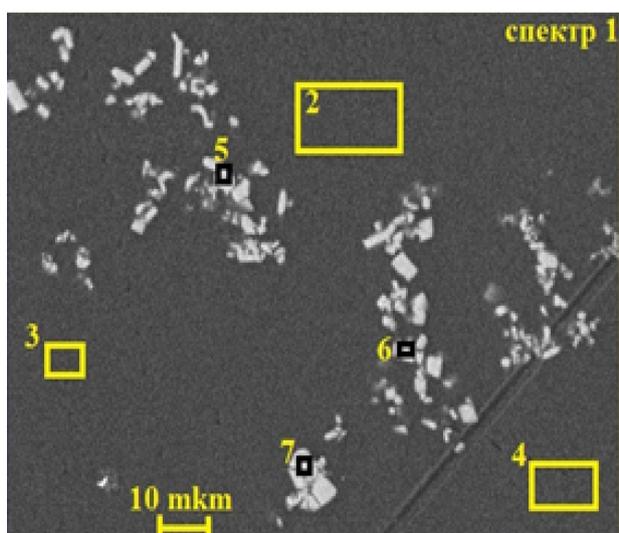
*Анализ сплавов, полученных алюмотермически*

Из микрофотографий, приведенных на рисунках 3.6, 3.7, 3.9-3.11, отчетливо видно наличие интерметаллидных включений в полученных образцах Al-Zr с содержанием циркония до 53 мас.% и средним размером 5 мкм.



Спектр	Al мас.%	Zr мас.%
1	95.14	4.86
2	99.56	0.35
3	99.62	0.38
4	99.60	0.40
5	82.94	17.06
6	48.32	51.68
7	47.88	52.12

Рисунок 3.6 – Микрофотография и элементный состав (мас.%) сплава Al-Zr с общим содержанием циркония 0.4 мас.%, полученного в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с 1.0 мас.% ZrO<sub>2</sub> в условиях естественной конвекции без электролиза



Спектр	Al мас.%	Zr мас.%
1	93.78	6.22
2	99.50	0.50
3	99.46	0.54
4	99.51	0.49
5	49.89	50.11
6	48.66	51.34
7	47.21	52.79

Рисунок 3.7 – Микрофотография и элементный состав (мас. %) Al-Zr сплава с общим содержанием циркония в сплаве 0.62 мас.%, полученного в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> с 1.0 мас.% ZrO<sub>2</sub> в условиях перемешивания алюминия без электролиза

*Анализ лигатур, полученных при электролизе расплава*

Как видно из полученных микрофотографий, перемешивание не влияет на структуру сплава, однако, как было установлено ранее, способствует повышению извлечения и содержанию циркония в сплаве. Данный эффект связан с отводом образующихся интерметаллидных соединений из зоны реакции в объём сплава (рисунок 3.1). С помощью рентгенофазового метода анализа было установлено что в расплаве преобладают интерметаллидные соединения  $Al_3Zr$ , что согласуется с термодинамическими расчётами. Дифрактограмма полученного сплава представлена на рисунке 3.8. Размеры получаемых интерметаллидов могут варьироваться от 5 до 50 мкм, и зависят от условий синтеза.

Дальнейшее повышение содержания циркония в сплаве приводит к тому, что основная доля содержащегося в сплаве циркония переходит в интерметаллидные соединения указанного состава, размеры которых достигают 50 мкм (рисунки 3.9 - 3.11).

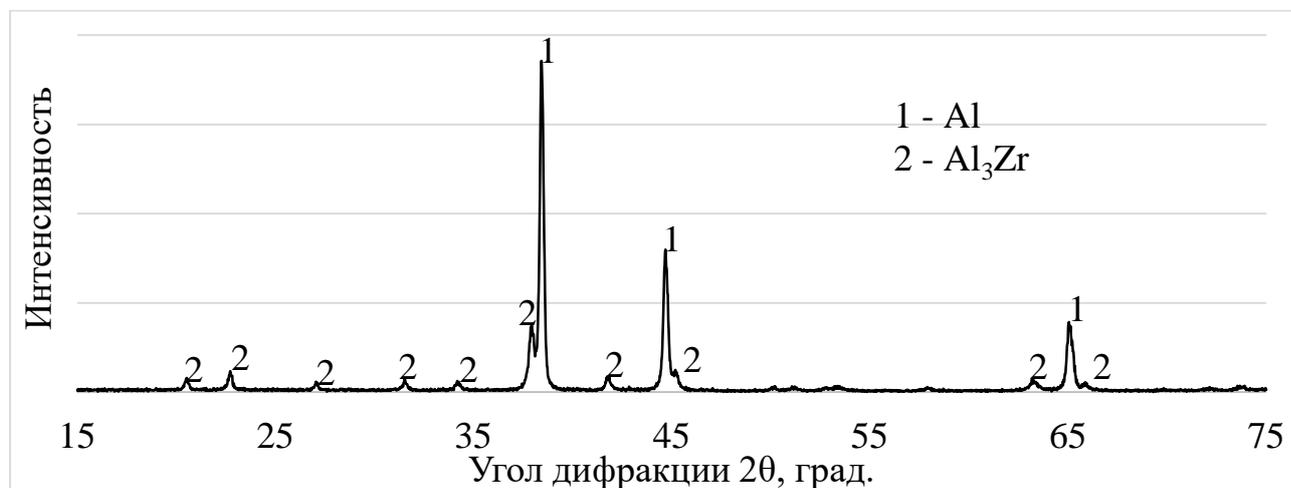
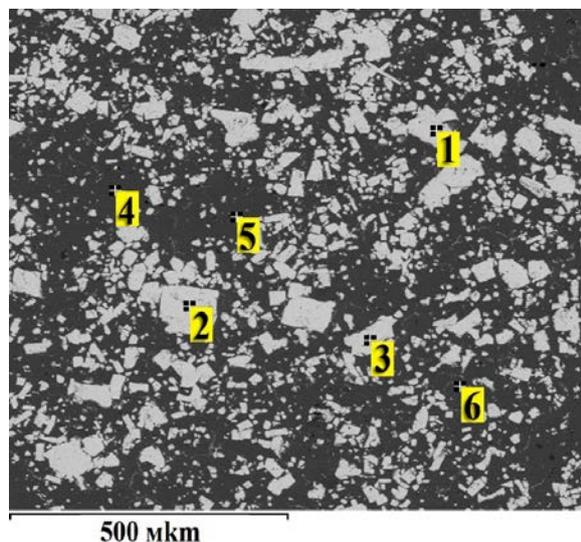


Рисунок 3.8 – Дифрактограмма сплава, полученного при электролизе и дополнительной загрузке оксида циркония

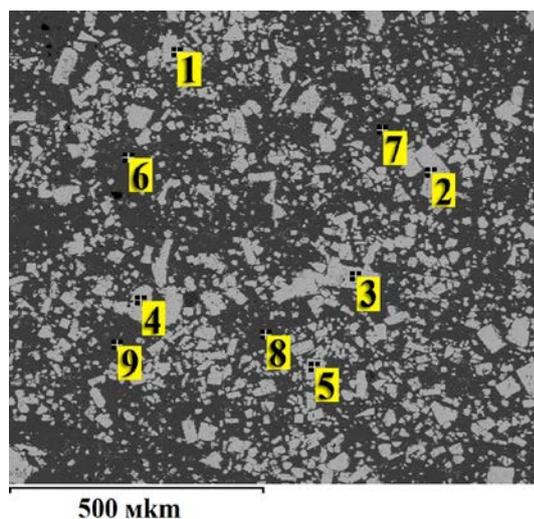
При измерении микротвёрдости сплавов содержащих 0.4 мас.% циркония, в участках свободных от интерметаллидов при нагрузках HV 0.1 и HV 0.05 микротвёрдость составляет 35.9 и 35.4 ед. соответственно, что превышает микротвёрдость чистого алюминия (15-20 HV 0.01-0.2) примерно в 2 раза. При

дальнейшем увеличении содержания циркония в сплаве микротвёрдость возрастает, но этот эффект уже связан с содержанием вышеупомянутых фаз интерметаллидных соединений в лигатуре, микротвёрдость которых может достигать 100 ед. по Виккерсу.



Спектр	Al мас.%	Zr мас.%
1	44.88	52.53
2	44.53	52.87
3	44.19	52.98
4	98.53	0.33
5	96.69	0.24
6	99.22	0.20

Рисунок 3.9 – Микрофотография и элементный состав образца лигатуры Al-Zr с содержанием 10.0 мас.% циркония, полученной электролизом расплава  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$  (опыт 4 в таблице 3.5)



Спектр	Al мас.%	Zr мас.%
1	44.68	52.88
2	45.71	51.46
3	45.17	52.21
4	45.95	50.89
5	44.78	52.54
6	98.68	0.31
7	98.81	0.27
8	98.34	0.34
9	98.62	0.29

Рисунок 3.10 – Микрофотография и элементный состав образца лигатуры Al-Zr с содержанием 15.0 мас.% циркония, полученной электролизом расплава  $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$  (опыт 5 в таблице 3.5)

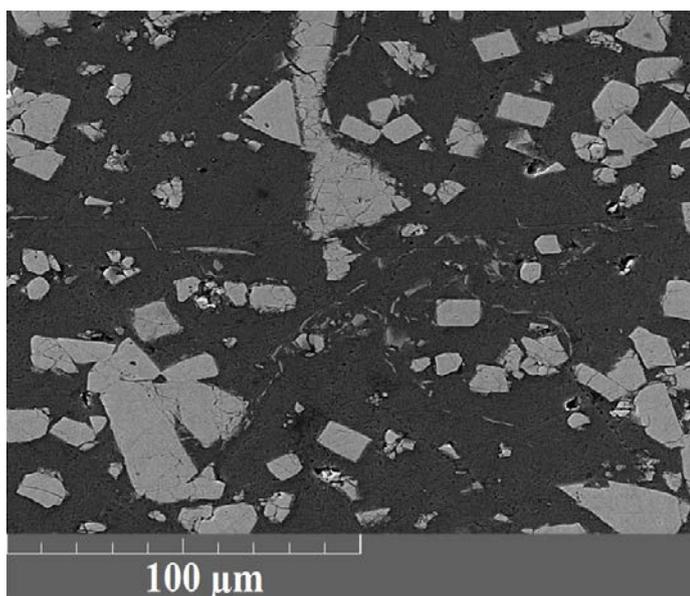


Рисунок 3.11 – Увеличенная микрофотография лигатуры Al-Zr с содержанием 15.0 мас.% циркония

Для определения влияния содержания циркония в алюминии на его технологические характеристики, была измерена микротвёрдость полученных сплавов и лигатур, результаты представлены на рисунках 3.12, 3.13 и в таблице 3.7.

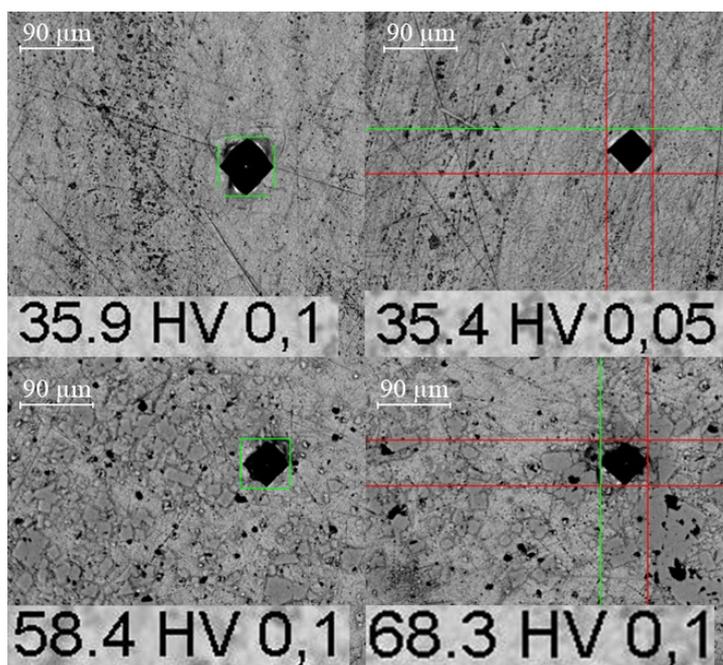


Рисунок 3.12 – Измерение микротвёрдости участков лигатуры Al-Zr с содержанием 15.0 мас.% циркония

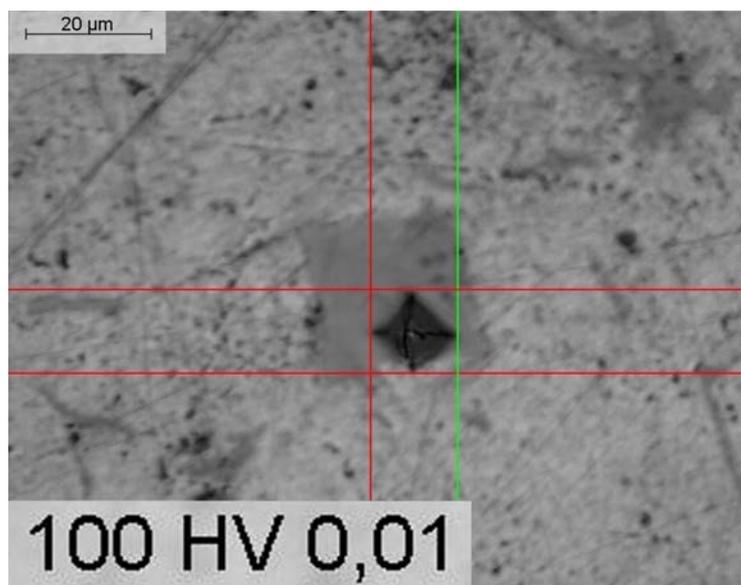


Рисунок 3.13 – Измерение микротвёрдости интерметаллидного соединения  $\text{Al}_3\text{Zr}$

Таблица 3.7 – Результаты измерения микротвёрдости сплавов и лигатур Al-Zr

Номер	Содержание Zr, мас.%	Нагрузка HV	Микротвёрдость
1	0.40	0.05	35.4
2	0.40	0.10	35.9
3	9.98	0.10	58.4
4	15.40	0.10	68.3
5	фаза $\text{Al}_3\text{Zr}$	0.01	100

Полученные данные указывают на то, что присутствие циркония в сплаве в количестве до 0.4 мас.% повышает его микротвёрдость без нарушения структуры. Дальнейшее повышение содержания циркония приводит к дальнейшему увеличению твёрдости сплава за счёт образования более твёрдых интерметаллидных соединений.

### 3.4 Легирование промышленных сплавов

Для изучения модифицирующей способности полученной лигатуры были получены слитки сплавов АК6 с добавками циркония 0.1; 0.3; 0.5 мас.%. эле-

ментный состав которых приведён в таблице 3.8. Результаты химического анализа указывают на незначительное изменение содержания легирующих компонентов после введения лигатуры Al-Zr в сплав.

Таблица 3.8 – состав исследуемого сплава АК6 с добавкой циркония.

образец	Zr	Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	остальное
1	0.00	0.71	0.79	0.51	0.07	0.08	94.5	1.87	0.49	0.32	< 0.1
2	0.11	0.68	0.83	0.56	0.07	0.05	94.1	1.92	0.51	0.34	< 0.1
3	0.30	0.64	0.87	0.53	0.06	0.07	93.8	1.96	0.54	0.39	< 0.1
4	0.51	0.67	0.84	0.57	0.06	0.06	93.9	1.94	0.53	0.36	< 0.1

На рисунке 3.14 приведены дифрактограммы сплава АК6 без циркония и содержанием 0.1 мас.% циркония. Видно, что дифрактограммы отличаются лишь соотношением интенсивностей пиков при углах  $2\theta$  около 38 и 45, что указывает на изменение размерных характеристик подрешетки алюминия. При этом, после растворения в сплаве лигатуры в нём отсутствуют явные включения  $Al_3Zr$ . Результаты XRD анализа не исключают следы интерметаллидного соединения  $Al_2ZnZr$ , которое может являться промежуточным продуктом растворения  $Al_3Zr$  [126, 128], однако линии данного соединения совпадают с линиями алюминия.

При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0.1 мас.% существенно измельчает зерно (рисунок 3.15). Это согласуется с известными представлениями о влиянии циркония на макроструктуру алюминиевых сплавов [129 - 138]. В таблице 3.9 приведены результаты расчета среднего размера зерна сплава АК6 при добавлении в него разного содержания циркония при помощи программы Siams-700. Уменьшение среднего размера зерна в 4-5 раз наблюдается уже при добавлении 0.1 мас.% циркония в сплав, в то время как дальнейшее повышение содержания циркония в сплаве уже не сказывается на среднем размере зерна (таблица 3.9).

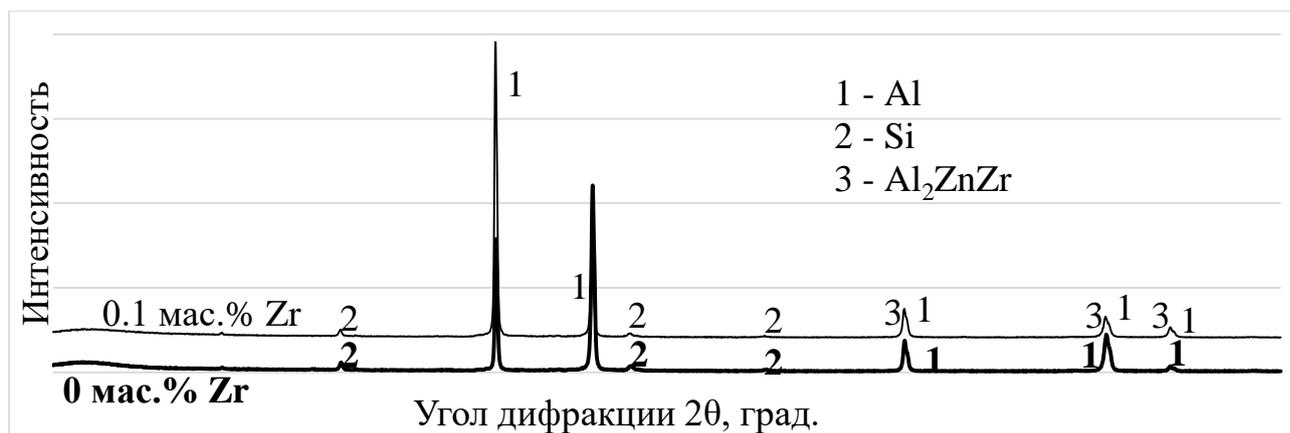


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма сплава АК6 с содержанием циркония 0 и 0.1 мас.%

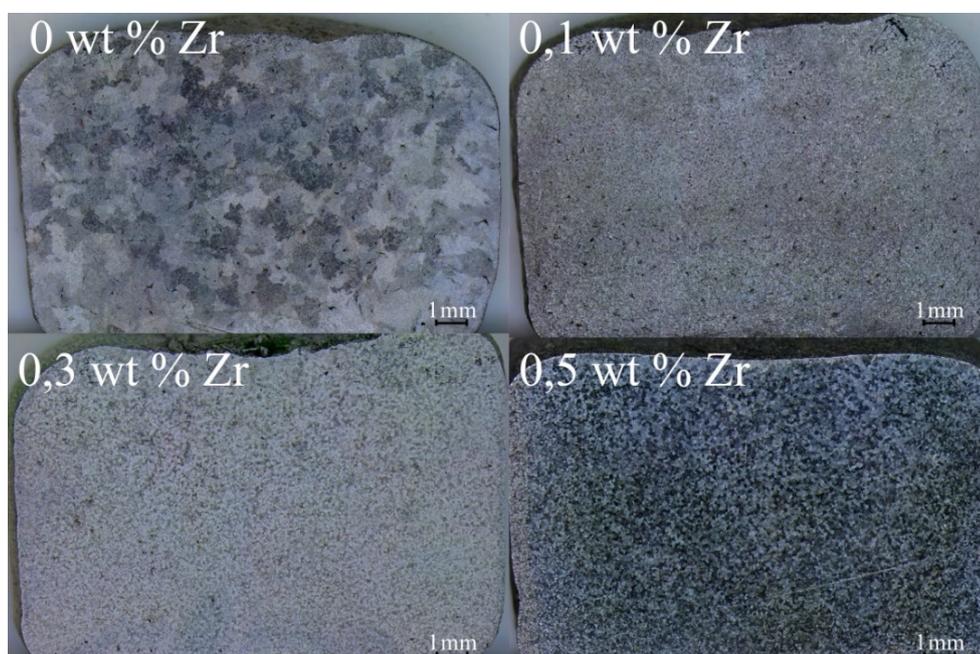


Рисунок 3.15 – Фотографии сплава АК6 без добавки циркония и с содержанием циркония 0.1, 0.3 и 0.5 мас.%

При изучении микроструктуры было установлено, что добавка циркония снижает средний размер зёрен, но не влияет на микроструктуру сплава (рисунок 3.16). Это указывает на преимущественное влияние циркония на состав и свойства межзеренных границ.

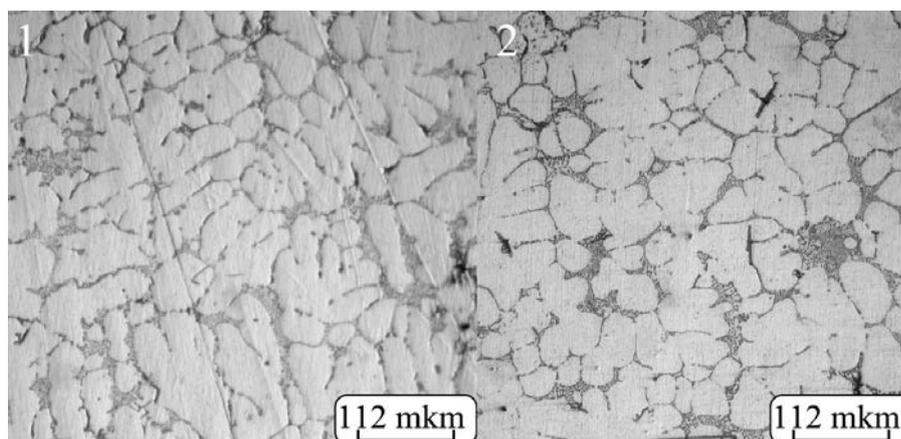


Рисунок 3.16 – Микрофотографии сплава АК6: 1 – 0 мас.% Zr; 2 – 0.1 мас.% Zr.

При изучении свойств полученных сплавов было установлено, что микротвердость полученных образцов меняется незначительно при увеличении содержания циркония, что предположительно связано с более выраженным влиянием прочих легирующих компонентов сплава (таблица 3.9). На основании полученных данных можно сделать вывод, что цирконий проявляет эффект измельчения зерна независимо от наличия других легирующих элементов, но не проявляет аддитивного увеличения твёрдости с другими компонентами сплава.

Таблица 3.9 – Измерение свойств сплава АК6 в зависимости от содержания циркония

Образец	мас.% Zr	Твердость, НВ	Размер зерна, мкм
1	0	65.5	1195
2	0.1	65.9	239
3	0.3	66.8	256
4	0.5	68.8	225

Таким образом, из выше полученных результатов следует, что полученные электролизом расплава  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  лигатуры Al-Zr могут быть использованы для модификации алюминиевых сплавов без осуществления дополнительных технологических операций, связанных с измельчением фаз интерметаллидного соединения  $Al_3Zr$ . Наблюдаемый эффект измельчения зерна при ле-

гировании алюминия цирконием, позволяет повышать прочность и пластичность сплава без ущерба для плотности или электропроводности. [139]

### **Выводы по главе 3**

В главе изучены закономерности алюмотермического восстановления  $ZrO_2$  в расплавах на основе систем  $KF-AlF_3-ZrO_2$  и  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  и закономерности электролитического синтеза лигатур Al-Zr в данных расплавах.

В экспериментах по алюмотермическому синтезу сплавов Al-Zr было установлено, что восстановление оксида циркония до металлического протекает менее чем за 60 минут синтеза при этом извлечение циркония из оксида составляет от 40 до 100%. Повышению содержания Zr в сплаве способствуют: повышение температуры, повышение содержания оксида в расплаве, увеличение времени синтеза, перемешивание алюминия и электролиз расплава. Отмечено также, что замена фторида калия на фторид натрия приводит к снижению извлечения циркония в алюминий.

На основании полученных в ходе электролизных испытаний данных было установлено, что при периодической дополнительной загрузке оксида циркония возможен синтез лигатур с содержанием циркония 15 мас.%, при этом для достижения максимальной степени извлечения интервалы между загрузками дополнительных порций оксида должны составлять не менее 60 минут.

На основании микроскопического анализа структуры полученных лигатур, рентгенофазового анализа и термодинамических расчётов сделан вывод, что восстановление  $ZrO_2$  алюминием сопровождается образованием интерметаллидных соединений преимущественно состава  $Al_3Zr$ , размеры которых составляют от 5 до 50 мкм и зависят от условий синтеза.

Изучена модифицирующая способность полученной лигатуры Al-Zr на примере легирования ею сплава АК6 добавками циркония 0.1, 0.3 и 0.5 мас.%. Установлено, что добавка циркония в количестве 0.1 мас.% уменьшает средний размер зерна сплава в 4-5 раз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом изотермического насыщения определена растворимость и оценена скорость растворения  $ZrO_2$  во фторидно-оксидных расплавах  $KF-AlF_3$  и  $NaF-AlF_3$ : в расплаве  $KF-AlF_3$  с мольным отношением  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  при  $750^\circ C$  растворимость  $ZrO_2$  не превышает  $1.3 \pm 0.1$  мас.% ( $0.68 \pm 0.10$  мол.%), а в расплаве  $NaF-AlF_3$  с мольным отношением  $[NaF]/[AlF_3] = 1.5$  при  $800^\circ C$  -  $1.14 \pm 0.04$  мас.% ( $0.54 \pm 0.04$  мол.%). Скорость растворения  $ZrO_2$  в расплавах  $KF-AlF_3$  с  $[KF]/[AlF_3] = 1.3$  при  $750^\circ C$  и  $NaF-AlF_3$  с  $[NaF]/[AlF_3] = 1.5$  при  $800^\circ C$  составила  $0.022$  и  $0.017$  мол/мин, соответственно.

2. Методом термического анализа определены температуры ликвидуса расплавов на основе системы  $KF-AlF_3$  с добавками  $ZrO_2$ ,  $NaF$  и  $Al_2O_3$ . Показано, что добавка  $0.5-1.0$  мас.%  $ZrO_2$  в расплавы приводит к повышению температуры их ликвидуса на  $50-100^\circ C$ .

3. С учетом результатов измерения растворимости  $ZrO_2$  и при помощи методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и рентгенофазового анализа предложен механизм растворения  $ZrO_2$  в расплавах на основе систем  $KF-AlF_3$ , включающий образование  $Al_2O_3$  и  $K_2ZrF_6$  по реакциям:



4. Методами хроновольтамперометрии, стационарной поляризации и потенциостатического электролиза изучены закономерности электровосстановления ионов циркония и алюминия в зависимости от материала катода в расплаве  $KF-AlF_3-Al_2O_3$  с добавкой  $1$  мас.%  $ZrO_2$  при температуре  $750^\circ C$ . Установлено, что в исследуемом расплаве электровосстановление ионов циркония и алюминия начинается при потенциалах  $-1.4$ ,  $-1.6$  и  $-1.7$  В соответственно, относительно потенциала газового  $CO/CO_2$  электрода сравнения. При этом на основании диагностических критериев установлено, что стадии катодного процесса являются электрохимически необратимыми. Определены параметры (потенциал,

плотность тока) индивидуального электроосаждения циркония и совместного электроосаждения алюминия с цирконием на твердых катодах.

5. Установлены закономерности алюмотермического восстановления  $ZrO_2$  в расплаве  $KF-AlF_3$  в зависимости от длительности синтеза, массы добавки  $ZrO_2$ , условий конвекции расплава (естественная конвекция, перемешивание алюминия) и содержания  $NaF$ . Показано, что синтез протекает за 30-60 мин в зависимости от параметров, при этом извлечение циркония из его оксида в алюминий в условиях алюмотермического синтеза составляет от 30 до 85 %; повышению извлечения способствует перемешивание алюминия и понижение доли  $NaF$  в расплаве.

6. На основании физико-химических измерений выбраны состав расплава и параметры для синтеза лигатур  $Al-Zr$ . Проведена серия лабораторных испытаний по синтезу лигатур  $Al-Zr$  в условиях электролиза расплава  $KF-NaF-AlF_3$  при температуре  $800^\circ C$ . Также в реакторе на силу тока до 20 А в условиях периодической подгрузки  $ZrO_2$  были получены экспериментальные партии сплавов и лигатур  $Al-Zr$  с содержанием циркония до 15 мас.%. Изучены элементный состав и микроструктура полученных сплавов и лигатур  $Al-Zr$ , установлено что присутствие циркония в алюминиевом сплаве измельчает зерно в 4-5 раз. Показана модифицирующая способность лигатуры  $Al-Zr$  с содержанием 11 мас.% циркония при легировании ею промышленного сплава АК6.

Показаны перспективы развития полученной технологии, и возможность её реализации на базе действующих электролизёров для производства алюминия без существенных изменений конструкции и сопутствующих экономических издержек.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – Т. 34 (1). – С. 33.
2. Гасик, М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с.
3. Belov, N.A. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets / N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, D.G. Eskin // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2015. – V. 25. – P. 2817-2826.
4. Knipling, K.E. Ambient - and high-temperature mechanical properties of isochronally aged Al-0.06Sc, Al-0.06Zr and Al-0.06Sc-0.06Zr (at.%) alloys / K.E. Knipling, D.N. Seidman, D.C. Dunand // *Acta Materialia*. – 2011. – V. 59. – № 3. – P. 943-954.
5. **Филатов, А.А.** Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> / **А.А. Филатов**, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев // *Цветные металлы*. – 2017. – № 11. – С. 27-31.
6. Николаев, А.Ю. Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : дис. ... канд. хим. наук : 2.6.9. / Николаев Андрей Юрьевич. – Екатеринбург, 2021. – 116 с.
7. Li, M. Electrochemical Reduction of Zirconium Oxide and Co-Deposition of Al-Zr Alloy from Cryolite Molten Salt / M. Li, Y. Li, Z. Wang // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2019. – V. 166. – № 2. – P. 65-68.
8. Нерубашенко, В.В. Получение лигатуры алюминий-цирконий в электролизных ваннах / В.В. Нерубашенко, А.П. Крымов, В.Г. Галочка, В.И. Напалков, В.И. Тарарышкин // *Цветные металлы*. – 1978. – № 3. – С. 36-38.
9. Суздальцев, А.В. Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в расплавах на основе системы KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : дис. ... д-ра. хим. наук : 2.6.9. / Суздальцев Андрей Викторович – Екатеринбург, 2022. – 259 с.

10. Ткачева, О.Ю. Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплавах : дис. ... д-ра. хим. наук : 05.17.03 / Ткачева Ольга Юрьевна – Екатеринбург, 2013. – 246 с.
11. Катаев, А.А. Получение сплавов Al-B восстановлением  $\text{KBF}_4$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  в легкоплавких криолитовых расплавах : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 / Катаев Александр Александрович – Екатеринбург, 2019. – 113 с.
12. Chao, R. Effect of Zr and Sc on mechanical properties and electrical conductivities of Al wires / R. Chao, X. Guan, R. Guan, C. Lian, X. Wang, J. Zhang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China – 2014. – V. 24. – № 10. – P. 3164-3169.
13. Zhou, W.W. Heat-resistant Al-0.2Sc-0.04Zr electrical conductor / W.W. Zhou, B. Cai, W.J. Li, Z.X. Liu, S. Yang // Materials Science and Engineering A. – 2012. – V. 552. – P. 353-358.
14. ГОСТ Р 53777-2010. Лигатуры алюминиевые. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. - 18 с.
15. Огородов, Д.В. Способы получения лигатуры Al-Zr (обзор) / Д.В. Огородов, Д.А. Попов, А.В. Трапезников // Труды ВИАМ. – 2015. – № 11. – С. 2-11.
16. Способ приготовления лигатуры алюминий-тугоплавкий металл : пат. 2232827 Рос. Федерация : МПК7 C22C21/00, C22C1/03, C22F3/00 / Л.Г. Знаменский; заявитель и патентообладатель Южно-Урал. гос. ун-т. - № 2003103259/02 ; заявл. 03.02.03 ; опубл. 20.07.04, Бюл. № 11.
17. Tamim, R. Thermodynamic reassessment of the Al-Zr binary system / R. Tamim, K. Mahdouk // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 131. – P. 1187-1200.
18. Яценко, С.П. Цементационное получение «мастер-сплава» из фторидно-хлоридных расплавов / С.П. Яценко, Б.В. Овсянников, М.А. Ардашев, А.Н. Сабирзянов // Расплавы. – 2006. – № 5. – С. 29-36.
19. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование магния и алюминия / В.И. Напалков, С.В. Махов. – М.: МИСИС, 2002. – 376 с.

20. Скачков, В.М. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей / В.М. Скачков, С.П. Яценко // Цветные металлы. – 2014. – № 3. – С. 22-26.
21. Rajagopalan, P.K. Aluminothermic reduction of  $K_2ZrF_6$  for preparation of Al-Zr master alloy / P.K. Rajagopalan, I.G. Sharma, T.S. Krishnan, D.K. Bose // Rare Metals. – 1999. – V. 18. № 2. – P. 121-122.
22. Apisarov, A. Reduction of the operating temperature of aluminum electrolysis: Low temperature electrolyte / A. Apisarov, B. Juan, A. Dedyukhin, L. Galan, A. Redkin, O. Tkacheva, Y. Zaikov // Light Metals. – 2012. – P. 783-786.
23. Composicion de electrolito para la obtencion de aluminio metalico. Pat. 23794043 ES Patent : C25C3/18 / L. Galan, D. López, J. González, A. Apisarov, A. Dedyukhin, A. Redkin, O. Tkacheva, Y. Zaykov; assignee Institute of High Temperature Electrochemistry ; priority date 01.10.2010, published 26.04.2012.
24. Пасечник, Л.А. Извлечение редких элементов из отвального шлама глиноземного производства с использованием отходящих газов печей спекания / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, В.М. Скачков, С.П. Яценко // Экология и промышленность России. – 2013. – № 6. – С. 36-38.
25. Kalashnikov, A.O. Rare earth deposits of the Murmansk region, Russia - A review / A.O. Kalashnikov, N.G. Konopleva, Ya.A. Pakhomovsky, G.Yu. Ivanyuk // Economic Geology. – 2016. – V. 111. – № 7. – P. 1529-1559.
26. **Филатов, А.А.** Изучение электрохимических процессов в расплавленных солях / **А.А. Филатов**, О.Ю. Ткачева, П.С. Першин, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков // Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. – 2020. – С. 95.
27. Аписаров, А.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF-NaF-AlF<sub>3</sub> / А.П. Аписаров, А.Е. Дедюхин, А.А. Редькин, О.Ю. Ткачева, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2010. – № 46. – С. 672-678.
28. Robert, E. Structure and thermodynamics of alkali fluoride-aluminum fluoride-alumina melts. Vapor pressure, solubility, and Raman spectroscopic studies / E. Robert, J.E. Olsen, V. Danek, E. Tixhon, T. Østvold, B. Gilbert // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – P. 9447-9456.

29. Tkacheva, O. Novel molten salts media for production of functional materials / O. Tkacheva, A. Redkin, A. Kataev, A. Rudenko, A. Dedyukhin, Yu. Zaikov // MATEC Web of Conferences. – 2016. – V. 67. – P. 1-6.
30. Rolin, M. Solubilité des oxydes dans la cryolithe fondue / M. Rolin, C. Bernard // Bulletin de la Société chimique de France. – 1963. – V. 5. – P. 1035-1038.
31. Method Featuring a Non-Consumable Anode for the Electrowinning of Aluminum. Pat. 6039862 US Patent / R.A. Rapp ; assignee the Ohio State University, Columbus, Ohio. № US00639862A ; Appl. 5 dec. 1997 ; published Mar. 21. 2000.
32. Зайков, Ю.П. Растворимость некоторых оксидов металлов в хлоридно-фторидном расплаве, содержащем  $K_2TaF_7$  / Ю.П. Зайков, А.П. Храмов, В.П. Батухтин, И.В. Зотин // Международная конференция “Редкоземельные металлы: переработка сырья, производство соединений и материалов на их основе”. Красноярск. – 1995. – С. 160-161.
33. Chen, L. Solubility and dissolution behavior of  $ZrO_2$  in  $KF-AlF_3$  molten salts / L. Chen, J. Yang, Y. Yang, J. Yu, X. Hu, W. Tao, Z. Wang // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 347. – № 10. – P. 118037.
34. Emília, K. Al–Zr alloys synthesis: characterization of suitable multicomponent low-temperature melts / K. Emília, D. Vladimír, H. Ján // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – V. 9. – № 1. – P. 594-600.
35. Борисоглебский, Ю.В. Metallurgy of aluminum / Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, М.Я. Минцис, Г.А. Сиразутдинов. – Новосибирск. Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 438 с.
36. Беляев, А.И. Электролит алюминиевых ванн / А.И. Беляев – М.: Metallurgizdat, 1961. – 199 с.
37. Федотьев, П.П. Электролиз в металлургии. Вып. 2 / П.П. Федотьев – Л.: Госхимтехиздат, 1934. – 560 с.
38. Машовец, В.П. Электрометаллургия алюминия. Ч. 1 / В. П. Машовец. – ОНТИ, 1938. – 346 с.
39. Абрамов, Г.А. Теоретические основы электрометаллургии алюминия / Г.А. Абрамов, М.М. Ветюков, И.П. Гупало – М.: Metallurgizdat, 1953. – 583 с.

40. Беляев, А.И. Электрометаллургия алюминия / А.И. Беляев, М.Б. Раппопорт, Л.А. Фирсанова. – М.: Metallurgizdat, 1953. – 719 с.
41. Баймаков, Ю.В. Электролиз расплавленных солей / Ю.В. Баймаков, М.М. Ветюков. – М.: Metallurgiya, 1966. – 560 с.
42. Kvande, H. Vapour-Phase Studies of NaF-AlF<sub>3</sub> Melts. 2. The NaF-rich part (cryolite) / H. Kvande // High Temperature-High Pressure. – 1983. – V. 15. – P. 63.
43. Dewing, E.W. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte / E.W. Dewing // Journal of the Electrochemical Society. – 1970. – V. 117. – № 6. – P. 780.
44. Solheim, A. Activity data for the NaF-AlF<sub>3</sub> / A. Solheim, A. Sterten // Proceedings of Ninth International Symposium on Light Metals Production. Edited by J.Thonstad, NTNU, Trondheim, Norway. – 1997. – P. 225.
45. Phillips, N.W.F. Equilibria in KAlF<sub>4</sub> - Containing Systems / N.W.F. Phillips, C.M. Warshaw, I. Mockrin // Journal of American Ceramic Society. – 1966. – V. 49. – № 12. – P. 631.
46. Chen, R. Phase diagram of the system KF-AlF<sub>3</sub> / R. Chen, G. Wu, Q. Zhang // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V. 83. – № 12. – P. 3196.
47. Solheim, A. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis / A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, A. Sterten, T. Støre // Metallurgical and material Transaction B. – 1996. – V. 27. – P. 739.
48. Heyrman, M. thermodynamic model for the NaF-KF-AlF<sub>3</sub>-NaCl-KCl-AlCl<sub>3</sub> system / M. Heyrman, P. Chartrand // Light Metals. – 2007. – P. 519.
49. Barton, C.J. Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials / C.J. Barton, L.M. Bratcher, W.R. Grimes // ONRL-2548. – 1959. – P. 32.
50. Danielik, V. Phase diagram of the system KF-NaF-AlF<sub>3</sub> / V. Danielik, J. Gabcova // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – V. 76. – P. 763.
51. Grjotheim, K. Equilibrium studies in the systems K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> and K<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-Rb<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> / K. Grojtheim, J.L. Holm, S.A. Mikhael // Acta Chemica Scandinavica. – 1973. – V. 27. – № 4. – P. 1299.

52. Wang, J. Temperature of primary crystallization in part of system  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$  / J. Wang, Y. Lai, Z. Tian, J. Li, Y. Liu // *Light metals*. – 2008. – P. 513-518.
53. Дедюхин, А.Е. Влияние  $\text{NaF}$  на электропроводность и температуру ликвидуса расплавленной системы  $\text{KF-AlF}_3$  / А.Е. Дедюхин, А.П. Аписаров, О.Ю. Ткачева, А.А. Редькин, Ю.П. Зайков, А.В. Фролов, А.О. Гусев // *Расплавы*. – 2008. – № 4. – С. 44.
54. Dedyukhin, A. Physical-chemical properties of the  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  molten system with low cryolite ratio / A. Dedyukhin, A. Apisarov, A. Redkin, O. Tkacheva, E. Nikolaeva, Y. Zaikov, P. Tinghaev // *Light Metals*. – 2009. – P. 401.
55. Apisarov, A. Liquidus temperatures of cryolite melts with low cryolite ratio / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, P. Tinghaev, O. Tkacheva, A. Redkin, Y. Zaikov // *Light Metals*. – 2010. – P. 395-398.
56. Николаева, Е.В. Температура ликвидуса и растворимость глинозема в расплавленной смеси  $\text{NaF-KF-AlF}_3$  / Е.В. Николаева, А.А. Редькин, П.Е. Тиньгаев // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №. 2. – С. 212.
57. Apisarov, A. Liquidus Temperatures of Cryolite Melts With Low Cryolite Ratio / A. Dedyukhin, A. Apisarov, P. Tinghaev, A. Redkin, O. Tkacheva, E. Nikolaeva, Y. Zaikov // *Metallurgical and material Transaction B*. – 2010. – V. 42. – P. 236-242.
58. Kryukovsky, V. Study of physical-chemical properties of potassium cryolite as a basic component of electrolyte for aluminum production / V. Kryukovsky, A. Frolov, O. Tkacheva // *Proceedings of 12 International Conference “Aluminum of Siberia 2006” Krasnoyarsk*. – 2006. – P. 46.
59. Redkin, A. Modeling physical properties of molten fluoride–oxide melts / A. Redkin, O. Tkacheva, Yu. Zaikov, A. Dedyukhin // *Proceedings of the first International Conference on Mathematical Modeling and Computer Simulation of Materials Technologies, Ariel, Israel, MMT-2008, Sep. 08 – 12*. – 2008. – P. 1-57.
60. Apisarov, A. The properties of the low-melting electrolytes based on the  $\text{KF-NaF-AlF}_3$  system / A. Apisarov, A. Dedyukhin, E. Nikolaeva, A. Redkin, P. Tinghaev, O. Tkacheva, Yu. Zaikov // *Proceedings of the First International Congress “Non-*

ferrous metals of Siberia, 2009” Krasnoyarsk, Russia, September 8-10. – 2009. – P. 203-208.

61. Pauvert, O. Ion Specific Effects on the Structure of Molten AF-ZrF<sub>4</sub> Systems (A+ = Li+, Na+, and K+) / O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Réguer, D. Thiaudière, Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – V. 115. – P. 9160-9167.

62. Dracopoulos, V. Raman spectroscopic studies of molten ZrF<sub>4</sub>-KF mixtures and of A<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, A<sub>3</sub>ZrF<sub>7</sub> (A = Li, K Or Cs) compounds / V. Dracopoulos, J. Vagelatos, G.N. Papatheodorou // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2001. – V. 7. – № 7. – P. 1117-1122.

63. Shen, M. Chemical interactions between zirconium and free oxide in molten fluorides / M. Shen, H. Peng, M. Ge, C. Wang, Y. Zuo, L. Xie, // RSC Advances. – 2015. – V. 51. – № 5. – P. 40708-40713.

64. Vorob'ev, A.S. Structure of MF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (M = K, Na, Li) ionic melts / A.S. Vorob'ev, A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A. Galashev // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – V. 299. – P. 1-6.

65. Pershin, P.S. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO<sub>2</sub> aluminum-thermal reduction in KF-AlF<sub>3</sub>-based melts / P.S. Pershin, A.A. Kataev, **A.A. Filatov**, A.V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2017. – V. 48. – P. 1962-1969.

66. Pershin, P.S. Synthesis of silumins in KF-AlF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melt / P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163. – № 5. – P. 167-170.

67. Суздальцев, А.В. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – 48. № 12. – С. 1251-1263.

68. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. – М.: Metallurgia, 1977. – 416 с.

69. Коршунов, Б.Г. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов / Б.Г. Коршунов, В.В. Сафонов, Д.В. Дробот. – М.: Металлургия, 1977. – 248 с.
70. Wunderlich, B. Thermal Analysis / B. Wunderlich // Academic Press Inc. – 1990. – P. 371-416.
71. Höhne, G. The temperature calibration of scanning calorimeters / G. Höhne, H.K. Cammenga, W. Eysel, E. Gmelin, W. Hemminger // *Thermochimica Acta*. – 1990. – V. 160. – P. 1-12.
72. Dedyukhin, A.E. Alumina solubility and electrical conductivity in potassium cryolites with low CR. In “Molten Salts and Ionic liquids: Never the twain?” / A.E. Dedyukhin, A.P. Apisarov, O.Yu. Tkacheva, Yu.P. Zaikov, A.A. Redkin // Edited by Marcelle Gaune-Escard and Kenneth Seddon. John Wiley & Sons. Inc. – 2010. – P. 75-84.
73. Danielik, V. Low-Melting Electrolyte for Aluminum Smelting / V. Danielik, J. Hives // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2004. – V. 49. – P. 1414-1417.
74. Tkacheva, O.Yu. The aluminum oxide solubility in the KF-NaF-AlF<sub>3</sub> melts / O.Yu. Tkacheva, Yu.P. Zaikov, A.A. Apisarov // *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Israeli-Russian Bi-National Workshop*. Jerusalem, Israel. – 2009. – P. 175-182.
75. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF<sub>3</sub> / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2016. – № 5. – С. 413-421.
76. Аписаров, А.П. Влияние катионного состава на физико-химические свойства расплавов для электролитического получения алюминия: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Алексей Петрович Аписаров, Екатеринбург, Ин-т высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 2007. – 108 с.
77. Kirik, S.D. NaF-KF-AlF<sub>3</sub> System: Phase Transition in K<sub>2</sub>NaAl<sub>3</sub>F<sub>12</sub> Ternary Fluoride / S.D. Kirik, Yu.N. Zaitseva, D.Yu. Leshok, A.S. Samoilo, P. Dubinin, I. Yakinov, D.A. Simakov, A.O. Gusev // *Inorg. Chem.* – 2015. – V. 54. – P. 5960-5970.

78. Picard, G.S. Structures of oxyfluoroaluminates in molten cryolite-alumina mixtures investigated by DFT-based calculations / G.S. Picard, F.C. Bouyer, M. Leroy, Y. Ber-taud, S. Bouvet // *J. Molecular Structure*. – 1996. – V. 368. – P. 67-80.
79. Sterten, A. Structural entities in NaF–AlF<sub>3</sub> melts containing alumina / A. Sterten // *Electrochimica Acta*. – 1980. – V. 25. – P. 1673-1677.
80. Nekrasov, V.N. Theoretical and experimental study of anode process on carbon in KF-AlF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts / V.N. Nekrasov, A.V. Suzdaltsev, O. Limanovskaya, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov // *Electrochimica Acta*. – 2012. – V. 75. – P. 296-304.
81. **Filatov, A.A.** Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Melts / **A.A. Filatov**, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Y. Zaikov // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – № 2. – P. 28-34.
82. Способ получения лигатур алюминия с цирконием : пат. 2658556 Рос. Феде-рация : МПК C22C35/00, C22C21/00, C25C3/36 / А.В. Суздальцев ; заявитель и патентообладатель Ин-т высокотемпературной электрохимии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. - № 2017130095 ; заявл. 24.08.2017 ; опубл. 21. 06. 2018. бюл № 18.
83. Способ непрерывного получения алюминиевой лигатуры с 2 мас. % скандия : пат. 2629418 2658556 Рос. Федерация : МПК C22C21/00 / Ю.П. Зайков; заяви-тель и патентообладатель Ин-т высокотемпературной электрохимии Урал. отд-ния Рос. акад. наук. - № 2016135976 ; заявл. 07.09.2016 ; опубл. 29.08.2017, бюл. 25.
84. Суздальцев, А.В. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при элект-ролизе оксидно-фторидных расплавов / А.В. Суздальцев, **А.А. Филатов**, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2018. – № 1(1). – С. 5-13.
85. Chen, Z. Electrochemical reduction of Zr (IV) in the LiCl-KCl molten salt / Z. Chen, M. Zhang, W. Han, Z. Hou // *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2009. – V. 38. – № 3. – P. 456-459.

86. Chen, Z. Electrochemical behavior of zirconium in the LiCl–KCl molten salt at Mo electrode / Z. Chen, Y.J. Li, S.J. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – № 2. – P. 5958-5961.
87. Wu, Y. Electrochemical behavior of zirconium in molten NaCl-KCl-K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> system / Y. Wu, Z. Xu, S. Chen, G. Li // *Rare Metals*. – 2011. – V. 30. – № 1. – P. 8-13.
88. Polyakova, L.P. Cathodic processes at electrolysis of chloride and chloride-fluoride melts of zirconium / L.P. Polyakova, P.T. Stangrit // *Electrochimica Acta*. – 1982. – V. 27. – № 11. – P. 1641-1645.
89. Guang-Sen, C. Electrochemical studies of zirconium and hafnium in alkali chloride and alkali fluoride-chloride molten salts / C. Guang-Sen, M. Okido, T. Oki // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1990. – V. 20. – № 1. – P. 77-84.
90. Ghosh, S. Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl–KCl eutectic / S. Ghosh, S. Vandarkuzhali, P. Venkatesh, G. Seenivasan, T.S. Subramanian, P.R. Bandi, K. Nagarajan // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2009. – V. 627. – № 1. – P. 15-27.
91. Sakamura, Y. Zirconium behavior in molten LiCl-KCl eutectic / Y. Sakamura // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – № 3. – P. 187-193.
92. Baboian, R. Electrochemical studies on zirconium and hafnium in molten LiCl-KCl eutectic / R. Baboian, D.L. Hill, R.A. Bailey // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1965. – V. 112. – № 12. – P. 1221-1224.
93. Gibilaro, M. Investigation of Zr(IV) in LiF–CaF<sub>2</sub>: Stability with oxide ions and electroreduction pathway on inert and reactive electrodes / M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, L. Cassayre, P. Taxil // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 95. – № 5. – P. 185-191.
94. Groult, H. Et study of the electrochemical reduction of Zr<sup>4+</sup> ions in molten alkali fluorides / H. Groult, A. Barhoun, H. Ghallali, S. Borensztjan, F. Lantelme // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – V. 155. – № 2. – P. 19-25.
95. Groult, H. Electrodeposition of Zr on graphite in molten fluorides / H. Groult, A. Barhoun, E. Briot, F. Lantelme, C. Julien // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2011. – V. 132. – № 12. – P. 1122-1126.

96. Xu, L. Electrochemical behavior of zirconium in molten  $\text{LiF-KF-ZrF}_4$  at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  / L. Xu, Y. Xiao, Q. Xu, A. Sandwijk, J. Li, Z. Zhao, Q. Song, Y. Yang // *RSC Advances*. – 2016. – V. 87. – № 6. – P. 84472-84479.
97. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин – М.: Наука, 1976. – 280 с.
98. Smirnov, M.V. Cathodic processes in the deposition of zirconium from mixed chloride-fluoride melts / M.V. Smirnov, A.N. Baraboshkin, V.E. Komarov // *Materials Science*. – 1963. – P. 465-472.
99. Gilbert, B. Electrochemistry of Zirconium (IV) in Chloroaluminate Melts / B. Gilbert, G. Mamantov, K.W. Fung // *Inorganic Chemistry*. – 1975. – V. 14. – № 8. – P. 1802-1806.
100. Ueda, M. Electroplating of Al-Zr alloys in  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  molten salts to improve corrosion resistance of Al / M. Ueda, T. Teshima, H. Matsushima, T. Ohtsuka // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2015. – V. 19. – № 12. – P. 3485-3489.
101. Kawase, M. The electroformation of Zr metal, Zr-Al alloy and carbon films on ceramic / M. Kawase, Y. Ito // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – V. 33. – № 9. – P. 785-793.
102. Tsuda, T. Electrodeposition of Al-Zr alloys from lewis acidic aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium chloride melt / T. Tsuda, C.L. Hussey, G.R. Stafford, O. Kongstein // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – № 7. – P. 447-454.
- 103 Каплан Г. Е. Электролиз в металлургии редких металлов / Г. Е. Каплан, Г. Ф. Силина, Ю. И. Остроушко. – М.: Металлургиздат, 1963. – 360 с.
104. Смирнов М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – М.: Наука, 1973. – 247 с.
105. Першин, П.С. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  / П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, **А.А. Филатов** // *Бутлеровские сообщения*. – 2017. – Т.49. № 2. – С. 110-116.

106. Nikolaev, A.Yu. Cathode process at the electrolysis of  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  melts and suspensions / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2017. – V. 164. – № 8. – P. 5315-5321.
107. Nikolaev, A.Yu. Cathode process in the  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  melts / A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – V. 166. – № 15. – P. 784-791.
108. Воробьев, А.С. Энергия связей в расплавленных системах  $\text{M-Al-Zr-O-F}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ) / А.С. Воробьев, А.В. Суздальцев, А.Е. Галашев // Расплавы. – 2018. – №4. – С. 156-166.
109. Turkdogan E. T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology / E. T. Turkdogan. – NY.: Academic Press, 1980. – 462 p.
110. JANAF Thermochemical Tables. 2ed. / JANAF. – US.: Bureau stand. NSRD. Wash, 1971. – 1139 p.
111. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – NY.: John Wiley & Sons, – 2001. – 850 p.
112. Scholz F. Electroanalytical Methods, 2nd ed. / F. Scholz. – Berlin Heidelberg.: Springer-Verlag, – 2010. – 360 p.
113. Николаев, А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 205-213.
114. Николаев, А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2017. – № 3. – С. 214-225.
115. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Н. П. Лякишев. – М.: Машиностроение, – 1996. – Т.1. 992 с.
116. Шольц Ф. Электроаналитические методы, теория и практика / Ф. Шольц. – М.: Бином. Лаборатория знаний, – 2010. – 326 с.
117. Степанов, В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов // Российская акад. наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии. – Екатеринбург: РИО УрО РАН. – 2012.

118. Mathieu, S. Transport in molten LiF–NaF–ZrF<sub>4</sub> mixtures: A combined computational and experimental approach / S. Mathieu // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2009. – V. 130. – № 1. – P. 61-66.
119. Заявка на изобретение № 2022100537. Электролитический способ получения циркония в расплавленных солях: приоритет от 13.01.2022 / **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, А.Е. Мушникова [и др.].
120. Чумарев, В.М. Особенности начальных стадий алюмотермического восстановления циркония из ZrO<sub>2</sub> / В.М. Чумарев, А.Н. Мансурова, Р.И. Гуляева, М.В. Трубачев, А.В. Ларионов // *Металлы*. – 2015. – № 5. – С. 52-59.
121. Агафонов, С.Н. Фазообразование при алюмотермическом восстановлении ZrO<sub>2</sub> / С.Н. Агафонов, С.А. Красиков, А.А. Пономаренко, Л.А. Овчинникова // *Неорганические материалы*. – 2012. – 48. – С. 927-934.
122. Агафонов, С.Н. Металлотермическое восстановление циркония из оксидов / С.Н. Агафонов, С.А. Красиков, Л.Б. Ведмидь, С.В. Жидовинова, А.А. Пономаренко // *Цветные металлы*. – 2013. – № 12. – С. 6-70.
123. Москвитин, В.И. Термодинамические основы алюминотермического восстановления циркония из ZrO<sub>2</sub> в хлоридно-фторидных солевых расплавах / В.И. Москвитин, Д.А. Попов, С.В. Махов // *Цветные металлы*. – 2012. – № 4. – С. 43-46.
124. Попов, Д.А. Влияние технологических параметров получения алюминиево-циркониевой лигатуры из оксида циркония на извлечение ценного компонента / Д.А. Попов, С.И. Пентюхин, А.В. Трапезников, Д.В. Огородов // *Сборник докладов конф. “Фундаментальные исследования и последние достижения в области литья, деформации, термической обработки и защиты от коррозии алюминиевых сплавов”*. – Москва: ФГУП ВИАМ. – 2015. – С. 13.
125. Напалков В. И. Лигатуры для производства алюминиевых и магниевых сплавов / В. И. Напалков, Б. И. Бондарев, В. И. Тарарышкин, М. В. Чухров. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.

126. Tkacheva, O.Yu. Effect of crystallization conditions on structure and modifying ability of Al–Sc alloys / O.Yu. Tkacheva, I.G. Brodova, P.A. Arkhipov, Yu.P. Zaikov // *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. – 2016. – P. 55-64.
127. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Адерко // М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по чёрной и цветной металлургии. – 1962. – С. 608.
128. Brodova, I.G. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al-Zr alloy by severe plastic deformation / I.G. Brodova, D.V. Bashlykov, A.B. Manukhin, V.V. Stolyarov, E.P. Soshnikova // *Scripta mater*. – 2001. – V. 44. – № 8. – P. 1761-1764.
129. Rajagopalan, P.K. Production of Al–Zr master alloy starting from ZrO<sub>2</sub> / P.K. Rajagopalan, I.G. Sharma, T.S. Krishnan // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – 285. – P. 212-215.
130. Xu, X. Influence of large amount Zn on mechanical properties and corrosion resistance of 5083 hot rolled aluminum alloy. / X. Xu, X. Jin, Z. Liu, B. Zhang, R. Zhang, Y. Zhuang, P. Zhang, H. Wei // *Applied Physics A*. – 2020. – V. 126. – № 9. – P. 1-11.
131. Suzdaltsev, A.V. Extraction of Scandium and Zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts / A.V. Suzdaltsev, **A.A. Filatov**, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaikov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2018. – No. 2. – P. 133-138.
132. **Филатов, А.А.** Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl / **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, Н.Г. Молчанова, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков, Т.Н. Останина // *Бутлеровские сообщения*. – 2018. – Т.55. – № 8. – С. 109-115.
133. **Филатов, А.А.** Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов KF–AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> / **А.А. Филатов**, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков // *Расплавы*. – 2019. – № 3. – С. 287-304.
134. Suzdaltsev, A.V. Review – Synthesis of Aluminum Master Alloys in Oxide-Fluoride Melts: A Review / A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, **A.A. Filatov**, A.Yu. Niko-

laev, Yu.P. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – V. 167. – № 10. – P. 167.

135. **Филатов, А.А.** Сравнительный анализ современных способов производства лигатур Al – Zr // **А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков** // Цветные металлы. – 2021. – № 4. – С. 78-86.

136. **Филатов, А.А.** Модифицирующая способность лигатуры Al–Zr / **А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков** // Расплавы. – 2021. – № 3. – С. 315-322.

137. **Filatov, A.A.** Modifying Ability of an Al–Zr Master Alloy / **A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaikov** // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – P. 1036-1039.

138. **Filatov, A.A.** Production of Al-Zr Master Alloy by Electrolysis of the KF-NaF-AlF<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Melt: Modifying Ability of the Master Alloy / **A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov** // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2021. – V. 52. – № 6. – P. 4206-4214.

139. Гуляев, А.П. *Металловедение. Учебник для вузов. 6-е издание* / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия. – 1986. – 544 с.